



ИХР РАН

VIII Международная научная
конференция

КИНЕТИКА и МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.

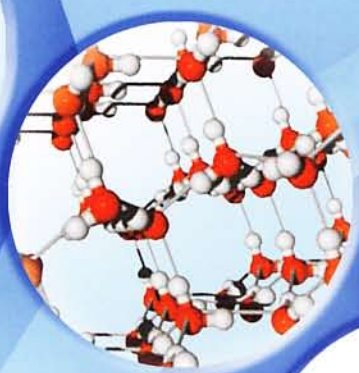
**Кристаллизация как форма
самоорганизации вещества**

*III Всероссийская школа молодых ученых
по кинетике и механизму кристаллизации*

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

24-27 июня 2014 г.

ИВАНОВО, Россия



Российская академия наук
Научный совет по химической технологии
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Ивановский государственный химико-технологический университет
Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева



**VIII Международная научная конференция
"Кинетика и механизм кристаллизации.
Кристаллизация как форма самоорганизации вещества"**

24 - 27 июня 2014
г. Иваново

Оргкомитет

Председатель оргкомитета

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

Сопредседатель

проф. Захаров А.Г. (ИХР РАН, Иваново)

Ученый секретарь

к.х.н. Алексеева О.В. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Абрамов Ю. (США)

акад. РАН Алдошин С.М. (ИПХФ РАН, Черноголовка)

чл.-корр. РАН Алымов М.И. (ИМЕТ РАН, Москва)

чл.-корр. РАН Баринин С.М. (ИМЕТ РАН, Москва)

проф. Бауэр-Брендл А. (Дания)

чл.-к. Бачурин С.О. (ИФАВ РАН, Черноголовка)

д.х.н. Бердонос С.С. (МГУ, Москва)

чл.-корр. РАН Бойнович Л.Б. (ИФХЭ РАН, Москва)

проф. Велага С. (Швеция)

чл.-корр. РАН Гудилин Е.А. (МГУ, Москва)

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

акад. РАМН Егоров А.М. (МГУ, Москва)

проф. Идрисси А. (Франция)

акад. РАН Иевлев В.М. (ГТУ, Воронеж)

проф. Каманина Н.В. (ОАО "ТОИ им.С.И.Вавилова", С.-Петербург)

проф. Кесслер В. (Швеция)

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

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

д.х.н. Козик В.В. (ТГУ, Томск)

проф. Колесников А.А. (СПбГТИ (ТУ), С.-Петербург)

проф. Колкер А.М. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Кулов Н.Н. (ИОНХ РАН, Москва)

акад. РАН Лукин В.В. (МГУ, Москва)

д.х.н. Перлович Г.Л. (ИХР РАН, Иваново)

проф. Рашкович Л.Н. (МГУ, Москва)

проф. Сейсенбаева Г. (Швеция)

акад. РАН Солнцев К.А. (ИМЕТ РАН, Москва)

проф. Сырбу С.А. (ИГХТУ, Иваново)

д.м.н. Трещалина Е.М. (ГУ РОНЦ, Москва)

проф. Усольцева Н.В. (ИвГУ, Иваново)

проф. Федоров П.П. (ИОФ РАН, Москва)

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

чл.-корр. РАН Чекмарев А.М. (РХТУ, Москва)

чл.-корр. РАН Чернов А.А. (ИК РАН, Москва)

акад. РАН Чурбанов М.Ф. (ИХВВ РАН, Н.Новгород)

проф. Шарнин В.А. (ИГХТУ, Иваново)

акад. РАН Шевченко В.Я. (ИХС РАН, С.-Петербург)

Локальный оргкомитет

Волкова Т.А. (ИХР РАН, Иваново)

Ефремова Л.С. (ИХР РАН, Иваново)

Иванов К.В. (ИХР РАН, Иваново)

Куликова Л.Б. (ИХР РАН, Иваново)

Носков А.В. (ИХР РАН, Иваново)

Потемкина О.И. (ИХР РАН, Иваново)

Пуховский Ю.П. (ИХР РАН, Иваново)

Родионова А.Н. (ИХР РАН, Иваново)

Рябова В.В. (ИХР РАН, Иваново)

Трусова Т.А. (ИХР РАН, Иваново)

Российская академия наук
Научный совет по химической технологии
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Ивановский государственный химико-технологический университет
Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева



III Всероссийская школа молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации

24 - 27 июня 2014
г. Иваново

Конференция и школа проводятся при участии и поддержке:



Российская академия наук

Научный совет по химической технологии



Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН



Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова



Ивановский государственный химико-технологический университет



Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева



Российский фонд фундаментальных исследований

PHOTOSOR ООО "Фотокор"

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАК ПРОЦЕСС САМООРГАНИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА

Мелихов И. В.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова Москва Ленинские горы, строение 1
Melikhov@radio.chem.msu.ru

Согласно имеющимся данным, кристаллизацию можно рассматривать как последовательность следующих процессов. Сначала происходит формирование кластеров молекул (атомов) кристаллизующегося вещества (кристаллизанта). Кластеры образуются и распадаются с соизмеримой частотой. Они присутствуют и в насыщенном растворе (паре), но при переходе раствора в пересыщенное состояние их концентрация возрастает. В пересыщенной среде кластеры растут в результате присоединения молекул кристаллизанта, чередуемого с их отрывом от кластеров. Растущие кластеры превращаются в нанокристаллы ($j = 1$), от которых молекулы отрываются значительно реже. При столкновениях друг с другом нанокристаллы объединяются в агрегаты первого поколения ($j = 2$), которые растут за счет присоединения других нанокристаллов и молекул. Первичные агрегаты, в свою очередь, могут объединяться во вторичные агрегаты ($j = 3$), способные далее расти путем присоединения молекул, первичных агрегатов и нанокристаллов. Образование частиц каждого вида происходит в результате парных столкновений частиц с последующим упорядочиванием агрегатов при массе $M(t)$ выделившегося вещества в любой момент t , равной

$$M(t) = \int_V dV \sum_j \int_{\vec{X}} m_o n \varphi_j(\vec{X}, t) d\vec{X} ,$$

где V - рабочий объем кристаллизатора, m_o и n - масса одной молекулы и их число в частице, $\varphi_j(\vec{X}, t)$ - функция распределения частиц j -вида по состояниям, $\vec{X} = \{X_1, \dots, X_i, \dots, X_p\}$ - параметры состояния частицы, которые можно определять экспериментально.

Каждую частицу j -вида целесообразно рассматривать как совокупность трех множеств молекул, а именно молекул на поверхности частицы ($i = 1$), внутри частицы в объеме составляющих ее частиц $j - 1$ вида ($i = 2$) и между частицами j -вида ($i = 3$), причем $n = \sum_i x_i$, где x_i -- число молекул в i -множестве при показателе упорядоченности множеств каждого вида

$$Z_j(X_i, t) = \frac{1}{N_j} \int_{\vec{X}} (X_i / \bar{X}_i)^2 \varphi_j(\vec{X}, t) d\vec{X}$$

Здесь N_j - общее число частиц j -вида в кристаллизаторе, $\bar{X}_i$ - среднее значение

$X_i = \int_{\vec{Z}} q_i(\vec{Z}, t) d\vec{Z}$, где $q_i(\vec{Z}, t)$ - функция распределения молекул в множестве i -вида по параметрам их состояния $\vec{Z}$.

Приняв, что

$$\varphi_j(\vec{X}, t) = \varphi_j(n, t) f_j(X_1)_n f_j(X_2)_{n, X_1},$$

где $f_j(X_1)_n$ и $f_j(X_2)_{n, X_1}$ - плотности распределения частиц, состоящих из n -молекул, по параметру X_1 и частиц, имеющих свойства X_1 и n , по параметру X_2 .

Приведенные выше соотношения позволяют представить с скоростью изменения функции $\varphi_j(\vec{X}, t)$ в виде обобщенного уравнения Фоккера-Планка с последующим определением функций $Z_j(X_i, t)$ и $q_i(\vec{Z}, t)$, характеризующих процесс самоорганизации при кристаллизации. Целесообразность использования приведенного выше уравнения и уравнения Фоккера-Планка доказана результатами многочисленных экспериментов.

COMPUTATIONAL APPROACHES IN PHARMACEUTICAL SOLID STATE CHEMISTRY

Abramov Yuriy A.

Pfizer Global Research & Development, Groton, USA

Yuriy.A.Abramov@pfizer.com

In the pharmaceutical industry, drug polymorphism can be a critical problem, and is the subject of various regulatory considerations. One of the principal concerns is based on an effect that polymorphism may have on a drug's bioavailability due to change of its solubility and dissolution rate. Therefore, in Pharmaceutical industry,

it is quite crucial to get comprehensive information on the available drug polymorphs and their relative stability and solubility.

State-of-the art computational approaches were proposed and developed to support the commercial solid state nomination. Computational methods enable an estimation of the likelihood of existence of an unknown, more stable form of the drug, as well as its potential impact on drug's solubility (and bioavailability). These computational methods involve prediction of drug solubility and conformer distribution in organic solvents and solvent mixtures, *in silico* hydrogen bonding propensity estimation. In addition, rational coformer selection for cocrystallization and solvent selection for solvates desolvation will be discussed.

ПРОЦЕССЫ ТЕМПЛАТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ФОРМИРОВАНИИ ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР

Агафонов А.В.

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

E-mail: ava@isc-ras.ru

Вопрос о том, каким образом форма частиц материала на наноуровне определяет его свойства, является одним из наиболее важных в науке о материалах.

Для установления зависимости свойств наноматериалов от формы их частиц необходимо развитие методов их получения, обеспечивающих воспроизводимость формы и свойств.

В докладе рассмотрены возможности полиольного метода при получении одномерных наноструктур металлов. На примере результатов, полученных в лаборатории автора, и некоторых литературных данных, продемонстрированы методы темплатной кристаллизации при получении нанопроволок из серебра, и меди, наностержней из диоксида титана, продемонстрированы возможности направленной полиольной кристаллизации при получении наночастиц никеля и наносплава никель-медь. Рассмотрены особенности свойств одномерных наночастиц материалов по сравнению со сферическими наночастицами. Даны примеры использования одномерных структур при создании электропроводных покрытий, фотокатализаторов, магнитоуправляемых оптически активных композиций.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ САМООРГАНИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Струсовская Н.Л.

Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Москва, Россия

ageev@phys.chem.msu.ru

В процессе испарения через полимерные мембраны растворов ПАВ обнаружен автоколебательный режим проницаемости и селективности, связанный с образованием осциллирующих микропор в полимере [1]. На основе предложенного механизма получены уравнения, описывающие нестационарный массоперенос через структурно-неустойчивые мембраны.

$$\dot{C} = \gamma \left[1 - \left(\frac{C}{C_s} \right)^n \right] \left[(a_{\max} - a) + \eta (C_{os} - C) (S - a_{\max}) - \beta C (a_{\max} - a) - \alpha a C \right]$$
$$\dot{a} = -K(a - a_o) \left[a^2 - (a_o + a_{\max})a + \frac{(a_{\max} - a)^2}{4} \cdot \frac{C_{\max} - C}{C_{\max} - C_{\min}} + a_o a_{\max} \right]$$

Переменные: C, a, t – концентрация ПАВ, суммарная площадь пор, время соответственно; параметры:

$\alpha, \beta, \gamma, \eta, K, C_s, C_{os}, n$; критические параметры: $C_{\max}, C_{\min}, a_{\max}, a_o$.

Первое уравнение отражает взаимосвязь полимерной мембраны с внешней средой и является уравнением интенсивной величины – концентрации с учетом баланса рассматриваемых потоков. Второе уравнение через экстенсивную величину – площадь пор отражает изменение структуры полимера во времени, не содержит параметров внешней среды и управляется величиной C , задаваемой первым уравнением.

Построен фазовый портрет модели и показано, что при наложении дополнительных условий система уравнений может описывать различные типы нестационарных, колебательных и стационарных режимов трансмембранного массопереноса.

Предложенная модель не является абстрактной, а появилась на основе реально наблюдаемого эксперимента и отличается от известных принципиальной новизной. Неустойчивость решений

динамических уравнений, отражающих физическую картину процесса массопереноса, вызвана структурной неустойчивостью среды. Поэтому математическая модель впервые содержит переменные, учитывающие, что процесс воздействует на среду, в которой он протекает и изменяет ее. Обратимые структурные перестройки приводят к образованию пространственно-временных диссипативных структур.

1. Е.П. Агеев, Н.Н. Матушкина, Н.Л. Струсовская. *VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»*. Иваново, 25-28 сентября, 2012. Тезисы докладов. С.14

МЕТАСТАБИЛЬНОСТЬ ПРЕДЗАРОДЫШЕВЫХ КЛАСТЕРОВ И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Альмяшева О.В.¹, Гусаров В.В.²

¹*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
Санкт-Петербург, Россия*

²*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
almjasheva@mail.ru*

На основании анализа имеющихся в литературе экспериментальных данных и результатов термодинамического моделирования показана возможность относительно устойчивого существования предзародышевых наноразмерных кластеров. С использованием термодинамического моделирования процессов фазообразования определены соотношения размеров предзародышевых кластеров, критического и равновесного зародышей в зависимости от термодинамических характеристик образующихся фаз. Показано, что большое влияние на термодинамические условия зародышеобразования оказывают зависимость поверхностной энергии частиц от их размеров и вклад в термодинамическую стабилизацию кластеров броуновского движения. Предложенная зависимость энергии Гиббса от размера частиц с одним минимумом и одним максимумом позволила рассмотреть возможность реализации механизма формирования критического зародыша, как агрегацию относительно небольшого числа кластеров. Приведены примеры потенциальной реализации такого механизма при формировании оксидных нанокластеров. Показано, что присущее наночастицам структурное и морфологическое разнообразие может быть обусловлено вариантною строения метастабильных предзародышевых кластеров и агрегативным механизмом зародышеобразования. Проведен анализ возможностей формирования монокристаллических, поликристаллических и полиструктурных агрегатов в зависимости от термодинамических и кинетических условий фазообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00888).

AQUEOUS SOLUBILITY AND DISSOLUTION PROPERTIES OF PHARMACEUTICAL COCRYSTALS

Velaga S.

*Department of Health Sciences, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden, SE-97632
sitram.velaga@ltu.se*

A majority of new molecular entities nominated in recent years for development as therapeutic medicines have poor bioavailability owing to their poor solubility and often require unconventional (expensive and risk-intense) approaches in drug product development. In order to avoid complex and costly formulation approaches, it is customary to explore the possibility of altering the solid-state properties of drug molecules to significantly enhance intrinsic dissolution rate or solubility, and thereby, bioavailability. Pharmaceutical cocrystals have emerged as alternative solid forms in fine tuning drug substance physical properties including solubility and dissolution rate. Whilst good progress has been made with regards to knowledge in cocrystal design, screening and crystallization methods, our understanding of solubility and dissolution behavior of cocrystals in aqueous media is still limited, which will be the focus of presentation. The following topics will be discussed with the help of two model cocrystal systems:

- pH-solubility models for different cocrystals;
- Measurement and utility of eutectic points in estimating cocrystal pH-solubility curves;
- Solubility advantage of cocrystals and relative contribution of lattice energy and solvation properties;
- Dissolution properties of cocrystals;
- Strategies to control transformation (or supersaturation) of cocrystals in aqueous media.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕХАНОХИМИИ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Душкин А.В.¹, Толстикова Т.Г.², Халиков С.С.³, Поляков Н.Э.⁴, Гайдун К.В.⁵

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, 630128, Россия. dushkin@solid.nsc.ru

²Новосибирский институт органической химии им Н.И.Воружцова СО РАН, Новосибирск, пр. акад М.И.Лаврентьева, 9, 630090, Россия. tg_tolstikova@mail.ru

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук-119991, Москва, ул. Вавилова, 28. salavatkhalikov@mail.ru

³Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, ул. Институтская 3, 630090, Россия; polyakov@kinetics.nsc.ru

⁴НИИ клинической иммунологии СО РАМН, Новосибирск, ул. Ядринцевская, 14, 630099, Россия. kgaidul@mail.ru

В работах институтов СО РАН и СО РАМН исследованы фармакологические и физико-химические свойства механохимически синтезированных супрамолекулярных систем/комплексов типа «гость-хозяин», где «гость» - молекулы лекарственных веществ, а «хозяин» - это частица носитель – макромолекула полисахарида, мицелла гликозида, частицы диоксида кремния и пр. Усиленный фармакологический эффект таких структур, вероятно, достигается за счет «адресной» доставки молекул лекарств к активным центрам соответствующих рецепторов организма. Наиболее эффективными «хозяевами» из исследованных носителей являются растительные вещества – глицирризиновая кислота и полисахарид арабиногалактан, а также наноструктурированные нано- и микроразмерные частицы коллоидного диоксида кремния.

Для получения таких супрамолекулярных систем разработана оригинальная твердофазная механохимическая технология получения твердых дисперсий компонентов. При этом супрамолекулярные комплексы образуются в процессе твердофазного синтеза, либо при растворении полученных дисперсий в водных средах.

В результате исследований нескольких десятков широко используемых лекарственных веществ различных фармакологических классов показано, что включение лекарственных молекул в указанные супрамолекулярные системы позволяет значительно повысить эффективность и безопасность их действия - существенно (в 2-150 раз) снизить терапевтически активную дозу лекарства, уменьшить (вплоть до полного исчезновения в некоторых случаях) вредные побочные эффекты и в некоторых случаях усилить нетипичные, так называемые, плейотропные свойства препаратов.

1. A.V.Dushkin, T.G.Tolstikova, M.V.Khvostov, G.A.Tolstikov Complexes of polysaccharides and glycyrrhizic acid with drug molecules. mechanochemical synthesis and pharmacological activity // in book «The Complex World of Polysaccharides», ed. by Dr. D.N.Karunaratn. - Publisher: InTech. – 2012. – p.573-602.
2. Dushkin, A.V., Gaidul K.V., Evseenko V.I. et al. Antimicrobial activity of mechanochemically synthesized composites of antibiotics and nanostructured silicon dioxide // Biochemistry, Biophysics and Molecular Biology, 2012. vol. 443, pages 61-63.

ОРИЕНТИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТРУКТУРА КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФОЛЫГИ МЕМБРАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ

Иевлев В.М.^{1,2}, Максименко А.А.², Донцов А.И.², Белоногов Е.К.², Прижимов А.С.²

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

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
rnileme@mail.ru

Методами ДБЭ, РД, ПЭМ и РЭМ исследованы ориентационные и субструктурные превращения при росте конденсированной фольги толщиной до 7 мкм сплавов Pd-Cu и Pd-Ru на аморфной подложке (SiO₂) и поверхности фторфлогопита в процессе магнетронного распыления мишени соответствующих составов. Установлены следующие закономерности.

1. Образование градиентной зеренной структуры вследствие селекции преимущественных направлений роста: на SiO₂ образуются одноосные текстуры {111} для твердых растворов с ГЦК-решеткой; {110} и {112} – для упорядоченного твердого раствора Pd-Cu (β-фаза) с решеткой типа CsCl (рис. 1); на поверхности фторфлогопита – двухосные текстуры.

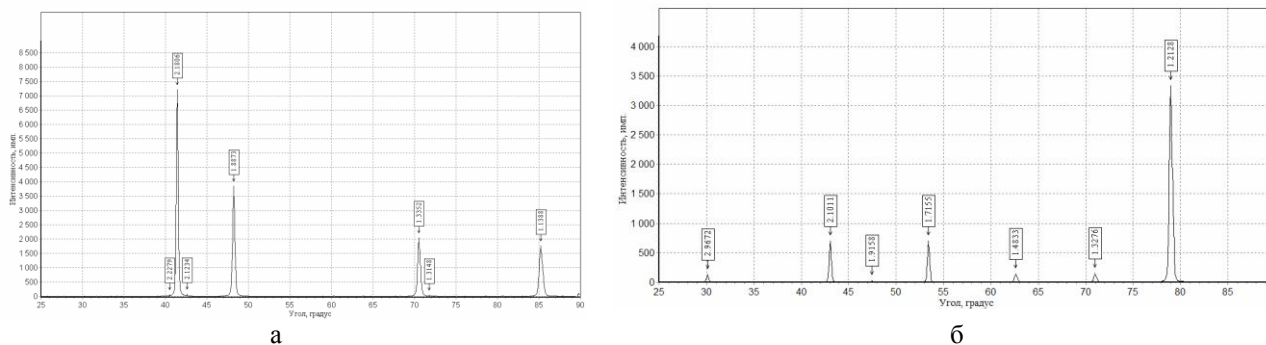


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы образцов фольги сплава Pd-Cu, сконденсированной на SiO₂ при T_п=600 °C (а, одноосная текстура {111}) и T_п=400 °C (б, одноосная текстура {112})

2. В процессе роста фольги неупорядоченных твердых растворов происходит образование двойников; в упорядоченном твердом растворе двойники не образуются. Повторяющемуся двойникованию в процессе направленного роста зерен в системе Pd-Ru способствует избыточная концентрация Ru для данной температуры роста.
3. В процессе $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ превращений, инициируемых циклом нагрев–охлаждение, происходит изменение соотношения текстур {110} и {112} β -фазы.
4. В то время как нагревание в вакууме фольги с исходной структурой β -фазы приводит к постепенному разупорядочению раствора до полного перехода в α -фазу при температуре около 900 К, при нагревании в среде водорода β -фаза сохраняется в полном объеме практически до предельной температуры ее существования.

Работа поддержана грантом РФФИ №13-08-12408.

НАНО- И БИОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ: РОСТ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА И УВЕЛИЧЕНИЕ СВЕТОИНДУЦИРОВАННОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Каманина Н. В.^{1,2}

¹ ОАО «ГОИ им. С.И.Вавилова», Кадетская линия В.О., д.5., корп.2, Санкт-Петербург, 199053, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376, Санкт-Петербург

*Corresponding author (Dr.Sci.) e-mail: nvkamanina@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследований отдела «Фотофизика сред с нанобъектами» в направлении изучения органических электрооптических полимерных и жидкокристаллических материалов при их структурировании нано- и биообъектами, что выполнено ранее [1-3] и в настоящее время. Дискутируется, что:

- Нанобъекты, как-то: фуллерены, шунгиты, квантовые точки, нанотрубки, др. могут быть рассмотрены как эффективные сенсibilизаторы органических полимерных и жидкокристаллических матриц (при моделировании новых свойств функциональных материалов), стимулирующих межмолекулярное комплексобразование, bathochromный спектральный сдвиг, рост дипольного момента, параметра порядка и светоиндуцированного изменения показателя преломления.
- Биообъекты, как-то: эритроциты и ДНК, как дешёвый, экологически чистый и возобновляемый природный материал, могут быть применены для структурирования электрооптических жидкокристаллических матриц: возможна их визуализация и идентификация в данной среде, ориентирование по направлению выстраивания жидкокристаллических диполей и запись тонких амплитудно-фазовых решёток для систем с увеличенной плотностью записываемой информации.
- Функциональные электрооптические органические материалы с нано- и биообъектами имеют перспективы применения в системах модуляции, хранения, воспроизведения, ограничения оптической информации, а также в дисплейной технике и в биомедицине.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ No.13-03-00044 (2013-2015) и программы FP7, Marie Curie International researchers exchange proposal "BIOMOLEC" (2011-2014).

1. Н.В.Каманина, «Влияние пути переноса заряда при межмолекулярном комплексобразовании на нелинейно-оптические и фотопроводниковые характеристики нанокмполитов», Письма в ЖТФ, Т.38, вып.3, с.25-32, 2012.

2. N. V. Kamanina, S. V. Serov, N. A. Shurpo, S. V. Likhomanova, D. N. Timonin, P. V. Kuzhakov, N. N. Rozhkova, I. V. Kityk, K. J. Plucinski, D. P. Uskokovic, "Polyimide-fullerene nanostructured materials for nonlinear optics and solar energy applications", *J Mater Sci: Mater Electron*, DOI 10.1007/s10854-012-0625-9, published on-line 26 January 2012.
3. N.V. Kamanina, N.N. Rozhkova, L.A. Chernozatonskii, N.M. Shmidt, R. Ferritto, F. Kajzar, "Influence of Nanostructuration Process on the Properties of Materials", *Nonlinear Optics and Quantum Optics*, Vol. 45, pp. 153–160, 2012. 2012 Old City Publishing, Inc. Published by license under the OCP Science imprint.

MOLECULAR MECHANISMS IN PRECURSOR-DIRECTED SOFT CHEMISTRY SYNTHESIS OF METAL, METAL OXIDE AND METAL CHALCOGENIDE NANOPARTICLES AND NANOSTRUCTURES

Kessler V.G.^{1,2}, Seisenbaeva G.A.^{1,2}

¹*Department of Chemistry and Biotechnology, BioCenter, Swedish University of Agricultural Sciences, Box 7015, 750 07 Uppsala, Sweden*

²*CaptiGel AB, VIRDINGS ALLÉ 32 B, 754 50 Uppsala, Sweden*

Vadim.kessler@slu.se

The lecture provides an insight into the common reaction mechanisms in Soft Chemistry processes involved in nucleation, growth and aggregation of metal and metal oxide and chalcogenide nanoparticles starting from metal-organic precursors such as metal alkoxides, beta-diketonates, carboxylates and their chalcogene analogues and demonstrates how mastering the precursor chemistry permits to control the chemical and phase composition, crystallinity, morphology, porosity and surface characteristics of produced nanomaterials.

There exists a general consensus that because essentially same precursors are used in the same types of reactions, namely hydrolysis or thermolysis, in all three types of Soft Chemistry processes, occurring in gas (MOCVD and ALD), in solution (Sol-Gel) or in solid phase (MOD), their transformation into nano materials should occur according to analogous mechanisms. The level of maturity and general acceptance of the apparently common mechanistic principles is, however, strikingly different dependent both on the type of the process and the chemical identity of the produced materials. For the solution synthesis of metal chalcogenides, usually applied as and referred to as quantum dots) the ideas about solution equilibrium and heterogeneous kinetics have firmly won the ground and entered the textbooks. For the solution synthesis of metal nanoparticles they became proved and recognized quite recently, due to contributions of S. Sun et al. [1] In gas phase synthesis of metal and metal oxide thin films, especially in the ALD, the analogous mechanisms are proved experimentally but remain a topic of vivid argument. In the Sol-Gel synthesis of metal oxides in spite of unequivocal proof for the same mechanistic scenario, a belief in kinetic control of hydrolysis and polycondensation as the major driving force is still relatively widespread. The aim of the present overview (for details, please, see [2]) is to provide a clear and concise description of the common mechanistic features of different methods used in Soft Chemistry synthesis of metal based nanomaterials.

1. Y. Liu, C. Wang, Y.J. Wei, L.Y. Zhu, D.G. Li, J.S. Jiang, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, S.H. Sun, *NanoLett.*, 2011, **11**, 1614-1617.
2. G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, *Nanoscale*, 2014 in press, DOI: 10.1039/C3NR06336D.

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ КАНАЛ ДОСТУПА В СИСТЕМНЫЙ РЕЕСТР ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Колесников А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

wisekaa@bk.ru

На предыдущих форумах (2006–12 г.г.) нами обсуждались эффекты резонансной синхронизации автоколебательных диссипативных структур (паттернов) в конденсированных реакционно-диффузионных средах воздействием на них регулярной последовательности ультраслабых импульсов давления (тензоимпульсов). Один из характерных эффектов такой регуляции – существенное возрастание скоростей химических реакций на резонансной частоте следования тензоимпульсов. Публикуемые сведения о влиянии сверхслабых внешних возмущений (статическими, стационарными и переменными электрическими, магнитными полями) обсуждаются в рамках частных моделей или же вообще остаются

без объяснений, страдая при этом фрагментарностью описания.

Несопоставимость энергетических масштабов регулятивных факторов и средней энергии электронных и молекулярных орбиталей и переходов делает невозможным анализ ощутимого действия факторов влияния иначе, как результата конфигуративного отклика системы активированных реагентов на внешнее возмущение, что количественно выражается в регулятивном изменении энергоёмких параметров термодинамической системы реагентов – параметров, функционально связанных с её энтропией.

В случае сильных кооперативных эффектов, свойственных конденсированному и особенно гетерогенному реакционно-диффузионным средам, система может характеризоваться простым поведением типа «всё или ничего», что допускает моделирование с помощью одностадийной реакции. Выражение для константы скорости элементарной стадии термоактивационного химического процесса для конденсированной фазы традиционно постулируется как формулой Аррениуса, а в теории абсолютных скоростей реакций – уравнением Эйринга и его последующих модификаций с характерной энергией активации (Гиббса) $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$, где T – «молекулярная» температура системы реагентов, $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ – соответственно макроскопические (мольные) активационное изменение энтальпии и приращение энтропии образования переходных состояний (активированных комплексов). Очевидно, что внешнее управление параметром $\Delta S^\ddagger$ – это и объяснение, и поиск новых путей влияния на химическую кинетику.

Если допустить корректность энтропийного анализа стохастически разрозненных переходных комплексов как большой статистической системы размера N , то, очевидно, что энтропия активации $\Delta S^\ddagger$ должна быть больше для реакций, сопровождающихся топологическими изменениями. Можно показать, что, применяя метод внешней имманентной синхронизации кинетических паттернов, мы N -кратно подавляем интенсивность броуновского шума, т.е., опускаем «стохастическую» температуру и тем самым повышаем энтропию активации реагентов, входящих в состав кластеров синхронизированной группы.

Аналогично, слабая глобальная электростатическая поляризация диэлектрической реакционной среды, не изменяя $\Delta H^\ddagger$, но влияя на $\Delta S^\ddagger$ через такие параметры, как диэлектрическая восприимчивость и её производные, способна заметно повлиять на скорость топохимических превращений.

Эти модельные представления позволяют непротиворечиво объяснить уже имеющиеся экспериментальные данные и спрогнозировать новые эффекты влияния.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ МЕТАЛЛОСУЛЬФИДОВ В ЖЕЛАТИНОВЫХ И АГАРОВЫХ МАТРИЦАХ

Михайлов О.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

ovm@kstu.ru

Как известно, биополимер-иммобилизованные матричные системы на основе полипептидов и полисахаридов, в частности тонкопленочные желатин-иммобилизованные и агар-иммобилизованные имплантаты, являются удобной средой для реализации целого ряда таких химических процессов, которые весьма часто не имеют места в т.н. «традиционных» условиях проведения химических реакций в растворах и твердой фазе [1-8]. Указанные матричные системы содержат межмолекулярные полости, которые представляют собой своеобразные «молекулярные нанореакторы» и в которых в принципе могут реализовываться самые разнообразные химические превращения, сопровождающиеся образованием объектов наноразмерного масштаба. Как следствие, благодаря этой особенности поименованных выше биополимер-иммобилизованных матричных систем в них имеет место формирование весьма специфических фаз, состоящих из наноразмерных кристаллов самых различных металлоксидов, металлхалькогенидов (в частности металлосульфидов), а также металлокомплексов или же продуктов их дальнейших превращений. Формирование же химических соединений, состоящих из наночастиц, ныне является одним из ключевых направлений бурно развивающейся т.н. молекулярной нанотехнологии.

В настоящем обзорном докладе детально рассмотрены физико-химические аспекты формирования нанокристаллических фаз желатин- и агар-иммобилизованных сульфидов различных p - и d -элементов и возникающих в ходе ионообменных процессов в желатин-иммобилизованных и агар-иммобилизованных матричных имплантатах, содержащих в качестве иммобилизованных веществ простые соли или же комплексы соответствующих ионов металлов при их контакте с водными растворами, в которых присутствуют сульфид-анионы или же серусодержащие органические

соединения. Выявлены основные закономерности химических реакций, сопровождающихся формированием указанных фаз, а также структурные особенности нанокристаллов металлосульфидов, эти фазы образующих.

1. О.В. Михайлов. Желатин-иммобилизованные металлокомплексы. М., Научный Мир, 2004. 236 с.
2. О.В. Михайлов, Р.А. Юсупов. Ионнообменные процессы в тонкопленочных биополимер-иммобилизованных металлосульфидах. М., УРСС (КомКнига), 2007. 272 с.
3. О.В. Михайлов. *Успехи химии*, 1995, **64**, 704-720.
4. O. V. Mikhailov. *J. Coord. Chem.*, 2008, **61**, 1333-1384.
5. O. V. Mikhailov. *Nanotechnologies in Russia*, 2010, **5**, 18-34.
6. O. V. Mikhailov. *Revs. Inorg. Chem.*, 2010, **30**, 199-273.
7. O. V. Mikhailov. *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **394**, 664-684.
8. O. V. Mikhailov. *Nano Reviews*, 2014, **5**, 21485; режим доступа <http://dx.doi.org/10.3402/nano.v5.21485>.

ИСКУССТВЕННАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ОПУХОЛЕЙ В АНТИРАКОВОЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ТЕРАПИИ

Николаев А.Л.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
nic@radio.chem.msu.ru*

Основной задачей применения в медицине несфокусированного ультразвука (УЗ) является обеспечение избирательности воздействия. В качестве решения мы предложили использовать явление локального частотнозависимого повышения эффективного коэффициента поглощения УЗ при введении в среду кристаллических веществ определенной природы и различных размеров (10^{-8} - 10^{-2} м). При этом каждый конкретный случай определяет распределение используемых кристаллических включений по размерам и соответствующий режим УЗ воздействия.

В ультразвуковом поле в области локализации агрегатов происходит повышение тепловыделения и интенсивности кавитационных процессов за счет собственного поглощения УЗ материалом агрегата и относительного движения его частиц. В результате средняя плотность энергии и удельная мощность акустического воздействия локально возрастают на несколько порядков.

Предложенный подход можно применить для решения медицинских задач двух типов: создание материалов с управляемыми ультразвуком свойствами и разработка ультразвукового метода комбинированной терапии злокачественных опухолей. Первый тип задач предполагает под действием УЗ обратимое изменение матрицы, содержащей кристаллические включения, второй – полную деструкцию, примыкающей к включениям опухолевой ткани. Общим моментом этих задач является проблема направленного синтеза кристаллических модификаторов – основная для искусственной минерализации полимерных и биологических сред.

Работы по первому направлению проводились на кафедре радиохимии химического факультета МГУ. Разработаны методики и предложен механизм кристаллизационного модифицирования гелевых сред. Установлена возможность УЗ изменения проницаемости термочувствительных гидрогелевых мембран, созданы на основе термочувствительных гелей системы с управляемым УЗ транспортом лекарственных веществ.

Работы по второму направлению проводились совместно с Российским онкологическим центром им. Н.Н. Блохина. В результате проведенного цикла лабораторных и доклинических исследований показано, что метод комбинированной ультразвуковой терапии злокачественных опухолей с использованием кристаллических включений позволяет усилить повреждающее действие ультразвука на опухоль, не стимулирует метастазирование, не усиливает токсичности схем химиотерапии, увеличивает биодоступность лечебных препаратов к опухоли. Его дальнейшее развитие связано с решением ряда биофизических и медико-биологических задач. Среди них важнейшими являются особенности фазообразования и агрегирования наночастиц в физико-химических условиях опухоли, оценка вклада взаимодействий модификатора с биологическими структурами в изменение их отклика на ультразвуковое воздействие.

Таким образом, введение кристаллических включений в биологические среды, может оказаться полезным для решения ряда медицинских проблем, связанных с задачами управляемого концентрирования несфокусированного ультразвукового излучения.

**НАНОКЛАСТЕРНЫЕ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТЫ:
СИНТЕЗ, АТТЕСТАЦИЯ, ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

Остроушко А.А.¹, Данилова И.Г.^{1,2}, Гетте И.Ф.², Медведева С.Ю.^{1,2}, Тонкушина М.О.^{1,2},
Мухлынина Е.А.^{1,2}, Гржегоржевский К.В.¹

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт иммунологии и физиологии Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия
alexander.ostroushko@urfu.ru

Нанокластерные полиоксомолибдаты (ПОМ), имеют строение пористых сферических ионов кепператного типа, торообразных кластеров, “наноежей”. В основе их структуры – каркас из координационных кислородных полиэдров ионов молибдена, синтез ПОМ осуществляется в водных растворах. Нанокластеры содержат стабилизирующие лиганды, например ацетатные (формиатные, сульфатные и пр.), молекулы воды, они могут включать помимо молибдена ионы других переходных металлов. Это позволяет существенно варьировать свойства полиоксометаллатов. Ионы ПОМ существуют в растворах, кристаллической фазе или аморфизированном состоянии. Структура конкретных ПОМ идентифицирована при помощи рентгеновского анализа монокристаллических образцов при криогенных температурах. Структурные данные сопоставлены с результатами спектроскопических методов (спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК, ЯМР, спектры электронного поглощения), что дает возможность аттестации полученных образцов с использованием вышеуказанных методов.

Уникальное строение полиоксомолибдатов или каркасных продуктов их мягкой термообработки дает возможность использования их в качестве селективных сорбентов, катализаторов тонкого органического синтеза, сенсорных материалов, компонентов полупроницаемых мембран. Важным моментом является, в частности, возможность обмена молекулами между внешней средой и внутренней полостью ПОМ кепператного типа. Проявлению каталитических свойств способствует наличие в структуре ПОМ молибдена в различных степенях окисления или присутствие ионов других металлов. ПОМ обладают стабилизирующим эффектом при фото-радиационном воздействии на полимерные материалы в пленочных композициях, образуя ассоциаты с макромолекулами полимеров.

В качестве одной из возможностей применения ПОМ рассматривается использование их как нанокapsулы или наноядра для адресной доставки лекарственных веществ. Для этого исследуется образование ассоциатов ионов ПОМ с растворимыми формами лекарств. Показана возможность транспорта ионов ПОМ в живом организме при помощи электрофореза [1]. Установлена на основе экспериментов низкая токсичность железо-молибденовых кепператов [2], отсутствие накопления компонентов ПОМ в организме животных [1, 3]. Полианионы ПОМ образуют ионные ассоциаты с катионами металлов, например кальция, что дает перспективы расширения возможности транспорта веществ различной природы.

1. Ostroushko A.A. et al. *J. Biomaterials and Nanobiotechnology*. 2011, **2**, 557-560.
2. Остроушко А.А. и др. *Ж. неорган. химии*, 2012, **57**, (9), 1292-1295.
3. Ostroushko A.A., Gette I.F., Medvedeva S.Yu. Danilova I.G., Mukhlynina E.A., Tonkushina M.O., Morozova M.V. *Nanotechnologies in Russia*, 2013, **8**, (9–10), 672–677.

COCRYSTAL TECHNOLOGY AS A WAY TO DESIGN BIOAVAILABLE DRUGS

Perlovich G.L.

*Division of Physical Chemistry of Drugs, Krestov's Institute of solution chemistry of
the Russian Academy of Sciences, Akademicheskoy str., 1, 153045 Ivanovo, Russia*

glp@isc-ras.ru

One of the key goals in pharmaceuticals is solving the problem of poor drug solubility. Solubility is a very important property of drug substances which determines both the optimal therapeutic doses and probable side effects. It is worth mentioning that the analysis of up-to-date data bases of drug compounds shows that biological activity properties and solubility values are inversely proportional. In other words, the substances highly affinitive to the receptors are very poorly soluble in aqueous solutions. Therefore, it is necessary to create well soluble forms in order to strengthen the position of the drug compounds on the market. There are a number of approaches to producing such forms. However, one of the most promising techniques is obtaining solvatomorphic modifications, cocrystals and crystallohydrates in particular.

The last decade saw the development of an approach of producing soluble pharmaceutical systems based on cocrystal design. One of the advantages of cocrystals is their high thermodynamic stability and essential improvement of solubility in comparison with individual active pharmaceutical ingredient (API). Additional valuable advantages of cocrystal formation for the pharmaceutical industry include the possibility of extending the life cycles of old APIs and the opportunity of intellectual property protection. The considerable deficiency of cocrystal employment can be attributed to low predictability of cocrystal formation, therefore, this fact demands applying various screening methods/algorithms. Various experimental methodologies are currently employed for cocrystallization including grinding, crystallization from melt, traditional solution crystallization approaches, such as solvent evaporation cooling, or antisolvent addition, and slurry crystallization. These experimental techniques are usually time-consuming and expensive. Therefore, it is important to be able to predict the propensity of different co-formers to form a cocrystal with the given API.

Design of bioavailable pharmaceutical cocrystals from the theoretical step up to pharmacokinetic tests will be considered in details. Especial attentions will be paid on crystal structure the cocrystals and their thermodynamic characteristics in aqueous solutions.

ОРИЕНТИРОВАННОЕ СРАЩИВАНИЕ ЧАСТИЦ: 100 ЛЕТ НЕКЛАССИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Иванов В.К.^{1,2}, Федоров П.П.³, Осико В.В.³

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

² Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

³ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук
ppfedorov@yandex.ru

В последние годы произошла смена основной парадигмы роста кристаллов. Если предшествующая парадигма заключалась в том, что рост кристаллов осуществляется путем присоединения атомов или ионов из питающей среды, то в настоящее время не подлежит никакому сомнению существование альтернативного микро-блочного механизма роста кристаллов путем когерентного сращивания объемных частиц. Этот механизм, предложенный Жубером еще в 19 веке, и активно пропагандировавшийся на протяжении 20 века многими российскими, японскими и болгарскими исследователями, в последние годы был переоткрыт как “oriented attachment growth”. В настоящее время опубликованы сотни работ, посвященные этому явлению, с использованием таких методов, как просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, (в том числе, *in situ*), рентгеновской дифракции, малоуглового рассеяния электронов, динамического светорассеяния. Разработаны методики получения одно-, двух и трехмерных наноструктур с использованием этого механизма роста кристаллов. Основные особенности процессов роста кристаллов посредством этого механизма можно суммировать следующим образом:

- Исходные частицы являются не рентгеноаморфными, а нанокристаллическими.
- Взаимное присоединение наночастиц происходит методом проб и ошибок.
- Ориентированное слияние наночастиц происходит в «холодных» процессах при температуре $T < 0.6 \cdot T_{\text{melt}}$ или в растворах при высоких степенях пересыщения.
- Слияние первичных наночастиц приводит к формированию дислокаций, которые могут запускать классический механизм роста кристаллов Бартон-Кабреры-Франка.

1. P.P. Fedorov, V.V. Osiko, S.V. Kuznetsov, O.V. Uvarov, M.N. Mayakova, D.S. Yasirkina, A.A. Ovsyannikova, V.V. Voronov, V.K. Ivanov. *J. Crystal Growth*, 2014, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.12.069.
2. В.К. Иванов, П.П. Федоров, А.Е. Баранчиков, В.В. Осико. (обзор) *Успехи химии*, 2014, в печати.

О НАРУШЕНИИ ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ В НАНОПРОСТРАНСТВЕ

Шевченко В.Я.

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова ФАНО, Санкт-Петербург, Россия

Shevchenko@isc.nw.ru

Существует ли наномир? То есть, имеются ли такие размерные объекты Природы, которые обладают только им присущими свойствами, независимыми от других объектов и являющихся неотъемлемой частью Природы.

Наномир – это область пространства, в котором из атомов, путем самоорганизации, образуется вещество (индивидуальное, химическое) живое или неживое.

Наука о построении вещества основана на самоорганизации атомов сначала в точные конфигурации, а затем по принципу клеточного автомата в более сложные по иерархии структуры, вначале в наночастицы, а затем в макромолекулы и макрообъекты.

Как же связана химическая формула вещества с его строением?

Во многих случаях атомы объединяются в некоторые устойчивые группировки, которые сохраняются и в кристалле как целое, и тогда эти группировки удобно и закономерно рассматривать как структурные единицы кристаллов: фундаментальные конфигурации.

Попытки построить модели регулярных структур различных химических веществ привели к появлению большого числа структурных полиэдров и кластеров — Frank 1952, Bernal 1959, Kasper 1959, Mackey 1977, Gaskell 1978, Egami 1984, Miracle 2003, Ma 2006, кластеры Bergman, Kuo и Tsai. Все они являются производными от фундаментальных конфигураций.

Структурная общность в наносостоянии биологических, органических и неорганических веществ снимает ограничения на взаимодействие между ними. Мы назвали это явление конвергенцией, что, в сущности, свидетельствует в пользу гипотезы о единой картине происхождения вещества, живого или неживого (это термин впервые введен нами в 1999 году).

Для физико-химического анализа это означает, что представления о «фазе» и «правиле фаз Гиббса» неприемлемы начиная с размеров порядка «ширины локализации» частицы, т.е. порядка $10^4 - 10^6$ см. Это и есть наносостояние.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛ–ЖИДКОСТЬ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Байдаков В.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики

Уральского отделения РАН. Екатеринбург, Россия

baidakov@itp.uran.ru

В молекулярно-динамических экспериментах методами разделяющего потенциала и термодинамического интегрирования Гиббса–Кана в системе леннард-джонсовских частиц рассчитана поверхностная свободная энергия кристалл–жидкость γ . Исследуемые модели содержали до 250 000 взаимодействующих частиц с ориентациями кристаллической фазы относительно межфазной границы (100), (110) и (111). В методе разделяющего потенциала поверхностная свободная энергия рассчитывалась согласно ее определению через обратимую работу образования единицы площади межфазной границы. Данный метод использовался для расчета γ при температуре тройной точки $T_t^* = k_B T_t / \varepsilon = 0.692$, где k_B – постоянная Больцмана, ε – параметр потенциала Леннарда-Джонса. При $T^* > T_t^*$ и $T^* < T_t^*$ рассчитывались плотности соответствующих фаз, поверхностная энергия и поверхностное напряжение, по которым методом термодинамического интегрирования Гиббса–Кана определялась поверхностная свободная энергия.

Установлено, что в области положительных давлений γ является монотонно возрастающей функцией температуры. При всех температурах $\gamma(100) > \gamma(110) > \gamma(111)$. Величина анизотропии в γ не превышает 6 %.

Поверхностная свободная энергия уменьшается по мере приближения к конечной точке линии плавления, принимая в ней значение $\gamma_K^* = \gamma \sigma^2 / \varepsilon = 0.361$, где σ – параметр потенциала. В тройной точке усредненное по ориентациям значение $\gamma_t^* = 0.420$. При подходе к конечной точке линии плавления возрастает корреляционный радиус в жидкой фазе, что приводит к асимметрии профиля плотности. Сохранение резкой межфазной границы со стороны кристаллической фазы и неограниченный рост толщины межфазного слоя со стороны жидкости приводят к обращению в ноль в конечной точке поверхностной энтропии. Критический индекс поверхностной свободной энергии кристалл–жидкость при этом близок к критическому индексу поверхностного натяжения для критической точки жидкость–газ. Установлена корреляция между γ , теплотой фазового перехода, температурой и плотностью, позволяющая прогнозировать температурную зависимость γ простых веществ.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН «Вещество при высоких плотностях» (проект 12-П-2-1008) и РФФИ (проект 12-08-00467).

РОСТ КРИСТАЛЛОВ: ПУБЛИКАЦИИ И ЦИТИРОВАНИЕ

Федоров П.П.¹, Попов А.И.², Чернова Е.В.¹

¹Институт общей физики Российской академии наук, Москва, Россия

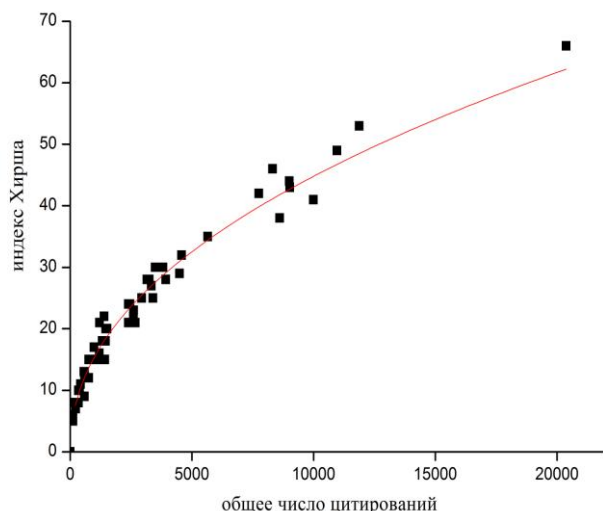
²Thomson Reuters, Филадельфия, США

ppfedorov@yandex.ru

В настоящее время существенной составной частью научно-исследовательской работы является ее информационное обеспечение, включающее в себя донесение полученных результатов до научного сообщества путем оперативной публикации в авторитетных изданиях. Одним из общепринятых критериев востребованности научной работы считается число цитирований данной публикации. Публикации отечественных исследователей по целому ряду причин, не связанных с качеством научных работ, проигрывают аналогичным работам зарубежных исследователей [1]. Наиболее авторитетными базами данных, учитывающих цитирование, являются Web of Sciences, Scopus, а для российских статей – РИНЦ. Импакт-фактор журналов по «2012 JCR Science Edition», публикующих работы по росту кристаллов, приведен ниже.

Эффективность работы ученых оценивается по индексам цитирования, наиболее распространенными из которых является общее количество цитирований данного автора N и «индекс Хирша» h . Джордж Хирш [2] предложил приписывать численное значение параметра h человеку, у которого h публикаций процитировано не менее h раз. Между этими индексами существует простое соотношение: $h \approx 0.5N^{0.5}$ [1]

(см. рисунок). Среднее количество цитирований, необходимое для увеличения «индекса Хирша» на единицу, выражается как $\Delta N \approx 8h$.



Журнал	Impact-factor
Crystal Growth & Design	4.689
CrystEngComm	3.879
Materials Research Bulletin	1.913
Progress in Crystal Growth & Characterization	1.600
Journal of Crystal Growth	1.552
Zeitschrift Fur Kristallographie	1.241
Crystal Research & Technology	1.120
Кристаллография	0.520
Неорганические материалы	0.376

1. П.П. Федоров, А.И. Попов. *Вестник РАН*, 2014, **84**(3), 28-38.
2. J.E. Hirsch. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, **102**, 16569-16572.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧАСТИЦ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ С ПОМОЩЬЮ СУБЛИМАЦИИ И ДЕСУБЛИМАЦИИ. СОВРЕМЕННОСТЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Бердоносков С.С.

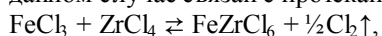
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова Москва, Ленинские горы, МГУ
berd@radio.chem.msu.ru

На протяжении почти полутора веков внимание как химиков-исследователей, так и технологов в значительной мере было обращено на способы модифицирования и очистки различных простых и сложных веществ, основанные на использовании сублимации (перехода веществ из твердого состояния в пар) и десублимации (перехода веществ из пара в твердое состояние). Преимущества этих методов заключаются прежде всего в значительном снижении объема промышленных отходов (особенно жидких), сокращении числа промежуточных стадий, ускорении производственных процессов и повышении качества получаемой продукции.

В исследования процессов сублимации и десублимации значимый вклад внесли работы таких выдающихся отечественных ученых, как Г.Г.Девятых, М.Ф.Чурбанов и др. Особенно большое внимание сублимационно-десублимационным методам было уделено при разработке методов глубокой очистки хлоридов и иодидов ряда металлов (алюминий, цирконий, ниобий, уран и др.), иода, фосфора и нескольких крупнотоннажных органических полупродуктов. Результаты эти исследований суммированы, в частности, в работах А.Г.Горелика и др. .

На первых этапах использования сублимационно-десублимационных методов главное внимание уделялось повышению чистоты целевого продукта за счет чисто физических процессов, связанных с различиями в энтальпиях и температурах сублимации целевых веществ и их примесей. В последующем важную роль стали играть физические и, особенно, физико-химические воздействия, направленно влияющие на чистоту целевого продукта. К таким воздействиям можно отнести создание требуемых градиентов температуры, добавление в газовую фазу паров воды, кислорода, хлора, метана и других реагентов.

В частности, исследования, выполненные нами в МГУ под руководством проф. И.В.Мелихова, показали, что для улучшения очистки тетрахлорида циркония от реакторного яда циркония – железа в паровую фазу надо в небольших количествах вводить газ хлор. Дело в том, что переход железа в десублимат в данном случае связан с протеканием окислительно-восстановительной реакции



приводящей к образованию малолетучего комплексного соединения FeZrCl_6 .

Хлорид железа(III) при температуре десублимации вместе с ZrCl_4 находится в паре. Наличие в газовой фазе свободного хлора приводит к смещению равновесия и содержание железа в десублимированном ZrCl_4 снижается примерно в 20-30 раз.

Добавление небольших количеств воды к безводному хлориду алюминия перед его нагреванием в токе инертного газа приводит к тому, что AlCl_3 частично гидролизуется. Оказалось, что при нагревании такого продукта удастся получить десублимат (оксид алюминия с небольшой примесью хлора), состоящий из полых частиц диаметром 5-30 мкм.

В последнее время десублимацию стали активно использовать для приготовления изделий сложной формы с помощью принтеров. Многократно повторяя процесс печати при использовании подходящих исходных соединений, удается получать сравнительно толстые слои из подходящего материала на той или иной матрице и таким путем изготавливать изделия сложной конфигурации, включая заменители отдельных участков костного аппарата человека. Можно ожидать, что у десублимационного способа изготовления сложных изделий будет большое будущее.

ВЛИЯНИЕ УЗ-ПОЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧАСТИЦ ОКСАЛАТОВ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

Бердонос С.С., Новикова Ю.В., Твердохлеб Д.А.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Ленинские горы, МГУ

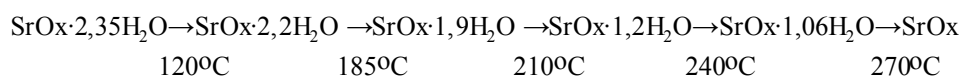
berd@radio.chem.msu.ru

Для выявления УЗ-воздействия на оксалаты магния, кальция и стронция выполнены опыты по синтезу указанных оксалатов и сорбции на них из водной среды стронция-90 (и дочернего иттрия-90) при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Синтез проводили как в условиях УЗ-воздействия на водную среду (использовали УЗ-излучение частотой 2,64 МГц и 22 кГц), так и без такого воздействия. Рентгеновский анализ показал, что УЗ-воздействие в случае оксалата кальция вызывает повышение содержания в твердой фазе его моногидрата и снижение содержания дигидрата. В случае оксалатов магния и стронция влияния УЗ-излучения на их химический состав не наблюдалось.

Из анализа дифференциальных кривых распределения частиц оксалатов кальция, магния и стронция по размерам, построенных по результатам промера 400-500 отдельных частиц, следует, что УЗ-облучение влияет на средний размер частиц. При временах облучения 1-30 мин максимумы на этих кривых смещаются вправо, что свидетельствует об увеличении размеров отдельных частиц. Это можно объяснить возрастанием числа столкновений в единицу времени первичных частиц между собой в УЗ-облучаемой суспензии. Но если длительность облучения составляет 1 ч и более, то в случае оксалата кальция наблюдается смещение функции распределения в сторону меньших размеров (при длительном воздействии УЗ-поля наблюдается дробление агломератов).

Индукционный период формирования в водной среде частиц оксалатов кальция и стронция меньше 1-2 с (времени смешивания реагентов), а в случае оксалата магния в отсутствие УЗ-облучения он составляет в разных опытах от 8 до 48 ч. УЗ-облучение в течение 10 мин смеси реагентов снижает его до 30 мин. На состав кристаллогидрата оксалата магния УЗ-поле с частотами 24 кГц и 2,64 МГц заметного влияния не оказывает.

В случае оксалата стронция оказалось, что без воздействия ультразвука образуется кристаллогидрат $\text{SrOx} \cdot 2,35\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ox} = \text{C}_2\text{O}_4$), дегидратации которого отвечает схема



По данным рентгеновского анализа, в исходном осадке присутствуют две формы кристаллогидрата ($\text{SrOx} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrOx} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$) в соотношении 1:9. При воздействии УЗ-излучения частотой 2,64 МГц получен кристаллогидрат состава $\text{SrOx} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Дегидратация этого кристаллогидрата также происходит ступенчато:



Кристаллогидрат оксалата стронция, полученный при воздействии ультразвука частотой 22 кГц, отвечает составу $\text{SrOx} \cdot 1,06\text{H}_2\text{O}$.

Опыты по изучению сорбции стронция-90 на поверхности кристаллов оксалатов показывают, что, несмотря на уменьшение удельной поверхности, сорбция этого радионуклида на УЗ-обработанных кристаллов заметно возрастает. Это можно объяснить тем, что в результате УЗ-воздействия в объеме частиц осадка возникают дефекты, которые отжигаются сравнительно медленно. Сорбционная емкость частиц оксалата кальция по отношению к стронцию-90 в результате УЗ-воздействия повышается. Таким образом, использование стронция-90 как сорбционного зонда позволяет выявить такие изменения в характеристике полидисперсных осадков, которые другими методами обнаружить не удастся.

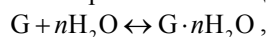
ОБ ОБРАЗОВАНИИ ГАЗОВОГО ГИДРАТА ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ВОДНОГО РАСТВОРА ГАЗА

Власов В.А.

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

При образовании газового гидрата из пересыщенного водного раствора газа особую важность приобретают процессы, которые происходят вблизи границы раздела раствор–гидрат и на ней самой. Именно эти процессы зачастую контролируют кинетику гидратообразования. Математическое описание этих процессов необходимо для построения качественно иных кинетических моделей гидратообразования, носящих на сегодняшний день лишь эмпирический или полуэмпирический характер [1].

Рассмотрим сферическую частицу газового гидрата, находящуюся в пересыщенном водном растворе газа. Будем считать, что на поверхности частицы идет реакция



где через G обозначена молекула газа, а n – гидратное число. Из работы [2] следует, что скорость изменения количества газового гидрата и газа на поверхности частицы в ходе этой реакции можно представить как

$$r_h = \frac{dn_h}{Sdt} = k\psi^n (c|_{r=R} - c_R^{eq}) \quad \text{и} \quad r_g = \frac{dn_g}{Sdt} = k\psi^n (c_R^{eq} - c|_{r=R}),$$

соответственно. Здесь n_h и n_g – количество газового гидрата и газа, соответственно; S – площадь поверхности частицы; t – время; k – константа химической реакции гидратообразования; ψ – молярная концентрация воды в растворе; c – молярная концентрация газа в растворе; c_R^{eq} – равновесная концентрация газа вблизи поверхности частицы; r – радиальная координата; R – радиус частицы. Для величины c_R^{eq} справедливо уравнение Гиббса–Фрейндлиха–Оствальда [3].

Скорость изменения радиуса частицы задается в виде

$$\frac{dR}{dt} = \frac{r_h}{\chi} = \frac{k\psi^n}{\chi} (c|_{r=R} - c_R^{eq}),$$

где χ – молярная плотность газового гидрата. Последнее выражение, по существу, представляет собой уравнение материального баланса для количества газового гидрата. Для нахождения профиля концентрации c вблизи поверхности частицы необходимо решить уравнение диффузии со следующими граничными условиями:

$$c|_{r \rightarrow \infty} = \bar{c}, \quad D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = r_g = k\psi^n (c_R^{eq} - c|_{r=R}),$$

где $\bar{c}$ – средняя концентрация газа в растворе; D – коэффициент диффузии газа в растворе. Важно отметить, что как в выражении для скорости изменения радиуса частицы, так и в одном из граничных условий диффузионной задачи присутствует величина k , которая определяет внутреннюю кинетику процесса гидратообразования.

1. C.P. Ribeiro, P.L.C. Lage. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, **63**, 2007–2034.
2. V.A. Vlasov. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 2013, **110**, 5–13.
3. Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия. 5-е издание. М.: Высшая школа, 2007. 448 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТА МЕТАНА ИЗ ЛЬДА В РАМКАХ ДИФфуЗИОННОЙ ТЕОРИИ

Власов В.А.

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

Образование газового гидрата из льда происходит следующим образом: на поверхности льда появляется корка газового гидрата, которая затем растет вглубь ледяной фазы. Исходя из этого, естественно предположить диффузионный механизм образования газового гидрата, когда молекулы гидратообразующего газа вынуждены диффундировать через слой газового гидрата к границе раздела

лед–гидрат, на которой происходит реакция гидратообразования. В работе [1] представлена кинетическая теория образования газового гидрата из сферических ледяных частиц. Данная теория базируется на использовании уравнения диффузии. При ее формулировке было учтено, что образующийся газовый гидрат обладает поровой структурой, а на границе раздела лед–гидрат идет реакция гидратообразования.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные [2] по образованию гидрата метана из сферических ледяных частиц при фиксированном давлении и различных температурах. На этом же рисунке приведены расчетные данные, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными [2]. Такие расчетные данные были получены в рамках диффузионной теории [1] путем варьирования параметрами,

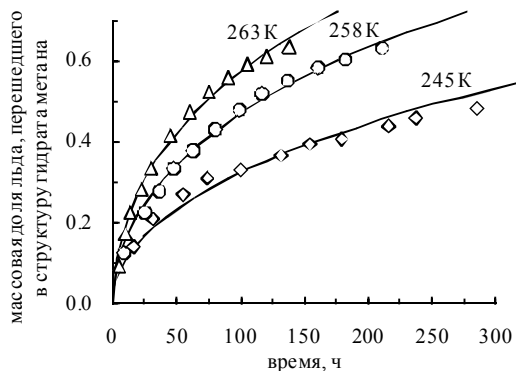


Рис. 1. Кинетика образования гидрата метана из ледяных частиц с радиусом 26 мкм. Символы – экспериментальные данные [2], полученные при давлении метана 6.0 МПа и различных температурах; сплошные линии – расчетные данные, полученные в рамках диффузионной теории [1].

содержащимися в этой теории и ответственными за кинетику образования газового гидрата из льда. Из анализа сопоставления экспериментальных данных [2] и расчетных данных, полученных в рамках диффузионной теории [1], было установлено, что основным фактором лимитирующим процесс образования гидрата метана из льда, является скорость диффузии метана через слой его гидрата, а не интенсивность протекания реакции гидратообразования на границе раздела лед–гидрат. Кроме того, из анализа проведенного сопоставления было установлено, что поры в гидрате метана, образующегося из льда, являются преимущественно закрытыми. Также проведенное сопоставление показало, что для коэффициента диффузии метана в гидрате метана D справедливо уравнение аррениусовского типа:

$$D = D_0 \exp(-E/RT),$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации; R – газовая постоянная; T – температура. Было найдено, что $\ln D_0 = -15.7 \pm 2.0$ ($\text{м}^2/\text{с}$) и $E = (45.3 \pm 4.2)$ кДж/моль.

1. В.А. Власов. *Теорет. основы хим. технологии*, 2012, **46**, 612–619.
2. W.F. Kuhs, D.K. Staykova, A.N. Salamatina. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 13283–13295.

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ЗАТРАВОЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Линников О.Д.

Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия,
620990, ул. Первомайская, д. 91, linnikov@mail.ru

Затравочные кристаллы используются во многих промышленных процессах, связанных с кристаллизацией солей и выпариванием растворов. При кристаллизации, изменяя концентрацию затравки, можно регулировать скорость снятия пересыщения в растворе. При выпаривании промышленных и природных минерализованных вод, введение в упариваемый раствор затравочных кристаллов позволяет уменьшить образование накипи и инкрустаций на теплообменных поверхностях аппаратуры. Несмотря на столь широкое применение, вопрос о выборе наиболее эффективной концентрации затравки в том или ином процессе решается во многих случаях эмпирическим путем. В данной работе этот вопрос рассмотрен теоретически и получены уравнения для расчёта величины текущего пересыщения в растворе и скорости роста накипи (инкрустаций) в зависимости от размера и концентрации затравочных кристаллов. Проведено сравнение полученных теоретических выражений с полученными и опубликованными экспериментальными данными.

Так, в общем случае скорость роста накипи (V_r) и кристаллов затравки (V) может быть описана известными эмпирическими уравнениями:

$$V = k_g (C - C_0)^z \quad (1)$$

$$V_r = k_r (C - C_0)^{z^*} \quad (2)$$

где k_g – коэффициент скорости роста кристалла при выражении концентрации раствора в кг/м³ (или г/л); z – порядок уравнения роста кристалла; k_r – коэффициент скорости роста слоя накипи; z^* – порядок уравнения, описывающего скорость роста слоя накипи (обычно z и z^* меняются в пределах от 1 до 2). При $z=1$ величина текущего пересыщения в растворе будет определяться выражением:

$$\Delta C = C - C_0 = (C_{in} - C_0) e^{-\frac{S}{v} K \tau_n} = \Delta C_{in} e^{-\frac{S}{v} K \tau_n} \quad (3)$$

где C_{in} – начальная массовая концентрация пересыщенного раствора соли, кг/м³; C_0 – растворимость соли в растворе, кг/м³; $K=k_g \cdot \rho_T$ – средний коэффициент скорости роста кристаллов; ρ_T – плотность кристаллов соли, кг/м³; S – общая площадь поверхности затравочных кристаллов в растворе, м²; v – объём раствора, м³; τ_n – время пребывания раствора в аппарате, с.

При $z=2$ получается иное уравнение:

$$\Delta C = \frac{\Delta C_{in}}{1 + K \Delta C_{in} \frac{S}{v} \tau_n} \quad (4)$$

Подстановка выражений (3) и (4) в уравнение (2) приводит к формулам для расчёта скоростей роста накипи и инкрустаций на теплообменных поверхностях аппаратов и позволяет выбрать оптимальную концентрацию затравочных кристаллов. Сопоставление полученных теоретических выражений с экспериментальными данными подтвердило, что они правильно описывают процесс кристаллизации в присутствии затравочных кристаллов.

О РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКАЧКОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ КРИСТАЛЛ-ЖИДКОСТЬ

Магомедов М.Н.

*Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
Махачкала, Россия, 367030, пр-т Шамиля 39-а,
E-mail: mahmag4@mail.ru*

Как известно [1] для наночастицы со свободной поверхностью (нанокристалла или наноклапты) параметры фазового перехода кристалл-жидкость (ФПК-Ж) при уменьшении размера изменяются. При уменьшении числа атомов (N) в наночастице уменьшаются как температура плавления (T_m), так и температура начала кристаллизации ($T_N < T_m$), уменьшается скачок удельной (на атом) энтропии (Δs) и величина удельной скрытой теплоты ФПК-Ж: $\Delta h = T_m \cdot \Delta s$. Причем нормированная зависимость скачка энтропии ФПК-Ж: $\Delta s^* = \Delta s(N)/\Delta s(\infty)$ уменьшается при уменьшении N намного заметнее, чем уменьшаются нормированные зависимости температуры плавления: $T_m^* = T_m(N)/T_m(\infty)$, и температуры начала кристаллизации: $T_N^* = T_N(N)/T_N(\infty)$. Поэтому нормированная зависимости скрытой теплоты ФПК-Ж: $\Delta h^* = \Delta h(N)/\Delta h(\infty)$, уменьшается заметнее, чем зависимость $\Delta s^*(N)$, а при некотором значении числа атомов (N_0) обе эти функции становятся равными нулю: $\Delta s^*(N_0) = \Delta h^*(N_0) = 0$. Как было показано нами в работе [1] в наночастице такого размера исчезает скачок удельного объема ФПК-Ж: $\Delta v(N_0) = 0$, достигается равенство удельных (на единицу площади) поверхностных энергий: $\sigma_{sl} = \sigma(s) - \sigma(l) = 0$, и исчезает гистерезис ФПК-Ж: $T_N(N_0) = T_m(N_0) > 0$ К.

Как было показано нами в [1], для нормированной размерной зависимости $\Delta h(N)$ можно использовать выражение:

$$\Delta h^* = \frac{\Delta h(N)}{\Delta h(\infty)} = T_m^* \left\{ 1 - \left(\frac{3}{2} \right) \frac{k_B}{\Delta s_m} \left[\frac{1}{T_m^*} - \frac{1}{T_N^*} - \ln \left(\frac{T_m^*}{T_N^*} \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $\Delta h(\infty)$ и $\Delta s_m = \Delta h(\infty)/T_m(\infty)$ – скрытая теплота ФПК-Ж и скачок удельной энтропии при ФПК-Ж в макрокристалле.

Экспериментально наиболее точно измеряются размерные зависимости $T_m(N)$ и $T_N(N)$. Измерить размерные зависимости для функций Δh , Δv и $\Delta \sigma$ намного труднее и для многих тугоплавких металлов они до сих пор не известны. В связи с этим нами предложен сравнительно простой метод расчета размерных зависимостей для Δh , Δv и $\Delta \sigma$, исходя из (1) и известных из эксперимента (реального или численного) зависимостей T_m и T_N от размера наночастицы. Показано, что для нормированных (на значение для макрокристалла) значений скачка объема при ФПК-Ж и межфазной энергии можно принять: $\Delta v^* = \Delta h^*$ и $\sigma_{sl}^* = (\Delta h^*)'$, где t – подгоночная постоянная. Метод апробирован при изучении размерных зависимостей параметров ФПК-Ж для наночастиц меди, золота, алюминия, никеля и олова и показал хорошее согласие с экспериментом [2].

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).

1. М.Н. Магомедов. *Ж. Технической Физики*. 2011, **81**, № 9, 57–62.

2. М.Н. Магомедов. *Ж. Технической Физики*. 2014, **84**, № 5, 46–51.

О ЗАВИСИМОСТИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ, КОЭФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТИ ОТ РАЗМЕРА НАНОКРИСТАЛЛА

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,

Махачкала, Россия, 367030, пр-т Шамиля 39-а,

E-mail: mahmag4@mail.ru

Используя модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности (RP-модель) [1, 2], изучена зависимость модуля упругости (B) и коэффициента теплового объемного расширения (α_p) и теплоемкости (c_p) от размера (N – число атомов) и формы поверхности нанокристалла простого одноатомного вещества. Показано, что модуль упругости уменьшается, а функции $\alpha_p(N)$ и $c_p(N)$ возрастают при изоморфном (при постоянной форме) уменьшении размера нанокристалла. Чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб), тем заметнее изменение данных функций при уменьшении размера.

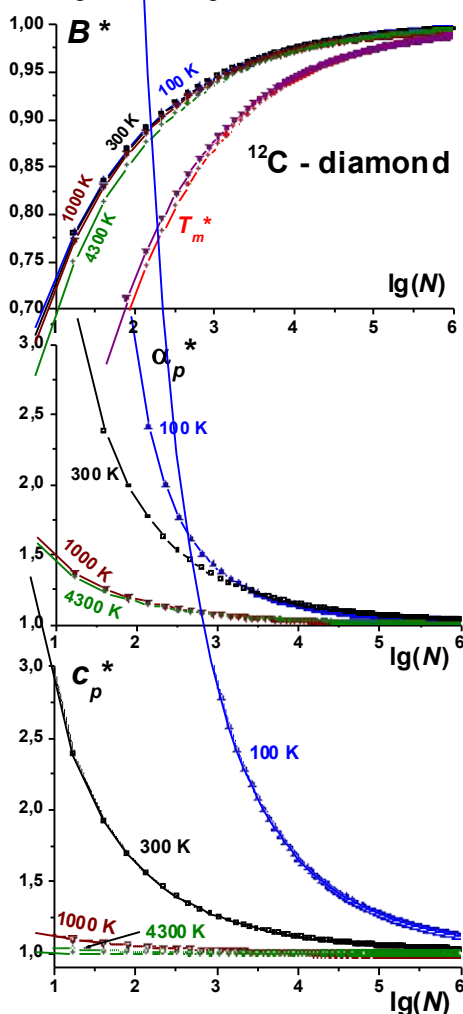
Показано, что в области низких температур возможен случай, когда функция $B(N)$ будет возрастать при уменьшении размера нанокристалла [2]. Конкретные расчеты размерных зависимостей вдоль различных изотерм проведены для алмаза, кремния и германия. Как показано на рисунке, на примере алмаза, убывание относительного модуля упругости: $B^* = B(N, T_m)/B(\infty, T_m)$, намного меньше, чем убывание относительной температуры плавления: $T_m^* = T_m(N)/T_m(\infty)$, где $T_m(\infty) = 4300$ К. Возрастание функций: $\alpha_p^* = \alpha_p(N, T)/\alpha_p(\infty, T)$ и $c_p^* = c_p(N, T)/c_p(\infty, T)$ при изоморфном уменьшении размера (N) усиливается при уменьшении температуры, как это видно из рисунка.

При низких температурах ($T < 1000$ К) поверхностное давление сжимает, а при высоких – растягивает нанокристалл. Это приводит к тому, что размерное сжатие нанокристаллов алмаза, Si и Ge уменьшается с температурой, и при $T > 1000$ К сменяется размерным растяжением параметра решетки нанокристаллов алмаза, кремния и германия происходит при $T > 1000$ К.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).

1. М.Н. Магомедов. *Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах*. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.

2. М.Н. Магомедов. *Письма в Журнал Технической Физики*. 2013, **39**, № 9, С. 9–17.



КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ ПЛОТНОЙ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКИ ТВЕРДЫХ СФЕР

Аникеенко А.В.¹, Медведев Н.Н.^{1,2}

¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

nikmed@kinetics.nsc.ru

Плотнейшая неупорядоченная упаковка твердых сфер, открытая Дж.Берналом широко известна в физике жидкостей и стекол. Она показывает возможность существования плотной системы сферических атомов,

организованной иначе, чем кристалл. В настоящее время считается, что в ней реализуется *политетраэдрический* принцип упаковки, т.е. тетраэдры из четырех сфер объединены в агрегаты (политетраэдры), которые несовместимы с трансляционной симметрией. Предельная плотность такой упаковки (степень заполнения пространства) оценивается как 0.645 [1]. Более плотные упаковки обязательно содержат в себе кристаллические области. Используемые методы обнаружения кристаллических областей (сферические гармоники или многогранники Вороного [2]), по сути, определяют степень кристалличности ближайшего окружения вокруг данной сферы, и показывают резкий рост при плотностях, близких к 0.65.

С другой стороны, известно, что в неупорядоченных упаковках, кроме тетраэдрических конфигураций, присутствуют октаэдры и их части (полу- и квартоктаэдры), которые также являются простейшими элементами кристаллической структуры. Мы провели анализ компьютерных моделей упаковок твердых сфер с разной плотностью с целью выяснить роль этих элементарных локальных конфигураций в структуре неупорядоченной упаковки. Мы выделяем *кристаллические симплексы Делоне*, т.е. симплексы, чья форма и ближайшее окружение соответствуют кристаллической структуре ГЦК или ГПУ [3]. Такой кристаллический симплекс (вместе с четырьмя соседями) составлен из 8 сфер и является, по построению, фрагментом кристаллической структуры. Кластеры из таких симплексов образуют более крупные кристаллические фрагменты в упаковке.

Анализ показал, что неупорядоченная упаковка шаров, с одной стороны, проявляет политетраэдрическую природу, демонстрируя агрегаты из тетраэдров, структура которых принципиально отличается от кристаллической, с другой стороны, в ней присутствует большое (сравнимое с политетраэдрами) количество фрагментов кристаллической структуры. Однако они не образуют объемных областей кристалла. Это либо небольшие локальные группы атомов, или протяженных кластеры. По крайней мере, среди этих фрагментов нет сфер, ближайшее окружение которых образует кристаллическую оболочку. Кристаллические области начинают возникать только при плотности 0.645, что мы видим по появлению в упаковках сфер с кристаллической оболочкой.

Таким образом, плотная некристаллическая упаковка имеет двойственную структуру, с одной стороны - политетраэдрические кластеры, а с другой - "низкоразмерные" фрагменты кристаллической структуры. Плотность 0.645 является предельной, когда эти структуры могут сосуществовать образуя однородную систему.

1. A. V. Anikeenko, N. N. Medvedev, and T. Aste. *Phys. Rev. E*, 2008, 20 77, 031101.
2. S. C. Kapfer, W. Mickel, K. Mecke, and G. E. Schröder-Turk, *Phys. Rev. E*, 2012, 85, 030301.
3. А.В. Аникеенко, Н.Н. Медведев. *Журн. структ. химии*, т.47, (2), 273 – 282 (2006).

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВОВ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОСТАВОВ С ПЕРИТЕКТИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

Сидоров Е.В.¹, Пикунов М.В.², Драпала Я.³

¹ *Владимирский государственный университет, Владимир, Россия*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСЦС», Москва, Россия*

³ *Vysoká škola báňská – Technická universita Ostrava, Ostrava – Poruba, Czech Republic*

sidorov.ev@mail.ru

Существует большая группа промышленных сплавов, соответствующих определенным стехиометрическим составам (интерметаллические соединения), которые обеспечивают наивысшие физические свойства. К подобным сплавам относятся, например, магнитные SmCo_5 , $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, магнитострикционные TbFe_2 и т.д. Такие составы сплавов в основном получают методом плавки и последующего затвердевания расплава. Кристаллизация подобных сплавов, как правило, происходит с первоначальным образованием твердых фаз иных составов, а необходимые интерметаллические соединения образуются по перитектическим превращениям в средней и нижней частях равновесного интервала кристаллизации. В связи с ограниченной диффузией в твердой фазе ($D_{\text{TB}} \approx 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$) по сравнению с жидкой ($D_{\text{ж}} \approx 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$) первоначально образованные составы твердых фаз при понижении температуры не успевают изменять свой состав до новых равновесных, соответственно жидкая фаза обогащается легкоплавкими компонентами, и процесс кристаллизации завершается при более низкой температуре неравновесного солидуса. В результате подобного процесса после окончания кристаллизации в микроструктуре сплава выявляют кроме равновесной фазы наличие неравновесных фаз, некоторые из которых сохраняются даже после гомогенизирующего отжига. Соответственно желаемые физические свойства изделий не получаются максимально возможными.

В настоящей работе исследовали процессы кристаллизации сплавов стехиометрических составов с перитектическими превращениями в системах Al-Ni, Cu-Sn, Ni-Sn. Установили, что перитектическое превращение не реализуется полностью в широком диапазоне скоростей охлаждения. Сам процесс превращения происходит в интервале температур, а после окончания кристаллизации сохраняется первоначально образованная до перитектического превращения твердая фаза, а также фазы, образованные ниже температуры равновесного солидуса. Проведенные исследования позволили разработать новый метод управляемого затвердевания расплава и получить отливки с однофазной микроструктурой, соответствующей требуемому стехиометрическому составу.

СИНТЕЗ ОКСИСУЛЬФИДА ЕВРОПИЯ $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ В СИСТЕМЕ $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2$

Денисенко Ю.Г., Зырянова К.С., Андреев О.В., Сальникова Е.И.
Кафедра неорганической и физической химии ТюмГУ, Тюмень, Россия
quimica-de-espana@yandex.ru

Окисульфиды лантанидов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ имеют практическое значение как кристаллические матрицы люминофоров [1].

В [2] показано что при восстановлении сульфата европия (III) окисью углерода восстановление протекает по схеме:



В литературе не найдено сведений по процессам протекающим при восстановлении $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ водородом.

Сульфат европия синтезировали осаждением из раствора нитрата европия концентрированной серной кислотой, после чего реакционную смесь упаривали досуха, а полученный осадок высушивали в кварцевом реакторе помещенном в вертикальную трубчатую печь, при температуре 600°C .

Обработку сульфата европия в атмосфере водорода проводили при температурах 500, 600, 700, 800, 900, 1000°C . На определенных этапах синтеза реактор вынимали из печи охлаждали и отбирали пробу. Состав проб устанавливали методом РФА. Чистоту синтезированных окисульфидов определяли методами химического анализа.

Установлено, что при $t=500^\circ\text{C}$ продуктом реакции является сульфат европия (II) EuSO_4 . При температурах 600, 700, 800, 900°C образуются беспримесные порошки окисульфидов. Таким образом можно заключить, что при водородном восстановлении $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ как и в случае восстановления окисью углерода процесс протекает по схеме:



Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению в синтезируемых образцах оксида европия (III).

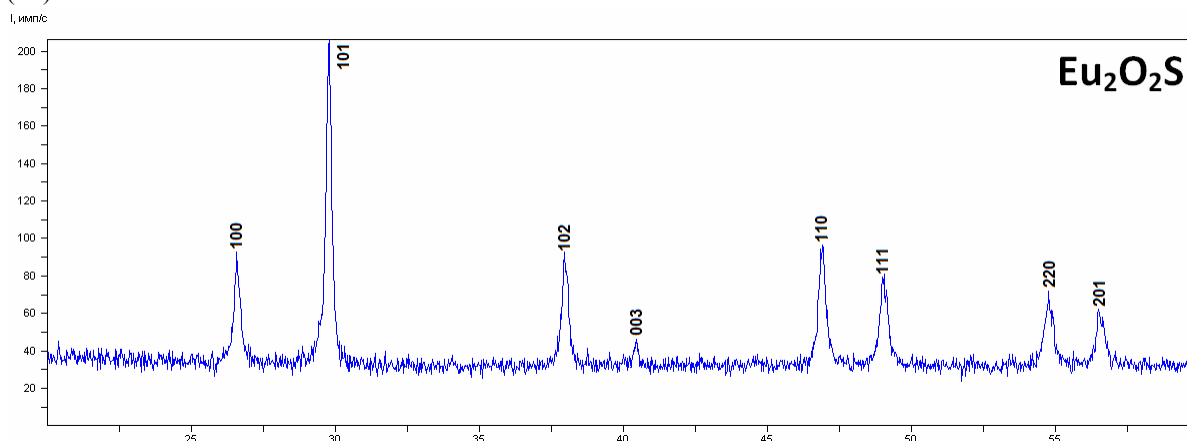


Рис. 1 Дифрактограмма окисульфида европия синтезированного при $t=600^\circ\text{C}$

Работа выполнена при поддержке НИР: 3.3763.2011 1-14

1. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник для вузов: в 2 книгах. Кн.1. М.: Химия, 2001. 472с.
2. Сургутский В.П., Серебrenников В.В. Ж. неорг. химии, 1966, **1**, 1230-1239.

СИНТЕЗ ФТОРИДОВ ЕВРОПИЯ

Денисенко Ю.Г., Михалкина О.Г., Андреев О.В., Васильева Т.В.
 Кафедра неорганической и физической химии ТюмГУ, Россия, Тюмень
quimica-de-espana@yandex.ru

Фториды редкоземельных элементов в микро- и наноразмерных состояниях используются для приготовления активных и пассивных элементов лазерной нанокерамики, перспективны в биомедицинских приложениях [1].

При получении фторидов РЗЭ действием фторирующих агентов на оксиды в продуктах присутствуют примеси оксифторидов, что влияет на свойства образцов и ограничивает их применение.

В [2] установлена возможность синтеза фторидов РЗЭ в наносостоянии действием растворов фтороводородной кислоты на полуторные сульфиды РЗЭ Ln_2S_3 (Ln - La-Nd, Sm, Gd).

В литературе не обнаружены сведения по синтезу фторидов европия действием растворов фтороводородной кислоты на сульфид европия (II).

Фторид европия (III) получен действием на EuS избытка концентрированной фтороводородной кислотой с последующим упариванием продукта досуха и прокаливанием на воздухе при температуре 400°C .

Фторид европия (II) получен действием избытка разбавленной фтороводородной кислоты ($\text{C}(\text{HF}) \approx 3$ моль/л) на моносulfид европия. После чего реакционная масса упаривается наполовину и центрифугируется. Осадок фторида отделенный от маточного раствора сушится в вакууме на водяной бане в течении 4 часов.

На дифрактограмме дифторида европия (Рис. 1) наблюдается значительный фон и размытость рефлексов, что косвенно свидетельствует об образовании наноразмерных частиц.

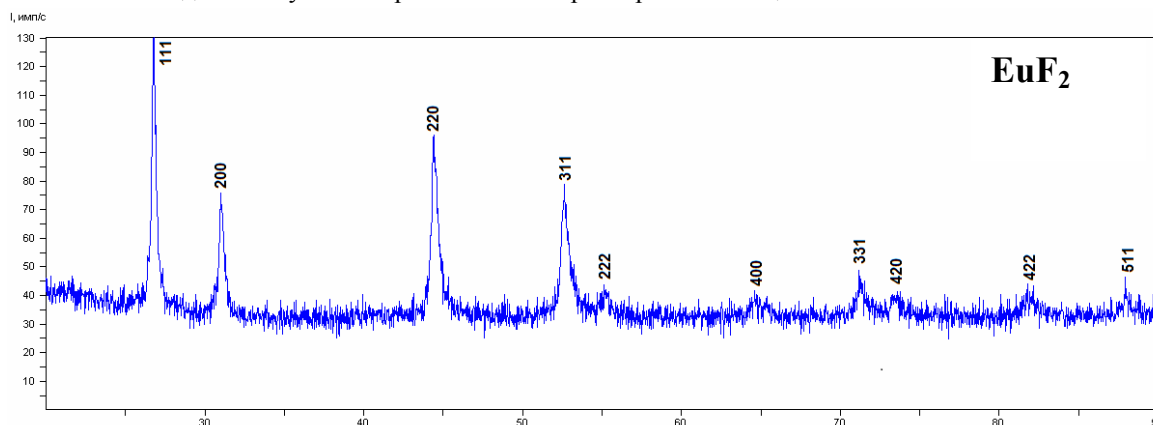


Рис. 1. Дифрактограмма порошка дифторида европия

Работа выполнена при поддержке НИР: 3.3763.2011 I-14

1. Sobolev, B. P. The Rare Earth Trifluorides: Part 1. / B. P. Sobolev – Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2000. – P. 530.
2. Пат. 2445269 Российская Федерация, МПК С 01 F 17/00. Способ получения трифторидов редкоземельных элементов

О НЕОДНОЗНАЧНОСТИ ПОНЯТИЯ КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР ЗАРОДЫША НОВОЙ ФАЗЫ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ МАЛОГО РАЗМЕРА

Федосеев В.Б.^{1,2}

¹Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

vbfdoseev@yandex.ru

Общие особенности фазовых превращений раствор–кристалл в системах ограниченного размера, имеющих микро- и субмикроскопические размеры, описываются методами химической термодинамики. Основным отличием систем малого размера является многовариантность равновесных и метастабильных

состояний, устойчивость и область существования которых зависит от размеров системы, концентрации, температуры. Согласно термодинамическому анализу, энергия образования, концентрация насыщенного раствора, критический размер зародыша новой фазы имеют размерную зависимость, кроме того, в системах малого объема возможно полное подавление образования фазовых превращений даже в сильно пересыщенных при нормальных условиях растворах [1, 2]. Эти закономерности, описываемые термодинамической моделью, воспроизведены экспериментально с использованием ансамбля испаряющихся капель раствора [3].

Принципиальная особенность поведения расслаивающихся бинарных и многокомпонентных смесей при фазовом превращении связана с тем, что функция Гиббса расслаивающейся системы не имеет состояний, удовлетворяющих условию максимума, именно это состояние принято связывать с понятием *критический размер зародыша* новой фазы.

Гомогенное и гетерогенные состояния многокомпонентной расслаивающейся системы разделены потенциальным барьером (барьер нуклеации) переменной высоты. Объем, энергия и состав сосуществующих фаз, соответствующие барьеру нуклеации, являются функциями двух (для бинарной смеси) и более независимых переменных, в число которых входит количество новой фазы (размер зародыша) и концентрации компонентов в сосуществующих фазах. Кроме того, при малых размерах системы расслаивающаяся смесь может иметь два и более термодинамически устойчивых или метастабильных гетерогенных состояний. При некоторых условиях барьер, разделяющий гомогенное и гетерогенные состояния, имеет перевалы (седловые точки), соответствующие неустойчивым термодинамическим равновесиям. Координаты седловых точек определяются температурой, составом, размерами и формой системы.

В некотором смысле состояния, соответствующие седловым точкам, вполне могут быть интерпретированы как *критический размер зародыша* новой фазы. Однако, при фазовом переходе расслаивающаяся система имеет множество вариантов обхода этого состояния, это делает неоднозначным понятие критический размер зародыша в применении к многокомпонентным расслаивающимся растворам в случае систем малых размеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-12225-офи-м)

1. V.B. Fedoseev, E.N. Fedoseeva. *JETP Lett.*, 2013, **97**, 408–412.
2. V.B. Fedoseev, E.N. Fedoseeva. *Russ. J. Phys. Chem., A*, 2014, **88**, 436–441.
3. Е.К. Титаева, В.Б. Федосеев. *Кристаллография*, 2014, **59**, 480–484.

ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ИЗЛОЖНИЦЫ НА КОНЕЧНУЮ МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА $\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}$

Лысенко А.Б.¹, Косинская О.Л.¹, Дорожка Т.Н.², Котлярова Е.В.²

¹Днепропетровский государственный технический университет, г. Днепропетровск, Украина

²Днепропетровский энергетический техникум, г. Днепропетровск, Украина
krao@ua.fm

С помощью метода математического моделирования выполнены исследования влияния начальной температуры изложницы на кинетику кристаллизации слоя расплава. Математическая модель процесса основана на классическом уравнении теплопроводности Фурье:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \Delta H_m \rho \frac{\partial x}{\partial t},$$

и кинетическом уравнении, которое учитывает эффект замедления процессов зарождения центров кристаллизации за счет уменьшения объемной доли жидкой фазы, а также снижение скорости роста кристаллов вследствие взаимного блокирования соседних зерен:

$$x(t) = \frac{4}{3} \pi \int_0^{t_e} (1 - x(t')) I(t') \left[R_c(t') + \int_{t'}^{t_e} (1 - x(t'')) u(t'') dt'' \right]^3 dt',$$

где T, t, z — соответственно, температура, время и координата по сечению расплава; c, ρ, k — удельная теплоемкость, коэффициент теплопроводности и плотность исследуемого материала; ΔH_m — удельная теплота кристаллизации; x — доля закристаллизованного объема; I — частота зарождения; u — линейная скорость роста кристаллов; R_c — радиус критического зародыша; t_e — момент времени при котором завершается кристаллизация ($0 \leq t \leq t_e$).

В качестве исследуемого материала использовали сплав $\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}$, который охлаждался в медной изложнице. Толщина слитка сплава соответствовала его критической толщине 1,1 мм.

Как показали результаты расчетов, начальная температура изложницы T_b может оказывать существенное влияние на конечную микроструктуру сплава. В зависимости от T_b расплавленный слой может затвердевать в полностью аморфном, аморфно-кристаллическом и полностью кристаллическом состояниях. Так при начальной температуре изложницы 20°C сплав затвердевает в условиях полного подавления процессов кристаллизации ($x \approx 4 \cdot 10^{-6}$), с повышением температуры изложницы слиток получает аморфно-кристаллическую структуру (при $T_b = 435^\circ\text{C}$ $x \approx 0,26$), а при нагреве изложницы до 441°C происходит полная кристаллизация слитка ($x \approx 0,99$). Такие условия охлаждения расплава отражаются и на параметрах микроструктуры получаемого слитка – числе кристаллов в единице объема N_S и среднем размере зерна $\bar{R}$. При литье расплава в изложницу комнатной температуры в расплаве успевает образоваться $2,7 \cdot 10^{17} \text{ м}^{-3}$ кристаллов, средний размер которых составляет $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, а при $T_b = 441^\circ\text{C}$ $N_S = 1,9 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$ и $\bar{R} = 1,08 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности управления параметрами микроструктуры слитка путем начального подогрева изложницы, при этом, в зависимости от значения T_b , размеры кристаллов могут изменяться от 10^{-9} до 10^{-6} м .

УСТОЙЧИВЫЕ ФОРМЫ ЛИНИИ РОСТА ДЕНДРИТА В ОДНОКОМПОНЕНТНОМ ГЛУБОКО ПЕРЕОХЛАЖДЕННОМ РАСПЛАВЕ

Шабловский О.Н.

Гомельский государственный технический университет, Гомель, Беларусь

e-mail: shablovsky-on@yandex.ru

В современной литературе получены экспериментальные зависимости скорости роста кристалла N от переохлаждения ΔT расплава для различных элементов (никель, медь, германий). Было обнаружено, что для каждого элемента существует критическое переохлаждение $\Delta \bar{T}$. А именно: в окрестности $\Delta T = \Delta \bar{T}$ при малом изменении ΔT происходит резкое изменение скорости $N(\Delta T)$. Например, для никеля $\Delta \bar{T} = 160 \text{ К}$. По мере увеличения переохлаждения усиливается роль локально-неравновесного теплопереноса, поэтому мы применяем здесь релаксационную модель Максвелла, учитывающую конечную скорость распространения тепловых возмущений. Различие между докритической [$0 < \Delta T < \Delta \bar{T}$] и закритической [$\Delta T > \Delta \bar{T}$] температурными областями состоит в следующем [1]. По отношению к скорости распространения тепловых возмущений, в твердой фазе скорость фазовой границы кристаллизации (ФГК) «сверхзвуковая» в докритической области и «дозвуковая» в закритической области. Цель работы: теоретическое изучение кинетики роста вершины плоского двумерного дендрита при закритических переохлаждениях однокомпонентного расплава. Сформулируем некоторые результаты.

Дан вывод уравнения ФГК и получено его точное решение, которое определяет линию роста дендрита стационарной формы, перемещающуюся с постоянной скоростью N_0 . При фиксированном переохлаждении расплава это решение представляет собой связь между тремя параметрами: скоростью N_0 , кривизной K_0 и стоком энергии $q_0 < 0$, который моделирует отвод тепла от твердой фазы. В окрестности вершины толщина теплового слоя имеет порядок $10R_0$, где R_0 – радиус кривизны вершины дендрита. Изучены эволюционные свойства возмущений двумерной линии роста. Установлено, что возмущение кривизны обусловлено не только возмущениями скорости и ускорения: оно зависит так же от возмущения самой линии роста и его интегрального представления, содержащего информацию о морфологических свойствах возмущения ФГК. Изучены условия возникновения предвестника складки в окрестности вершины для апериодического и гармонического во времени режимов возмущений. Расчеты показывают, что для гармонического режима колебаний предвестник складки расположен дальше от вершины, чем в ангармоническом случае. В режиме стоячей волны возмущения линии роста квадрат фазовой скорости χ^2 убывает по мере заострения вершины дендрита, $\partial(\chi^2)/\partial K_0 < 0$, и простая качественная оценка имеет вид: $\chi^2/N_0^2 \sim [L_*/(L + L_*)] < 1$, где $L_* = L - c_*\Delta T$, L – теплота фазового перехода единицы объема вещества, c_* – объемная теплоемкость расплава. Вычислена верхняя граница K_f значений кривизны, для которых не возникает складка в окрестности вершины: $K_0 < K_f$. Данная работа является продолжением исследований [2].

1. О.Н. Шабловский, Д.Г. Кроль. *Расплавы*, 2005, №4, 69-81.
2. О.Н. Шабловский. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтрон-ные исследования*, 2010, №12, 81-87.

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ КАК ФОРМА САМООРГАНИЗАЦИИ ИХ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПО ЛОГАРИФМИЧЕСКИ НОРМАЛЬНОМУ ЗАКОНУ

Малышев В.П., Макашева А.М.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

eia_hmi@mail.ru

На подчинение фракционного состава логарифмически нормальному закону впервые обратил внимание академик Колмогоров А.Н. [1] и обосновал эту форму для случая независимости скорости измельчения от размера зерен. Нами показано, что подобное подчинение может быть обобщено на реальную сложную зависимость этой скорости не только от размера частиц d_j , но и диаметра мельницы D , угловой скорости ее вращения ω , диаметра мелющих шаров $d_{ш}$, общей массы руды G_3 , шаров $G_{ш}$ и воды $G_в$, их плотности γ_3 , $\gamma_{ш}$, $\gamma_в$, теплоты плавления кристалла ΔH_m и его молекулярной массы M , если уподобить процесс измельчения кинетике молекулярных соударений с вероятностным учетом частотного, стерического, активационного и концентрационного факторов. При этом константа скорости разрушения каждой фракции выразится как

$$k_j = \frac{8[(d_j/d_{ш}) - (d_j/d_{ш})^2] \omega G_{ш} G_3}{(1 - 2\omega\sqrt{2D/g})(G_{ш}/\gamma_{ш} + G_3/\gamma_3 + G_в/\gamma_в)\gamma_{ш}\gamma_3} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT + 0,5MgD(\gamma_{ш}/\gamma_3)(d_{ш}/d_3)^3}\right), \text{с}^{-1}.$$

Согласно кинетике необратимых последовательных реакций применительно к процессу измельчения получена математическая модель выхода n -ой фракции в любой момент времени τ (P_{0j} – начальная доля фракций):

$$P_n = \sum_{j=1}^{n-1} P_{0j} \prod_{j=1}^{n-1} k_j \sum_{j=1}^n \frac{e^{-k_j \tau}}{\prod_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n (k_i - k_j)} + P_{0n} e^{-k_n \tau}.$$

С помощью этой модели установлено строгое подчинение логарифмически нормальному закону распределения фракций по мере прохождения процесса, сопровождаемого убывлю энтропии смешения фракций и ее стабилизацией на определенном уровне. Это свидетельствует о самоорганизации процесса измельчения, при котором логарифмически нормальное распределение фракций является аттрактором, а основная модель – оператором эволюции системы.

Расчеты с помощью этой модели проиллюстрированы на примере работы промышленных шаровых мельниц, работающих в водопадном (катакратном) режиме. Более подробно синергетический аспект измельчения раскрыт в нашей работе [2].

1. А. Н. Колмогоров. Докл. АН СССР, 1941, **31**, 2, 99.
2. В.П. Малышев, А.М. Турдукожаева (Макашева). Энциклопедия инженера-химика, 2012, **12**, 19-25.

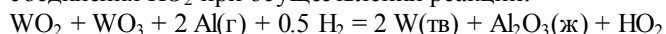
СИСТЕМА Al_2O_3 -W- H_2 : СОСТОЯНИЕ И ПОВЕДЕНИЕ

Костомаров Д.В.

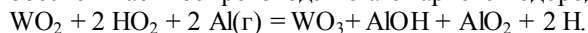
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия

bagdasarov@ns.crys.ras.ru

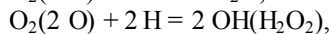
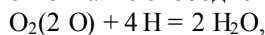
Методом минимизации свободной энергии Гиббса проведен расчет системы Al_2O_3 -W- H_2 при базовом соотношении компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{W} = 1:1$ для $T = 2400\text{K}$ и $P = 1$ бар в условиях контролируемых атмосфер $\text{Ar}(95\%) + \text{H}_2(5\%)$ и $\text{Ar}(90\%) + \text{H}_2(10\%)$. Расчеты показали, что преобладающими компонентами в газовой фазе являются Al, H, H_2 , H_2O и Al_2O , концентрации которых составляют $(0.5-8.5) \cdot 10^{-3}$ мол%. Концентрация свободного кислорода ($\text{O} + \text{O}_2$) не превышает $1.6 \cdot 10^{-5}$ мол%, что примерно на порядок ниже, чем для аналогичной системы, не содержащей водород [1]. Появление в системе соединения HO_2 при осуществлении реакции:



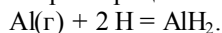
обеспечивает воспроизводство атомарного водорода ($3.48 \cdot 10^{-1}$ мол%):



Наличие атомарного водорода обеспечивает протекание процессов трех видов. Первый процесс – связывание свободного кислорода:



Второй процесс - образование агента - восстановителя гидрида алюминия:



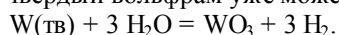
Третий процесс – удаление из системы AlO:



Важность третьего процесса состоит в том, что в данных Р – Т условиях из всех оксидов алюминия только AlO способен взаимодействовать с твердым вольфрамом:



Действие реакций связывания свободного кислорода будет обеспечивать защиту основных узлов кристаллизационной установки от окисления. Низкая концентрация оксидов вольфрама (WO , WO_2 и WO_3), в сумме не превышающая $(4-5) \cdot 10^{-6}$ мол%, будет способствовать уменьшению количества газовых включений в матрице кристалла лейкосапфира. Процесс, описываемый реакцией, приводящей к удалению AlO из системы, будет обеспечивать дополнительную защиту вольфрамового нагревателя от окисления и, следовательно, не только увеличит его срок службы, но и обеспечит более устойчивые температурные режимы роста кристаллов. Однако использование водорода для создания восстановительной контролируемой атмосферы имеет и свои ограничения: кристаллизацию можно проводить только при давлениях не ниже 0.3 бар поскольку при более низких давлениях ($P \leq 0.25$ бар) твердый вольфрам уже может взаимодействовать с парами воды:



1 Д.В. Костомаров. *Расплавы*. 2011. 1, 43-51.

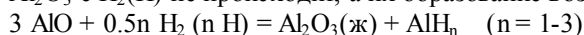
ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Mo--H}_2$

Костомаров Д.В.

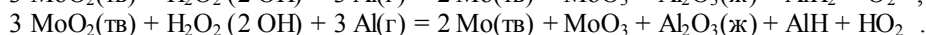
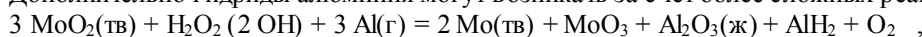
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия

bagdasarov@ns.crys.ras.ru

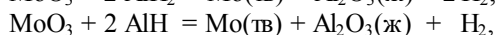
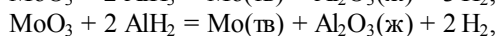
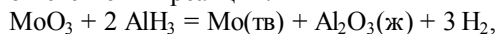
Методом стохастического моделирования (метод Монте-Карло) проведен расчет системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Mo--H}_2$ при базовом соотношении компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Mo} = 1:1$ для температуры 2400 К. Давление 1 бар задавалось контролируемыми атмосферами: $\text{Ar}(90\%) + \text{H}_2(10\%)$; $\text{Ar}(95\%) + \text{H}_2(5\%)$. Сопоставление с системой, не содержащей H_2 [1] показало, что в газовой фазе появляются дополнительные компоненты: H_2 , H , HO_2 , OH , H_2O_2 , AlH , AlH_2 , AlH_3 , AlOH , AlOOH . Твердая фаза MoO_2 (тугариновит) образуется только в качестве промежуточной фазы и удаляется из системы за счет взаимодействия с продуктами диссоциативного испарения расплава (Al_2O_2 , AlO_2 , Al_2O), либо за счет взаимодействия с гидрооксокомпонентами (OH , H_2O , H_2O_2 , HO_2), либо за счет совокупного взаимодействия с компонентами обеих групп. Возникновение гидридов алюминия непосредственно при реакциях расплава Al_2O_3 с $\text{H}_2(\text{H})$ не происходит, а их образование возможно косвенным путем за счет реакций вида:



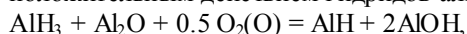
Дополнительно гидриды алюминия могут возникать за счет более сложных реакций:



Наличие в системе гидридов алюминия способствует уменьшению концентрации MoO_3 , по сравнению с «безводородной» системой, примерно на два порядка (от $1.4 \cdot 10^{-4}$ до $3.2 \cdot 10^{-6}$ мол%), за что ответственны реакции:



параллельно обеспечивающие воспроизводство основных компонентов системы. Другим положительным действием гидридов алюминия является связывание свободного кислорода:



что приводит к уменьшению концентрации кислорода: O – на порядок ($1.58 \cdot 10^{-5}$ мол%); O_2 – примерно на два порядка ($3.40 \cdot 10^{-8}$ мол%).

Создание слабо восстановительной контролируемой атмосферы $\text{Ar} + \text{H}_2$ при выращивании кристаллов лейкосапфира должно способствовать повышению степени стехиометричности кристаллизующего материала как за счет уменьшения испарения расплава, так и за счет снижения концентрации окислителей в газовой фазе (прежде всего – кислорода). Последний аспект особенно важен для технологии выращивания поскольку позволяет уменьшить негативное воздействие на Mo-содержащие конструкции теплового узла кристаллизационной установки, а также воспрепятствовать окислению Мо-лодочки.

1 Д.В. Костомаров, Х.С. Багдасаров, С.А. Кобзарева, Е.В. Антонов. *Кристаллография*, 2008, 58, 699-705.

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦЕОЛИТА ТИПА ТОМСОНИТА В СИСТЕМЕ ГАЛЛУАЗИТ-ДОЛОМИТ

Мамедова Г.А.

Нахчыванское отделение Национальной академии наук Азербайджана

Институт природных ресурсов, г. Нахчывань, Азербайджан

e-mail: chinashka89@yahoo.com

Впервые нами в системе галлуазит (Г) – доломит (Д) был синтезирован цеолит-томсонит.

Эксперименты по гидротермальной кристаллизации цеолита – томсонита проводили в автоклавах типа «Мори» объемом 20 см³, при температуре 180⁰С, концентрации термального раствора NaOH 1.5 N, коэффициент заполнения автоклавов F=0.8 в течение 2 суток. Соотношение исходных компонентов галлуазит (Г) : доломит (Д) =1:1.

Фазовый и химический состав полученного продукта определяли рентгенографическим (ДРОН-3,5; CuK_α – излучение, Ni - фильтр), термографическим (дериватограф Q-1500D) и рентгеноспектральным (СРМ-18) методами анализа.

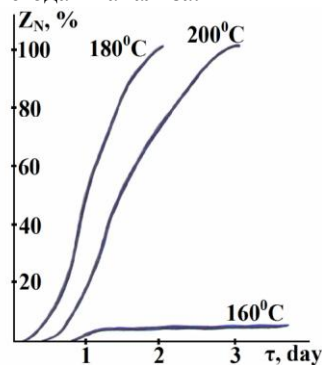


Рис. Кинетические кривые кристаллизации цеолита томсонита

Изучена кинетика кристаллизации цеолита томсонита при температурах 160⁰, 180⁰, 200⁰С. Из представленных на рисунке кинетических кривых видно, что образование цеолита томсонита при 160⁰С не происходит, при 200⁰С происходит кристаллизация цеолита типа анальцима, а кристаллизация цеолита при 180⁰С протекает очень интенсивно и вся исходная масса полностью перекристаллизовывается в цеолит-томсонит с высокой степенью кристаллизации (Z_N , %). Анализ продуктов гидротермальной кристаллизации показал, что в течение 2 суток кристаллизация доходит до максимума и при повышении температуры до 200⁰С по данным рентгенографического анализа реакция протекает в другом направлении. Оптимальной температурой кристаллизации цеолита – томсонита является 180⁰С.

СИНТЕЗ МИКРОКРИСТАЛЛОВ БРОМИДА СЕРЕБРА С ГЛУБИННЫМ АКЦЕПТИРОВАНИЕМ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ И ПОВЕРХНОСТНЫМ АКЦЕПТИРОВАНИЕМ «ФОТОДЫРОК»

Калентьев В.К., Михайлов О.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

ovm@kstu.ru

В докладе описан оригинальный способ получения микрокристаллов бромида серебра (МК AgBr) с глубинным акцептированием фотоэлектронов и поверхностным акцептированием «фотодырок», основанный на способности содержащихся в них наночастиц элементного серебра акцептировать как фотоэлектроны, так и «фотодырки» и который осуществляется в четыре стадии (Рис. 1).

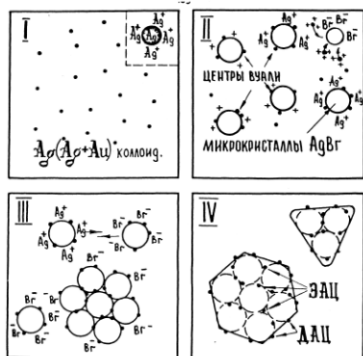


Рис. 1. Механизм формирования МК AgBr с глубинным акцептированием фотоэлектронов и с поверхностным акцептированием «фотодырок»:

I – образование коллоидных частиц Ag ($Ag + Au$),

II – образование коллоидных частиц AgBr,

III – коалесценция частиц AgBr,

IV – формирование блочных октаэдрических и других МК AgBr. ЭАЦ, ДАЦ – электроно-акцепторные и дырочно-акцепторные центры кристаллизации.

коллоидные частицы элементного серебра; для увеличения их электроноакцепторной способности они обрабатывались раствором тетрахлороаурата водорода $H[AuCl_4]$. Полученные таким образом «золотосеребряные» коллоидные частицы далее равномерно адсорбируются на поверхности образующихся в процессе синтеза МК AgBr в условиях избытка ионов Ag^+ (стадия II). Поскольку МК AgBr находятся в избытке Ag^+ , то их поверхность заряжена положительно, но при последующем быстром введении водного раствора бромида калия происходит «перезарядка» поверхности этих МК в

месте введения этого раствора и, как следствие, – коалесценция последних с теми МК AgBr, которые сохранили на своей поверхности прежний положительный заряд (стадия III). При выдерживании в избытке бромида калия образовавшихся агрегатов последние приобретает кубическую, октаэдрическую или кубооктаэдрическую огранку (стадия IV). В результате описанных процессов образуются МК AgBr, роль «дырок» и электронов в которых выполняют коллоидные золотосеребряные частицы; при этом частицы (Ag, Au), находящиеся на поверхности таких МК, преимущественно захватывают дырки, тогда как частицы, находящиеся в глубине, – электроны. Синтез таких МК, однако, требует очень энергичного перемешивания реакционной среды мешалкой со скоростью не менее 1000 об/мин. Полученные МК AgBr могут применяться в качестве «действующего начала» прямых позитивных фотографических материалов и полиграфических печатных форм.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВАНАДОМОЛИБДАТЫ

Есназарова Г.Л.

Актюбинский государственный университет им. К. Жубанова,
030000, Казахстан, Актюбе, Бр. Жубановых 263,
e-mail: galiya_laiyk@mail.ru

В водных растворах между ионами существуют сложные равновесные состояния, включающие кислотно-основные переходы, в том числе гидролиз и процессы полимеризации. В этой связи использование органических катионов с целью стабилизации определенных ионов, нестабильных в водном растворе, является весьма перспективным.

Методами ЯМР и ИК спектроскопии изучены процессы, протекающие в ванадомolibдатных растворах с соотношениями V:Mo = 1:3, 1:5, в интервале pH 5,5-3. В растворах образуется осадок состава $(\text{Mo}_3 \cdot x \text{V}_x \text{O}_{10}^{(2+x)-})_\infty$ и при стоянии выделяются кристаллы α -октамолибдата $\text{Na}_6\text{V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Из растворов над осадками с диэтиламином выделены прозрачные кристаллы зеленого цвета, в виде усеченной пирамиды. По результатам элементного анализа соединение имеет формулу [1]:



Проводилось рентгеноструктурное исследование соединения. По РСА анион имеет структуру β - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Синтезирован дизамещенный β -октамолибдат [2]. Монозамещенный β -октамолибдат ранее не получен. Спектр ЯМР⁵¹V водного раствора соединения показывает три резонансных линий ($\delta = -494$, -502 и -533 м.д.). Для стабилизации аниона $\text{VMo}_7\text{O}_{26}^{5-}$ использовался органический растворитель – диметилформамид, в котором предполагается уменьшение процессов гидролиза. Спектр в диметилформамиде показывает единственную линию с $\delta = 485$ м.д., который свидетельствует об индивидуальности соединения. Кристаллы соединения (VMo_7)

выделяются и из водного раствора $\text{Na}_6\text{V}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}$, в присутствии солянокислого диэтиламина. В данном случае мы наблюдаем превращение ванадийзамещенного α -октамолибдата в ванадийзамещенный β -октамолибдат. В литературе известно о взаимопревращениях α -, β - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ [3], аналогичный процесс для ванадомolibдатов наблюдается впервые.

1. Г.Л. Есназарова. *Вестник АГУ им. К. Жубанова*, 2010, **2**, 51-55.
2. B.A. Nenner. *Acta Cryst.* 1985, **31**, 1703-1708.
3. W.G. Klemperer, W. Shum. *J. Amer. Chem. Soc.* 1976, **98**, 829 - 833.

ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ГАДОЛИНИЕМ ПРИ НАГРЕВЕ НА ВОЗДУХЕ

Латош И.Н., Бибанаева С.А., Переляева Л.А., Бакланова И.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук
620990 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, e-mail: bibanaeva@mail.ru

Редкоземельные металлы представляют большой интерес в качестве модификаторов свойств алюминия, способствующие интенсификации процесса окисления, горения, увеличения полноты окисления и разрушения защитной оксидной пленки на поверхности частиц. Установлено, что чем интенсивнее окисляется редкоземельный металл, легирующий алюминий, тем больше полнота окисления сплава, при этом она возрастает с увеличением содержания редкоземельного металла в алюминии. Подчеркнуто, что учет химической и поверхностной активностей легирующей добавки позволяет управлять кинетикой окисления. Авторами представлены результаты исследования окисления порошков сплавов Al-Gd следующих составов: 0,1; 0,5; 1,0% ат. Gd. Окисление неизотермическое изучалось при нагревании в условиях дериватографа со скоростью 15 К/мин. до

1770 К. Порошки получали механическим измельчением с последующим просеиванием через сита с ячейкой 63 мкм. Методом тепловой десорбции аргона была определена удельная поверхность полученных порошков. Она составила 0,22; 0,29; 0,25 м²/г. соответственно. В качестве эталона, позволяющего оценить величину эффекта, полученного в результате легирования, использовался чистый порошок алюминия АВ-000 с удельной поверхностью 0,3 м²/г. ИК спектры от сплавов в диапазоне волновых чисел 4000-360 см⁻¹ регистрировали на ИК Фурье спектрометре Vertex 80 (Брукер) с помощью приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) MVP-Pro (Harrick) (материал призмы – алмаз).

С помощью РФА установлен фазовый состав полученных продуктов окисления. Установлено, что наряду с образованием простых оксидов алюминия и гадолиния, отмечена фаза сложного оксида GdAlO₃.

Методом ИК-спектроскопии показано наличие оксидно-гидроксидной пленки на поверхности частиц порошка, которая разрушается под действием напряжений, вызванных разностью коэффициентов термического расширения при температуре 1070 К. Разрушение оксидно-гидроксидной пленки сопровождается сильным увеличением скорости взаимодействия и образованием корунда, о чём свидетельствуют полосы поглощения в ИК спектре, принадлежащие α – Al₂O₃ (556, 496, 439 и 417 см⁻¹).

На основании кривых ДТА была рассчитана степень превращения после нагрева, согласно которой наиболее полно прореагировал с образованием α -Al₂O₃ образец с содержанием 1,0% ат. Gd и составил 96%, остальные образцы также вели себя в процессе нагрева активнее, чем чистый алюминий, степень превращения которого составила 78%.

Гадолиний относится к группе тяжелых РЗМ и не обладает высокими поверхностноактивными свойствами, как самарий или церий, но он позволяет активизировать процесс окисления порошков на основе алюминия.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта РФФИ №14-02-31503(мол.а).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Васильев С.А.

Тверской государственный университет. Тверь, Россия

nsdobnyakov@mail.ru

Применение наноразмерных рабочих элементов в электронике и других направлениях нанотехнологий требует знания свойств наночастиц и размерных зависимостей их термодинамических характеристик, в частности температуры плавления. Прогнозирование таких эффектов позволяет оценить диапазон функционирования наномасштабных устройств, который определяется температурной стабильностью образующих их наноразмерных функциональных элементов. Еще в работе [1] были получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о существовании гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц металлов: было показано, что температура кристаллизации заметно ниже температуры плавления, причем кривые плавления и кристаллизации сливаются в одну точку при некотором характерном радиусе наночастиц. В данной работе мы обобщаем результаты моделирования размерной зависимости температуры плавления наночастиц золота, представленными в [2] и представляет результаты расчетом с использованием метода DL_POLY (см. рис. 1).

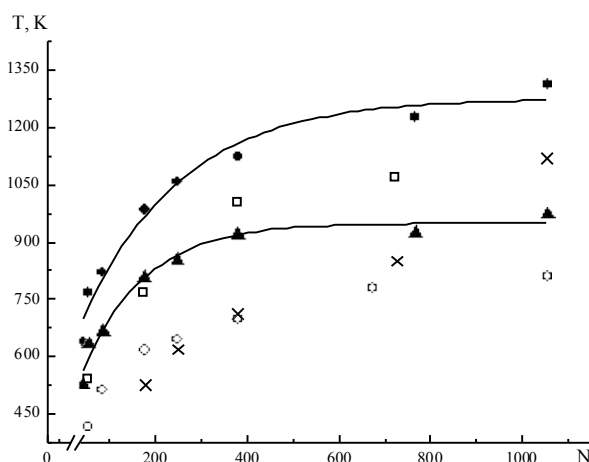


Рис. 1. Размерные зависимости температур плавления, полученные нами для нанокластеров золота: ▲ – метод МД, ● – метод МК, ○ – метод DL_POLY, × – молекулярно-динамические результаты других авторов [3], □ – экспериментальные данные [4].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00119).

1. Гл. С. Жданов. *Изв. АН СССР. Серия физическая*, 1977, **41** (5), 1004-1008.
2. В.М. Самсонов и др. *Вестник НИЯУ «МИФИ»*, 2013, **2** (4), 448-451.
3. X. Yu, P.M. Duxbury. *Physical Review B*, 1995, **52** (3), 2102-2106.
4. Ph. Buffat, J-P. Borel. *Physical Review A*, 1976, **13** (6), 2287-2298.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОНТАКТОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМАХ

Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия,
nsdobnyakov@mail.ru

Для успешного прогресса в современных технологиях необходимо создание принципиально новых устройств базирующихся на наноструктурах, в том числе потому, что большой интерес в настоящее время проявляется к нанокomпьютерам, отвечающим новому этапу в миниатюризации электронных схем. Одним из этапов такого рода разработок является создание наноразмерных процессоров и логических элементов. В связи с этим малые атомные кластеры, наноконтакты и другие наноструктуры на поверхности металлов вызывают значительный научный интерес. Целью настоящей работы является моделирование процесса формирования наноконтактов для определения оптимальных параметров геометрии системы и температурой, при которой происходит коалесценция в наносистеме, представленной дорожками наноразмерной шины и наноконтактом, состоящих из атомов золота (см. рис. 1). Для моделирования процесса создания наноконтактов в металлических наносистемах, взаимодействие в которых описывается многочастичным потенциалом Гупта [1], был применен метод Монте-Карло.

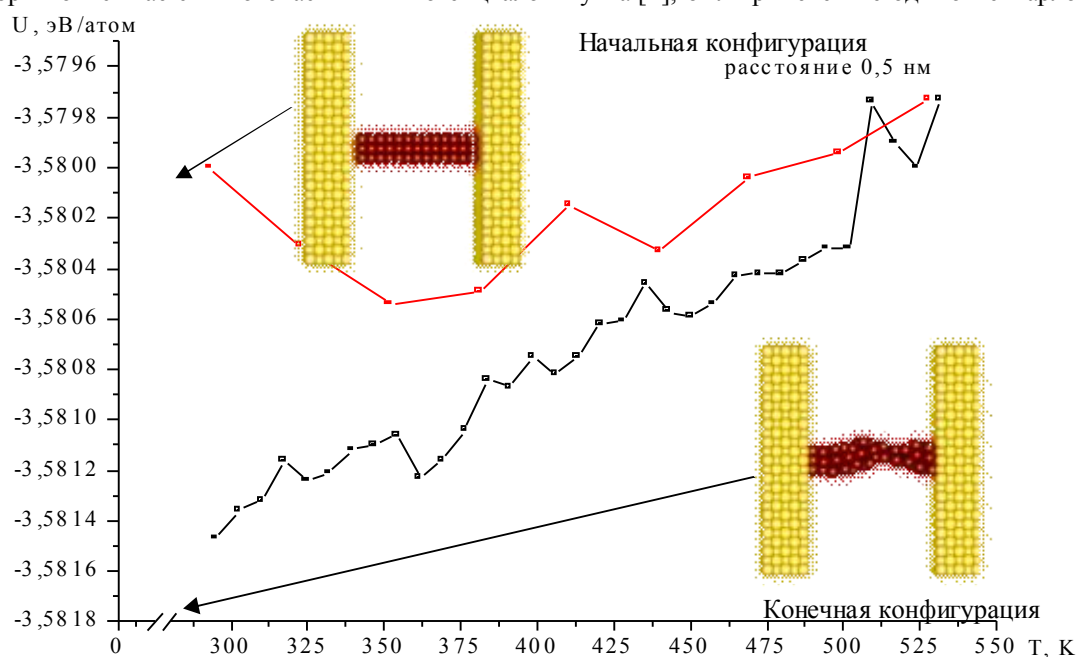


Рис. 1. Начальная (при температуре 293 К) и конечная (при температуре 293 К) конфигурация наносистемы, состоящей из атомов золота, для которой сформирован непосредственный контакт между соседними дорожками шины.

Контакт между соседними дорожками шины происходит при расстоянии до 0,2 нм. При таких расстояниях коалесценция происходит при температуре меньшей температуры плавления, что дает возможность контакту оставаться более стабильным и непрерывным.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 13-03-00119-а).

1. R.P. Gupta. *Physical Review B*. 1981, **23** (12), 6265-6270.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ НЕФТИ НА КИНЕТИКУ ГАЗОГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

Ширшова А.В., Гашева С.С.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

GashevaSS@gmail.com

В работе использована методика исследования кинетики роста газового гидрата, основанная на аппроксимации зависимости давления газа в реакторе от времени в виде изотермической релаксационной кривой давления пропана с характерным временем релаксации τ [1]. Получена формула для расчета изменения давления газа как функции времени при росте газогидрата в эмульсии, предполагающая независимость двух процессов: растворение газа в нефти и рост газогидрата в воде. Основные результаты исследования представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Физико-химические свойства нефтей

Название месторождения	Плотность при $T=20^\circ\text{C}$, кг/м^3	Кинематическая вязкость при $T=20^\circ\text{C}$, сСт	Поверхностное натяжение, $[\text{мН/м}]$	Межфазное натяжение, $[\text{мН/м}]$
Урненское	867 ± 9	$59,1 \pm 0,6$	39 ± 2	$8,2 \pm 0,2$
Усть-Тегусское	836 ± 8	174 ± 2	36 ± 2	$5,1 \pm 0,2$
Русское	881 ± 9	659 ± 11	125 ± 3	66 ± 7

Таблица 2. Времена релаксации для водонефтяных эмульсий на основе различных нефтей

Название месторождения нефти	τ_n , мин	Экспериментальное		Расчетное	δ , %
		$\tau_{эм}$, мин	R^2	$\tau_{эм}$, мин	
Урненское	138,9	172,4	0,97	163,9	5
Усть-Тегусское	129,9	169,5	0,97	161,3	5
Русское	126,6	161,3	0,98	158,7	2

Учитывая что, достоверность аппроксимации экспериментальных кривых достаточно высока (см. коэффициент R^2 в табл. 2), предположение о независимости водной и нефтяной фаз эмульсии при взаимодействии с газом более справедливо для нефтей с большим значением межфазного натяжения (вода – нефть). Выявлено, что с увеличением вязкости нефти, на которой основана эмульсия, время релаксации уменьшается, что, по-видимому, связано с увеличением содержания природных ПАВ, которые увеличивают не только скорость растворения газа в нефти, но и скорость роста газового гидрата.

- 1 Безверхий П.П., Мартынец В.Г. и Матизен Э.В. Коэффициент диффузии метана. Процесс растворения газа. Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Приложение к спецвыпуску №10. С.181-183.

ОБОБЩЁННАЯ МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ЦЕНТРОВ НОВООБРАЗОВАНИЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ И ДРУГИХ ПРОЦЕССАХ СО СТРУКТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКОЙ ИСХОДНОЙ СИСТЕМЫ

Таран Ю.А., Захаров М.К., Беспалова В.О., Таран А.Л.

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия, capsula2@mail.ru

Даны теоретические основы универсальной методики определения скоростей зарождения ω_2 и роста ν_2 центров кристаллизации, полиморфных, других фазовых и формально аналогичных им превращений [1]. Суть её в том, что в одном эксперименте тем или иным методом определяли промежуток времени, предшествующий началу превращения $\tau_{инд}$ и изменение во времени степени превращения (для оптически непрозрачных сред) или скорость перемещения межфазной границы (для оптически прозрачных сред). Для фиксированного значения термодинамического стимула превращения (переохлаждения, пересыщения, перепада давления, разности величин механической энергии, подводимой в систему и т.д. в зависимости от вида превращения проводили 20-50 опытов). Обработкой по предложенной методике [1] соответствующих массивов названных параметров находили значения ω_2 и ν_2 .

Кроме того, в работе в сопоставимых условиях определяли ω_z и v_d в «стеснённых условиях» поликристаллического процесса (в частности, в капиллярах) и при образовании одиночных кристаллов и их росте (на предложенной установке, конструкцию узлов которой и их габариты создавали на основе оценок величины натуральных масштабов процессов протекающих в них)[1].

Экспериментальные исследования и их анализ проведены для кристаллизации и обратных полиморфных превращений NH_4NO_3 , KNO_3 , KOH , NaOH , серы.

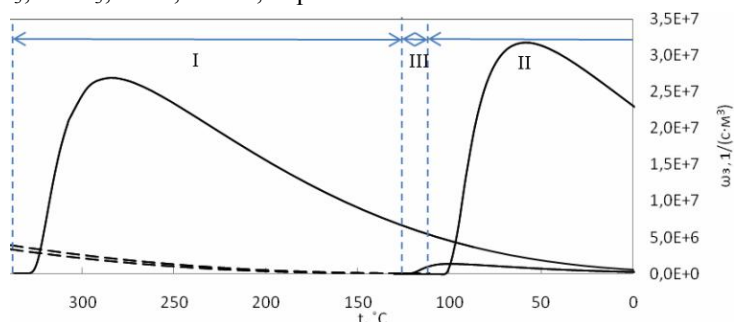


Рис. Зависимость скоростей зарождения центров полиморфных превращений $I(\beta) \rightarrow \Pi(\gamma)$ и $\Pi(\gamma) \rightarrow \Pi(\alpha)$ — сплошные линии; $I(\beta) \leftarrow \Pi(\gamma)$ и $\Pi(\gamma) \leftarrow \Pi(\alpha)$ — штриховые линии от температуры метастабильной фазы KNO_3 .

- 1 Ю.А. Таран. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем: дис.... канд. техн. наук, М., 2011, 254 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ С ФАЗОВЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ, ПРИМЕНИМЫХ ДЛЯ ИНЖЕНЕРНЫХ РАСЧЁТОВ

Таран Ю.А., Захаров М.К., Таран А.В., Таран А.Л.

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия
capsula2@mail.ru

Применительно к фазовым и формально аналогичным им превращениям сформулированы пригодные для инженерных расчётов математические описания последовательных, объёмных и объёмно-последовательных процессов структурной перестройки исходной системы в рамках предложенной формальной аналогии этих процессов [1]. Для конкретизации рассмотренных моделей они даны применительно к кристаллизации расплавов и обратимых полиморфных превращений в кристаллической фазе. В основе этих моделей лежат экспериментальные, а, где возможно, теоретические данные по зависимостям скоростей зарождения ω_z и роста v_d новообразований от термодинамического стимула превращения и описания явлений переноса вещества и энергии в фазах со «старой» и «новой» структурой с краевыми условиями. Поскольку для приближённых инженерных расчётов процесса превращения, чаще всего, достаточно данных о динамике: степени превращения, распределения новообразований по размерам и форме, сопутствующих им явлений, например, усадочной, газовой, кавитационной пористости и др., а также полей температур, концентраций, скоростей и давлений, то вышеозначенных данных оказывается достаточно для решения поставленной задачи. Для этого можно обойтись без анализа физико-химических фундаментальных основ кинетики по сути своей разнородных процессов с «классическими» фазовыми (кристаллизация-плавление, конденсация-испарение, десублимация-сублимация, обратимый полиморфизм и др.) и формально аналогичными им (гранулообразование в порошках-истирание, коалесценция (коагуляция) - дробление и др.) превращениями со структурной перестройкой исходной системы.

Обсуждены и предложены экспериментальные методики определения кинетических параметров превращений. В ряде случаев можно зафиксировать образование и рост центров превращения. Это методы непосредственного определения значений кинетических параметров, характерны для оптически прозрачных растворов, расплавов, эмульсий, образования и роста супергранул [1-4].

В случае непрозрачных сред (растворы, расплавы, порошки, обратимые полиморфные превращения, непрозрачные эмульсии, полимеры и т.д.) используют опосредованные методы определения скоростей зарождения и роста центров превращений, основанные на фиксации индукционного периода, предшествующего появлению первого центра превращения. Статической обработкой полученных данных по предложенной методике [1,4,5] параллельно фиксировали изменение во времени степени

превращения, имея которую и зависимость скорости зарождения центров превращения по предложенной методике определяли скорость их роста [1,2,4,5].

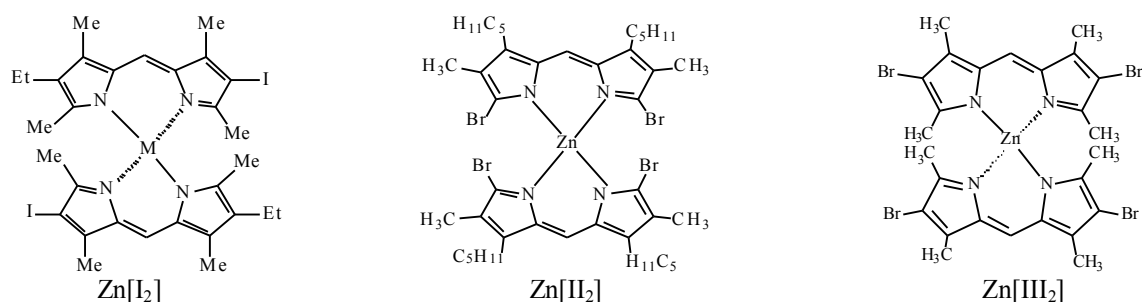
- 1 Ю.А. Таран. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем: дис. ... канд. техн. наук, М., 2011, 254 с.
- 2 Ю.А. Таран, Т.И. Пынкова, А.Л. Таран. *Вестник МИТХТ*, 7, 2, 2012, 38-42.
- 3 Ю.А. Таран, А.Ю. Холин. *Теоретические основы хим. технологии*, 2011, 45, 2, 1-12.
- 4 А.Л. Таран. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков: дис. докт. техн. наук. М. 2001, 524 с.
- 5 А.Л. Таран. *Теоретические основы хим. технологии*, 2004, 38, 5, 561-569.

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ИОД- И БРОМЗАМЕЩЕННЫХ ДИПИРРОЛИЛМЕТАНАТОВ ЦИНКА(II)

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

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия, ул. Академическая, 1,
E-mail: gbg@isc-ras.ru*

Координационные соединения цинка(II) с 2,2'-дипирролилметенами ($[ZnL_2]$) интересны своими интенсивными хромофорными свойствами и высокой устойчивостью. Кроме того, недавние открытия способности ряда $[ZnL_2]$ к интенсивной и селективной флуоресценции инициировали активный поиск путей применения $[ZnL_2]$ в качестве флуоресцентных меток, сенсоров, температурных датчиков, пигментов солнечных антенн и других светособирающих элементов. Поэтому, наряду с характеристиками флуоресценции, не менее важными критериями, определяющими пригодность флуоресцентных красителей для многих практических целей, являются показатели их фото- и термостабильности в твердой фазе. Особый интерес среди дипирриновых люминофоров представляют комплексы $[ZnL_2]$ с галогенированными лигандами, термостабильность которых не была исследована. Нами получены первые результаты термогравиметрического анализа кристаллических образцов трех комплексов цинка(II) $[ZnL_2]$ с моноиод- и дибромзамещенными дипирролилметенами. Термоустойчивость кристаллических образцов $[ZnI_2]$ – $[ZnIII_2]$ изучена в атмосфере аргона в интервале температур 20–900 °С. Деструкция индивидуальных комплексов сопровождается несколькими этапами убыли их массы (кривые ТГ, ДТГ) и заканчивается образованием твердофазного продукта, преимущественно (на 99 масс %) состоящего из углерода. Все синтезированные соединения показали относительно хорошую термическую стабильность. Температура начала деструкции комплексов



повышается в следующем ряду соединений: $[ZnI_2] < [ZnII_2] < [ZnIII_2]$ с 230 до 250 и 265 град соответственно. Установлено, что введение атомов брома в 4,4'-положения пиррольных колец вызывает небольшой (на ~15 град) рост термоустойчивости дипирролилметената $[ZnIII_2]$ по сравнению с 5,5'-бромзамещенным комплексом $[ZnI_2]$. Моноиодзамещение в одном из пиррольных ядер лиганда существенно понижает термическую устойчивость комплекса $[ZnI_2]$ по сравнению с дибромзамещенными $[ZnII_2]$, $[ZnIII_2]$ и бис(дипирролилметенатами) цинка с аналогичным алкильным замещением [1]. Так, термическая устойчивость бис(дипирролилметената) $[Zn_2(bis-dpm)_2]$ в аналогичных условиях среды более, чем на ~150 град выше по сравнению с $[ZnI_2]$.

Совокупность интенсивных хромофорно-флуоресцентных свойств со сравнительно хорошей термостабильностью расширяет направления путей практического применения галогензамещенных $[ZnL_2]$.

1. G.B. Guseva, L.A. Antina, E.V. Antina, A.I. Vyugin. // *Thermochim. Acta*. 2012. 544. P. 54.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ МОНО-ИОДЗАМЕЩЕННОГО BODIPY

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

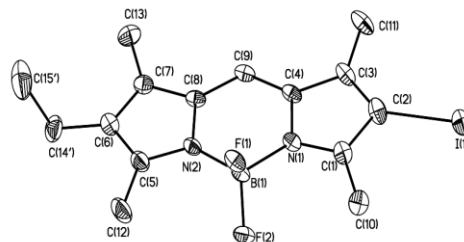
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,

Иваново, Россия, ул. Академическая, 1,

E-mail: gbg@isc-ras.ru

Среди нового наиболее перспективного класса люминесцентных красителей на основе BF_2 -дипиррина (BODIPY) особый интерес вызывают галогенированные производные [1] с высоким квантовым выходом триплетного состояния, интенсивной замедленной флуоресценцией и фосфоресценцией, хорошей растворимостью в липидных структурах клеток, что позволяет использовать их в качестве экзогенных люминофоров и в оптических устройствах. Актуальной задачей является изучение влияния на свойства BODIPY числа и позиции введения в дипиррольный остов «тяжелых» атомов галогенов. Нами впервые осуществлен количественный синтез несимметрично замещенного иодо-BODIPY, содержащего один атом иода при C_α -атоме пиррольного ядра – 3,3',5,5'-тетраметил-4-этил-4'-иододипирролилметен-2,2' (HL), соединение охарактеризовано методами ЯМР ^1H , ИК-спектроскопии, элементного анализа, получены спектрально-люминесцентные характеристики, свидетельствующие о высоком практическом потенциале данного красителя.

Путем медленной выкристаллизации из насыщенного раствора в гексане при комнатной температуре получены монокристаллы комплекса $[\text{BF}_2\text{L}]$ и проведен их рентгеноструктурный анализ. По данным РСА координация атомом В(III) лиганда HL приводит к образованию комплекса иодо-BODIPY с почти плоской структурой органического остова индацинового типа. Два пиррольных кольца и центральное шестичленное кольцо, образованное пятью атомами углерода и атомом бора, находятся в одной плоскости. Плоскость, проходящая через атомы группы $\text{F}-\text{B}-\text{F}$, перпендикулярна плоскости органического остова молекулы иодо-BODIPY. Длины связей $\text{B}-\text{N}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{N}-\text{C}$ лежат в диапазонах 1.555(4)–1.559(4) Å, 1.374(4)–1.498(4), 1.336(4)–1.407(3) Å соответственно. Введение атома иода вызывает небольшие изменения длины связей $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ и $\text{C}_\alpha-\text{N}$ в галогенированном пиррольном кольце дипирролилметена в сравнении с иод-незамещенным. Межатомные углы $\text{C}(8)-\text{C}(9)-\text{C}(4)$ и $\text{F}(2)-\text{B}(1)-\text{F}(1)$ составляют $122.1(2)^\circ$ и $109.0(2)^\circ$ соответственно. Кристаллы иодо-BODIPY имеют моноклинную форму с пространственной группой $P2_1/c$. Кристаллическая упаковка комплекса иодо-BODIPY формируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.



Термогравиметрический анализ кристаллического образца показал, что наличие атома иода в одном из пиррольных ядер понижает термическую стабильность $[\text{BF}_2\text{L}]$ по сравнению с алкилзамещенным негалогенированным аналогом [2]. Тем не менее, синтезированный комплекс иодо-BODIPY показал достаточно хорошую термическую стабильность, что является важным критерием при разработке путей его применения в оптических устройствах и др.

1 Lakshmi V. and Ravikanth M. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 5903.

2 Ютанова С.Л., Березин М.Б., Семейкин А.С. и др. // ЖОХ. 2013. V.83. N 3. P.492.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ (KDP) В СИСТЕМАХ ФЕМТОЛИТРОВОГО ОБЪЕМА

Титаева Е.К., Федосеев В.Б., Титаев Д.Н.

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Н. Новгород, Россия

zhe_1604@mail.ru

Согласно термодинамическим оценкам в системах малого объема может быть достигнуто очень высокое пересыщение раствора вплоть до полного термодинамического запрета кристаллизации [1]. Одним из следствий этого размерного эффекта является «неостальдовское» поведение дисперсной системы при массопереносе, продемонстрированное на примере поведения полидисперсных ансамблей капель растворов солей NaClO_3 , NaNO_3 , NH_4Cl , NaCl и $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ [2], при котором время жизни (испарения и кристаллизации) мелких капель раствора может существенно превышать время жизни крупных.

Наблюдения ансамбля капель разного объема позволяют сравнивать состояние разных размерных фракций при сопоставимых условиях. Изменение радиуса капель во времени позволяет одновременно

оценивать текущие скорости испарения и концентрацию соли, а также концентрацию, при которой происходит зарождение кристаллической фазы как функцию размера капли.

В работе описаны наблюдения «неоствальдовского» поведения для ансамбля испаряющихся фемтолитровых капель раствора KDP.

В малом объеме фазовые превращения сопровождаются существенным изменением концентрации всех компонентов раствора.

Термодинамическое описание [1] позволяет качественно и количественно интерпретировать наблюдаемое явление. Кроме того, термодинамическое описание моделирует некоторые другие размерные эффекты, характерные для фазовых превращений раствор - кристалл в системах малого объема, в частности:

- а) концентрация насыщенного раствора зависит от размера системы, при малых объемах концентрация насыщенного раствора выше, чем в макроскопической системе;
- б) размер критического зародыша новой фазы возрастает с уменьшением объема системы;
- в) величина барьера нуклеации возрастает с уменьшением объема системы;
- г) уменьшение размера системы может привести к гомогенизации гетерогенной системы, либо предотвратить кристаллизацию пересыщенного раствора.

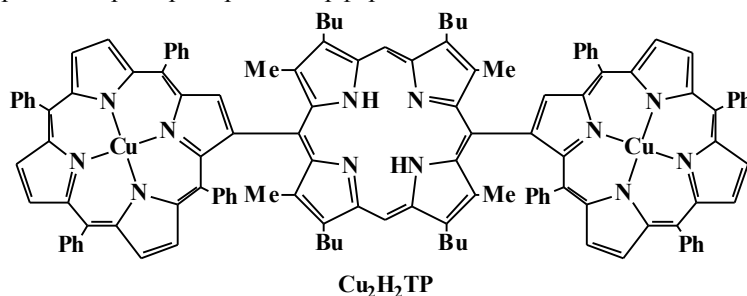
1. В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева. *Письма в ЖЭТФ*, 2013, **97**, 473

2. Е.К. Титаева, В.Б. Федосеев. *Кристаллография*, 2014, **59**, 480-484.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИМЕРНОГО ПОРФИРИНА

Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А.
 Ивановский государственный химико-технологический университет,
 153000, Россия, Иваново, пр. Шереметевский, 7,
 e-mail: kuvshinova@isuct.ru

Синтезирован биядерный медный комплекс тримерного порфирина ($\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$); в котором боковые тетрапиррольные фрагменты молекулы соединены через β -положения пиррольных колец по мезо-положениям центрального тетрапиррольного фрагмента. Структура тримерного порфирина $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$ доказана спектральными методами. Электронный спектр поглощения тримера представляет собой суперпозицию пиков боковых фрагментов медного комплекса тетрафенилпорфина и центрального фрагмента – лиганда октаалкилпорфина. В ^1H ЯМР спектре тримерного порфирина H_6TP , полученного демееталлизацией $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$ действием хлорокиси фосфора в трифторуксусной кислоте, присутствуют группы мультиплетных пиков характерных как для боковых фрагментов тетрафенилпорфина, так и для центрального ядра октаалкилпорфина. Мультиплетность пиков вызвана наложением сигналов двух присутствующих атропизомеров тримерного порфирина.



При исследовании кинетики комплексообразования H_6TP , $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$ с ацетатом меди в уксусной кислоте и кинетики диссоциации $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$, Cu_3TP в уксуснокислых растворах серной кислоты установлено, что скорости включения ацетата меди в боковые тетрапиррольные циклы на порядок выше, чем в центральный тетрапиррольный цикл, а энергия активации и энтропия активации уменьшаются в два раза. Это обусловлено экранированием реакционного H_2N_4 -центра второго порфиринового фрагмента фенильными кольцами первого и третьего тетрапиррольного фрагмента, которые создают пространственные помехи для доступа сольватированной соли $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \text{Solv}_4]$ и влиянием метильных и бутильных групп, расположенных в β -положениях, через их положительный индуктивный эффект.

Данные, полученные при исследовании кинетики диссоциации $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$ и Cu_3TP в уксусной кислоте с добавками серной кислоты, показывают, что медный комплекс центрального порфиринового кольца в 300 раз лабильнее, чем медные комплексы первого и третьего порфиринового кольца тримера. Энергия активации при этом практически не меняется. Эффект экранирования реакционного центра фенильными кольцами, по-видимому, не оказывает существенного влияния на скорость реакции диссоциации, в связи

с малыми размерами атакующей частицы (H^+_{soln}). Таким образом, кинетические параметры реакции диссоциации $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$, Cu_3TP зависят от электронных эффектов алкильных и фенильных групп и протонирования безметалльного цикла в $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{TP}$.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ РАСТВОРЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЛЕЙ Pd (II)

Крылов А.В., Бахтиева Е.А., Сучков М.К., Соловьев М.С., Флид В.Р.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
 eabakhtieva@mitht.ru

Исследованы процессы топохимического растворения твердого PdCl_2 в водных и водно – органических (ацетонитрил, одно- и многоосновные спирты) средах в присутствии хлорида натрия при $t = 25^\circ\text{C}$.

Установлено, что топохимическая реакция растворения в воде может протекать как в кинетической, так и диффузионной области, в зависимости от управляющих параметров процесса - концентрации хлорид – иона и pH среды. В кислой среде при постоянной ионной силе $I = 1$ реакция протекает в кинетической области и увеличение pH от 1,5 до 3 приводит к увеличению константы скорости более чем в 3 раза. Переход в нейтральную или слабощелочную среду $\text{pH} \approx 7-8$, даже несмотря на высокий хлоридный фон $\text{C}_{\text{NaCl}} = 1 \text{ M}$, переводит реакцию в диффузионную область с $n \approx 0,6-0,7$, при этом скорость процесса возрастает более чем в 10 раз.

Аналогичный результат получен при снижении хлоридного фона от 1 M до 0,2 M. Полученный результат показывает, что топохимический характер реакции, в основном, определяется концентрацией $\text{Pd}(\text{OH})_2$, находящегося в равновесии с хлоридными комплексами палладия [1]. При более высоком хлоридном фоне и в кислых растворах на поверхности твердого PdCl_2 в качестве новой фазы могут быть ядра не только $\text{Pd}(\text{OH})_2$, но и аква- и гидроксихлоридные комплексы $[\text{PdCl}_{4-n-m}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n]$, что и обуславливает переход от диффузионной области для прочно адсорбированного $\text{Pd}(\text{OH})_2$ к кинетической области для $[\text{PdCl}_{4-n-m}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n]$. Увеличение скорости реакции в диффузионной области определяется лучшей растворимостью в системе $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ гидроксихлоридных комплексов палладия.

Полученные результаты хорошо согласуются с отрицательным порядком $n = -2$ для зависимости наблюдаемой константы скорости от концентрации Cl^- .

При переходе к системе $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$ наблюдается образование прочного ацетонитрильного комплекса палладия в растворе и его адсорбция на поверхности твердого PdCl_2 , что обуславливает, преимущественно, диффузионный характер реакции, с даже более высокими значениями константы скорости, чем для чистой воды.

Замена CH_3CN на одно- и многоатомные спирты не меняет топохимический характер реакции, но при этом наблюдается процесс восстановления солей палладия с образованием наноразмерных частиц Pd^0 . Топохимический процесс восстановления был изучен отдельно путем добавления спиртов в раствор $\text{PdCl}_2 + \text{NaCl}$. Изученный процесс в определенной степени является обратным процессом по отношению к растворению твердого PdCl_2 и должен протекать через ряд общих стадии образования аква- и гидроксихлоридных комплексов $[\text{PdCl}_{4-n-m}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n]$.

Этот вывод хорошо согласуется с отрицательным порядком $n = -2$ для зависимости наблюдаемой константы скорости от концентрации Cl^- для реакции восстановления PdCl_2 спиртами и гликолями.

2. В. В. Егорова, А. В. Крылов, В. Р. Флид, Н. И. Тигина. *Изв. РАН, сер. Хим.*, 2012, **10**, 1829 -1833

ФТАЛОЦИАНИН С ИНВЕРТИРОВАННЫМ АГРЕГАТИВНЫМ ПОВЕДЕНИЕМ

Боровков Н.Ю.¹, Груздев М.С.¹, Майзлиш В.Е.², Червонова У.В.¹

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

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

myb@isc-ras.ru

Начиная с 80-х годов прошлого века фталоцианины (Pc) исследуются в качестве функциональных материалов для газовых сенсоров, солнечных ячеек, оптических ограничителей и т. д. Результаты большинства исследований малоинтересны с прикладной точки зрения. Например, жидкокристаллические и краунированные Pc, имевшие, казалось бы, очевидную перспективу в качестве полупроводниковых материалов, не нашли применения и в настоящее время являются уделом консерваторов. До сих пор не сформулированы принципы дизайна Pc, представляющих конкретный практический интерес.

Согласно рекомендациям Правительства РФ, в ИХР РАН ведется целенаправленный поиск таких Рс, на основе которых возможно создать фотовольтаические и оптические материалы нового поколения [1,2]. Принцип поиска перспективных и, соответственно, оперативного отсева неперспективных молекулярных структур заключается в экспресс-анализе агрегативного поведения синтезированных Рс, которое, по мысли авторов, должно иметь ярко выраженный нетрадиционный характер. В данной работе представлен один из таких Рс, а именно тетра(4-нитро-5-*n*-бензилокси-фенокси)-CuРс (рисунок).

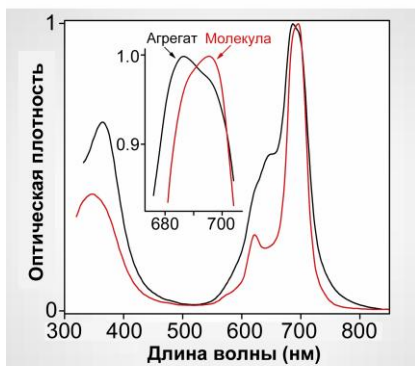


Рисунок. Нормализованные оптические спектры нового CuРс в чистом пиридине (Агрегат) и смеси пиридин–о-ксилол, 1:200 (Молекула).

Молекулярная форма получена при введении малого объема (10 мкл) пиридинового раствора в о-ксилол (2 мл), в котором твердый CuРс нерастворим.

Данный фталоцианин, не имея длинных алифатических фрагментов, проявляет хорошую пленкообразующую способность. Его уникальной особенностью является дезагрегация под действием нерастворителя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97515) и Президиума РАН (программа «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

2. N.Yu. Borovkov, S.V. Blokhina. *Colloids Surf. A*, 2011, **377**, 393–401. 2. N.Yu. Borovkov, S.V. Blokhina. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 17945–17951.

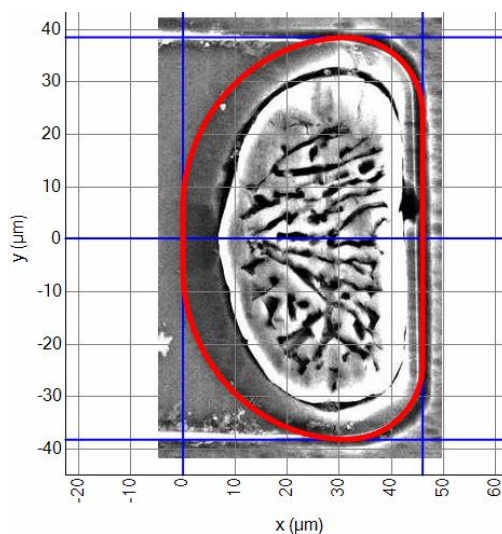
К МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ ПО ФОРМЕ СЕЧЕНИЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ, МИГРИРУЮЩИХ В КРИСТАЛЛЕ

Гармашов С.И., Сурнин В.И.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

garmashov@sfedu.ru

Поперечное сечение цилиндрического включения жидкой фазы, мигрирующего в кристалле под действием постоянного градиента температуры в стационарных тепловых условиях, принимает форму, геометрия которой определяется межфазной кинетикой, межфазной поверхностной энергией и их анизотропией. Из анализа экспериментальных данных о формах сечений цилиндрических включений на основе соответствующей математической модели, в принципе, можно получить информацию о кинетике межфазных процессов, их механизме, а также об анизотропии межфазной поверхностной энергии. Одна из таких математических моделей формы сечения мигрирующего включения, разработанная в предположении, что включение ограничено двумя сингулярными и двумя несингулярными участками межфазной границы, причем анизотропия удельной межфазной энергией на несингулярном (атомно-шероховатом) участке границы отсутствует, была предложена в работе [1]. В настоящей работе авторами представлена модель формы сечения включения, учитывающая анизотропию межфазной поверхностной энергии. При разработке этой модели был использован прием, описанный в работе [2], суть которого заключается в том, что граница включения аппроксимируется набором плоских граней и каждой такой грани ставится в соответствие механизм кристаллизации (растворения) с заданными параметрами и значение удельной межфазной энергии γ_i согласно заданной зависимости $\gamma(\varphi_i)$, где φ_i - угол, определяющий ориентацию i -й грани. Получить информацию о кинетике межфазных процессов и анизотропии межфазной поверхностной энергии можно путем совмещения расчетной формы сечения включения с экспериментально



наблюдаемой (см. рисунок). Для этой цели авторами на основе компьютерной программы [3] была разработано соответствующее программное обеспечение.

В докладе приводятся и обсуждаются результаты проведенной обработки имеющихся экспериментальных данных о форме сечения цилиндрических включений состава Si-Al, мигрировавших в пластине Si (в направлении $\langle 111 \rangle$).

1. S.I. Garmashov, V.Yu. Gershanov. *J. Cryst. Growth*, 2009, **311**, 413–419.
2. H.E. Cline, T.R. Anthony. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**, 5096–5104.
3. S.I. Garmashov, V.I. Surnin // Abstracts of Lecturers and Young Scientists of Second China-Russia Conference on Numerical Algebra with Applications (CRC-NAA'13), Rostov-on-Don, 2013, 74–76.

МНОГОУРОВНЕВАЯ АГРЕГАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

Мелихов И.В., Бердоносов С.С., Твердохлеб Д.А., Знаменская И.В.
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова Москва Ленинские горы, МГУ
melikhov@radio.chem.msu.ru

Установлено, что при смешивании струйным методом эквимольных количеств водных растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CO_3 (концентрация реагентов по 0,01 моль/л, молярное отношение 1:2, время смешивания 3 мин) образуются первичные нанокристаллы карбоната кальция, которые постепенно объединяются в первичные агрегаты. Эти агрегаты далее медленно формируют вторичные агрегаты. В результате образование твердой фазы карбоната кальция происходит трехстадийно.

На первой стадии в системе преобладают зарождение и рост нанокристаллов. На второй стадии доминирует образование первичных агрегатов, которые постепенно упорядочиваются, превращаясь в плотные тела полиэдрической формы (псевдомонокристаллы). На третьей стадии преобладает объединение этих тел во вторичные агрегаты, у которых также проявляется тенденция к огранению. На всех стадиях изменение функции распределения частиц по размерам во времени описывается уравнением Фоккера-Планка, содержащим функции, характеризующие частоты присоединения и отрыва молекул от наночастиц, а также частоты образования и развала агрегатов с отбором упорядоченных форм.

Полученные данные о стадийности исследованного процесса позволяют объяснить некоторые особенности сорбции стронция-90 природным и техногенным карбонатом кальция.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПРЕПАРАТОВ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОРАХ ПРЕССОВАННОЙ САХАРОЗЫ

Бердоносов С.С., Твердохлеб Д.А., Мелихов И.В..
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова Москва Ленинские горы, МГУ
berd@radio.chem.msu.ru

В последние десятилетия уникальные свойства препаратов из наночастиц различных неорганических и органических веществ привлекают большое внимание исследователей и практиков и длительное время остаются актуальными поиски новых эффективных путей их получения. Для решения этой проблемы используют различные приемы, среди которых обращают на себя внимание подходы, основанные на использовании коллектива ультрамикрореакторов. Например, возможно использование трековых мембран, каналы которых могут выступать как микрореакторы при получении частиц требуемых размеров. Однако при использовании этих и других сходных приемов возникает проблема воспроизводимости параметров матрицы и извлечения из нее полученных частиц.

В данной работе сообщено о получении высокодисперсных препаратов малорастворимых веществ в порах прессованной сахарозы. Суммарный объем пор в коммерческой сахарозе составляет 30 - 35% от ее общего объема. Его можно уменьшить до 4-6%, если таблетировать сахарозу с использованием пресса. Сахароза хорошо растворима в воде (до 120 г в 100 г воды при комнатной температуре), поэтому ее можно использовать как водорастворимую матрицу при проведении в ее объеме реакции осаждения. В качестве модельного малорастворимого в воде вещества был выбран сульфат бария, образующийся в водной среде при взаимодействии Na_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Для получения препаратов BaSO_4 небольшие объемы водных растворов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 заданной концентрации помещали на противоположные стороны пластины из сахарозы толщиной 4-5 мм.

Сахарозу на несколько секунд вносили в воду и давали воде сначала впитаться, а затем образовавшимся растворам $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 перемещаться навстречу друг другу по объему сахарозы. Предварительно определяли минимальное время перемещения каждого раствора на всю глубину сахарозы.

В результате контакта в объеме сахарозы растворов реагентов в насыщенном растворе сахарозы возникали твердые микрочастицы, форма которых задавалась формой тех полостей, где происходил рост частиц (а также формой самих кристаллов BaSO_4). Далее кусок сахарозы вносили в небольшой объем теплой воды. После полного растворения сахарозы осадок BaSO_4 отделяли фильтрованием через трековый фильтр (производитель ОИЯИ, Дубна) с диаметром пор 0,18 мкм.

Отфильтрованные частицы сушили и далее в сухом виде хранили в плотно закупоренных бюксах. Препараты характеризовали по данным рентгенофазового анализа, электронной микроскопии (в сочетании с определением элементного состава) и дисперсионного анализа.

Результаты показали, что указанным путем можно получить микрокристаллы BaSO_4 в виде тонких нитей, протяженных плоских частиц и микрочастиц иной формы. Можно ожидать, что такой метод будет пригоден для получения кристаллов необычной формы и других малорастворимых веществ.

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ И РОСТЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЗОЛОТА В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ

Бородинова Т.И., Шилов В.Н.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д.Овчаренко НАН Украины, Киев, Украина

borodinova@ua.fm

В настоящем сообщении на основе статистической теории кристаллизации Колмогорова [1] проведен анализ кинетики кристаллизации при образовании и росте нанокристаллов золота в смеси первичных спиртов. Ранее [2] в такой среде были синтезированы плоские нанопризмы золота, имеющие форму правильных треугольников, гексагонов и треугольников с усеченными вершинами. Установлены оптимальные условия их выращивания; параметры, позволяющие управлять размером; охарактеризованы форма, элементный состав и структура. Благодаря уникальным электронным и оптическим свойствам нанопризмы находят широкое применение в нанoeлектронике, нанофотонике, наномедицине, биодиагностике.

Кинетику кристаллизации золота исследовали в условиях образования и роста нанопризмы при химическом восстановлении ионов золота (температура $T=80\pm 1$ °C) в смеси этиленгликоля и этанола (3:1), HAuCl_4 и стабилизатора поливинилпирролидона (ПВП) при различном молярном соотношении $[\text{ПВП}]/[\text{HAuCl}_4]$. Концентрацию золота в среде контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Из ростовой смеси отбирали 15 см³ суспензии, отфильтровывали кристаллы на мембране МФФК-0, — в фильтрате определяли концентрацию золота, оставшегося на момент времени t , и сравнивали ее с исходной. Из этих данных рассчитывали объем закристаллизованного металла V . Полученная таким образом зависимость $V(t)$ была (с использованием метода наименьших квадратов) сопоставлена с уравнением Колмогорова для случая, когда в самом начале процесса в единице объема раствора образуется β центров кристаллизации, а линейная скорость c роста кристаллов не зависит от времени ($c=\text{const}$):

$$V(t) = V_0(1 - e^{-\lambda t^3})$$

где V_0 — максимально возможный объем закристаллизованного металла в данных условиях; $\lambda=1/\tau^3$; τ — характерное время кристаллизации:

$$\tau = (3/4\pi\beta c^3)^{1/3}$$

Параметры уравнения Колмогорова были найдены нами для двух значений (180:1 и 90:1) отношения молярных концентраций ПВП-стабилизатора и золотохлористоводородной кислоты. В первом случае характерное время кристаллизации оказалось в 3,2 раза больше, чем во втором, что объясняется соответственно большей концентрацией центров кристаллизации β , при одинаковых значениях других параметров уравнения Колмогорова. Что касается объемной скорости кристаллизации $\frac{dV(t)}{dt} = 3\lambda V_0 t^2 e^{-\lambda t^3}$, то ее зависимость от времени проходит через максимум. При этом максимальная скорость кристаллизации при соотношении $[\text{ПВП}]/[\text{HAuCl}_4]$ равном 180:1 в 1,4 раза выше, чем при 90:1.

1. А. Н. Колмогоров. *Изв. АН СССР. Сер. матем.*, 1937, **1**, №3, 355–359.
2. Т.И.Бородинова, В.Р.Эстрела-Льопис. *Патент №74344, Украина*. 25.10.2012, Бюл.№20.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III)

Северин А.В.¹, Панкратов Д.А.¹, Долженко В.Д.¹, Овченков Е.А.²

¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1, 119991*

e-mail: severin@radio.chem.msu.ru

² *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет*

Гидроксиапатит (ГАП) - наиболее часто используемый биоматериал в костной хирургии, стоматологии и ортопедии (создание собственных имплантатов или покрытие поверхности металлических имплантатов). Известно, что примеси переходных металлов (Fe, Zn, Mn, Mg) способны заметно изменить структурные и физико-химические свойства ГАП (например, такие как растворимость, термическую стабильность, магнитные свойства и механическую стойкость). В данном ряду железо и его комплексы с гидроксипатитом занимают особое место, поскольку такие формы все чаще находят применение в качестве прекурсоров костной ткани и усилителей пролиферативной активности, носителей магнито-активных частиц для терапии онкологических заболеваний или носителей для специфических нанокатализаторов. Судя по данным литературы ионы железа (III) способны встраиваться в структуру гидроксиапатита, замещая кальций, а также образовывать адсорбционные гидратированные монослои на поверхности нанокристаллов или формировать собственную нанофазу.

В данной работе водный раствор, содержащий ионы железа(III), вводили на разных стадиях синтеза самого гидроксиапатита (в начале синтеза, в ходе синтеза ГАП и после его окончания). В работе варьировали относительное содержание железа в препаратах и условия их термической обработки (90 – 500°C). Полученные препараты исследовали методами РФА, трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), мессбауэровской и ЭПР спектроскопии, изучена их магнитная восприимчивость при комнатной температуре.

оказано, что при введении относительно небольших количеств железа(III) на стадии синтеза гидроксиапатита или после его завершения происходит как образование собственной нанофазы железа (упорядоченная форма), так и сорбция ионов железа на поверхности нанокристаллов ГАП (неупорядоченная форма), приводящее в первом случае к некоторому торможению их роста. В результате сорбции образуются лабильные агрегаты ионных кластеров железа, теряющие свою подвижность при температуре жидкого азота. По данным РФА обе эти формы представляют собой, скорее всего гидратированный оксид (оксогидроксид) железа(III). Для частиц полученных введением раствора железа(III) в начало синтеза ГАП наблюдается резкое изменение морфологии нанокристалловсуспензии (поскольку ионы железа начинают влиять не только на рост, но и на нуклеацию кристаллов), кроме того, образующаяся железосодержащая фаза отличается от двух предыдущих и представляет собой, вероятно, сильно гидратированный (смешанный или искаженный) Са-Fe-фосфат. Данные ЭПР подтверждают приведенные выше предположения. Все полученные формы железа(III) не проявляют магнитного упорядочения, что может быть связано как с их малыми размерами, так и с парамагнитной природой этих форм. Отжиг образцов до температуры 500°C не приводит к агрегации железосодержащих частиц, хотя закономерно влияет на их морфологию.

ТРАЕКТОРИЯ И КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Первов В.С., Зотова А.Е.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Российской академии наук, Москва, Россия

Sonho@inbox.ru

Перестройка кристаллических образований и формирование конечной структуры в многокомпонентных сплавах после их затвердевания представляет собой сложный многостадийный процесс, который управляется изменениями потенциалов взаимодействия между компонентами, размерными параметрами и жесткостью их структур, особенностями их диффузионного переноса при разделении фаз [1]. Широкий диапазон этих изменений в неорганических системах ограничивает возможности их моделирования, и поэтому процессы кристаллизации в таких системах исследованы недостаточно. В сообщении рассмотрены траектории релаксационных процессов в модельной эвтектической системе с двумя фазообразующими структурными компонентами и ограниченными твердыми растворами на их основе. Показано, что в этом случае использование супрамолекулярной теории эвтектик, последних достижений физики металлов [2], современных представлений о механизмах диффузионного переноса в

твердом теле [3] и информации, полученной при исследованиях некоторых неорганических супраструктур [4], может оказать некоторую помощь в прогнозировании микро- и наноструктурных метастабильных состояний, траекторий и кинетики процессов кристаллизации [5,6]. В частности для двухкомпонентных систем с несоразмерными субструктурами (типа «маленький гость – большой хозяин») диффузионной подвижностью структуры «хозяина» можно пренебречь, а величиной, определяющей кинетические параметры структурной самоорганизации сплава, будет значение коэффициента диффузии для «маленького гостя». Создание многопараметрической модели, учитывающей потенциалы взаимодействия субструктур, их несоразмерность, протяженность и термодинамические условия кристаллизации представляет собой трудно решаемую проблему. Но решение этой проблемы особенно актуально для развития современных нанотехнологий неорганических функциональных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (11-03-00412-а, 14-03-00223)

1. В.С. Первов, И.Д. Михейкин, Е.В. Махонина, В.Д. Буцкий. *Успехи химии*, 2003, **72**, 852-863.
2. В. Н.Чувильдеев. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. // Москва: Физматлит. 2004. 304 с.
3. Х. Мерер. *Диффузия в твердых телах*. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». 2011, 536 с.
4. V.S. Pervov, E.V. Makhonina, A.E. Zotova, A.Y. Zavrazhnov. *Inorganic materials*, 2011, **47**, 1407-1427.
5. В.С. Первов, А.Е. Зотова. *Неорганические материалы*, 2013, **49**, 563-568.
6. V.S.Pervov, A.E. Zotova. *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 3865-3867.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ВОДА – ГИДРАЗИН ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Егоров Г.И., Макаров Д.М.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия, ул. Академическая, д. 1,
e-mail: gie@isc-ras.ru*

Варьирование температуры при кристаллизации является одним из возможных способов достижения состояния пресыщения растворителя растворенным компонентом. Процесс растворения вещества целостно связан с взаимодействием его с растворителем, то его состав может существенно влиять на качество конечного продукта. Поэтому для прогнозирования процесса кристаллизации в растворах смешанных растворителей необходимы физико-химические данные используемых растворителей в широком интервале температур.

Гидразин и его соединения широко применяется в химической и фармацевтической промышленности. Молекула гидразина, состоящая из двух, повернутых друг относительно друга –NH₂ групп, является также очень удобной моделью для теоретических расчетов. С водой гидразин образует гидрат состава N₂H₄–H₂O, проявляющийся на кривой плавкости в виде соединения.

Экспериментально измеренные плотности смеси вода – гидразин в интервале температур 278.15-323.15 при атмосферном давлении позволили рассчитать избыточные мольные объемы и изобарные расширяемости смеси, парциальные мольные объемы и парциальные мольные изобарные расширяемости компонентов, включая предельные значения.

В докладе приводится обсуждение этих свойств в зависимости от температуры и состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-03-97525 p_центр_а, гранта Президента МК - 1288.2013.3.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БЕНЗОАЗА-12-КРАУН-4 ГИДРОХЛОРИДА

Глушко В.Н.¹, Садовская Н.Ю.¹, Блохина Л.И.¹, Ананьев И.В.²

¹ФГУП «ИРЕА», 107076 Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

e-mail: tetrazoli@yandex.ru

Азакраун-соединения являются важным составным блоком при конструировании светочувствительных молекулярных устройств в сложных супрамолекулярных системах различного назначения. В последнее время велик поток работ по применению производных бензоазакраун-эфиров для создания фото- и хемосенсоров на катионы металлов для фотометрического и флуоресцентного анализа, фотоуправляемой экстракции. В лаборатории перспективных органических реактивов ФГУП «ИРЕА» (г. Москва)

синтезирован бензоаза-12-краун-4 реакцией конденсации о-аминофенола с дихлоридом триэтиленгликоля в присутствии гидроокиси натрия в среде изопропилового спирта с последующим выделением целевого продукта вакуумной перегонкой. Кристалл данного соединения впервые был выделен в виде гидрохлорида и охарактеризован методом рентгено-структурного анализа (РСА).

Для бесцветных пластинчатых кристаллов $C_{12}H_{18}NO_3 \cdot HCl$ экспериментальный набор отражений получен на дифрактометре Bruker APEX II CCD при 120 K (λ Mo-K α -излучение) с монокристалла размером 0.28 x 0.21 x 0.16 мм.

Расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL.

Кристаллы $C_{12}H_{18}NO_3 \cdot HCl$ моноклинные, $M = 259.72$ г/моль, пр. гр. P 1 $a = 7.7497(4)$ Å, $b = 9.2224(5)$ Å, $c = 10.2395(5)$ Å, $\alpha = 99.3965(10)^\circ$, $\beta = 101.8387(11)^\circ$, $\gamma = 112.6470(10)^\circ$, $V = 636.81(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1.355$ мг/м³, $\mu = 0.297$ мм⁻¹, $R_{\text{int}} = 0.0173$, $F(000) = 276$, $GOOF = 1.026$, $R_1 (I > 2.0\sigma(I)) = 0.0330$, $wR_2 (I > 2.0\sigma(I)) = 0.0823$, R_1 (все данные) = 0.0366, wR_2 (все данные) = 0.0867.

Конформация 12-членного цикла молекулы не является строго коронобразной. Относительное расположение гетероатомов обусловлено особенностями кристаллической упаковки.

С точки зрения потенциального применения бензоазакраунов, представлялось также важным оценить размер полости, реализующийся у кольца простейшего краун-эфира этого ряда в кристалле. Так, расстояние между гетероатомами в макроцикле варьируется от 2.62 Å до 4.27 Å.

Полученный бензоаза-12-краун-4 охарактеризован по результатам комплекса физико-химических методов исследования: ИК-, хроматомасс-спектрометрии, СНН-анализа и ¹³C-ЯМР-спектроскопии.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ БЕЛКОВ С АКТИВНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРОЙ В ЗЕМНЫХ И КОСМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Безбах И.Ж.¹, Стрелов В.И.¹, Захаров Б.Г.¹, Бычков И.А.²

¹Филиал Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук
Научно-исследовательский центр "Космическое материаловедение", Калуга, Россия

²Специальное конструкторское бюро Института радиотехники и электроники
Российской академии наук, Фрязино, Россия
kmikran@spark-mail.ru

Кристаллизация биоматериалов в настоящее время необходима в биологии и медицине для определения пространственных структур органических молекул кристаллографическими методами, что в дальнейшем позволяет проводить как синтез новых веществ с требуемыми свойствами, так и решать некоторые фундаментальные вопросы функционирования живых систем в целом. Одним из важнейших факторов, определяющих успех этих исследований, являются процессы роста биокристаллов, осуществляемые не только в наземных, но и в космических экспериментах.

В силу сложившихся обстоятельств, большая часть отечественных экспериментов по кристаллизации белков выполнялась при отсутствии необходимой информации о ходе процесса кристаллизации. Недостаток информации об условиях и параметрах роста тормозит развитие этого направления, не позволяет увязать качество кристаллов с условиями роста и тем самым препятствует оптимизации процессов роста и конструкций ростовой аппаратуры. В среднем в 20–40% опытов кристаллы вообще не были получены или были худшего качества по сравнению с земными аналогами.

Как было показано авторами ранее, способ температурного управления процессами кристаллизации белка является значительно более технологичным и более эффективным для выращивания высокосвершенных кристаллов по сравнению с традиционными методами, при этом исключается конвекция в растворе, а также практически устраняется влияние вибраций на процессы кристаллизации, и таким образом в земных условиях обеспечивается максимально возможное приближение к диффузионным условиям теплопереноса в растворе белка, а в космических условиях — диффузионный режим, т.е. условия самоорганизации макромолекул белка при встраивании их в кристаллическую решётку. При этом процесс кристаллизации макромолекул становится управляемым и воспроизводимым.

На основе проведенных исследований и экспериментов разработана простая по конструкции маломассогабаритная установка для активного температурного управления процессами зародышеобразования (нуклеации) и роста кристаллов белков из растворов, способная автономно функционировать на борту космических аппаратов, что позволяет оптимизировать весь процесс выращивания биокристаллов, в т.ч. и в космических условиях.

На разработанном ростовом оборудовании были осуществлены эксперименты с оптимизированным управлением процессом кристаллизации. Первым этапом исследований при этом явилась наземная

отработка эксперимента. Проведение же космических экспериментов в перспективе должно позволить получить кристаллы белков с высоким пространственным разрешением (до 1 Å), что дает возможность точно определять активные центры биомакромолекул.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Калужской области (грант № 12-02-97524).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ДО МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

Шуров Н.И., Зайков Ю.П., Суздальцев А.В.

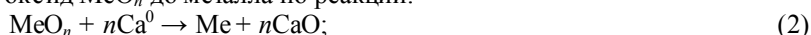
*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
suzdaltsev_av@mail.ru*

В работе расширены представления о механизме восстановления оксидов до металлов и сплавов при электролизе расплавов на основе CaCl_2 , активно осуществляемого в лабораторных электролизерах последние 10-15 [1, 2]. Согласно этим работам, восстановление оксида металла (MeO_n) протекает по реакции:

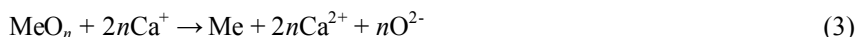


при потенциале на 0.2-0.5 В меньше напряжения разложения CaCl_2 (3.28 В при 900 °С).

Согласно другой трактовке [3] сначала происходит разряд ионов Ca^{2+} на инертном катоде до кальция, который в торично восстанавливает оксид MeO_n до металла по реакции:



Учитывая хорошую растворимость кальция в CaCl_2 (3.16 мол. % при 900 °С [4]) по реакции $\text{Ca} + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Ca}^+$ [5] и возможное электрохимическое образование субинов Ca^+ в CaCl_2 на инертном катоде с деполяризацией в 0.1-0.6 В [6, 7] можно предположить, что оксид MeO_n может восстанавливаться до металла по реакции:



В пользу трактовки восстановления оксида MeO_n на катоде и в катодите по реакции (3) можно привести следующие аргументы. Поскольку расплавы очень хорошо смачивают катодно поляризуемые металлы и кристаллы оксида, реальная площадь точек соприкосновения отдельных кристаллов оксида с поверхностью катода ничтожно мала. Отсюда следует, что сила тока реакции (1) должна быть ничтожно мала, и вследствие прохождения тока через пленку расплава на инертном катоде обязан начаться процесс восстановления ионов Ca^{2+} до Ca^+ или Ca^0 на границе катод | пленка, а затем вторичного восстановления оксида на границе пленка | оксид по химическим реакциям (2) и/или (3).

Ионы Ca^+ могут восстанавливать любой оксид (точнее, катионы в его кристаллической решетке); в свою очередь, для сохранения электронейтральности кристалла оксида анион O^{2-} с его поверхности должен уйти в расплав, перенестись потоками расплава к аноду и разрядиться на нем до CO , CO_2 или O_2 .

Приведенные выше представления необходимы при разработке физико-химических основ технологии получения металлов и функциональных сплавов из соответствующих оксидов при электролизе расплавов на основе CaCl_2 .

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования.

1. G.Z. Chen, D.J. Fray. *Nature*, 2000, **407**, 361-364.
2. A.M. Abdelkader, K.T. Kilby, A. Cox, D.J. Fray. *Chemical Reviews*, 2013, **113**, 2863-2886.
3. R.O. Suzuki, K. Teranuma, K. Ono. *Met. & Mat. Trans. B*, 2003, **34**, 287-295.
4. R.A. Sharma. *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 3896-3900.
5. A.S.Dworkin, H.R. Bronstein, M.A. Bredig. *Discuss. Faraday Soc.*, 1961, **32**, 188-196.
6. А.Н. Барабошкин. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М: Наука, 1976, с.93-98.
7. А.Г. Сычев, Н.А. Никулин, Ю.П. Зайков, Л.Е. Ивановский. *Расплавы*, 1992, **6**, 32-37.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Tl-TlBr-S

Гусейнов Г.М.

*Нахчыванское Отделение Национальной академии наук Азербайджана
Институт природных ресурсов, г. Нахчывань, Азербайджан
e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru*

Методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости построены политермические TlBr-Tl₂S, TlBr-Tl₄S₃, TlBr-TlS, Tl₆SBr₄-Tl и изотермические сечения при 300 К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса системы Tl-S-Br в области системы Tl-TlBr-S. Определены области первичной кристаллизации фаз, в том числе единственного тройного соединения Tl₆SBr₄, установлены

типы и координаты нон- и моновариантных равновесий на фазовой диаграмме.

Граничная бинарная система Tl-S характеризуется образованием соединений Tl_2S , Tl_4S_3 , TlS , Tl_2S_5 (или TlS_2) и Tl_2S_3 . Первое плавится конгруэнтно при 728 К, последующие три, при плавлении разлагаются по перитектическим реакциям при температурах 570 К, 505 К и 397 К соответственно, а сесквисульфид разлагается по твердофазовой реакции $\text{Tl}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{TlS} + \text{Tl}_2\text{S}_5$ (~370 К). Соединение TlBr плавится с открытым максимумом при 733 К.

Для проведения исследований были синтезированы соединения TlBr , Tl_2S , Tl_4S_3 , TlS , Tl_2S_3 , Tl_2S_5 и Tl_6SBr_4 . TlBr получили осаждением из водного раствора. Сульфиды синтезировали прямым сплавлением элементарных компонентов в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах. Для полной гомогенизации инконгруэнтно плавящихся сульфидов и Tl_6SBr_4 , после сплавления дополнительно отжигали при температуре на $\sim 20^\circ\text{C}$ ниже температур их разложения в течение длительного времени (100 ч для Tl_6SBr_4 , Tl_4S_3 и TlS ; ~ 1500 ч для Tl_2S_3 и Tl_2S_5). Все синтезированные соединения идентифицировали методами ДТА и РФА.

По нашим данным в системе $\text{TlBr-Tl}_2\text{S}$ точки перитектики и эвтектики имеют координаты 32 мол% Tl_2S при 715 К и 65 мол% Tl_2S при 680 К соответственно. Все остальные изученные политемические сечения системы Tl-TlBr-S неквазибинарны.

Разрез TlBr-TlS является стабильным ниже солидуса. Ликвидус состоит из трех ветвей, отвечающих первичной кристаллизации TlBr , Tl_6SBr_4 и Tl_4S_3 . На фазовой диаграмме четко выделяются кривые моновариантных равновесий: перитектической кристаллизации Tl_6SBr_4 (635 К) и совместной эвтектической кристаллизации Tl_6SBr_4 и Tl_4S_3 , а также невариантные перитектические равновесия.

Политемический разрез $\text{TlBr-Tl}_4\text{S}_3$ в твердом состоянии пересекает трехфазные области $\text{Tl}_6\text{SBr}_4 + \text{TlS} + \text{TlBr}$ и $\text{Tl}_6\text{SBr}_4 + \text{TlS} + \text{Tl}_4\text{S}_3$. Ликвидус этого разреза состоит из областей первичной кристаллизации TlBr , Tl_6SBr_4 и Tl_2S . На этом разрезе, вблизи Tl_4S_3 , кривые вторичной кристаллизации Tl_2S и Tl_6SBr_4 , разграничивающиеся фазовые области $\text{L} + \text{Tl}_6\text{SBr}_4$ и $\text{L} + \text{TlBr} + \text{Tl}_6\text{SBr}_4$ экспериментально установить не удалось. По-видимому, это связано со слабостью соответствующих термических эффектов на термограммах.

Разрез $\text{Tl}_6\text{SBr}_4\text{-Tl}$ характеризуется наличием широкой области расслаивания двух жидких фаз. Горизонталь при 720 К, 710 К, 575 К и 505 К отвечают моновариантной ($\text{L}_1 \rightarrow \text{L}_2 + \text{TlBr}$) и невариантной ($\text{L} + \text{TlBr} \rightarrow \text{L}_2 + \text{Tl}_6\text{SBr}_4$) монотектическим равновесиям, а также кристаллизации и полиморфному превращению металлического таллия, соответственно.

Нами также установлено, что неквазибинарные сечения $\text{Tl}_6\text{SBr}_4\text{-TlS}(\text{Tl}_4\text{S}_3)$ и $\text{TlBr-Tl}_2\text{S}_3(\text{Tl}_2\text{S}_5, \text{S})$ в твердом состоянии стабильны, т.е. состоят из двухфазных смесей соответствующих исходных фаз.

КРИСТАЛЛОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРОВ

Гуськов А.П.¹, Некрасова Л.П.², Горнакова А.С.¹, Шикунова И.А.¹.

¹ИФТТ РАН, ²Черноголовка, ²ФГБУ «НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды имени А.Н. Сысина» Министерства здравоохранения России
guskov@issp.ac.ru, laranekrasova@gmail.com

Явление кристаллолюминесценции (КЛ) известно давно, оно заключается в эмиссии света в процессе кристаллизации. В работе [1] приводится классификация явления люминесценции. В работе [2] перечисляются 16 химических соединений, при кристаллизации которых наблюдается КЛ. Кристаллизация этих соединений не сопровождается хемилюминесценцией. В предлагаемой работе экспериментально наблюдается люминесценция люминесцентных растворов при их кристаллизации, которая является результатом сложной динамики взаимодействия процессов фазового перехода, химических реакций и электромагнитной эмиссии. Такой вид люминесценции логично называть кристаллохемилюминесценцией (КХЛ).

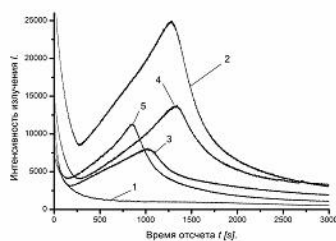


Рис. 1.

Для экспериментов был приготовлен водный раствор NaOH (20%) и люминола (1%). Этот раствор использовался в качестве исходного. В ходе экспериментов изменялась концентрация компонент раствора. Измерение интенсивности излучения проводилось на приборе «Биотокс - 7». В экспериментах измерялась зависимость интенсивности излучения раствора от времени при изменении температуры для растворов разной концентрации компонент. Для охлаждения раствора использовалась холодильная камера с температурой -18°C . На рисунке 1 (зависимость 1) приведена зависимость интенсивности излучения от времени $I(t)$ раствора с концентрацией люминола равной 0.4%. В этом случае температура кристаллизации раствора ниже температуры холодильной камеры, поэтому зависимость $I(N)$ представляет монотонную кривую, убывающую по мере охлаждения раствора. Все

остальные растворы замерзали и их зависимости $I(t)$ имели один или два экстремума. На рисунке 1 представлены функции $I(t)$ для растворов с концентрацией люминола 0.020% и 0.015% при охлаждении от комнатной температуры (зависимости 2 и 4) и для растворов 0.020% и 0.015% при охлаждении от температуры $\sim 4^\circ\text{C}$ (зависимости 3 и 5).

КХЛ можно объяснить следующим образом. Известно, что при кристаллизации растворов, вследствие разной растворимости компонент в фазах, перед межфазной границей образуется т.н. диффузионный слой. При перемещении межфазной границы с постоянной скоростью, это распределение концентрации перемещается вместе с границей, не изменяя своей формы. Если между компонентами идет хемилюминесцентная реакция, то перед межфазной границей возникает стационарное электромагнитное излучение.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-03-01259.

1. Ana M. Garcia Campana, Willy R. G. Baeyens. Chemiluminescence in analytical chemistry. Marcel Dekker, Inc. 2001, 622 p.
2. Safonov G.P., Shlyapitokh V. Ya., Entelis S.G. Crystalloluminescence of Organic Compounds. *Nature* **205**, 1965, 1203 – 1204.

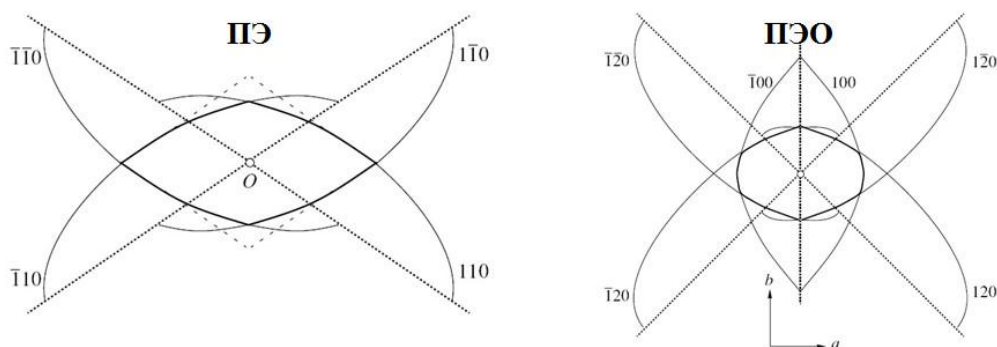
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФОРМУ ПОЛИМЕРНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ

Щербина М. А.

¹Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
имени Н.С. Ениколопова, Москва, Россия

shcherbina@ispm.ru

Искривление граней полимерных монокристаллов описывают системой уравнений Мансфилда [1], в которой скорость движения ступеней зародыша одинакова при их распространении вправо и влево (модель Франка-Сето [2,3]). Такой подход справедлив только для симметричных кристаллографических плоскостей. В настоящей работе для описания монокристаллов длинных алканов, выращенных из ароматических растворов и имеющих искривленные асимметрично грани $\{110\}$, было сделано предположение, что скорость распространения слоя вправо и влево различна. В результате решения модифицированной асимметричной системы уравнений Мансфилда [4] и последующего моделирования формы монокристаллов полиэтилена, α -формы поливинилиденфторида [5], полиэтиленоксида [6] получено замечательное совпадение экспериментальных данных и теоретического расчета.



Форма монокристалла, ограниченного асимметричными гранями, определяется двумя безразмерными параметрами: отношением интенсивности двумерного зародышеобразования к средней скорости движения ступеней зародыша, а также отношением скоростей движения ступеней вправо и влево. Сравнение смоделированных форм и экспериментальных микрофотографий позволяет определить значения этих параметров, а также рассчитать абсолютные значения основных параметров кристаллизации при известной скорости роста монокристаллов в определенных направлениях. Показано, что асимметрия скорости распространения ступеней вправо и влево существенна только для кристаллизации при самых малых переохлаждениях [7].

1. M.S. Mansfield. *Polymer*, 1988, **29**, 1755.
2. F.C. Frank. *J. Cryst. Growth*, 1974, **22**, 233.
3. T. Seto. *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan*, 1964, **7**, 67.
4. M.A. Shcherbina, G. Ungar. *Polymer*, 2006, **47**, 5505-5512.
5. M.A. Shcherbina, G. Ungar. *Polymer*, 2007, **48**, 2087-2097.
6. M.A. Shcherbina, G. Ungar. *Macromolecules*, 2007, **40**, 402-405.
7. М.А. Щербина, С.Н. Чвалун, Г. Унгар. *Кристаллография*, 2007, **52**, 723-737.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ

Жук С.И., Минченко Л.М., Чемезов О.В.¹, Исаков А.В., Зайков Ю.П.

ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

¹chem@ihite.uran.ru

Целью работы было исследование кинетических особенностей процесса электровыделения кремния методом стационарных поляризационных кривых в расплаве $\text{KF}(66.5 \text{ мол.}\%) - \text{KCl}(33.3 \text{ мол.}\%) - \text{K}_2\text{SiF}_6(0.2 \text{ мол.}\%)$ при 700°C и 725°C .

Эксперименты проводили в трехэлектродной ячейке из нержавеющей стали в атмосфере аргона (о.с.ч) со стеклоуглеродным контейнером для электролита. Вспомогательным электродом и электродом сравнения служили монокристаллы кремния, рабочий электрод был изготовлен из стеклоуглерода. Перед началом измерений проводили очистной электролиз.

Исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB 302N в гальваностатическом режиме в интервале плотностей катодного тока от 0.020 до $0.200 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ и при продолжительности импульса 2 с . Омическое падение напряжения учитывалось.

Полученные хронопотенциограммы приведены на рис.1. На начальном участке кривых наблюдается пик перенапряжения, который, вероятно, связан с образованием фазы кремния на стеклоуглеродной подложке.

При относительно больших плотностях тока на зависимостях $\ln i_k - E$ (рис.2) удалось выявить линейные участки, которые свидетельствуют о необратимости процесса электроосаждения кремния. По тангенсу наклона вышеуказанных линейных участков были оценены величины произведения αn (1.9 и 2.4 при 700°C и 725°C соответственно).

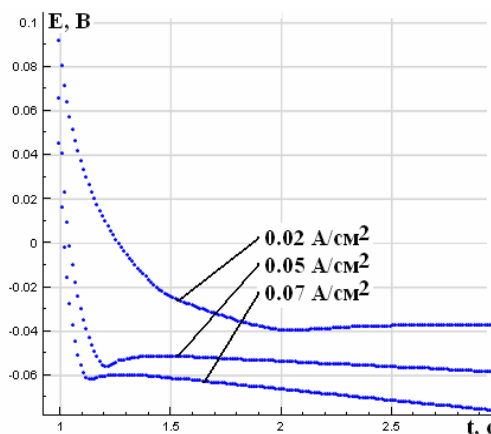


Рис.1. Хронопотенциограммы на СУ электроде при 725°C при различных i_k

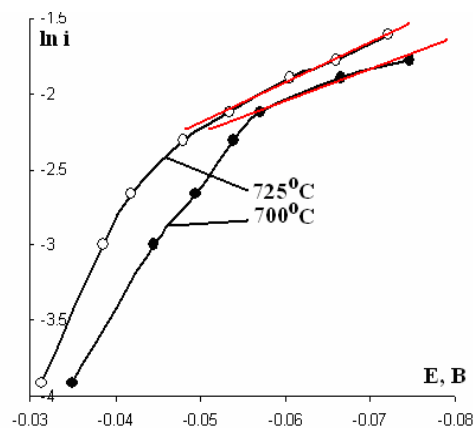


Рис.2. Зависимости $\ln i_k - E$ при температурах 700 и 725°C

Таким образом, в условиях нашего эксперимента установлена необратимость процесса электровосстановления кремния на стеклоуглеродной подложке. На хронопотенциограммах обнаружен пик, который может быть связан с фазовым перенапряжением выделения кремния на стеклоуглеродной подложке.

СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ

Гуськов А.П.¹, Некрасова Л.П.²

¹ИФТТ РАН, г. Черноголовка, ²ФГБУ "НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды имени А.Н. Сысина" Министерства здравоохранения России

guskov@issp.ac.ru, laranekrasova@gmail.com

При кристаллизации водных растворов некоторых красителей был получен эффект, который трудно объяснить известной теорией направленной кристаллизации. Для проведения экспериментов использовалась холодильная установка, состоящая из пакета 4-х элементов Пельтье. Чтобы получить температурный градиент, кювета с раствором ставилась под углом на горизонтальную плоскость верхнего элемента. Кристаллизация проводилась в прозрачной кювете диаметром 40 мм . Перемещение межфазной границы снималось на видеокамеру. В предположении плоской границы возникает противоречие с известной теорией одномерного вытеснения компонента из твердой фазы (теория

Бартона, Прима, Сликтера). Во-первых концентрации фаз при стационарном режиме кристаллизации должны быть равны (без учета перемешивания). Во-вторых, на границе в жидкости должен наблюдаться максимум концентрации, который экспоненциально убывает в сторону жидкой фазы. Из экспериментов получалось, что в твердой фазе компонент практически отсутствует, а концентрация индикатора непрерывно уменьшается от жидкой в твердую фазу. В работе проводятся также эксперименты с образованием периодической структуры твердых фаз раствора. Полученное в экспериментах расслоение раствора объясняется тем, что жидкий раствор при кристаллизации попадает в область спиноподобного распада и распадается на равновесные фазы, состав которых соответствует равновесному составу фаз при температуре фазового перехода жидкого раствора исходной концентрации [1,2]. В этой работе строится решение одномерной задачи направленной кристаллизации. В отличие от работы [1] решение построено в координатах связанных с границей фазового перехода жидкий раствор - твердый раствор. Такой вид решения позволяет для линейного анализа устойчивости межфазной границы использовать результаты работы [3].

1. Гуськов А.П., Некрасова Л.П., Ершов А.Е., Когтенкова О.А. Распад раствора перед межфазной границей при направленной кристаллизации. Материаловедение, 2013, №10, стр. 10-15.
2. Guskov A., Nekrasova L. Decomposition of Solutions in Front of the Interface Induced by Directional Crystallization. Journal of Crystallization Process and Technology. 2013, 3, 170 - 174.
3. Гуськов А.П. Зависимость периода структуры от скорости межфазной границы при кристаллизации эвтектик. ЖТФ, том73, вып.5, 2003, стр.46-52.

МОДЕЛИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ СЛОЯ SiO_x С ПОМОЩЬЮ АСИНХРОННО-ПАРНОГО КЛЕТОЧНОГО АВТОМАТА

Матюшкин И.В.¹, Вильданов Р.Р.², Коробов С.В.³

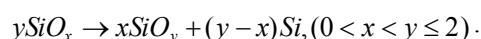
¹ НИИ молекулярной электроники, Зеленоград, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, Россия

³ Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград, Россия

imatyushkin@mikron.ru

В последние годы существенно возрос интерес к изучению пленок субоксида кремния (SiO_x) как исходного материала для получения кремниевых светоизлучающих структур путем самоорганизации кремния в оксидной матрице. Такие системы формируются в процессе отжига аморфного SiO_x и последующего разложения на фазы SiO_2 и кремния, причем диаметр преципитата не должен превышать 5-10 нм (что выводит за рамки применимости модели Лифшица-Слезова [1]). Процесс неполного разложения можно описать реакцией:



В работе [2] моделировался постимплантационный отжиг (1000°C , $\text{SiO}_2:\text{Si}$) слоя SiO_x , содержащего избыточный кремний ($< 1\%$). Оба процесса – формирование кластеров и их стягивание в фазовые нановыделения – моделировались методом Монте-Карло в двумерном пространстве. Стягивание кластеров происходило при случайном блуждании атомов Si вследствие межатомного взаимодействия и описывалось введением упругих связей, действующих в направлении ближайших атомов.

В нашей клеточно-автоматной (КА) модели нет таких ограничений на x . Также Монте-Карло-симуляция происходит поатомно, что в отличие от КА (трехмерная КА-ячейка содержит около 50 атомов), более ресурсоемко. При параметризации модели мы опирались на данные из работы [3]. Для каждой ячейки вычисляется “энергия” E , состоящая из внутренней энергии (энтальпия образования кластера Si_xO_y), механической по смыслу энергии деформации G , задаваемой квадратично закону Гука, и поверхностной энергии E_{surf} :

$$E = U(x, y) + G(z - \bar{z})^2 + E_{\text{surf}}(\delta - 1)$$

Внутренняя энергия $U(x, y)$ имеет два минимума, соответствующие чистому Si и чистому SiO_2 , и может быть задана на основании результатов квантово-химических вычислений кластеров Si_xO_y . Вероятности перехода атома из i -й ячейки в j -ю зависят от их разности энергий; их удобно задать формулой Ферми-Дирака, поскольку она удовлетворяет условию взаимности $\omega_{ji}^x + \omega_{ij}^y = 1$, $\omega_{ji}^y + \omega_{ij}^x = 1$.

Модельные расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, показывая действительную сегрегацию фаз.

1. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 1958, **35**(2), 479-492.
1. А.Ф. Лейер, Л.Н. Сафронов, Г.А. Качурин. *Физика и техника полупроводников*, 1998, **33** (4), 389-394.
1. В.А. Данько, И.Э. Индутный, В.С. Лысенко и др. *ФТП*, 2005, **39** (10), 1239-1245.

СОСТАВ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТОВ БИС(ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНАТОВ) ЦИНКА(II) С N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

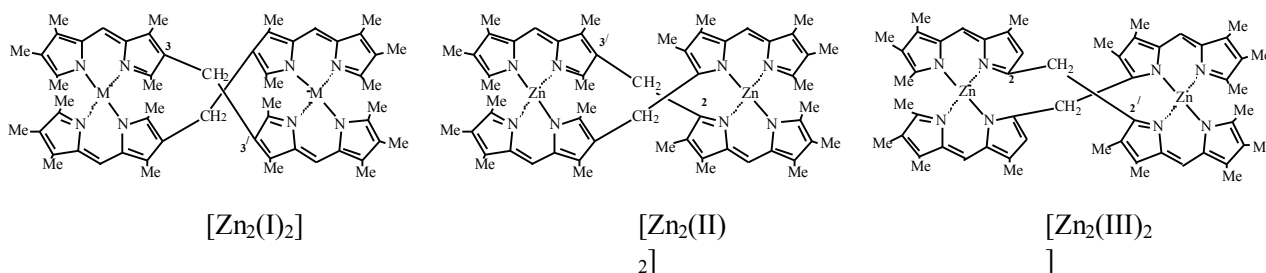
Ксенофонов А. А., Гусева Г. Б., Антипа Е. В., Вьюгин А. И.

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

Иваново, Россия, ул. Академическая, 1,

E-mail: gbg@isc-ras.ru

Термогравиметрический анализ кристаллов, образованных устойчивыми сольватами, позволяет получить ценную информацию не только о состоянии соединений в твердой фазе, но и об особенностях их сольватации в растворах, в том числе о специфических взаимодействиях соединений с молекулами растворителей различной природы, что снимает проблемы, возникающие при интерпретации результатов спектральных и др. исследований. Такой подход был успешно применен ранее при изучении координационных свойств и π -стекинга комплексов порфиринов МР и дипирринов $[M(dpm)_2]$. Задачей данного исследования стало экспериментальное обоснование нашей гипотезы, объясняющей высокую селективность флуоресценции новых люминофоров дипирриновой группы – геликатов цинка(II) с бис(дипирролилметенами) $[Zn_2L_2]$. Особенности люминесцентного поведения $[Zn_2L_2]$ является почти 100% квантовый выход флуоресценции в неполярных средах и тушение излучения в присутствии полярных соединений, эффективность которого коррелирует с электронодонорными свойствами последних. Сделано предположение, что причиной тушения флуоресценции $[Zn_2L_2]$ является эффективная дополнительная координация металлом электронодонорных молекул с образованием супрамолекулярных комплексов $[Zn_2L_2 \cdot nSolv]$, что характерно для родственных соединений – МР и $[M(dpm)_2]$. Для подтверждения этого предположения медленной кристаллизацией из насыщенных растворов $[Zn_2L_2]$ в N,N-диметилформамиде ($t \sim 30^\circ C$) выращены кристаллосольваты и проведен их термогравиметрический (Аг) и масс-спектроскопический анализ. Влияние на супрамолекулярную организацию структуры олигопиррольного геликанда рассмотрено на примере геликатов цинка(II) с тремя типами бис(дипирролилметенов), в молекулах которых центральный спейсер связывает дипирриновые домены по 2,2'-, 2,3'- или 3,3'-позициям проксимальных пирролов:



Термогравиметрический анализ показал, что кристаллы образованы устойчивыми до $\sim 100^\circ C$ сольватами состава $[Zn_2L_2 \cdot 2DMFA]$ с энергиями координационных взаимодействий $M \leftarrow DMFA$ от 87.9 до 142.6 кДж/моль. Термостабильность $[Zn_2L_2 \cdot 2DMFA]$ максимальна для 2,2'- и минимальна для 3,3'-бис(дипирролилметената) цинка. Полученные результаты подтверждают нашу гипотезу о причинах селективности флуоресценции $[Zn_2L_2]$ и представляют интерес для дальнейших разработок флуоресцентных сенсоров электронодонорных молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Росийского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97510-р_центр а).

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ С ПРОИЗВОДНЫМИ АЗОЛОВ ПРИ 298К

Раджабов У.Р.¹, Ёрмамадова С.Г.², Рахимова Р.Н.¹, Козихонов А.У.¹

¹Таджикский государственный медицинский университет им. Абуали ибн Сино,

г. Душанбе, Таджикистан

²Таджикский национальный университет, г. Душанбе, Таджикистан

e-mail: umarali55@mail.ru

В настоящее время координационная химия включает в себе новую отрасль науки «Биокоординационная химия», которая наряду с другими задачами изучает так же роль макро- и микроэлементов в живой природе. Следует напомнить, что 96% живой массы вещества приходится на 4 макроэлемента: углерод, водород, кислород и азот. К микроэлементам относятся Са, Р, К, S, что в сумме составляют 3% и I, Cl, Fe, Na, Mg, Cu, Co, Zn примерно 1% живой массы. По последним данным к микроэлементам отнесены так же Mn, Mo, Se, Cr, Ni, Sn, F, V, содержание которых в живом организме очень незначительно, но имеют

существенную биологическую активность. Из перечисленных выше макро- и микроэлементов 10 металлов называются «металлами жизни» или «биометаллами»: Na, K, Mg, Ca, Mo, Mg, Fe, Co, Cu, Zn. Целью настоящей работы является исследование процесса комплексообразования в системе Си(о) – Си(II)-имидазол-вода при ионной силе 1,0 моль/л (NaNO_3) и температуре 298 К, методом оксрeдметрии. Исследование процесса комплексообразования согласно теории метода оксрeдметрии предусматривает снятие кривых зависимостей окислительного потенциала от одного из следующих концентрационных переменных при постоянстве всех остальных: рН, рСо, р C_{HIm} . На кривые зависимости φ – рН наблюдается формирование нескольких прямолинейных участков с угловыми коэффициентами равными 0, $-\Delta/2$, $-\Delta$, $-3/2\Delta$, -2Δ , $-\Delta$, что указывают на последовательное присоединение одного, двух и более лигандов к центральному иону комплексообразователю. Причем численные значения угловых коэффициентов определяет число присоединяемых лигандов. Здесь следует иметь в виду, что значения $\Delta = RT/F \cdot 2,303 = 59 \text{ мВ}$. Поскольку в реакции переноса участвуют два электрона то вклад одного лиганда на уменьшение окислительного потенциала равно 29,5 мВ. Дальнейшее уменьшение окислительного потенциала при рН больше 8 можно связать с образованием малорастворимых гидролизных форм соединений меди (II). Для определения ядерности и координируемых число азота в комплексных частицах были сняты экспериментальные зависимости окислительного потенциала от обратного логарифма концентрации азота и металла комплексообразователя. На кривых зависимостей окислительного потенциала от концентрационных переменных практически во всех областях рН наблюдается сосуществование нескольких частиц. По этому на прямолинейных участках, особенно в случае зависимости, φ –р $\text{C}_{\text{Si(II)}}$ были выделены участки с четким угловым коэффициентом. Это связано с протеканием процесса образования полимерных форм гидроксо соединений меди(II). Таким образом на основании совместного анализа зависимостей φ –рН, φ –р $\text{C}_{\text{Si(II)}}$ и φ –р C_{HIm} можно заключить, что в системе Си(о)-Си(II) -азол- H_2O предположительно образуется ряд моно- и биядерных координационных соединений состава: SiOH^+ , SiL^{2+} , SiL^{2+}_2 , SiL^{2+}_3 , $\text{Si}_2\text{L}_2(\text{OH})^{2+}_2$,

РАСТВОРИТЕЛИ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКОЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ. ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, СТЕКЛОВАНИЕ

Солонина И.А.¹, Родникова М.Н.¹, Киселев М.Р.², Хорошилов А.В.¹, Троицкий В.М.³
¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
² *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*
³ *ВНИИГАЗ, Московская область, пос. Развилка*
e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Одним из свойств пространственных сетей водородных связей в жидкостях и растворах является ее устойчивость – способность передавать возмущение на весь объем. С этим свойством сетки связан ряд особенностей систем, обладающих такой сеткой, в частности, сильное переохлаждение жидкой фазы, легкость стеклообразования, трудность получения монокристалла. Методом ДСК определены интервалы переохлаждения и температуры стеклования двух классов систем: 1 - растворители с пространственной сеткой – диолы и аминокспирты и 2 - растворители, не обладающие такой сеткой: диоксан, диметилсульфоксид и ацетонитрил. Переохлаждение в системах первого класса в несколько раз больше, чем второго. Наибольшее переохлаждение у 1,3 пропандиола и 3-амино-1-пропанола (35-40°C), наименьшее – у ацетонитрила (4°C). Исследование проводили на одной и той же установке (INTERTECH DSC Q100) в одних и тех же условиях съемки – скорости охлаждения и нагревания (1°/мин). Температуры стеклования, плавления и твердофазовых переходов в системах с пространственной сеткой Н-связей измеряли на приборе Mettler DSC30 путем нагревания сильно переохлажденного образца (3°/мин). Показано, что величины стеклования находятся в интервале температур от -100 до -130°C. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-32012 мол_а).

СРАВНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И МОНОЭТАНОЛАМИНА

Солонина И.А., Родникова М.Н., Соловей А.Б., Широкова Е.В., Сироткин Д.А.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Этиленгликоль (ЭГ) и моноэтаноламин (МЭА) – первые представители диолов и аминокспиртов – растворителей с пространственной сеткой водородных связей. Молекулы этих соединений имеют гош-

конформации в газовой фазе, стабилизированные внутримолекулярной Н-связью. Энергия как внутримолекулярной, так и межмолекулярной Н-связи (в конденсированном состоянии) больше у МЭА [1].

Гош-конформация молекулы ЭГ сохраняется во всех трех агрегатных состояниях [2]. Молекула МЭА в кристаллическом состоянии имеет транс- конформацию, что обуславливает отсутствие внутримолекулярной водородной связи.

В данной работе проведен анализ данных о структуре кристаллических и жидких ЭГ и МЭА. Построены кристаллы этих соединений и охарактеризованы Н-связи О-Н...О, О-Н...N и N-Н...О.

Сравнение энтальпий и энтропий плавления, кристаллических ЭГ и МЭА показало значительно большее изменение энтальпии и энтропии при плавлении МЭА, чем ЭГ (~ в 2 раза). Можно предположить, что изменение конформации молекулы МЭА в большей степени происходит при кристаллизации этого вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-00264).

3. М.Н.Родникова, И.А.Солонина, А.Б.Соловей, Т.М.Усачева. *Ж. неорг. химии*, 2013, **58**, 1628.

3. L.Bako, T.Gros, G.J.Palinkas, M.C.Bellissent-Funel. *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 3215.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВОВ

Постников В.А.¹, Щебетовская Н.В.¹, Покинтелица Е.А.¹, Амерханова Ш.К.²

¹Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина

²Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова,
Караганда, Республика Казахстан
postva@yandex.ru

При кристаллизации переохлаждение расплава ΔT^- относительно температуры фазового равновесия T_L ($\Delta T^- = T_L - T_m$, T_m – минимальная температура переохлажденного расплава), как известно, играет ключевую роль. От величины ΔT^- зависят физико-химические параметры кристаллизации, а значит, в конечном счете, структура материала и его свойства. Согласно массиву экспериментальных данных молекулярное строение вещества играет важнейшую роль в склонности жидкой фазы к переохлаждению, однако закономерности данного рода отношений еще в значительной степени мало изучены.

В данной работе методами циклического термического анализа исследована кристаллизация представителей двух классов органических веществ: алифатических насыщенных одноосновных карбоновых кислот (от муравьиной до стеариновой) и ароматических низкомолекулярных веществ (бензол, нафталин, антрацен, дифенил, дибензил; окси- и карбокси-производные бензола и нафталина). Запись температуры образцов производилась на ПК с помощью многоканальной LTR-модульной системы сбора данных «L-Card» в конфигурации: крейт LTR-U-1-4, модуль АЦП LTR27 с субмодулями Н-27Т (измерение милливольтных сигналов с помощью термпар). Массы образцов были в пределах от 50 до 150 мг. Нагревание и охлаждение образцов производилось со скоростями в пределах от 0.001 до 0.5 К/с. На каждом из исследуемых образцов проводилось от 20 до 100 непрерывных термоциклов плавления и кристаллизации.

Для группы насыщенных карбоновых кислот выявлена закономерность влияния длины алифатической цепи на величину ΔT^- : наблюдается постепенное снижение средней величины переохлаждения расплава от 20К для муравьиной кислоты до 2.5К для стеариновой кислоты. Испытания воздействия длительного термоциклирования (около 1000 непрерывных термоциклов нагрева и охлаждения) на стеариновой и пальмитиновой кислотах выявили высокую устойчивость параметров плавления и средней величины переохлаждения [1,2], что позволяет рекомендовать карбоновые кислоты с достаточно большим числом углеродных звеньев в алифатическом скелете в качестве тепло-аккумулирующих фазопереходных материалов (ТАМ).

Ароматические соединения с несимметричным строением молекул и с анизотропными водородными межмолекулярными связями склонны к глубоким переохлаждениям (до 60К у резорцина и салициловой кислоты). Напротив, у веществ с высоким порядком молекулярной симметрии переохлаждения наименьшие (до 10К у бензола и нафталина).

1. В.А. Постников, Е.М. Луганский. *Материаловедение*, 2012, **8**, 17-20.

1. В.А. Постников, Н.В. Щебетовская, С.В. Горбань. *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*, 2012, **18(198)**, 60-65.

ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) С ДИПИРРИНАМИ И АЗАДИПИРРИНОМ В КРИСТАЛЛАХ

Никонова А.Ю.¹, Дудина Н.А.², Антипа Е.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
nad@isc-ras.ru

Среди различных классов красителей дипиррины (HL) и их координационные соединения $[ML_2]$ представляют особый интерес [1], вследствие сочетания ряда практически-значимых свойств (высокая устойчивость, интенсивные хромофорные и, в ряде случаев, флуоресцентные свойства), что обеспечивает разнообразие их применения в спектроскопии, оптике, лазерной технике и др. областях. Одним из важных условий эффективности практического использования красителей является устойчивость в широком диапазоне температур. Очевидно, что основное влияние на характеристики термостабильности должны оказывать особенности молекулярной структуры дипирриновых лигандов и их комплексов. Одной из основных особенностей, которая делает красители этого класса весьма перспективными, является возможность эффективного влияния на их свойства за счет *мезо*- и периферийного замещения, в том числе, изменения природы и числа алкильных и арильных заместителей в молекуле лиганда.

В докладе представлены результаты исследования термической стабильности в атмосфере аргона трех комплексов цинка(II) состава $[ZnL_2]$ с дипирринами и азадипирином (**1-3**), содержащими по четыре метильных или фенильных группы при C₃ и C₅ атомах пирролов (рис. 1). Комплексы **1-3** показали достаточно высокую термическую стабильность. Наиболее стабильным является комплекс **2** с фенильными заместителями в пиррольных циклах лигандов, устойчивый до 481°C (рис. 2). Аза-замещение в *мезо*-спейсере дипиррина дает небольшое (на 23 град)

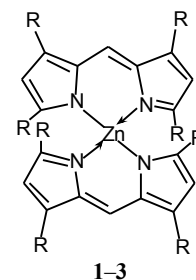


Рис. 1. Структура комплексов Zn(II).
1: X: CH; R: Me;
2: X: CH; R: Ph;
3: X: N; R: Ph.

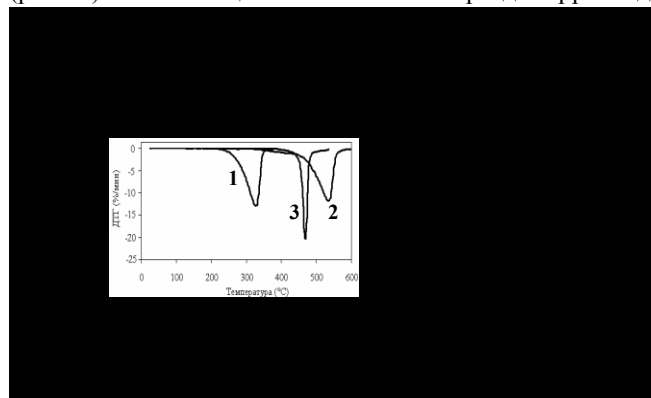


Рис. 2. Кривые ТГ и ДТГ (вставка) комплексов **1-3** в аргоне.

понижение стабильности комплекса **3** по сравнению с аналогом **2**.

Замена фенильных групп на метильные вызывает резкое (до 293°C) снижение стабильности комплекса **1** по сравнению с фенилзамещенными аналогами дипирринового (**2**) и аза-дипиринового (**3**) типа. Термическое разложение комплексов **1-3** протекает в одну стадию убыли массы в узком (от 18 до 69 град) температурном диапазоне. Твердый продукт разрушения соединений в атмосфере аргона, преимущественно, содержит углерод.

1. Т.Е. Wood, A. Thompson. *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1831-1861.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ α – Al_2O_3 ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ГИДРОГЕЛЕЙ Al_2O_3 2-х и 4-х ВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Пенькова О.И., Куцев С.В., Шворнева Л.И.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, РФ
podzorova@pochta.ru

Оксид алюминия является одним из основных компонентов технической керамики. Среди известных модификаций стабильной является одна форма α – Al_2O_3 (корунд). Процессы превращения переходных форм (γ -, η -, χ -, δ - и θ – Al_2O_3) в стабильную форму зависят от предыстории, наличия примесей, модификаторов и дисперсности и оказывают существенное влияние на формирование микроструктурных особенностей керамических материалов на их основе. В связи с этим изучение фазовых преобразований переходных форм Al_2O_3 при различных модификаторах в наноразмерных системах представляет значительный интерес.

Цель настоящей работы изучение влияния модифицирования в процессе золь-гель синтеза прекурсоров Al_2O_3 на фазопреобразования, происходящие при термообработке соответствующих ксерогелей. Модельные составы Al_2O_3 без модификаторов и модифицированные 1мол.% CaO , MgO и CeO_2 были синтезированы золь-гель методом. В каждой реакционной системе поддерживали необходимую кислотность (рН) среды, обеспечивающую полноту осаждения компонентов. Гелеобразные осадки фильтровали, сушили, а затем термообработывали при температурах 1000; 1200, 1300 и 1400°C в электропечах в воздушной среде. В работе представлены результаты дифференциально-термического анализа и порошковой дифрактометрии синтезированных гидрогелей, ксерогелей и нанопорошков.

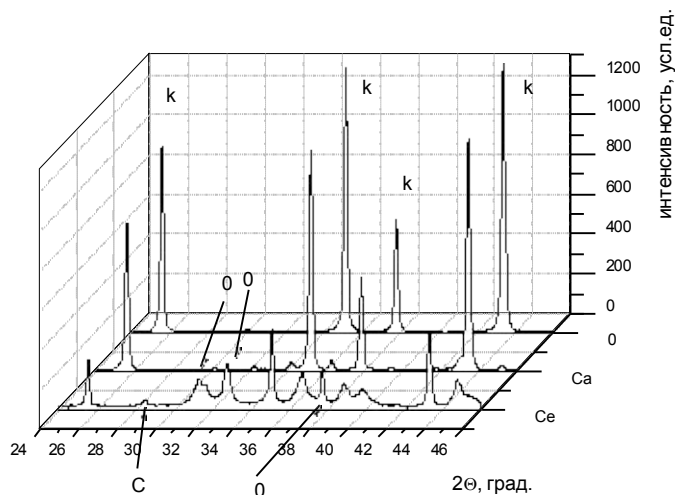


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм образцов, полученных после термообработки ксерогелей Al_2O_3 при 1200°C (k – корунд, o – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, c – CeO_2)

Показано, что в зависимости от вида модификатора изменяются температурные интервалы полной кристаллизации корунда. Предложены варианты возможных механизмов замедления процесса кристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ за счет образования промежуточных твердых растворов.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК

Масленникова Т.П., Корыпкова Э.Н., Кузнецова О.М., Пивоварова Л.Н.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
tpmas@bk.ru

Проблема заполнения нанотрубок соединениями различной химической природы представляет большой как теоретический интерес для выяснения механизма химических и структурных превращений в наносистемах, так и практический – для получения новых наноматериалов, перспективных при использовании в различных областях электронной техники, биологии и медицины в качестве катализаторов, сорбентов, сенсоров и т.д.

В свете этого был предпринят гидротермальный синтез гидросиликатных нанотрубок (НТ) $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила по методике, описанной в [1], с размерными параметрами, оптимальными для процесса заполнения внутреннего пространства трубки. В качестве источника серебра были использованы водные растворы нитрата серебра с различной концентрацией (от 0.1 до 1 М). Проведено заполнение синтезированных образцов хризотила путем обработки их раствором нитрата серебра при различных температурно-временных параметрах: при атмосферном давлении и температурах 50-80 °C и в гидротермальных условиях ($t=150\text{-}300$ °C, $P=30\text{-}70$ МПа). Результаты комплексного физико-химического исследования обработанных образцов нанотрубчатого хризотила показали, что динамика и интенсивность процессов заполнения НТ зависит от температуры, давления и продолжительности обработки НТ.

При заполнении НТ в атмосферных условиях при температурах обработки 50-80 °C по данным РФА было установлено, что проникновение раствора приводит к его взаимодействию с внутренним кремнекислородным слоем структуры хризотила с образованием силикатов серебра таких как Ag_2SiO_3 , $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Ag_4SiO_4 , что подтверждается появлением на дифрактограммах обработанных образцов помимо рефлексов хризотила – рефлексов этих фаз, тогда как при заполнении НТ в гидротермальных условиях

происходит образование наночастиц металлического серебра на поверхности и внутри канала трубки. Об этом свидетельствуют и данные ПЭМ, по результатам которой установлено вхождение нитрата серебра вовнутрь нанотрубки и, в отдельных случаях, даже заполнения целого канала трубки, что отчетливо видно на темнопольных микрофотографиях полученных в рефлексах нитрата серебра. Также стоит отметить, что после заполнения НТ происходит существенное увеличение внешнего и внутреннего диаметра хризотила, которое, однако, не приводит к разрушению структуры НТ. По данным ИК-спектроскопии в случае заполнения НТ при атмосферном давлении, помимо характеристических полос исходного хризотила, обнаружены новые колебания при 1390 см^{-1} , принадлежащие NO_3^- группе. При заполнении НТ в гидротермальных условиях колебания группы NO_3^- невелики, поскольку AgNO_3 разлагается при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, при термохимическом воздействии соединений серебра на нанотрубки хризотила впервые показана кристаллизация наночастиц металлического серебра и его силикатов внутри канала трубки и на поверхности.

1. Корыткова Э.Н., Бровкин А.С., Масленникова Т.П. и др. *Физ. и хим. стекла*. 2011. **37**. 215-228.

ГИДРОСИЛИКАТНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Масленникова Т.П.¹, Корыткова Э.Н.¹, Кононова С.В.², Кручинина Е.В.²,
Ромашкова К.А.², Губанова Г.Н.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
tpmas@bk.ru, svkononova@list.ru

В предшествующих исследованиях была показана целесообразность введения гидросиликатных наночастиц в матрицу поли(дифенилоксидамидо-N-фенилфальмид)а - (ПАИ) для формирования органо-неорганических композитов мембранного назначения с улучшенными свойствами [1]. Задачей данной работы является исследование влияния химического состава и размерности нанотрубок (НТ) хризотилового типа на физико-химические и транспортные свойства полученных нанокомпозитов.

Исследование процесса образования гидросиликатов $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ нанотрубчатого строения со структурой хризотила показало, что их кристаллизация в гидротермальных условиях зависит от природы исходных компонентов, параметров синтеза и характера реакционной среды. Установлено, что НТ образуются из различных исходных смесей; оксидов, гидроксидов и силикатов Mg и Ni, оксида кремния при $t=250-450\text{ }^\circ\text{C}$, давлении не менее 10 МПа, продолжительности не менее 6 ч в водных средах с концентрацией 0.5-3 масс. % NaOH. Установлены условия получения химически чистых однородных продуктов синтеза: для $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - исходная смесь MgO и SiO_2 , $t=350\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность 12-24 ч, 1 масс.% раствор NaOH; для $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - исходная смесь $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiSiO_3 , $t=400\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность 24 ч, 1.5-2 масс. % раствор NaOH. Давление при синтезах составляло 70 МПа. Использование указанных параметров дает возможность получения НТ Mg- и Ni-хризотиллов определенных размеров (Mg-хризотила с внешним диаметром - $D_{\text{внеш.}} = 25-30\text{ нм}$ и внутренним - $D_{\text{внутр.}} = 4-5\text{ нм}$, и для Ni-хризотила $D_{\text{внеш.}} = 15-20\text{ нм}$ и $D_{\text{внутр.}} = 3-4\text{ нм}$, длина НТ составляла 100-500 нм), оптимальных для последующего введения в полимерные матрицы.

Были получены и исследованы композиционные пленки на основе ПАИ, с содержанием НТ от 2 до 10 масс. %.

Методом ПЭМ изучены ультратонкие срезы полученных композитов, показан характер распределения НТ в матрице в зависимости от их химического состава. Исследование термических свойств нанокомпозитов показало, что введение НТ $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ замедляет процесс выхода растворителя из ПАИ-матрицы, значительно увеличивает температуру стеклования и начало термодеструкции композитов по сравнению с базовым полимером. Введение НТ гидросиликата никеля не оказывает заметного влияния на температуру стеклования матричного полимера ПАИ.

Показано, что введение НТ гидросиликата магния в матрицу ПАИ приводит к формированию материала с улучшенными физико-механическими свойствами, проникаемого в большей степени, чем исходный полимер, в процессе перапарации по отношению к полярным жидкостям, в частности – воде и спиртам. Данные перапарационных исследований композитов с Ni-хризотилом показывают, что проникаемость композиционных пленок по этанолу и воде практически не изменяется. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-08-00887-а.

1. С.В. Кононова, Э.Н. Корыткова, К.А. Ромашкова и др. *ЖПХ*, 2007, **80**, 2064-2070.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ В 3D-КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ

Дышин А.А.¹, Елисеева О.В.¹, Бондаренко Г.В.², Фомина Н.А.³, Колкер А.М.¹, Киселев М.Г.¹¹ Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия² Институт экспериментальной минералогии, Черноголовка, Россия³ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россияaad@isc-ras.ru

В настоящее время одной из самых актуальных задач является поиск новых материалов для фотоники с повышенной механической устойчивостью. Благодаря своей аномально высокой прозрачности, опалоподобные структуры являются уникальными матрицами для получения оптических устройств. Целью работы была импрегнация одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в опаловидную матрицу, а также исследование структурных и люминесцентных характеристик полученного композита. Сложность получения таких материалов, в первую очередь, связана с трудностями, возникающими при получении опалоподобных структур с точно заданными размерами матрицы.

В настоящее время существуют методики получения такого материала на основе макро и мезопористого кремнезема.

Для синтеза образцов в работе в качестве исходной матрицы использовались синтетические опалы, представляющие собой шары аморфного диоксида кремния, одинакового диаметра, плотноупакованные в соответствии со структурой гранцентрированной кубической решетки. Таким образом, около 26% от объема полученной матрицы приходится на долю взаимосвязанных пор, которые доступны для заполнения другим веществом. Для внедрения ОУНТ были выбраны матрицы с фиксированными размерами частиц 260 и 850 нм.

Для импрегнации ОУНТ, которая проводилась методом многократной инфильтрации, были использованы предварительно приготовленные суспензии ОУНТ в смеси этиловый спирт + ПАВ. Благодаря капиллярному эффекту, растворенные ОУНТ были равномерно распределены по всему объему опаловой матрицы. Далее в течение нескольких суток подготовленный образец сушился, а затем отжигался в муфельной печи для удаления органических составляющих суспензии и перехода его в прозрачное состояние.

Получившиеся образцы изучались методом Raman-спектроскопии. Результаты исследования приводятся в докладе.

Авторы благодарят к.т.н. В.М. Масалова и зав. лаб., д.т.н. Г.А. Емельченко (Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Московской обл., Россия) за предоставленные опаловые матрицы. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-00166 а

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ АЛКАНОЛ (МЕТАНОЛ, ЭТАНОЛ) – Н-АЛКАН (ГЕПТАН, ОКТАН) В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Елисеева О.В., Дышин А.А., Киселев М.Г.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

eov@isc-ras.ru

Целью настоящего исследования является изучение смешанных растворителей алкан-алканол, являющихся модельными соединениями для ряда промышленных технологий. Исследования подобных бинарных растворителей крайне важны для эффективного подбора смешанных растворителей в процессах экстракции, когда необходимо одновременно удовлетворить требованиям высокой селективности и высокой растворяющей способности, например, экстракции ароматических углеводородов. Более того, эти смеси характеризуются рядом особенностей термодинамических характеристик, связанных с сольвофобными эффектами и, поэтому, изучение объемных характеристик смесей алкан-алканол имеет большое значение для понимания этих эффектов.

С помощью денсиметра Anton Paar DMA 5000M измерена плотность растворов этанол-гептан и этанол-октан при температурах 288.15 К, 298.15 К, 308.15 К, 318.15 К и 328.15 К с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ г/см³. В докладе обсуждаются, рассчитанные из экспериментальных данных парциальные и кажущиеся мольные объемы алканов, коэффициенты термического расширения и избыточные мольные объемы смешения в интервале концентраций от 0 до 0.1 м.д. (предельной растворимости) алкана в спирте с шагом 0.01 м.д.

Все рассчитанные избыточные мольные объемы смешения имеют положительные значения, что означает увеличение парциальных объемов смеси по сравнению с объемами индивидуальных растворителей. На концентрационных зависимостях избыточных объемов наблюдается локальный минимум в области 0.03-0.04 м.д. для гептана и при 0.04-0.05 м.д. для октана в смеси с этанолом. Эта тенденция наблюдается для

всех температур. На концентрационных зависимостях избыточных объемов во всем температурном интервале наблюдается нелинейность в области 0.02-0.06 м.д. для гептана и при 0.02-0.05 м.д. для октана в смеси с метанолом. Объемные характеристики (кажущиеся и парциальные мольные объемы алканов) имеют монотонный характер и увеличиваются с ростом температуры.

Наблюдаемые эффекты обсуждаются в докладе и объясняются на основе концепции сольвофобной сольватации алканов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-00116-а

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПРОВОДНОСТИ ПРИ СУШКЕ КОЛЛОИДНЫХ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Зуева Г.А.¹, Рудобашта С.П.², Дмитриев В.М.³, Зуев Н.А.², Нечаев Е.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина, Москва, Россия

³Тамбовской государственный технический университет, Тамбов, Россия

zueva_galina15@mail.ru

Приведены и проанализированы результаты экспериментальных исследований массопроводных свойств типичных коллоидных капиллярно-пористых материалов - семян овощных культур. Дано сопоставление коэффициентов массопроводности этих материалов с коэффициентами массопроводности других коллоидных капиллярно-пористых материалов.

К коллоидным капиллярно-пористым материалам относятся капиллярно-пористые материалы с проницаемыми для распределяемого вещества стенками пор. Таковыми являются все материалы растительного и животного происхождения (в частности семена). В капиллярно-пористых и коллоидных капиллярно-пористых материалах при сушке влага может перемещаться как в жидкой, так и в паровой фазе, в результате параллельного действия разных механизмов. Коэффициент массопроводности k , м²/с необходим для описания кинетики сушки материалов, скорость протекания которых зависит от внутридиффузионного сопротивления [1,2].

Массопроводность семян исследовали зональным методом, в основе которого лежит опытное определение кривых сушки для единичных семян, снятых в условиях отсутствия внешнего диффузионного сопротивления, и последующий их анализ путём разбиения на ряд концентрационных интервалов и нахождения для них коэффициента массопроводности из решения задачи массопроводности для единичного тела (в данном случае - семени) [3]. Применение зонального метода позволяет получить зависимость коэффициента массопроводности от влагосодержания материала для того или иного температурного режима сушки, в частности, при разной температуре среды t_c . При расчете коэффициента массопроводности для каждого типа семян принято эквивалентное каноническое тело. Термин «эквивалентный» означает, что объем семени равен объему тела равного объема. Исследования проводили с семенами лука «Штутгартер ризен», горчицы белой, петрушки «Кучерявец», сладкого перца «Соната». Рассчитанные из кривых сушки зональным методом значения коэффициента массопроводности k приведены в виде зависимостей $k = f(u)_{t_c}$, где u -влагосодержание материала, кг/(кг сухого материала), t_c – температура сушильного агента, °C. Значения $k = f(u)_{t_c}$ для указанных семян исследованы в диапазоне влагосодержаний $u \in [0,05; 0,055]$.

1. А.М. Климов, С.П. Рудобашта, Ю.А. Тепляков, В.М. Нечаев, Г.М. Михайлов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2011, **54(5)**, 117-120.
1. Г.А. Зуева, Г.Н. Кокурина, В.М. Дмитриев, Н.А. Зуев, В.А. Карасев. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2011, **54(12)**, 106-109.
3. Рудобашта С.П. *Массоперенос в системах с твердой фазой*. М.: Химия, 1980. 248 с.

D-СТРУКТУРА РАСТВОРОВ НИТРАТА КАДМИЯ ПО ДАННЫМ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Бумагина А.Н., Кузнецов В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

SButagin@mail.ru

Использован метод преобразования Фурье в обработке результатов рентгенодифракционного эксперимента. Известно, что угловое распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в газах, жидкостях, аморфных твердых телах и поликристаллах отражает структуру его ближнего порядка. При этом для количественного анализа интенсивности рассеяния этих веществ используется функция

радиального распределения (ФРР) атомно-электронной плотности, которая устанавливает связь между радиальным распределением электронной и атомной плотностью в веществе.

Отражены результаты рентгенодифракционного эксперимента на водных растворах нитрата кадмия с мольным соотношением соль/вода 1:4; 1:10; 1:25; 1:40; 1:60 (от растворов средних концентраций до близких к насыщению). Проведен анализ кривых интенсивностей (КИ), которые являются непосредственным результатом рентгеновского эксперимента и дают первичную информацию о молекулярной структуре растворов.

КИ водных растворов $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ отличаются от КИ воды положением и формой максимумов [1]. Увеличение концентрации соли в этих растворах приводит к более заметному изменению КИ. Общим для всех КИ является наличие малоуглового предглавного максимума (ПГП) в области $S_i = 3 \div 10 \text{ нм}^{-1}$, интенсивность и положение которого зависит от концентрации соли в растворе. Наблюдаемый максимум обусловлен преимущественными расстояниями (0,8-1,5 нм) между частицами большой рассеивающей способности. С ростом концентрации соли в растворах высота этих максимумов увеличивается, а положение S_i изменяется линейно m^b ; $S_i = A m^b$.

Различия между экспериментальными кривыми интенсивности обусловлено особенностями строения изучаемых систем. Отличия КИ растворов от кривой рассеяния воды связано с образованием их собственной структуры, отличной от структуры чистой воды. ПГП служит признаком существования промежуточных структурных областей в водно-электролитных системах и характеризует беспорядочно упакованное расположение структурных единиц, размеры которых находятся в интервале 0,8-1,5 нм.

Рассчитаны экспериментальные и теоретические функции радиального распределения, используемые при количественном анализе межатомной структуры изучаемых жидкофазных систем. Качественные выводы, полученные при анализе КИ рассеяния, подтверждаются результатами количественного анализа ФРР и нормированных корреляционных функций.

Проведено математическое моделирование для некоторых изученных систем. В расчеты теоретических структурных функций закладывались молекулярные комплексы, содержащие до пятидесяти структурных единиц.

1. A.H. Narten, W.E. Thissen. Atom Pair Distribution Functions of Liquid Water at 25°C from Neutron Diffraction, *Science*, 1982, **217(4564)**, 1033 - 1034.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЦИЛИНДРА В ПЕРИОД ПАДАЮЩЕЙ СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ

Кокурина Г.Н., Зуева Г.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
galnikkok_79@mail.ru

Математическая постановка задачи об испарении влаги из цилиндра сводится к сопряженной задаче теплопроводности с подвижной границей фазового перехода при соответствующих краевых условиях:

$$\partial \Phi(r, t) / \partial t = a(\partial^2 \Phi(r, t) / \partial r^2 + r^{-1} \cdot \partial \Phi(r, t) / \partial r), \quad t > 0, \quad y(t) < r < R;$$

$$\lambda \partial \Phi(R, t) / \partial r = \alpha(\Theta(t) - \Phi(R, t)); \quad \Phi(y(t), t) = T(y(t), t);$$

$$\lambda \partial \Phi(y(t), t) / \partial r + \varepsilon \rho_s r^* \frac{dy}{dt} = 0;$$

$$- \varepsilon \rho_s dy / dt = K(\exp(M_2 - \frac{M_1}{T(y(t), t)}) - P(t));$$

$$y(0) = R; \quad T(r, t) = f_1(r), \quad 0 \leq r \leq y(t).$$

Требуется найти $y(t)$, $\Phi(r, t)$ при $y(t) \leq r \leq R$. Здесь $\Phi(r, t)$ - поле температур высушенного слоя; $P(t)$ - парциальное давление водяного пара в воздухе; λ - теплопроводность сухого материала; ε - порозность; a - температуропроводность сухого слоя; ρ - плотность сухого материала; ρ_s - плотность воды; $f_1(r)$ - известное, симметричное относительно центральной оси цилиндра, распределение температуры во влажном материале; r^* - удельная теплота испарения; β - коэффициент массоотдачи, D_s - эффективный коэффициент диффузии пара в пористой среде (высохшем слое) [1]. Зависимость равновесного давления пара от температуры $\ln P_H = M_2 - M_1 / T$.

Данная задача Стефана решена нами аналитически с использованием метода дифференциальных рядов [2]. Модель позволяет определить поле температур просушенного слоя и закон перемещения границы испарения, т.е. рассчитать кинетику процесса сушки волокна. В нулевом приближении при квадратичном начальном распределении температуры в цилиндре решение принимает вид

$$y_0(\tau) = R \left[1 - \frac{R}{a} \left(l_0 \exp\left(-\frac{M_1}{f_1(R)}\right) \tau - \frac{K}{\rho} \int_0^\tau P(t) dt \right) \right];$$

$$B_0(\tau) = \begin{cases} \frac{NK}{aBi} \left(-g_n + \frac{K}{\varepsilon \rho_s} P(\tau) \right) + Q(\tau) + aD_1, & \tau \rightarrow \infty; \\ D_0 + 4aD_1\tau + \left(-\frac{NRg_n}{aBi} - D_0 \right) 2 \exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right), & \tau \rightarrow 0. \end{cases}$$

Здесь $e_\tau = \frac{at}{R^2}$; $N = \frac{r^*}{c}$; $g_n = l_0 \exp\left(-\frac{M_1}{f(R)}\right)$; $f(r) = D_0 + D_1 r^2$.

Тогда $\Phi(r, t) \approx B_0(t) + \frac{r^2}{(1!)^2 2^2 a} B_0'(t)$.

2. С.П. Рудобашта, И.Б. Елкина. *Теоретич. основы хим. технологии*, 1999, **33(4)**, 363-368.
2. Э.М. Карташов. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. 2001. - 550 с.

МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ТОНКИХ ПОРФИРАЗИНОВЫХ ПЛЕНКАХ

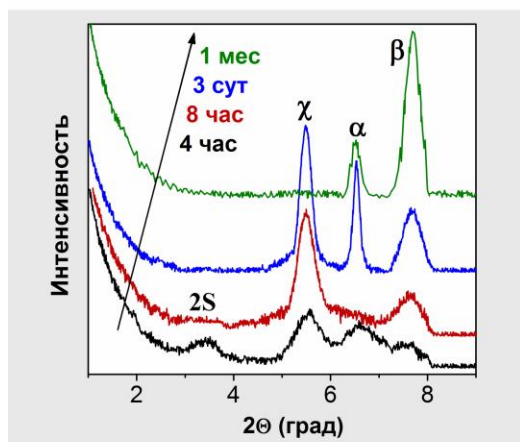
Колкер А.М., Боровков Н.Ю.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Российская академия наук, Иваново, Россия
amk@isc-ras.ru

Канонической проблемой химии фталоцианиновых материалов является механизм фазовых переходов в твердой фазе. А ее наиболее сложный аспект – генезис χ -фазы. В случае незамещенных фталоцианинов (Pc) χ -фаза лабильна и доступна только при механохимическом воздействии на стабильную β -фазу. В 1985 году на примере ZnPc было показано, что межфазный переход $\alpha \rightarrow \beta$ протекает не прямо, а через стадию χ -фазы. Тем не менее, ни в одной из дальнейших работ этот результат подтвержден не был. Цель нашего исследования состоит в том, чтобы, используя тетра-*трет*-бутил-порфиразин меди (CuPaz') в качестве модельного объекта, выявить закономерности образования χ -фазы в процессе формирования упорядоченной структуры твердой пленки исходя из аморфного состояния.

Исследованный образец CuPaz' представлял собой смесь трех геометрических изомеров (C_{4h} , 58%; C_s , 25%; C_{2v} , 17%). Эксперимент проводили следующим образом. Используя ванну Ленгмюра (NT-MDT), формировали плавающие слои из растворов в различных растворителях. Слои сжимали до определенного давления, переносили их на кремниевую подложку, после чего периодически измеряли дифрактограмму пленок. Рентгеноструктурное исследование выполнили на малоугловом дифрактометре АМУР-К в ЦКП ИК РАН. Морфологию пленок CuPaz' исследовали с помощью брестеруговой микроскопии на приборе NIMA 601BAM в Университете Саленто (Италия). Важнейший экспериментальный результат представлен на рисунке.

Рисунок. Дифрактограммы пленки CuPaz', полученной переносом 30 бимолекулярных слоев на полированный кремний.



Использовано излучение Cu Kα. Плавающий слой создан из раствора CuPaz' в *o*-ксилоле. Давление переноса 16 мН/м. Греческими буквами обозначены фазы, аналогичные фазам CuPc. Символом 2S (2-Stack) обозначена двухстековая фаза, составляющая основу бислоя и стабильная только в коллоидной системе CuPaz'-H₂O.

В работе выявлена однозначная зависимость структуры пленок CuPaz' от условий получения. Предложена физико-химическая модель образования и диссоциации χ -фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97515) и Президиума РАН (программа «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА β -EuIn₄Te₇

Гусейнова Г.А., Исмаилов З.И., Гусейнова С.А.
 Бакинский государственный университет Баку, Азербайджан
 e-mail: zakir-51@mail.ru

Основными методами получения совершенных кристаллов большого диаметра являются методы выращивания из расплава, из растворов и из паровой (газовой) фазы.

Соединение β -EuIn₄Te₇ получен прямым ампульным методом из элементов [1]. Ампулы для синтеза из элементов толстостенного кварца подвергали травлению, а затем отжигали при 700^oK в вакуумной печи. Синтез осуществляли в односекционных печах при температуре 1100^oK для β -EuIn₄Te₇. Расплавы выдерживали при этих температурах в течении 5 ч, подвергая интенсивному перемешиванию, а затем температуру медленно снижали до 600^oK. Для гомогенизации сплавы отжигали при указанных температурах в течении 240 ч. Однофазность и однородность полученного поликристалла соединения β -EuIn₄Te₇ (темно-фиолетового цвета) контролировали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) анализов.

Методом химических транспортных реакций (ХТР) выращен монокристал соединения β -EuIn₄Te₇. Установлен, оптимальный режим роста монокристалла ($T_1=1080$, $T_2=980$, $c_1=5$). Рентгенографическое исследование показало, что β -EuIn₄Te₇, кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=11,72 \text{ \AA}$, $b=11,36 \text{ \AA}$, $c=6,92 \text{ \AA}$.

Для исследования рентгеноструктурных и физико-химических свойств из предварительно синтезированных поликристаллических теллуридов были выращены монокристаллы методом химических газотранспортных реакций (ХТР).

Известно, что при транспортировке этих соединений происходят некоторые физико-химические процессы [2,3].

Как известно, в основе метода химических газотранспортных реакций лежит гетерогенная химическая реакция, при которой взаимодействие веществ в твердом и в жидком состояниях происходит по обратной реакции с каким либо газообразным веществом.

При ХТР только газообразные малоустойчивые составы, которые при переносе в другую часть контейнера при изменении условий равновесия разлагаются с выделением монокристаллов исследуемого соединения.

Для получения монокристалла соединения β -EuIn₄Te₇ использовали кварцевый контейнер длиной 160 мм и диаметром 16 - 20 мм и электронагревательные системы. Приготовленные ампулы очищались хромовой смесью и промывались дистиллированной водой. Навеска вещества составляла 2-5 г, концентрация йода транспортера 2,5 г/см³. Установлено, что меньшие концентрации йода малоэффективны. Оптимальный режим для получения монокристалла β -EuIn₄Te₇ и был найден по результатам термического исследования поликристаллических образцов.

1. О.М. Алиев, Г.А. Гусейнова Фазовые равновесия в системах Eu и Yb. *Неорг. материалы* 1985, т.21, №9, с.1476-1478.
2. О.М. Алиев Т.Х. Курбанов и др. Получение халькогаллатов и халькоиндатов Eu и H. *Изв.АН СССР. Неорганические материалы*. 1976, т.12., №11, с.1946.
1. Г. Шефер Химические транспортные реакции_ М.: Мир, 1964., 194 с.

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ As₂Se₃-Yb И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ

Ильяслы Т.М., Мамедова Л.Н., Исмаилов З.И., Аббасова Р.Ф., Вейсова С.М.
 Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
 email zakir-51@mail.ru

Халькогенидные стекла относятся к наиболее перспективным стеклам для волоконной оптики среднего ИК-диапазона. Это обусловлено их высокой прозрачностью в ближнем и среднем ИК-диапазоне от 0.6 до 10 мкм, низкими оптическими потерями, устойчивостью к кристаллизации и действию окружающей среды.

Повышение температуры и увеличение продолжительности термообработки приводит к поверхностной кристаллизации. Объемная кристаллизация и выделение в объеме образцов крупных кристаллических включений. К недостаткам халькогенидных стекол относятся их пониженная химическая устойчивость и склонность к кристаллизации.

Изучение процессов кристаллизации представляет как научный, так и прикладной интерес, так как является одним из эффективных методов исследования строения стекла и природы стеклообразного состояния. Наибольший интерес представляет переход твердого тела из стеклообразного в кристаллическое состояния, происходящий макроскопически по всему объему – объемная кристаллизация.

Кристаллизацию стекол системы $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Yb}$ проводили изотермическим отжигом. Температура отжига была определена из термограмм соответствующих стекол, ее значение на 10-15 К превышала температуру кристаллизации стекол. Установлена, что после кристаллизации плотность соответствующих стекол увеличивается.

Поэтому в качестве меры объемной кристаллизации мы рассматривали относительное изменение плотности сплавов, для чего использовали экспериментальные значения плотности, полученные при каждой исследуемой температуре.

Увеличение содержания Yb в сплавах также способствует увеличению скорости кристаллизации.

Предварительный отжиг ведет во всех случаях к существенному увеличению температур стеклования и кристаллизации, что указывает на значительную структурную релаксацию при низкотемпературном отжиге в халькогенидных стеклах с учетом РЗЭ.

Сравнивая объемной кристаллизации стекол с участием Yb можно прийти к выводу, что кристаллизация с участием Yb при заданных температурах идет более сильнее, чем с участием других лантаноидов.

Изучение процессов кристаллизации и выделяющихся фаз, в частности изучение спектроскопических характеристик ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) в таких фазах, представляет как научный, так и прикладной интерес.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В АППАРАТЕ С МЕХАНИЧЕСКИМИ МЕШАЛКАМИ

Исаев В.Н., Сливченко Е.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново, Россия

isaev_yadim1958@mail.ru

Многие производства получения лекарственных препаратов и витаминов, осуществляемые методами химического и биохимического синтеза, протекают в реакторах периодического действия. Повышенные требования к качеству выпускаемых препаратов на завершающей стадии выделения вещества методом кристаллизации определяют жесткие условия к обеспечению пересыщения системы, которое в свою очередь определяется гидродинамической обстановкой в аппарате и сопутствующим тепло и массопереносом.

Для контроля и управления такими процессами в реакторах с механическими мешалками периодического действия используются модели теплосъема системой охлаждения. Методы их расчета основываются на определении среднего значения коэффициента теплопередачи и движущей силы, причем последняя определяется исходя из температуры теплоносителя на входе в рубашку аппарата в начале процесса и его температуры на выходе в конце процесса охлаждения среды. Такой подход не обеспечивает требуемой закономерности изменения температуры кристаллизующегося раствора и вследствие значительной инерционности таких систем может привести к значительным трудностям, связанным с управлением этими процессами.

Более перспективным по нашему мнению является использование моделей систем охлаждения, построенных на основе внешней и внутренней гидродинамики потоков и представляющих собой уравнения соответствующих тепловых балансов. В эти балансовые уравнения входят локальные коэффициенты теплоотдачи, для определения которых необходимо иметь сведения о распределении температуры на внешней и внутренней поверхности стенки реактора по высоте и во времени.

Внешняя гидродинамика и соответственно динамика изменения температуры теплоносителя определяется его структурой потока в рубашке аппарата. Емкостные кристаллизаторы с механическими мешалками обычно оснащаются гладкими рубашками с невысокой скоростью движения теплоносителя: 0,01-0,03 м/с, структура потоков в которых может быть описана однопараметрической диффузионной моделью. Для описания же внутренней гидродинамики обычно используются одно или многоконтурные циркуляционные модели, которые позволяют наиболее точно отразить реальную гидродинамическую обстановку. Структурные схемы таких моделей строятся на основе ячеечной модели с учетом реальных физических потоков, возникающих при вращении мешалки определенного типа.

Таким образом, гидродинамика потоков в аппарате является основой для определения пересыщения раствора и построения моделей тепло - и массопереноса. Такие сведения можно получить только после совместного решения уравнения теплопроводности для стенки аппарата и уравнений конвективного

внешнего и внутреннего теплообмена. В этом случае задачу управления реактором периодического действия можно осуществлять путем коррекции по модели параметров регулятора и исключить возможность перерегулирования системы, обеспечив тем самым необходимый уровень пересыщения раствора, требуемый гранулометрический состав и чистоту целевого продукта.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Александров В.Д.¹, Амерхамова Щ.К.², Соболев А.Ю.¹

¹Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина

²Карагандинский государственный университет им. Букетова Е.А., Караганда, Казахстан

trashover@ukr.net

Кристаллогидраты десятиводного карбоната натрия (КН-10) и трехводного ацетата натрия (АН-3), а также их смеси находят широкое применение при создании фазопереходных теплоаккумулирующих материалов (ФПТАМ). Для создания эффективных ФПТАМ важно знать диаграммы состояния смесей кристаллогидратов.

Учитывая отсутствие в литературе сведений о диаграмме состояния бинарных кристаллогидратов КН-1 и АН-3 в работе была поставлена цель построить диаграмму состояния $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и на ее основе рекомендовать состав, наиболее удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к ФПТАМ.

Методами циклического термического анализа (ЦТА) и дифференциального термического анализа (ДТА) для 14 составов в системе КН-10 – АН-3 были зафиксированы соответствующие температуры ликвидуса, солидуса, энтальпии кристаллизации относительно этих температур, а также предкристаллизационные переохлаждения.

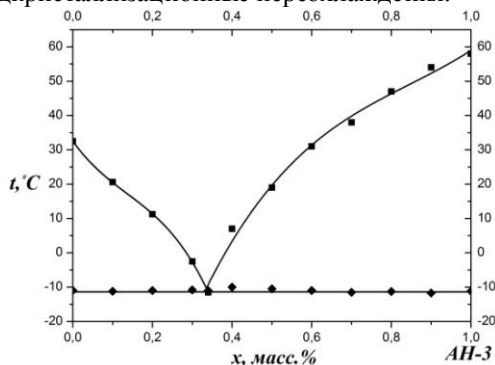


Рис. 1. Диаграмма состояния $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

В результате была построена равновесная диаграмма состояния $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, представленная на рисунке.

Диаграмма оказалась эвтектического типа. На основании анализа этой диаграммы рекомендован в качестве ТАМ эвтектический состав 66 масс.% КН-10 и 34 масс.% АН-3, работающий при отрицательных температурах $T_e \approx -10^\circ\text{C}$. Он имеет минимальное переохлаждение, высокое значение энтальпии плавления и устойчивость этих параметров на основании многочисленного термодатирования.

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Федорова И.В., Крестьянинов М.А., Киселев М.Г., Сафонова Л.П.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

fiv@isc-ras.ru

Обсуждая влияние молекулярных образований на изменение различных физико-химических свойств растворов, прежде всего, необходимо рассмотреть причину их образования и исходную структуру компонентов раствора. Конкретным объектом исследования в данной работе является ортофосфорная кислота (H_3PO_4), изолированные молекулы которой представляют собой искаженные тетраэдры, а способность $-\text{POOH}$ групп к сильным межмолекулярным взаимодействиям приводит к образованию циклических димеров благодаря $-\text{P}-\text{OH} \cdots \text{O}=\text{P}-$ связи. В кристаллической фосфорной кислоте димеры образуют двухмерные слои, связанные между собой водородными связями. Температура плавления 100%-ной фосфорной кислоты составляет 42.4°C . Вероятно, что при температуре моделирования $T = 25^\circ\text{C}$ ее структура будет близка к кристаллическому строению.

Структура чистой фосфорной кислоты исследована нами методами классической молекулярной динамики и квантовой молекулярной динамики.

Классическое компьютерное моделирование проведено в NVT ансамбле с использованием программного пакета GROMACS. Геометрические параметры молекулы и атомные заряды, рассчитанные B3LYP/6-31++G(d,p) были использованы для потенциала межмолекулярного взаимодействия. Кубическая ячейка с

периодическими граничными условиями содержала 512 молекул H_3PO_4 . Объем ячейки соответствовал экспериментальному значению плотности $\rho_{H_3PO_4} = 1.87 \text{ г/см}^3$. Система выводилась на равновесие в течении 1 нс и на равновесном участке для накопления данных время моделирования составляло 300 пс. Исследование методом квантовой молекулярной динамики проведено с помощью программного пакета CPMD. Моделирование проводилось в системе, состоящей из 27 молекул H_3PO_4 в течение 15 пс, с использованием периодических граничных условий. Длина ребра ячейки составляла 13.24 Å, что также соответствует экспериментальной плотности чистой H_3PO_4 . Для описания электрон-ионных взаимодействий применялись стандартные псевдопотенциалы Trouiller-Martins с функционалом PBE. Показано, что оба принципиально различающихся между собой метода дают близкие результаты. Исследована преимущественная ориентация ближайших соседей и структура первой сольватной оболочки посредством функций радиального распределения. Установлено, что около 80% всех атомов водорода участвуют в образовании водородных связей с $O(=P)$ атомами. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными полученными методами нейтронной дифракции с изотопным замещением атомов водорода на дейтерий [1] и рентгеноструктурным анализом [2].
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№12-03-97534, № 14-03-00481).

1. R.H. Tromp, S.H. Spieser, G.W. Neilson. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 2145-2150.
2. M. Souhassou, E. Espinosa, C. Lecompte, R.H. Blessing. *J. Acta Cryst.*, 1995, **B51**, 661-668.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФОСФОРНОЙ И ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТ В ГАЗОВОЙ, КОНДЕНСИРОВАННОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗАХ

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

Сетка водородных связей является определяющим фактором образования межмолекулярной структуры фосфорной кислоты (H_3PO_4) как в кристаллической, так и в конденсированной фазе. Водородные связи между молекулами фосфорной кислоты сохраняются в растворе кислоты даже при низких концентрациях. Подобная ситуация наблюдается и для межмолекулярной структуры фосфористой кислоты (H_3PO_3). В продолжение проводимых ранее квантово-химических исследований структуры фосфорной кислоты и ее молекулярных комплексов нами проведен расчет геометрических и энергетических параметров изолированной молекулы H_3PO_3 , а также ее водородно-связанных димерных комплексов (H_3PO_3)₂.

Сравнительный анализ структурных параметров молекул H_3PO_3 , рассчитанных методами B3LYP, MP2, M06 в различных базисах 6-31++G(d,p), 6-31++G(2d,2p), 6-311++G(d,p), cc-PVTZ выполнен с помощью программного пакета GAUSSIAN-09. Проведено сравнение геометрических параметров молекулы H_3PO_3 с экспериментальными данными для кристаллического и конденсированного состояний. Каждой оптимизированной структуре соответствует глобальный минимум на гиперповерхности потенциальной энергии. Рассчитана энергия межмолекулярного взаимодействия в димерах фосфористой кислоты без учета и с учетом суперпозиционной ошибки (BSSE).

Расчет структурных и энергетических параметров H_3PO_3 сопоставлен с данными, полученными ранее для фосфорной кислоты. Показано, что наибольший выигрыш в энергии наблюдается при образовании как димера фосфористой кислоты, так и (H_3PO_4)₂. Причем в обоих случаях наиболее стабильной является циклическая структура, образованная за счет двух эквивалентных водородных связей. Положение протона между двумя атомами кислорода в димерном фрагменте $-O-H\cdots O=$ несимметрично, связь $O-H$ короче связи $H\cdots O$. Геометрические параметры водородных связей для обеих кислот практически одинаковы. Значение энергии межмолекулярного взаимодействия в (H_3PO_3)₂ и (H_3PO_4)₂ составляет -91.70 кДж/моль и -96.66 кДж/моль, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№12-03-97534, № 14-03-00481).

ВЛИЯНИЕ МАССЫ НА ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ О-ТЕРФЕНИЛА

Александров В.Д., Покинтелица Е.А.
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина
lnk0013@gmail.com

Методом циклического термического анализа изучена кристаллизация малых капель о-терфенила в зависимости от величины предварительного прогрева жидкой фазы и последующего охлаждения.

Установлены две разновидности кристаллизации: квазиравновесная (КРК) и неравновесно-взрывная (НРВК). Обнаружены три предкристаллизационных переохлаждения: физическое ΔT_{ϕ}^{-} , видимое $\Delta T_{\text{в}}^{-}$ и $\Delta T_{\text{LS}} = T_L - T_S$, при этом $\Delta T_{\phi}^{-} = \Delta T_{\text{в}}^{-} + \Delta T_{\text{x}}^{-}$ (рис. 1). Выявлено, что с увеличением массы о-терфенила от 0.01 до 1 г величины ΔT_{ϕ}^{-} и ΔT_{LS} – не изменяются, а $\Delta T_{\text{в}}^{-}$ – увеличивается.

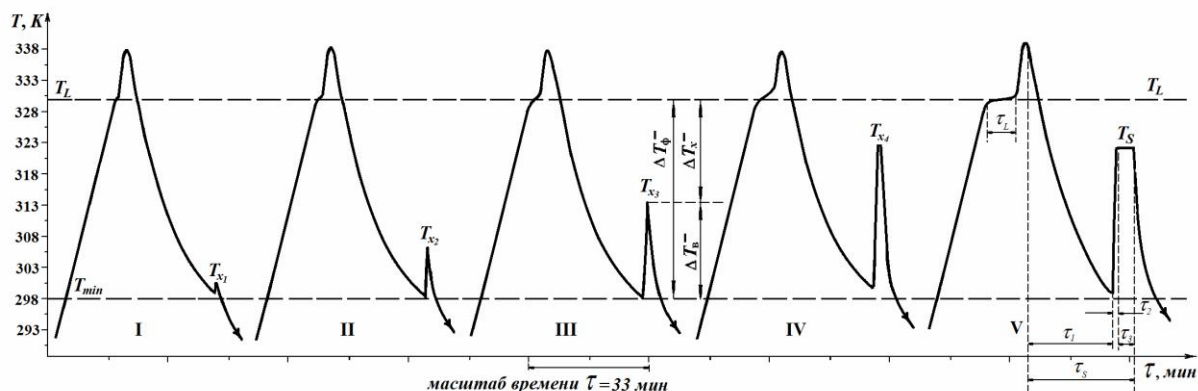


Рис. 1. Термограммы нагревания и охлаждения образцов о-терфенила массами 0.01 (I); 0.15 (II); 0.50 (III); 1.00 (IV); 1.50 (V) г.

Учитывая три этапа кристаллизации, введены понятия энтальпий зародышеобразования $\Delta H_{\text{зар}}$, коагуляции зародышей $\Delta H_{\text{коаг}}$ и изотермической докристаллизации $\Delta H'$, которые в сумме соответствуют энтальпии кристаллизации ΔH_{SL} :

$$\Delta H_{\text{SL}} = \Delta H_{\text{зар}} + \Delta H_{\text{коаг}} + \Delta H'$$

где $\Delta H_{\text{зар}} = c_p (\Delta T_{\phi}^{-})^2 / 2T_L$, $\Delta H_{\text{коаг}} = c_p \Delta T_{\text{в}}^{-}$, $\Delta H' = (1-\eta) \Delta H_{\text{LS}}$, η – первичная доля затвердевшей массы образца о-терфенила за время τ_2 : $\eta = c_p \Delta T_{\text{в}}^{-} / \Delta H_{\text{LS}}$, c_p – удельная теплоемкость, T_L – температура плавления, ΔH_{LS} – энтальпия плавления.

Результаты работы проанализированы на основании зависимости $G(T)$ и с точки зрения молекулярного строения жидкой фазы и кристаллической структуры о-терфенила.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ Bi_2Se_3

Ганбарова Г.Т., Садыгов Ф.М., Исмаилов З.И., Ильяслы Т.М.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
e-mail: teymur.ilyasly@mail.ru

Данная работа посвящена результатам исследования электропроводности, термо-э.д.с. и эффекта Холла твёрдых растворов $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Nd}_2\text{Se}_3)_x$ содержащих до 3 мол.% Nd_2Se_3 .

Исследованные образцы готовили сплавлением исходных элементов в вакуумированных кварцевых ампулах при 1000 К и гомогенизировали длительным отжигом при 650 К в течение 2 недель. Степень достижения равновесного состояния контролировали методами ДТА, ДФА, МСА и измерением электрофизических свойств. Для измерения электрофизических характеристик вырезали параллелепипеды $3 \times 6 \times 12$ мм с длиной параллельной направлению кристаллизации. Измерения электропроводности и термо-э.д.с. проводили зондовым методом, а коэффициента Холла – на постоянном токе в постоянном магнитном поле.

По температурным зависимостям электропроводности выше 450К определены значения ширины запрещённой зоны сплавов при добавлении Nd_2Se_3 она заметно возрастает от 0,35 для Bi_2Se_3 до 0,45 эВ при содержании Nd_2Se_3 3 мол. %.

По результатам измерения эффекта Холла в интервале 300-800К рассчитаны концентрация и подвижность свободных носителей тока. Подвижность носителей от 300 до ~470К растёт, а при дальнейшем увеличении температуры уменьшается. При $T < 470\text{K}$ подвижность носителей в сплавах, содержащих 1,2,3 мол.% Nd_2Se_3 , пропорциональна T в степени 1,5; 1,4 и 1,3 соответственно, а при $T > 500\text{K}$ в степени -2,0; -2,2 и -2,4.

Исследованы электропроводность, термо-э.д.с. и эффект Холла твердых растворов на основе Bi_2Se_3 в системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Nd}_2\text{Se}_3$ в широком температурном интервале и установлено, что они являются

узкозонными полупроводниками р-типа, ширина запрещенной зоны которых меняется в пределах 0,35-0,45 эВ. В области высоких температур ($T > 500\text{K}$) преобладает рассеяние на акустических колебаниях решётки, при этом длина свободного пробега не зависит от энергии ($\nu=0$) и температурная зависимость подвижности имеет вид $\mu \sim T^{-\kappa}$. Здесь значение κ должно быть равно 3/2, однако для многих полупроводников в области высоких температур наблюдается отклонение от закона $\mu \sim T^{-3/2}$. В исследуемых сплавах $\kappa = -2,0 \div -2,4$, что, по-видимому, может быть объяснено сложной структурой энергетических зон.

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ ИНДУЦИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА

Смыков И.Т.

Всероссийский научно-исследовательский институт маслоседеления и сыроделения, г. Углич, Россия.

i_smykov@mail.ru

В работе [1] впервые сообщалось об использовании разложения прекурсора (металлсодержащего газа) для выращивания в электронном микроскопе тонких металлических линий. Работы, подобные [2] направлены на развитие этого метода в практике промышленного использования. Нами было обнаружено и исследовано явление роста дендроподобных 3D- наноструктур из поверхности органических материалов в высоком вакууме при нормальных и низких температурах и под воздействием пучка электронов. В качестве подложки использовали тонкий шлиф с отверстиями железоникелевого метеорита "Сихотэ-Алинь". Исследовали рост 3D-нанодендритов из парафинов, триглицеридов стеариновой кислоты, 20-ти основных аминокислот и протеинов. Получен ряд микрофотографий (рис.1,2), иллюстрирующих различную морфологию 3D-нанодендритов и возможности управления их ростом и развитием.

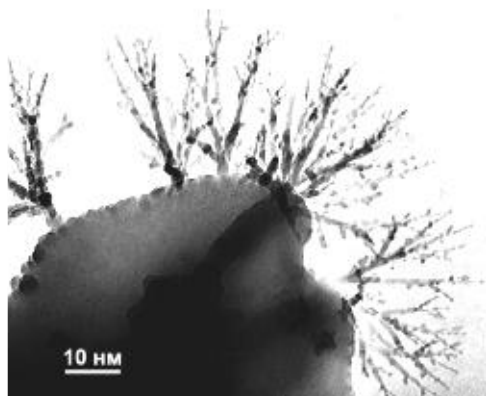


Рис. 1. 3D- нанодендриты триглицерида

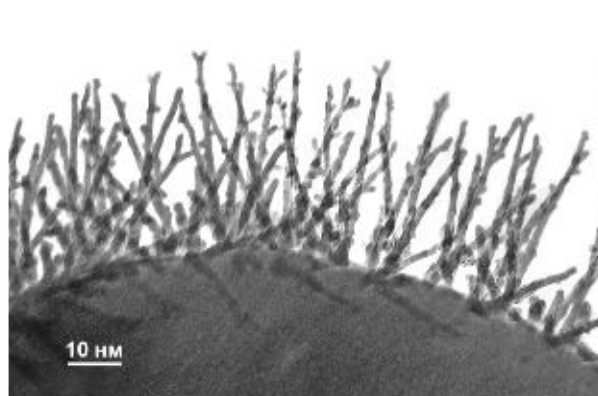


Рис. 2. 3D- нанодендриты аминокислоты

Выявлен механизм развития 3D-нанодендритов и показано, что это разновидность электрокинетического явления; предложены некоторые способы управления морфологическим развитием 3D-нанодендритов. Обнаружено, что существует определенный индукционный период, после которого в поверхностном слое образца появляются зародышевые точки, из которых и начинается рост нанодендритов. Рост нитей может сопровождаться их промежуточным ветвлением и образованием дендроподобных наноструктур различного вида. Морфология нанодендритов существенно зависит от условий индуцирования их роста и химического состава облучаемого объекта.

Обнаруженное явление позволяет говорить о существовании самоорганизации вещества на поверхности метеоритов в условиях космического пространства при низких температурах и действии интенсивного корпускулярного излучения.

Эффект может быть использован в промышленности для получения супергидрофобных поверхностей, селективных сорбентов и твердофазных полиэлектролитов.

1 A.N.Broers, W.W.Molzen, J.J.Cuomo, N.D.Wittels. *Appl. Phys. Lett.* 1976, **29**, 596.

2 G.Xie, M.Song, K.Furuya, D.V.Louzuigne, A.Inoue. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 263120.

ГЕКСА(ИЗОТИОЦИНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Черкасова Е.В.

Кузбасский государственный технический университет, Кемерово, Россия

ctg.htmv@kuzstu.ru

Двойные комплексные соли (ДКС) с тиоцианатными анионами хрома(III) являются перспективными прекурсорами разнообразных функциональных материалов и наноккомпозитов. Так, гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов с органическими лигандами проявляют обратимые термохромные свойства и могут быть использованы в термоиндикаторных устройствах [1-3]. При термолизе таких ДКС на воздухе образуются смешанные наноразмерные оксидные порошки. Синтезированы соединения $[M(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$, $M = La(1), Nd(2)$. Комплексы изучены методами химического и ИК-спектроскопического анализов, определена их кристаллическая структура. Кристаллы 1 и 2 моноклинной сингонии, пр.гр. $P2_1/n$, $Z=2$, для (1) $a = 9.66800(10)$, $b = 25.7662(2)$, $c = 15.4843(2)$, $\beta = 106.4700(10)$, $V = 3698.99(7) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{выч.}} = 1.761 \text{ г/см}^3$; для (2) $a = 9.53120(10)$, $b = 25.5166(4)$, $c = 15.3843(3) \text{ \AA}$, $\beta = 104.9450(10)^\circ$, $V = 3614.96(10)$, $\rho_{\text{выч.}} = 1.779 \text{ г/см}^3$. Различный гидратный состав данных соединений, возможно, связан с особенностями межмолекулярных взаимодействий в их структуре.

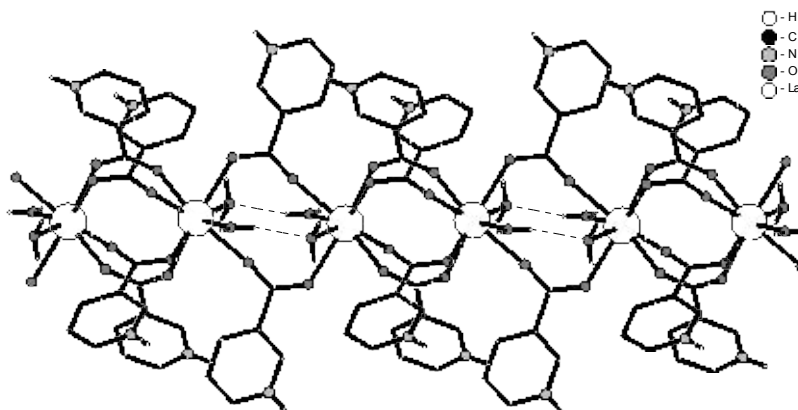


Рис. Структура полимерной цепи в 1.

1. Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С., Черкасов В.С. *Ж. неорганической химии*. 1994, **39**, С.1483-1485.
2. Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В. и др. *Ж. структурной химии*. 2009, **50**, С.144-155.
3. Е.В. Черкасова, Ю.Ф. Патраков, Б.Г. Трясунов и др. *Ж. неорганической химии*, 2009, **54**, 1700-1704.

МЕХАНИЗМЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ Ag^+ и $AuCl_4^-$ РУТИНОМ

Бородина В.Г., Миргород Ю.А.

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия, 305040, ул. 50 лет Октября, д. 94

В последнее время наночастицы (NP) серебра, золота стали получать методами зеленой химии. Вместо токсичных неорганических восстановителей гидразингидрата, борогидрида применяют вещества растительного происхождения или экстракты листьев чая и других растений. Наночастицы, синтезированные таким способом, лучше совмещаются с биологическими средами.

Механизм реакции исследован поверхностно-усиленной рамановской спектроскопией (SERS). Спектры комбинационного рассеяния света в растворах с локализацией возбуждающего излучения диаметром 0.4 мкм и спектральным разрешением до 0.8 см^{-1} получали на конфокальном рамановском микроспектрометре OmegaScore АИСТ НТ. Использовался синий лазер с длиной волны 473 нм, средней мощностью 25 мВт. Время экспозиции 30 сек. Атомно-силовые изображения высушенного гидрозоля получали сканирующим зондовым микроскопом Smart SPM АИСТ НТ. Распределение NP Au по размерам в золе NP Au исследовали на малоугловом рентгеновском дифрактометре SAX Sess mc² Anton Paar.

При восстановлении ионов серебра рутином в водном растворе SERS спектры такие же, как в щелочном растворе, кроме спектра по истечении 1 мин реакции. Через 5 мин. на поверхности NP Ag уже нет восстановленных форм рутина. Следовательно, за это время окислительно-восстановительная реакция

закончилась. Снижение интенсивности спектров SERS обусловлено меньшей концентрацией рутина $2 \cdot 10^{-4}$ М по сравнению со спектрами щелочного раствора рутина.

Появление в SERS спектре полосы реакционной функциональной гидроксильной группы вначале реакции указывает на быструю начальную стадию окислительно-восстановительного процесса. По-видимому, вначале через 1 мин образуются кластеры NPAg <1 нм, которые со временем в результате конденсации превращаются в первичные наночастицы размером примерно 1 нм, стабилизированные рутином. Этот процесс достигает равновесия через 30 мин и сопровождается временной зависимостью изменения электронной системы комплекса с переносом заряда рутин/ NPAg, что заметно по волнообразным изменениям интенсивности SERS спектров с изменением времени. Далее происходит агрегация мелких NPAg в крупные NPAg размером 40-90 нм. Гидроксильная группа рутина выступает в роли восстановителя, окисляясь до формы с дефицитом одного электрона. Ионы серебра восстанавливаются до NPAg.

Из сравнения SERS спектров дисперсных систем наночастиц серебра и золота видны различные механизмы взаимодействия катиона Ag^+ и HAuCl_4 с рутином. Рутин с Ag^+ реагирует как кислота по гидроксильной группе 3, 4 атома углерода кольца В, которая превращается в кетонную группу. При взаимодействии с HAuCl_4 рутин выступает в роли основания, образуя соль с HAuCl_4 по нековалентным парам электронов групп ОН. Затем образуется комплекс с переносом заряда между ароматической системой рутина и AuCl_4^- . Комплекс распадается, образуются атомы Au, кластеры, NPAu. На NPAu адсорбируются молекулы рутина с образованием комплекса с переносом заряда. В подтверждение такого механизма реакции указывает соотношение HAuCl_4 /рутин 12/1 в реакции, когда получаются NPAu. У каждой из 6 гидроксильных групп одной молекулы рутина есть две пары нековалентных электронов, по которым может связываться 12 молекул HAuCl_4 .

ВОЗМОЖНОСТИ ДСК ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИХ КОЛИЧЕСТВА В МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

Бочарникова Ю.И.¹

¹ ИГЕМ РАН, Москва, Россия

j.sharova@mail.ru

Существуют широкие возможности применения термических методов анализа для исследования физико-химических, кристалломорфологических и других свойств гипергенных минералов. Например, для изучения обменных катионов связанных с водой. В монтмориллоните реакция дегидратации происходит при нагревании минерала в интервале температур от 80 до 250 °С. От присутствующих обменных катионов зависит энергия активации процесса дегидратации. Чем слабее вода связана с катионом (меньшая энергия активации), тем ниже температура, при которой происходит разрушение связи $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Me}^{n+}$, где n – степень окисления. При наличии нескольких видов обменных катионов, на кривой DSC, будут наблюдаться несколько пиков (рис.1).

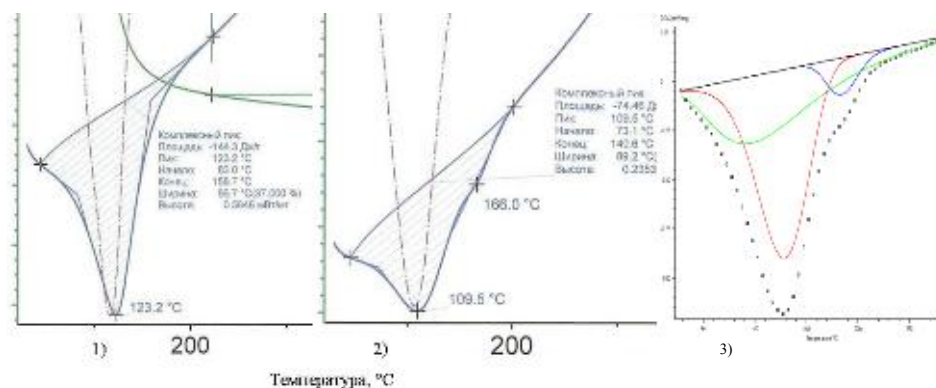


Рис.1. 1) ДСК Na⁺-бентонита; 2) ДСК (Ca²⁺, Mg²⁺)-бентонита; 3) разложение кривой ДСК на пики (Na⁺, Ca²⁺)-бентонита

Если их разделить и выделить площадь под каждым пиком, то можно просчитать энергию необходимую для осуществления процесса дегидратации, которая находится в прямой зависимости от количества обменных катионов, а температура начала реакции дает представление о том, какой именно катион принимает участие в данном процессе. Температуру фазового перехода первого рода, чем и является процесс дегидратации, определяют через $T_{\text{нач.}}$, поскольку температура экстремума на кривой в большей

степени зависит от конструкции прибора и условий эксперимента [1]. При проведении опытов с различными скоростями нагревания можно получить данные для изучения кинетики реакции дегидратации. При применении безаприорных методов, например, Озава-Флинн-Уолла, по тангенсу угла наклона изоконверсионных линий можно определить энергию активации. Изоконверсионные линии соединяют точки при равных степенях превращения x , полученных при разных скоростях нагревания образцов. Энергия активации, в свою очередь, характерная величина для каждого из обменных катионов, и позволяет определить тип монтмориллонита в бентоните (кальциевый, натриевый или иной) без проведения дополнительных исследований (например, РФА). Для этого необходимо построить по методу

Озава-Флинн-Уолла зависимость: $\ln \beta = -\ln g(x) + \ln \frac{k_0 E}{R} - 5,3305 + 1,052 \frac{E}{RT_{x=x_j}}$, где $g(x) = \int_0^{x_j} \frac{dx}{f(x)}$, а

β - скорость нагревания образца, а численные константы из аппроксимации Дойля интеграла $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt$.

1. А. Л. Емелина. Дифференциальная сканирующая калориметрия. - *Лаборатория химического факультета, МГУ*, 2009 г.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ С ГИДРОФИЛЬНОЙ И ГИДРОФОБНОЙ ГИДРАТАЦИЕЙ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ KDP ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ефремова Е.П.¹, Охрименко Т.М.¹, Лященко А.К.²

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
Kuznetsov@ns.crys.ras.ru

Изменение характера адсорбции фоновых примесей на гранях кристалла в значительной степени определяет увеличение или уменьшение скорости роста кристаллов дигидрофосфата калия (KDP). Установлено, что эффективность первого процесса существенно возрастает при введении в раствор ряда органических добавок неэлектролитов. Дополнительная специфика появляется при наличии у примесных молекул неэлектролитов как полярных, так и неполярных групп, в разной степени взаимодействующих с молекулами воды в растворах. В таких растворах будут преобладать явления гидрофильной или гидрофобной гидратации. Определяющее влияние указанных составляющих установлено при сравнении данных диэлектрической релаксации в рядах водно-неэлектролитных систем, включающих молекулы с разным числом полярных и неполярных групп.

Изучено проявление эффектов гидрофильной и гидрофобной гидратации примесных добавок в кинетике роста кристаллов KDP. Выбор добавок диметилмочевины, изопропанола, ацетона, с одной стороны, и мочевины, этиленгликоля, глицерина и муравьиной кислоты, с другой стороны, обусловлен указанными выше различиями гидратации растворенных молекул добавок. Кристаллы выращивались в кинетическом режиме роста в течение суток в кристаллизаторе объемом 1л. Температура насыщения раствора 323 и 303К, относительное пересыщение 0.025. Измерялись скорости роста граней {101} и {100}- R(C_{доб}) в области добавки неэлектролита 1.10⁻⁵ - 1.10⁻² моль доб./моль KDP. Установлено различное действие исследованных добавок, зависящее от вида добавки, ее концентрации и индекса грани. Для граней {100} во всех случаях наблюдается уменьшение скорости роста во всем диапазоне концентраций добавок. Для граней {101} обнаружена специфика, определяющаяся разным знаком влияния первых порций добавок неэлектролитов. В начальной области концентраций при добавках мочевины, этиленгликоля, глицерина и муравьиной кислоты наблюдается увеличение скорости роста граней {101}. Этот эффект соответствует гидрофильной гидратации молекул неэлектролита и нарушению единой тетраэдрической сетки водородных связей в водном растворе и на поверхности кристалла, облегчающих диффузию ионов калия к растущей поверхности. В случае добавок диметилмочевины, изопропанола и ацетона, для которых характерна гидрофобная гидратация и стабилизация структуры воды в растворе, знак влияния противоположный: в этой области концентраций скорость роста граней уменьшается. В первом приближении различие знаков эффекта не связано со степенью взаимодействия полярных групп добавок с водой и поверхностью кристалла. Например, взаимодействие мочевины и диметилмочевины более сильное по сравнению со связями между молекулами воды, однако наблюдаемые эффекты противоположны по знаку. В то же время они коррелируют со структурными изменениями воды. При более высоких концентрациях добавок специфика их влияния на скорость роста граней {101} усложняется из-за совместного действия ряда факторов, вследствие чего на зависимости R(C_{доб}) могут появляться максимумы и минимумы.

ЭНТАЛЬПИЯ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ

Александров В.Д.¹, Соболев О.В.¹, Фролова С.А.¹, Шляпов Р.М.², Уали А.С.²

¹Донбасская национальная академия строительства и архитектуры,
ул. Державина 2, г. Макеевка, Донецкая область, Украина, 86123

e-mail: cluck@mail.ru

²Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

На основании термограмм плавления и кристаллизации различных веществ, полученных методами ЦТА и ДТА, проанализированы три этапа затвердевания переохлажденного расплава – этап зародышеобразования τ_1 , этап коагуляции зародышей τ_2 , этап последующей изотермической докристаллизации τ_3 . Ведено понятие энтальпии зародышеобразования $\Delta H_{зар}$.

Установлены зависимости $\Delta H_{зар}$ от степени переохлаждения

ΔT^- для двух случаев:

– в случае кристаллизации за время $\tau_1 + \tau_2$ всего объема расплава при коагуляции зародышей:

$$\Delta H_{зар} = \Delta H_{LS} \cdot \frac{\Delta T^-}{2T_L} \quad (1)$$

– в случае кристаллизации расплава за время $\tau_1 + \tau_2$ некоторой части объема расплава:

$$\Delta H'_{зар} = \bar{C}_p \cdot \frac{(\Delta T^-)^2}{2T_L} \quad (2)$$

где T_L , ΔH_{LS} – температура и энтальпия плавления,

$\bar{C}_p$ – усредненная теплоемкость переохлажденного расплава.

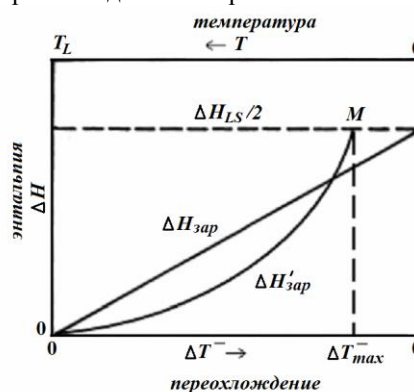


Рис. Зависимость энтальпий зародышеобразования $\Delta H_{зар}$, $\Delta H'_{зар}$ от переохлаждения ΔT^- .

САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛОВ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАСТВОРЕНИИ ПЛЕНКИ СЕРЕБРА В СТЕКЛЕ

Нащекин А.М., Никоноров Н.В., Ростокин П.В., Сидоров А.И., Ширшнев П.С.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий,
механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: pavel.shirshnev@gmail.com

Ранее нами было показано, что при термообработке серебросодержащих силикатных стекол в восстановительной атмосфере атомарное серебро выходит на поверхность стекла и формирует нанокристаллы серебра с формой близкой к сферической [1]. Целью настоящей работы является исследование процессов формирования нано- и микрокристаллов серебра на поверхности стекла при термическом растворении пленки серебра в стекле.

В экспериментах использовались полированные пластины из натриево-силикатного стекла. Пленка серебра толщиной 80-100 нм наносилась на поверхность стекла методом вакуумного напыления. Растворение пленки серебра в стекле проводилось в диапазоне температур 400-500 °С в течение 1-3 ч в воздушной атмосфере. Исследования проводились методами оптической спектроскопии, включая люминесцентную, оптической и электронно-лучевой микроскопии, а также методом рентгеновского спектрального микроанализа.

Исследования показали, что полное растворение пленки серебра в стекле происходит лишь при термообработке при температуре 500 °С в течение 3 ч. При термообработке при меньшей температуре и продолжительности происходит частичное растворение пленки серебра. При этом, на поверхности стекла формируются нанокристаллы серебра сферической формы размером 10-50 нм и микрокристаллы размером до 4 мкм с пятиугольной огранкой, характерной для кубической элементарной ячейки кристаллического серебра. На спектрах оптической плотности при этом возникает полоса поглощения, характерная для плазмонного резонанса нано- и микрокристаллов серебра. Необходимо отметить, что формирование и рост кристаллов серебра происходит при температурах значительно меньших температуры плавления серебра (980 °С). Образование кристаллов серебра происходит, в основном, на нано- и микротрещинах стекла, которые появляются при его полировке. При этом кристаллы серебра

выстраиваются в плотные цепочки, повторяющие форму микротрещины. Причиной наблюдаемых эффектов является то, что при растворении пленки серебра в стекле атомы серебра отдают электроны дефектам сетки стекла и переходят в ионное состояние, для которого характерна высокая подвижность [2]. Ионы серебра могут выходить на поверхность стекла с восстановлением до атомарного состояния в монослоях воды, которая содержится в микротрещинах. Последующая миграция атомов серебра по поверхности стекла приводит к самосборке нано- и микрокристаллов серебра.

1. П.А. Образцов, А.В. Нащекин, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, А.В. Панфилова, П.Н. Брунков. *Физика Твердого Тела*, 2013, **55**, С. 1180-1186.
2. A. Tervonen, B.R. West, S. Honkanen. *Optical Engineering*, 2011, **50**, 071107.

БАРЬЕР ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ТИЕТАНИЛЬНОЙ ГРУППЫ В 6-МЕТИЛ-1-(ТИЕТАН-3-ИЛ)ПИРИМИДИН-2,4(1H,3H)-ДИОНЕ

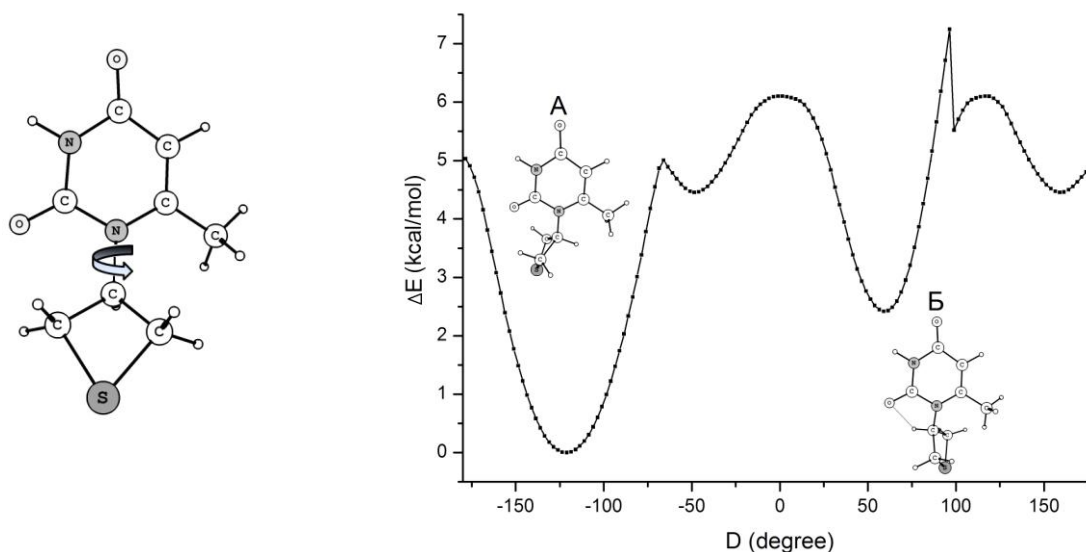
Катаев В.А.¹, Мещерякова С.А.¹, Халиков Р.А.¹, Лазарев В.В.², Кузнецов В.В.^{2,3}

¹Бакирский государственный медицинский университет, Уфа, Россия

²Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия

³Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия
kuzmaggy@mail.ru

Широкое распространение производных урацила в живой природе делает их ценными прекурсорами для получения новых лекарственных веществ. Особый интерес представляют урацилы с тиетанильной группой из-за наличия противовоспалительных, седативных и инсектицидных свойств. Ранее [1] нами были впервые получены 1-(тиетан-3-ил)пиримидин-2,4(1H,3H)-дионы. Целью настоящей работы является теоретическое исследование барьера внутреннего вращения тиетанильной группы в 6-метил-1-(тиетан-3-ил)пиримидин-2,4(1H,3H)-дионе (I) с помощью неэмпирических и DFT-приближений в рамках программного обеспечения HyperChem, Orca, GAMESS и Природа.



Двумерный срез поверхности потенциальной энергии внутреннего вращения тиетанильной группы представлен на рисунке. Он имеет несколько минимумов и максимумов. Главный минимум в независимости от использованного расчетного приближения принадлежит конформеру А, а главный максимум – конформации Б. При этом различия в энергии между отмеченными формами в зависимости от метода расчета ($\Delta E^{\ddagger}$) составляют от 4.4 (PBE/3z) до 7.3 [HF/6-31G(d)] ккал/моль.

Полученные результаты свидетельствуют о невозможности фиксации обсуждаемого явления с помощью спектроскопии ЯМР из-за относительно невысокой величины предсказываемого барьера внутреннего вращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части госзадания образовательным организациям высшего образования

1. В.А. Катаев, С.А. Мещерякова, В.В. Лазарев, В.В. Кузнецов. *Ж. орг. химии*, 2013, **49**, 760-762.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМОРФНОГО ТРИФТОРАЦЕТАТНОГО КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{OH}_2)(\text{O}_2\text{CCF}_3)](\text{O}_2\text{CCF}_3)$

Никифоров А.А.¹, Еремин А.В.¹, Беляев А.Н.¹, Гуржий В.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

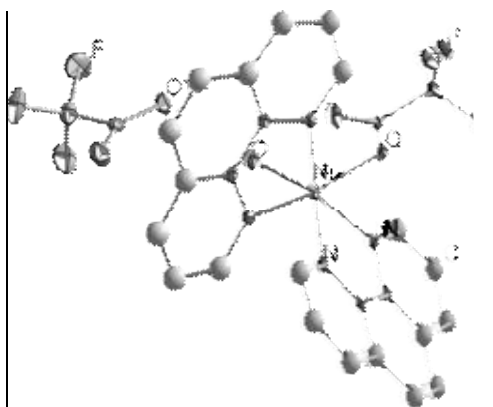
²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

anikiforov71@gmail.com

В настоящей работе приведены результаты исследования двух полиморфных модификаций карбоксилатного комплекса никеля(II) с аминатными лигандами $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{OH}_2)(\text{O}_2\text{CCF}_3)](\text{O}_2\text{CCF}_3)$ (phen – 1,10-фенантролин) методами рентгеноструктурного (РСА) и элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии.

Данное исследование это продолжение работ [1], направленных на исследование процессов комплексообразования и кристаллизации карбоксилатных комплексов никеля(II) с аминатными лигандами, такими как phen и/или 2,2'-дипиридил (dipy). В [1] было показано, что образуются структуры, в которых ионы никеля находятся в октаэдрическом окружении, образованном двумя бидентатно координированными молекулами phen или dipy, монодентатно координированным карбоксилатным лигандом и молекулой воды (или OH-ионом). Второй карбоксилатный лиганд всегда находится во внешней сфере комплекса, как и молекулы кристаллизационной воды.

По данным РСА комплекс I кристаллизуется в триклинной сингонии с пр. группой P-1; с параметрами



элементарной ячейки: a 7.7232, b 13.1750, c 14.417 Å, α 69.722, β 85.551, γ 76.132°, V 1335.92 Å³, Z 2, R 3.83% (T 210K), комплекс II – в триклинной сингонии с пр. группой P-1; параметры элементарной ячейки: a 7.7104, b 12.8596, c 14.1643 Å, α 70.621, β 86.169, γ 76.481°, V 1288.06 Å³, Z 2, R 3.62% (T 100K).

Возможно, переход первой полиморфной модификации (комплекс I) во вторую (комплекс II) происходит непосредственно во время охлаждения образца до температуры, при которой проводится РСА.

Найдено, %: C 50.6; H 1.9; Ni 8.65; N 8.4 для $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_4\text{NiO}_5$. Вычислено, %: C 50.71; H 2.74; Ni 8.85; N 8.45. ИК-спектр (см⁻¹, табл. в KBr): 3419 ср. шир.; 3063 сл. шир.; 1678 оч.с.; 1627 пл.; 1583 сл. шир.; 1427 с.; 1411 пл.; 1346 сл.; 1201 оч.с.; 1176 с.; 1136 с.; 1120 с.; 869 сл.; 850 ср.; 798 ср.; 729 с.; 717 пл.; 644 сл.; 426 оч. сл. ЭСП комплекса: $\lambda(\epsilon)$ (nm (l·mol⁻¹·cm⁻¹)): 556 (8.41), плечо 764 (3.75), 904 (7.54).

Рис. 1 – Молекулярная структура комплекса II

1519 ср.; 1427 с.; 1411 пл.; 1346 сл.; 1201 оч.с.; 1176 с.; 1136 с.; 1120 с.; 869 сл.; 850 ср.; 798 ср.; 729 с.; 717 пл.; 644 сл.; 426 оч. сл. ЭСП комплекса: $\lambda(\epsilon)$ (nm (l·mol⁻¹·cm⁻¹)): 556 (8.41), плечо 764 (3.75), 904 (7.54).

1. А.В.Еремин, А.А.Никифоров, Н.Л.Медведский, А.Н.Беляев. *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*, 2012, **17(43)**, 3-9.

КОЛЕБАНИЯ pH ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$

Динь З.Т., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Татарстан, Россия

gnudktivn@gmail.com

В ходе смешивания растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaOH колебания pH раствора происходят воспроизводимо. Целью работы является выяснение механизма возникновения колебаний и попытка их математического описания. Для возникновения колебаний pH раствора необходимо:

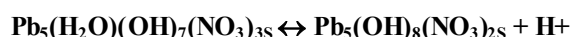
1. наличие достаточно большой концентрации соли металла в растворе (>0.0001 моль/л) и соотношение концентраций реагентов близко к 1:1;
2. количество добавляемого NaOH должно быть не более $2 \cdot 10^{-5}$ моль для каждой порции и достаточный интервал между порциями реагента для предотвращения уменьшения амплитуды колебаний;
3. наличие твердой фазы в системе;
4. наличие пересыщенности раствора по нескольким осадкам;
5. отсутствие изменения стехиометрического состава полиядерного соединения, находящегося в твердой фазе, по иону металла и изменения структуры этого соединения с ростом pH раствора.

Секция 1

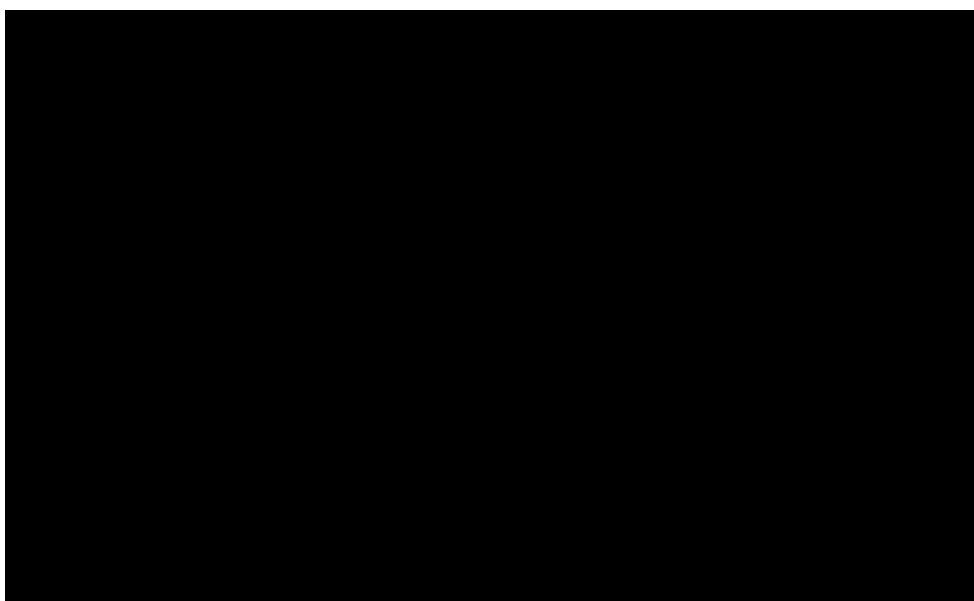
На рис. 1а видны колебания рН раствора с различной амплитудой. Их периодичность достаточно хорошо совпадает с периодичностью $n = X/5$, где $X = 1 - 8$. Можно предложить следующий механизм возникновения колебания: осадок полиядерной формы, образованный за счет мостиковых связей из молекул воды, в ходе титрования переходит в полиядерную форму, образованную за счет ионов гидроксила при этом не изменяется структура соединения. Амплитуда колебания, заключающаяся вначале в избыточном сдвиге рН раствора в щелочную область (I) и затем обратно в кислую область (II), возрастает с увеличением концентрации соли металла и приближении к полной замене молекул воды в полиядерном соединении на ионы гидроксила (см. рис.1а). Причиной постоянного подкисления раствора в области (II) при добавлении реагента NaOH является присоединение иона гидроксила полиядерным соединением и одновременный гидролиз этого соединения с выбросом ионов водорода в соотношении примерно 20000/1 в начале области (II) (см. рис.1б). Далее это соотношение увеличивается. Основной процесс идет по схеме:



При этом происходит стимулированный при добавлении NaOH процесс гидролиза в соотношении 20000/1:



а)



б)

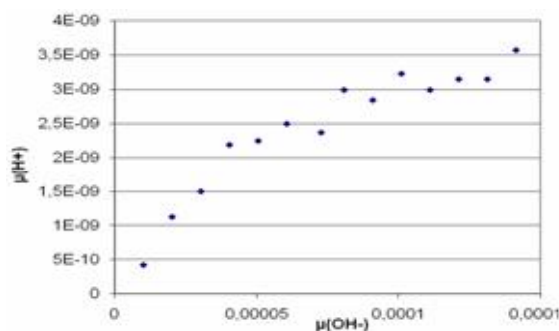


Рис. 1. а) Экспериментальная кривая потенциометрического титрования в координатах $n = f(\text{pH})$ при $C_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0.100$ моль/л, $C_{\text{NaOH}} = 0.101$ моль/л, интервал между порциями добавляемого реагента 30 с. n – отношение числа молей добавленного NaOH к числу молей Pb(II). Области: I - избыточный сдвиг рН раствора в щелочную область; II – сдвиг в кислую область; III – обратный сдвиг в щелочную область. б) Зависимость числа молей выделившихся в раствор ионов водорода от числа молей добавленного NaOH в области II

Серьезной проблемой является моделирование данных колебаний. Для конкретного колебания необходимо определить максимальный коэффициент пересыщенности раствора, когда начинает образовываться последующий осадок. Далее происходит процесс гидролиза согласно зависимости представленной на рис. 1б.

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ГЕТЕРОГЕННОГО ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Гоголев Ю.Г., Донченко А.Ю., Блиничев В.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

yurij.gogolev@yandex.ru

Разработка моделей процесса конденсации, определение его основных закономерностей затруднено отсутствием простых и доступных методов исследования стадий образования зародышей и роста твердой фазы. Рассматривается метод экспериментальной оценки скорости образования зародышей в условиях гетерогенной десублимации пара.

Процесс зародышеобразования в условиях гетерогенной десублимации может быть охарактеризован уравнением (1), аналогичным классической модели Беккера-Деринга [1].

$$I_{GET} = B_{GET} \cdot \exp\left(\frac{\Delta g_{GET}}{KT}\right),$$

где $\Delta g_{GET} = b \cdot \Delta g_{ГОМ}$; $\Delta g_{ГОМ}$, $\Delta g_{гет}$ – энергия зародышеобразования в условиях гомогенной и гетерогенной десублимации; b – коэффициент определяющий изменение свободной энергии зародышеобразования, I – скорость образования зародышей, $(см^3 \cdot сек)^{-1}$, K – постоянная Больцмана, T – температура, K .

Метод экспериментальной оценки величины b рассмотрен на примере десублимации сублимируемого вещества на плоской поверхности с использованием величины индукционного периода процесса десублимации.

$$\ln \tau = \frac{4\pi}{3} \frac{v^2 \sigma^3 b_{GET}}{k^3 T^3 \ln^2(P/P_\infty)} + B,$$

где $B = \text{const}$; v – объем молекулы вещества; τ – индукционный период процесса кристаллизации.

Величина $\frac{4\pi}{3} \frac{v^2 \sigma^3 b_{GET}}{k^3}$ – постоянная, следовательно зависимость $\ln \tau$ от $\frac{1}{T^3 \ln^2(P/P_\infty)}$ прямолинейная. Из

угла наклона экспериментальных прямых может быть определена величина $\sigma^3 b_{GET}$, а при известной величине оценивается коэффициент b_{GET} . Исследование индукционного периода осуществлялось в установке, состоящей из термостатированной емкости объемом 1л. В нижней части расположена испарительная ячейка, в которую вставлена кювета с навеской исследуемого вещества. В емкость вводится датчик, на который направлен световой поток от осветителя. Датчик состоит из цилиндрического корпуса, выполненного из оргстекла, внутри которого имеются каналы для подачи охлаждающей воды. Измерительная часть состоит из фотоэлемента, расположенного на поверхности десублимации, и термоэлемента, встроенного в поверхность десублимации для замера температуры поверхности датчика. Сигналы термо и фотоэлементов фиксируются используя измерительную схему: датчик – усилитель сигнала – аналого-цифровой преобразователь – компьютер.

Получены экспериментальные результаты для нафталина, фталевого ангидрида и бензойной кислоты

1. Л.И.Клочина, Т.Н. Наумова, С.Н. Булатов, А.И.Лефедов. *Ж. физ. химии*, 1976, №1, 2913 – 2916.

МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Пономарев В.И., Ковалев Д.Ю., Ковалев И.Д., Коновалихин С.В., Кочетов Н.А.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия

i2212@yandex.ru

Алюминид никеля (NiAl) является востребованным соединением из-за наличия жаропрочных свойств. Распространенной технологией получения NiAl является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Фазообразование в условиях СВС активно исследуется методом динамической рентгенографии [1], позволяющим определить закономерности и последовательность образования фаз. С 1981 года [1-3] известно наблюдаемое методом динамической рентгенографии при горении в системе Ni–Al расщепление пика (110) NiAl при СВС эквимолярного состава NiAl. Целью данной работы является исследование особенностей процесса кристаллизации алюминида никеля при СВС методом динамической рентгенографии.

В ходе исследований системы Ni–Al методом динамической рентгенографии были выявлены следующие особенности формирования алюминида никеля.

1. Запаздывание появления линий (100) и (111) NiAl по отношению к линии (110) NiAl.

2. Образование в начальный момент формирования твердой фазы одиночного пика, который затем расщепляется на несколько пиков.
3. При расщеплении наблюдалось до 6 узких пиков в одном эксперименте с общей тенденцией к соединению в один узкий пик (110) NiAl при понижении температуры.
4. Отмечались случаи образования NiAl без расщепления пиков, а также случаи сохранения расщепления.

Полученные экспериментальные результаты по исследованию горения образцов Ni+Al различного состава позволили установить закономерности в изменении дифракционной картины и предложить следующее объяснение формирования конечного продукта. Вблизи точки кристаллизации NiAl существует температурная область, в которой образуется праструктура – первичное кристаллическое распределение атомов Ni и Al по фиксированным кристаллографическим позициям в виде [Ni,Al] с ОЦК ячейкой (пространственная группа Im3m, $a = 2.95 \text{ \AA}$). Эта высокотемпературная фаза [Ni,Al] наследует особенности распределения атомов из расплава, предшествующего кристаллизации. При понижении температуры происходит упорядочение атомов в структуре (переход к пространственной группе Pm3m). Из-за существования во фронте горения концентрационных и тепловых неоднородностей возможно локальное появление нескольких фаз: стехиометрического алюминид никеля, NiAl с избытком Ni или с избытком Al. Эти фазы будут иметь различные параметры ячейки (атомные радиусы Ni и Al составляют 1.24 и 1.43 Å соответственно), что и приводит к расщеплению пиков. При дальнейшем остывании диффузия приводит к одному упорядоченному составу NiAl с постоянным параметром ячейки, который характеризуется одиночным пиком.

Учет структурных особенностей формирования алюминид никеля создает возможность управления структурой и, соответственно, свойствами этого соединения.

1. В.И. Пономарев, И.О. Хоменко, А.Г. Мержанов. *Кристаллография*, 1995, **40**, 14-17.
2. В.В. Болдырев, В.В. Александров. *Докл. АН СССР*, 1981, **259**, 1127-1129.
3. J. Wong, E.M. Larson, J. Holt, P.A. Waide, R. Frahm. *Science*, 1990, **249**, 193-232.

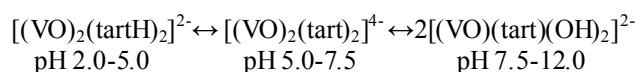
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ ТАРТРАТНОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ВАНАДИЯ(IV) ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ УСЛОВИЙ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО ФОРМИРОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРОДУКТА

Швец Д.А., Никандров Е.М., Прокапчук В.С., Рузанов Д.О., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ), Санкт-Петербург

В настоящее время исследование процессов гидролиза и разложения сложных комплексных полиядерных супрамолекулярных систем d-элементов в реальных водных растворах вызывает особый интерес, связанный с проблемой подбора условий направленного синтеза веществ, необходимого состава и строения, различного целевого назначения. При переходе от кристаллического состояния в раствор соединения подобного типа вступают во взаимодействия различного характера. Методов, показывающих поведение комплекса в растворе крайне мало: ЯМР, Масс-спектрометрия. Однако для медиков и химиков-синтетиков является важным аспектом представлять химические формы соединений при переходе к растворам.

В данной работе представлена попытка установить интервал устойчивости соединений при таком важном для синтеза параметре системы как кислотный показатель. От последнего зависит форма выделяемого продукта (соединения) при кристаллизации его из растворов[1]. Для примера был выбран тартратный биядерный комплекс $K_4[(VO)_2(tart)_2] \cdot 4H_2O$, полученный в нашей лаборатории, с оптимизированным выходом до 96%, выделенный в кристаллах при pH~6.7.[2] Титрование со спектрофотометрическим контролем проводилось сильными концентрированными электролитами для избегания разбавления начиная от pH 6.7. Из результатов видно, характер изменения спектров таков, что его можно разделить на три участка pH, примерно от 2.0 до 5.0, от 5.0 до 7.5 и от 7.5 до 12.0. Во всех этих интервалах спектры изменяются согласно классическим законам, т.е. наличие у спектров двух изобиестических точек, что может судить о переходе от одной протолитической формы к другой. Однако между этими интервалами pH есть разница в виде спектра, что можно связать с структурным изменением остова комплексной частицы (деструкция, гидролиз). Схему переходов можно представить так:



1. P. Schwendt, P. Svanöfirek, L. Kuchta and J. Marek. *Polyhedron*, 1998, **17**, 2161-2166.
2. Е. М. Никандров, В. С. Прокапчук, Н. М. Воробьева, Д. О. Рузанов, А. Н. Беляев. Материалы научно-практической конференции, посвященной 183-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2011, 24.

ФОРМИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФОРМ БИЯДЕРНОГО СМЕШАННО-ВАЛЕНТНОГО ОКСОМОСТИКОВОГО КОМПЛЕКСА ВАНАДИЯ(IV,V) В ВОДНЫХ СРЕДАХ С РАЗЛИЧНОЙ КИСЛОТНОСТЬЮ

Никандров Е.М., Прокапчук В.С., Рузанов Д.О., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

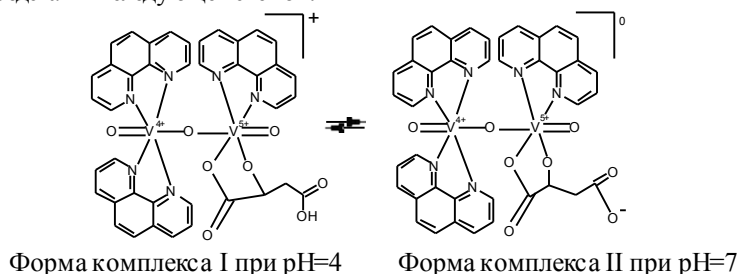
Санкт-Петербург, Россия

nikkiloid@gmail.com

В работе рассмотрено влияние pH среды на формирование типов(электролитного/неэлектролитного) биядерных соединений ванадия. Для полиядерных супрамолекулярных систем d-элементов этот параметр является одним из определяющих факторов возможности формирования кристаллического состояния вещества. Для такого d-элемента как ванадий характерны в сильно кислых моноядерные формы, в нейтральных имеют место образование декаядерных систем. В докладе показано, что лигандное окружение комплексообразователя способно стабилизировать остов комплекса в некотором интервале значений pH, меняя только заряд внутренней сферы.

В подтверждение этому нами были выделены при одних условиях, но с различными значениями pH (pH= 4 [I] и pH = 7 [II]) два типа монокристаллов комплекса. По данным рентгеноструктурного и ИК анализам оба комплекса имеют одинаковый биядерный смешанновалентный остов $[V^{IV}, V^{V}O_3(phen)_3(X)] \cdot Solv$, где X- maI^- [II] или $HmaI$ [I]. Подобные примеры редко встречаются в литературе, но для других многоосновных кислот в качестве лигандов[1].

Электронные спектры показывают, что комплексы [I и II] являются сопряженными кислотой и основанием, для которых равновесие можно представить следующей схемой:



1. Никандров, Е. М. Новый пример протонактивного смешанно-валентного оксомостикового комплекса ванадия(IV, V) с яблочной кислотой / Е. М. Никандров, Д. О. Рузанов, А. Н. Беляев // VIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Тезисы докладов. – Иваново. : изд-во «Иваново» - 2013. – С.98.
2. Dong, Y., Narla, R.K., Sudbeck, E., Uckun, F.M. J. Inorg. Biochem., 2000, 78, 321-330.

ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ПРИ ВНЕШНЕМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ЗАТВЕРДЕВАЮЩИЙ МЕТАЛЛ

Балакин Ю.А.¹, Гладков М.И.²

¹Московский государственный университет технологий и управления
им. К.Г. Разумовского, Москва, Россия;

²Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), Москва, Россия
ur.balakin@mail.ru

Проблема повышения эффективности химических, металлургических и литейных технологий, в связи с модернизацией производства, актуальна. С этой целью успешно применяют комбинированные физико-химические воздействия на жидкие и кристаллизующиеся металлы и сплавы.

В работе кратко изложена методика выбора рациональных модификаторов при комбинированной обработке расплава металла внешней энергией, интенсифицирующей процесс модифицирования расплава.

С этой целью использована модель микронеоднородной структуры жидких металлов. Воздействие примесей и внешней энергии на процесс зарождения кристаллов заключается, прежде всего, в их влияние на размеры и устойчивость кластеров в жидком металле, находящемся в предкристаллизационном состоянии.

Различные внешние физические воздействия в сочетании с модификаторами интенсифицируют процессы формирования ядер кристаллизации из модификаторов первого рода, а также явления на поверхности этих ядер, сопровождающиеся группировкой отдельных кластеров вокруг ядер кристаллизации.

Такая система, состоящая из ядра и кластерной оболочки, с учетом энергии внешнего воздействия, должна быть более термодинамически устойчива, чем аналогичная структура, формирующаяся в расплаве только за счет его модифицирования. Определены термодинамические условия устойчивости такого поликластера при внешних воздействиях на процесс его формирования. Энергия Гиббса поликластера должна быть меньше суммы энергий Гиббса его частей, взятых в отдельности.

Оригинальность данной модели состоит в учете, энергий внешних воздействий в форме энергий Гиббса, необходимых для устойчивого формирования ядра кристаллизации и его оболочки, т.е. в целом поликластера, как устойчиво растущего центра твердой фазы.

Из решений уравнений модели следует, что внешнее воздействие способствует расширению числа элементов и соединений, которые могут быть модификаторами особенно при низких температурах. Это могут быть вещества с менее упорядоченной структурой, чем расплав металла, в т.ч. с более низкой температурой плавления, чем у модифицируемого металла.

Проведено опытно-промышленное опробование комбинированной обработки расплавов сталей упругими колебаниями и модификаторами (титаном, итрием и бором) для пресс-форм литья под давлением алюминиевых сплавов.

В результате определены оптимальные режимы обработки и концентрации добавок, введение которых в жидкий металл, способствовало повышению физико-химических и служебных свойств литых заготовок пресс-форм, а также увеличению срока службы металлургической оснастки.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

Балакин Ю.А.

*Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского, Россия
ur.balakin@mail.ru*

Проблема изучения механизма различных физико-химических внешних воздействий на процесс кристаллизации металлов и сплавов является актуальной. Обобщить аналитический материал и опытные данные по данному направлению в теории кристаллизации на единой термодинамической основе стало возможно путем упорной работы автора по развитию методов неравновесной термодинамики.

С этой целью автором впервые определены и изучены основные термодинамические функции: энергия Гиббса и энтропия, а также их производные, обеспечивающие устойчивое протекание процесса внешнего воздействия на локальный объем затвердевающего металла.

Получено оригинальное выражение производства энтропии процесса внешнего воздействия на начальную стадию кристаллизацию небольшой отливки. Выявлена логическая связь возникающего в системе момента импульса внешней энергии, потока отрицательной энтропии этой энергии и изменения состояния частиц расплава под влиянием аттрактивной энергии и сил притяжения между ними с формированием в расплаве дополнительных флуктуаций энергии и плотности, а из них структур ближнего и дальнего порядков.

Влияние изменения производства энтропии системы на процесс неравновесной кристаллизации отливки изучено по ходу температурной кривой охлаждения металла отливки в форме для известных стадий процесса кристаллизации: зарождения и роста кристаллов в литой заготовке.

В целом, анализ производства энтропии на разных стадиях кристаллизации небольшой отливки показал, что такая термодинамическая система приходит в равновесие через СНС (стационарное неравновесное состояние) с минимальным производством энтропии. Однако, в отличие от изолированной системы, такая открытая система в равновесие не остается, а проходит это состояние, как точку бифуркации, и снова отклоняется от равновесия после завершения фазового перехода в металле отливки.

Рассмотрена окрестность точки наибольшего переохлаждения системы. Определено оригинальное выражение энтропии системы, по структуре аналогичное классическому определению Л.Больцмана в форме М.Планка. На его основе рассчитаны значения минимальной энтропии системы, как энергии необходимой группировке атомов расплавов, на примере железа и меди, для увеличения своей межфазной поверхности и, таким образом, поверхности дозародыша до величины, а энергии до уровня достаточного для перехода такой частицей потенциального барьера и выделения из расплава как центра кристаллизации.

Результаты работы являются вкладом в теорию т.к. позволяют уточнить и выявить новые особенности механизма внешнего воздействия на кристаллизацию металла и перейти к разработке технологических рекомендаций по улучшению качества металла.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ОЛИГОМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ $(\text{Si}_2\text{O}_2)_n$ Матюшкин И.В.¹, Хабутдинов Р.Р.²¹Научно-исследовательский институт молекулярной электроники, г. Зеленоград, Россия²Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россияimatyushkin@mikron.ru, rrkhab@mail.ru

Все большее значение в современной микроэлектронике приобретает экспериментальное и теоретическое изучение кластеров оксида кремния, оказывающих влияние на электрофизические свойства как ультратонкого слоя подзатворного SiO_2 , так и Si/SiO_2 -сверхрешеток, так и оптоэлектронных систем nc-Si/SiO_2 . Хотя структурным элементом объема SiO_2 является тетраэдр SiO_4 , на границе раздела Si/SiO_2 [1] возможны олигомеры $(\text{Si}_2\text{O}_2)_n$, а также различные полимерные цепочки $(\text{Si}_n\text{O}_m)_x$.

В данной работе исследованы структурные свойства, теплота образования и энергия диссоциации олигомерных кластеров $(\text{Si}_2\text{O}_2)_n$, $n=1\div 8$. Квантово-химические расчеты в данной работе выполнены методом Хартри-Фока с помощью программы HyperChem, что позволяет получить точные количественные значения энергий кластеров и их структуры.

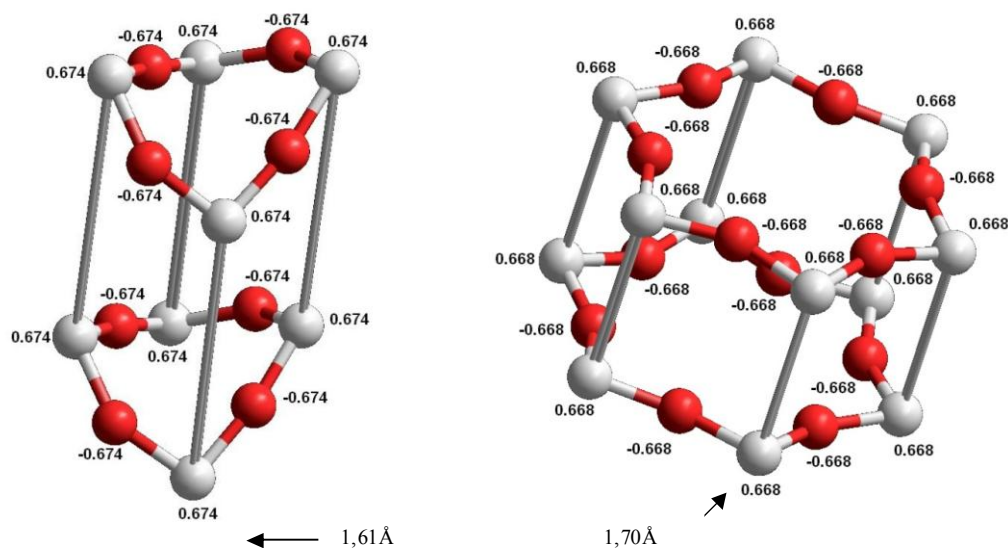


Рис. 1. Распределение зарядов в кластерах $(\text{Si}_2\text{O}_2)_4$ (слева) и $(\text{Si}_2\text{O}_2)_6$ (справа). Указаны частичные заряды атомов и длины связей между соседними атомами Si и O.

1. Г.Я. Красников, Н.А. Зайцев, И.В. Матюшкин. «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», 2002, №11, с. 117-123.
2. Q.J. Zang, Z.M. Su, W.C. Lu, C.Z. Wang, K.M. Ho. *J Phys Chem A*. 2006, №110, 8151-8157.
3. С.К. Игнатов. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности, 2006, Нижний Новгород.

ОБРАЗОВАНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ПРИ МИКРОПУЗЫРЬКОВОЙ ОБРАБОТКЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Маланова Н.В., Косинцев В.И., Коробочкин В.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: malanova.nat@yandex.ru

Жесткость воды – общая проблема для муниципальных систем водоснабжения, промышленных предприятий и тепловых станций. Ионы кальция и магния, обуславливающие жесткость воды, образуют малорастворимые соединения, откладывающиеся на стенках теплообменных аппаратов, теплоэнергетических установок, трубопроводов, что приводит к резкому снижению эффективности их работы, перерасходу топлива, частым остановкам для чистки. Жесткие требования к качеству питательной и котловой воды приводят к поиску новых технологических решений для снижения жесткости.

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов интенсифицирования технологических процессов является увеличение степени дисперсности систем при переходе на микропузырьковую

газожидкостную среду с размерами газовых пузырьков от единиц до сотен микрометров [1].

Целью данной работы является повышение эффективности удаления солей жесткости воды с использованием микропузырьковой обработки.

В качестве объектов исследований были выбраны: водопроводная вода г. Томска и модельный раствор, содержащий ионы кальция и гидрокарбонат-ионы, концентрации которых соответствовали их содержанию в подземных водах Западно-Сибирского региона. Водные растворы обрабатывали в гидродинамическом генераторе, представляющем собой вертикальный аппарат с мембраной, имеющей соотношение проходного сечения, равное 5 %, и диаметр отверстий 400 мкм.

Микропузырьковая обработка водных растворов приводит к образованию зон пониженного давления и дегазации воды, сопровождающейся удалением углекислого газа и образованием парообразной воды вследствие разрыва водородных связей. В результате этого в растворе образуются пузырьки, заполненные парогазовой смесью. Выделение CO_2 из водных растворов с переходом его в самостоятельную фазу приводит к увеличению pH растворов до значения, равного 8,05, и смещению углекислотного равновесия в сторону образования карбонат-ионов, далее происходит формирование твердой фазы карбоната кальция по уравнению:



вследствие чего наблюдается уменьшение концентрации ионов кальция, удельной электропроводности и общего солесодержания в водных растворах.

Таким образом, микропузырьковая обработка водных растворов, содержащих ионы кальция и гидрокарбонат-ионы, приводит к созданию гетерогенной системы вода-газ. Генерируемые микропузырьки служат центрами зародышеобразования кристаллического карбоната кальция. Равномерное распределение микропузырьков по объему камеры обеспечивает наиболее эффективный процесс кристаллизации на границе раздела фаз, что исключает инкрустацию нерастворимого осадка на стенках оборудования.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

1. Б.В. Бошенятов, *Изв. ВУЗ. Физика*, 2005, **Т.48**, № 11, 49-54.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ХРОМА ИЗ СТАНДАРТНОГО СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Зарембо Д.В., Колесников А.А., Зарембо В.И.

*Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
ndz@list.ru*

Различные теоретические взгляды на механизм процесса хромирования можно разделить на две группы. Согласно взглядам первой из них, процесс восстановления хрома до металлического состояния идет с образованием ионов промежуточной степени окисления: $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^0$. По другим представлениям хром восстанавливается до металла непосредственно из шестивалентного состояния $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$ [1]. Эти модели предполагают образование металлического хрома непосредственно на поверхности катода и не могут согласованно объяснить кинетику, физические и химические явления в этом процессе.

В установившемся режиме хромирования катод производит целевой продукт – металлический хром и большое количество газообразного водорода. Из межэлектродного пространства катодит извлекает воду, CrO_3 в разных сочетаниях с водой, серную кислоту.

На основе современных представлений об образовании мезофазы (тонкого пограничного слоя, формируемого вихревыми диссипативными структурами между средой реагентов и продуктов), в которой осуществляются объемные окислительно-восстановительные реакции и массо-теплоперенос, и концепции сольватированного электрона как носителя электрического заряда и реагента [2] можно предложить объемную модель образования металлического хрома и его гидридных фаз.

Катодная эмиссия электронов является неоспоримым фактом. Согласно [3], время гидратации эмиттируемых катодом электронов не превосходит 2 пс, и характеристическое время жизни даже в слабокислой среде ($\text{pH} \sim 5$) < 3 мкс. Сольватированный электрон – активнейший восстановитель для CrO_3 и сульфохромовой кислоты (хромосульфатного комплекса H_2CrSO_7), и с позиций химической кинетики все высокоскоростные катодные стадии восстановления должны включать его участие.

Доминирующим катодным процессом является восстановление водорода в объеме мезофазы, где распределены реагенты и продукты восстановления CrO_3 (до $\text{Cr}^{(5...1)+}$ и далее – до Cr^0). Вихри мезофазы выбрасывают в кристаллическую решетку покрытия атомы хрома и водорода, а в сторону анода – ионы Cr^{3+} ,

HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, долю гидратированного хрома и водорода (H и H_2). Предложенная модель позволяет взаимосогласованно объяснить большинство наблюдаемых при хромировании эффектов [4].

1. Л.Н. Солюдова, В.Н. Кудрявцев. Электролитическое хромирование. – Красноармейск: ООО «ГЕО-ТЭК», 2007. – 191 с.
2. А.А. Колесников, В.И. Зарембо. Мат-лы VII МНК «Кинетика и механизм кристаллизации» Иваново, ИХС РАН, 25-28.09.12. – С.12-13.
3. Р.Р. Салем. Физическая химия: Начала теоретической электрохимии. – М.: КомКнига, 2005. – 320 с.
4. Д.В. Зарембо. Автореф. дис. канд. хим. наук / СПбГТИ(ТУ). – СПб, 2011. – 20 с.

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ: МЕТОДЫ МОНТЕ-КАРЛО И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Сдобняков Н.Ю.¹, Мясниченко В.С.², Соколов Д.Н.¹

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²Алтайский государственный технический университет, Барнаул, Россия

nsdobnyakov@mail.ru

В данной работе проведено комплексное исследование эволюции структурных характеристик нанокластеров металлов на примере меди с использованием методов Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД). Взаимодействие между атомами описывалось многочастичным потенциалом Гупта [1]. Для идентификации фазового перехода возможно изучение важной структурной характеристики - первого координационного числа Z_1 , скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема [2,3]. Согласно температурным зависимостям Z_1 для кластера, состоящего из 369 атомов, в процессе нагревания и плавления происходит скачок значения с $Z_1 \sim 9,8 \div 7,6$ (МК) и с $Z_1 \sim 9,8 \div 7,9$ (МД). В процессе кристаллизации мы наблюдаем обратный скачок значения до $Z_1 \sim 9,7$ для обоих методов моделирования. Видно, что первоначальная «идеальная» упорядоченность структуры восстанавливается лишь частично, включая «ядро» наночастицы, что подтверждается гистограммами доли атомов η , содержащих возле себя N_1 соседних атомов (рис. 1). Анализируя начальное распределение атомов, имеющих определенное количество ближайших соседей (рис. 1, левый), приходим к выводу, что почти половина всех атомов в структуре нанокластера имеет $N_1 = 11, 12$ – «ядро» нанокластера, а доли атомов с $N_1 = 5, 6, 7, 8$ практически равны между собой. Однако в процессе кристаллизации структура нанокластера меди существенно меняется (рис. 1, правый). «Ядро» нанокластера становится размытым (число атомов с $N_1 = 11$ уменьшается, появляются атомы с $N_1 = 9, 10$). Отметим также, что если в процессе кристаллизации значение Z_1 для МК и МД совпадают, то структура поверхностных атомов существенно отличается. Начальная и конечная температура моделирования 293 К.

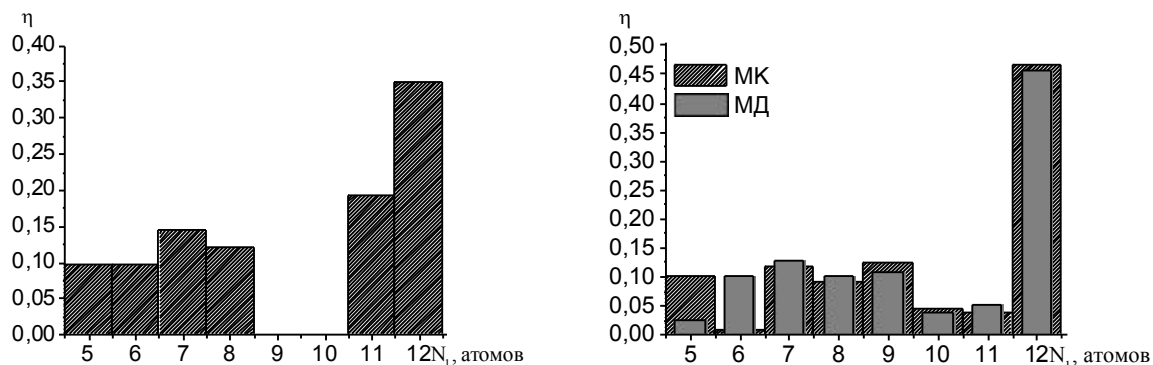


Рис. 1. Доля атомов η , содержащих возле себя N_1 соседних атомов. Конфигурации кластера до плавления (левый рисунок) и после кристаллизации (правый рисунок).

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 14-13-01425).

1. R.P. Gupta. *Physical Review B*, 1981, **23** (12), 6265-6670.
1. Н.Ю. Сдобняков и др. *Металлы*, 2012, **2**, 48-54.
1. В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков. *ФПСМ*, 2012, **9** (3), 284-288.

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ: МЕТОДЫ МОНТЕ-КАРЛО И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Сдобняков Н.Ю.¹, Мясниченко В.С.², Соколов Д.Н.¹

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²Алтайский государственный технический университет, Барнаул, Россия

nsdobnyakov@mail.ru

В данной работе проведено комплексное исследование размерной зависимости температуры плавления нанокластеров меди с использованием методов Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД). Взаимодействие между атомами описывалось многочастичным потенциалом Гупта [1].

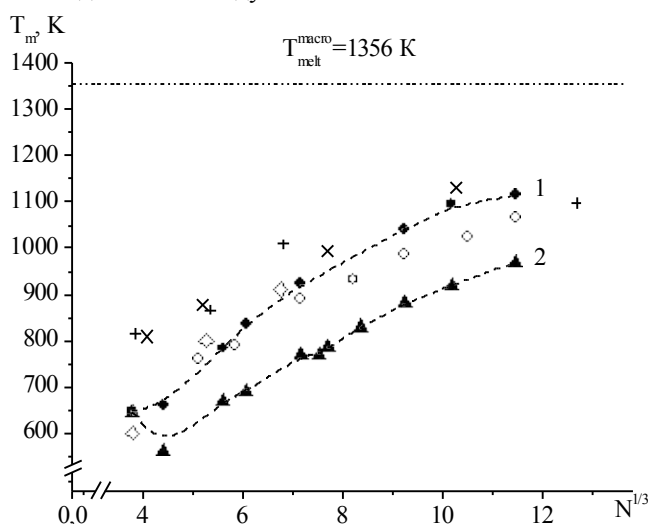


Рис. 1. Размерные зависимости температур плавления, полученные нами для нанокластеров золота: ● — метод МК, ▲ — метод МД, ○, +, ×, ◇ — молекулярно-динамические результаты других авторов [4-7] с использованием различных многочастичных потенциалов.

Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии $U(T)$ (см. например наши работы [2, 3]).

На рис. 1 представлены размерные зависимости температур плавления $T_m(N^{1/3})$, полученные с использованием компьютерного моделирования на основе методов МД и МК. Здесь же приведены данные других авторов для размерной зависимости $T_m(N^{1/3})$.

Анализ рис. 1 показывает, что проведенные нами исследования, представляющие результаты двух альтернативных методов компьютерного моделирования (МК и МД), в целом хорошо согласуются с имеющимися к настоящему времени расчетами ряда других авторов [4-7].

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 14-13-01425).

1. R.P. Gupta. *Physical Review B*, 1981, **23** (12), 6265-6670.
2. Н.Ю. Сдобняков и др., *Физика металлов и металловедение*, 2011, **111** (1), 15-22.
3. Мясниченко В.С., Старостенков М.Д. // *ФПСМ*. 2012. Т. 9. № 3. С. 284-288.
4. С.Л. Гафнер. *Дисс. д.ф.-м.н.* 01.04.07, Барнаул, 2011, 344 с.
5. S. Valkealahti, M. Manninen. *Zeitschrift fur Physik D*, 1993, **26**, 255-257.
6. L. Wang et al. *Physics Letters A*, 2003, **310**, 197-202.
7. H. Lei. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, **13**, 3023-3030.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ИЗ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ С ЭНТАЛЬПИЯМИ МИКРОЭМУЛЬГИРОВАНИЯ МАСЛА И ВОДЫ

Батов Д.В., Кустов А.В.

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

bdv@dsn.ru

Образование микроэмульсии можно осуществить, по крайней мере, двумя путями. Первый путь - это двух стадийный процесс. Для микроэмульсий типа м/в это, во-первых, образование водного раствора ПАВ из n_1 молей воды и n_3 молей ПАВ, характеризующееся энтальпией смешения $\Delta_{\text{mix}} H_{13}$.

Концентрации воды и ПАВ в полученном растворе составят, соответственно, $X_{1(\text{II})}$ и $X_{3(\text{II})}$ мольных долей. Во-вторых, образование микроэмульсии из полученного водного раствора ПАВ и n_2 молей масла, характеризующееся энтальпией микроэмульгирования $\Delta_m H_2$. Концентрации воды, масла и ПАВ в

полученной микроэмульсии составят, соответственно, $X_{1(III)}$, $X_{2(III)}$ и $X_{3(III)}$ мольных долей.

Альтернативным путем образования микроэмульсии является одновременное смешение трех указанных компонентов, которому соответствует энтальпия смешения $\Delta_{mix} H_{123}$. Следует отметить, что мольное отношение воды и ПАВ сохраняется постоянным, т.е. $X_{1(III)}/X_{3(III)} = X_{1(II)}/X_{3(II)}$.

Исходя из термохимического цикла, соотношение между указанными тепловыми эффектами выразится уравнением (1).

$$\Delta_{mix} H_{123} = (X_{1(III)} + X_{3(III)}) \Delta_{mix} H_{13} + X_{2(III)} \Delta_m H_2 \quad (1)$$

Величины $\Delta_{mix} H_{123}$ и $\Delta_{mix} H_{13}$ могут быть рассчитаны по уравнениям (2) и (3), предложенным в работах [1, 2].

$$\Delta_{mix} H_{123} = X_{1(III)} \cdot \Delta_{sol} H_1^0 + X_{2(III)} \cdot \Delta_{sol} H_2^0 + X_{3(III)} \cdot \Delta_{sol} H_3^0 - \Delta_{sol} H_{123} \quad (2)$$

$$\Delta_{mix} H_{13} = X_{1(II)} \cdot \Delta_{sol} H_1^0 + X_{3(II)} \cdot \Delta_{sol} H_3^0 - \Delta_{sol} H_{13} \quad (3)$$

Здесь $\Delta_{sol} H$ и $\Delta_{sol} H^0$ - соответственно, энтальпия растворения микроэмульсии или раствора ПАВ и стандартные энтальпии растворения их компонентов в 2-пропанол.

2-пропанол использовали по двум причинам: во-первых, все компоненты микроэмульсии в нем хорошо растворимы; во-вторых, согласно [3] в низкомолекулярных спиртах ПАВ не образует мицелл.

Используя полученные соотношения определены энтальпии образования микроэмульсий вода – тритон X-100 – о-ксилол и вода – додецилсульфат натрия – триэтаноламин – 1-пентанол – 1,2-дибромтетрафторэтан, а также микроэмульгирования о-ксилола и 1,2-дибромтетрафторэтана в соответствующих растворах ПАВ. Обсуждается влияние состава микроэмульсий и температуры на исследованные энтальпийные характеристики.

1. Д. В. Батов. *Коллоид. журн.*, 2004, **66**, № 1. С. 123-125.
2. Д. В. Батов, В.Н. Карцев. *Коллоид. журн.*, 2006, **68**, 708-710.
3. Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. *Коллоидная химия. 3-е изд., перераб и доп.* М.: Высшая школа, 2004. 445 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА ИЗ $sp+sp^2$ ГИБРИДИЗИРОВАННЫХ АТОМОВ

Беленкова Т.Е.¹, Чернов В.М.², Мавринский В.В.¹, Беленков Е.А.¹

¹Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

²Магнитогорский государственный технический университет, Магнитогорск, Россия
belenkova.te@gmail.com

Углеродные соединения из $sp+sp^2$ гибридинизированных атомов имеющие слоевую структуру называются графинами (graphyne). Теоретически графиты были впервые предсказаны в 1987 году, однако только в 2010 году удалось впервые экспериментально получить одну из разновидностей графита – графдиен ($\gamma 1$ -графин-2). Как показывают теоретические расчеты, физические свойства графинов должны быть подобны свойствам слоев графена. Преимущество графинов по сравнению с графеном заключается в том, что их структуру можно модифицировать в широком диапазоне за счет изменения соотношения атомов в состояниях sp и sp^2 гибридизации. Устойчивая форма графинов, по-видимому, должна быть кристаллическая – подобно тому, как слои графена в природе встречаются в виде кристаллов графита. Какова должна быть структура кристаллов графита и каким образом происходит формирование трехмерной кристаллической структуры из отдельных графиновых слоев до сих пор остается неясным.

Моделирование структуры кристаллов графита были выполнены методом атом-атомного потенциала. Был выполнен расчет структуры кристаллов графита пяти основных структурных модификаций: α -, $\beta 1$ -, $\beta 2$ -, $\gamma 1$ и $\gamma 2$ -графитов. Структурные параметры отдельных слоев были рассчитаны полумпирическими квантово-механическими методами MNDO, AM1 и PM3, кроме того были выполнены *ab initio* расчетами в базе STO6-31G [1]. Для расчета структуры кристаллов графитов были взяты структурные параметры слоев найденные методом PM3.

Модельные расчеты трехмерной структуры кристаллов графита выполняли в два этапа. На первом этапе рассчитывали межслоевые расстояния в кристаллах, соответствующие минимуму энергии связи при нулевом относительном сдвиге слоев. На втором этапе при вычисленных межслоевых расстояниях выполняли относительные сдвиги слоев в различные позиции и вычисляли энергии межслоевых связей. По найденным значениям энергии строили энергетические картины, показывающие как изменяется удельная энергия межслоевых связей в кристаллах графитов в зависимости от векторов относительного сдвига. По энергетическим картинам были определены вектора относительного сдвига, при которых

наблюдается абсолютный минимум энергии связи. Это позволило определить параметры элементарных ячеек кристаллов α -, β_1 -, β_2 - и γ_1 - и γ_2 -графитов. Сравнительный анализ удельных энергий межслоевых связей показал, что наиболее прочно слои связаны в кристаллах γ_2 -графита, самая слабая межслоевая связь в кристаллах α графита. Таким образом, наиболее устойчивой структурной разновидностью графита должен быть γ_2 -графит, впервые исследованный в работе [1]. Экспериментальный синтез именно этой разновидности графита можно осуществить с наибольшей вероятностью.

1. В.В. Мавринский, Т.Е. Беленкова, В.М. Чернов, Е.А. Беленков. *Вестник ЧелГУ. Физика*, 2013. **25** (316), 31-39.

ДИЗАЙН ТЕХНОЛОГИИ РОСТА СОВЕРШЕННЫХ ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ О РАСТВОРИМОСТИ И ПЕРЕОХЛАЖДЕНИИ ИХ РАСТВОРОВ

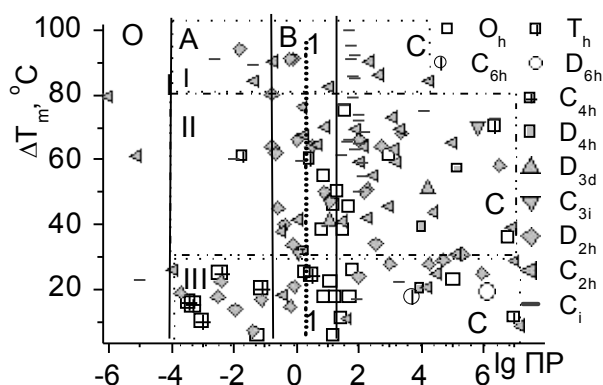
Кидяров Б.И.

Институт физики полупроводников СОРАН им. А.В. Ржанова, Новосибирск, Россия

kidyarov@isp.nsc.ru

Многофакторные зависимости морфологии и качества кристаллов от состава раствора и условий процесса являются нечеткими и индивидуальными для каждого вещества, а их априорное предсказание представляется невозможным [1]. Тем не менее, при большой статистике экспериментальных данных и учете большого объема междисциплинарных знаний по взаимосвязи «состав-структура-свойства» как растворов, так и кристаллов общие нечеткие взаимосвязи позволяют выявить вполне четкие и определенные закономерности этих процессов, и дать феноменологическое предсказание взаимосвязи «состав раствора - условия роста - качество кристаллов» [2].

Для этого необходимо было выявить ключевые факторы процесса роста кристаллов, прежде всего воздействующие на их качество, систематизировать последовательность наиболее информативных параметров процесса, и связанную с ними таксономию множества объектов на типичные подмножества, обладающие идентичным набором управляющих воздействий в достижении поставленной цели. Таким информативными параметрами признаны «произведение растворимости соли» (ПР), и предельное переохлаждение растворов (T_m), выявляемое в статистических исследованиях влияния термической предыстории растворов [2]. Таксономия солей включала принадлежность их солей к классам centrosymmetric (ЦС), неcentrosymmetric (НЦС) кристаллов, сегнетоэластикам - параэластикам, полярным пьезоэлектрикам и неполярным пьезоэлектрикам [2]. Таксономия множества информативных параметров ЦС кристаллов проведена на $9 = 3 \times 3$ таксонов {ПР - ΔT_m }, {(A,B,C) $\times$ (I, II, III)}, Рис. Отмеченное на рис. множество «О» включает малорастворимые соли, из растворов которых вырастить крупные и совершенные кристаллы невозможно.



На рисунке серые символы относятся к структурам ЦС потенциальных сегнетоэластиков, в то время как остальные символы относятся к параэластикам [2]. Ключевыми управляющими воздействиями в росте совершенных кристаллов, расположенных в полосах II и III являются точность поддержания температуры раствора, и состав раствора, который подбирается эмпирически согласно выявленным принципам [2]. Более совершенные кристаллы растут в полосе В «идеальных» электролитов.

1. А.Э. Гликин, Е.В. Кирьянова, М.Ю. Синай, В.В. Сипягин. *Физика кристаллизации*. М.: Физматлит, 2002, С.39-64.
2. Б.И. Кидяров. Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.ф. -м. н.* Новосибирск. 2011. – 40 с.

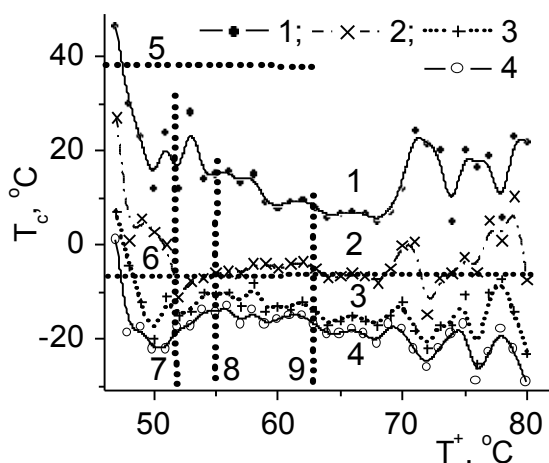
ЭФФЕКТ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ В КИНЕТИКЕ НУКЛЕАЦИИ КРИСТАЛЛОВ СОЛЕЙ 2-2 ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ки́дяров Б.И.

Институт физики полупроводников СОРАН им. А.В. Ржанова, Новосибирск, Россия

kidyarov@isp.nsc.ru

Системное статистическое исследование кинетики нуклеации солей из растворов электролитов является исходной основой не только фундаментального понимания механизма кристаллогенезиса, и физических эффектов но и дает необходимые сведения об его ключевых факторах, необходимые для последующего дизайна и оптимизации технологии роста совершенных кристаллов из растворов [1]. В данной работе проведено статистическое исследование кинетики образования первого центра кристаллизации в пределах от I-й до II-й границы устойчивости метастабильного состояния переохлажденных водных растворов четырех солей 2-2 электролитов, а именно сульфатов меди, цинка, кобальта и никеля. Указанные электролиты широко используются в гидрометаллургии этих стратегических металлов, как при очистке полупродуктов, так и в их электролизном производстве [2]. На Рис. представлены немонотонные убывающие зависимости температуры начала кристаллизации (t_c) растворов сульфата цинка от величины их предварительного перегрева, T^+ . Здесь кривые 1-4 означают кристаллизацию первой, средней, предпоследней и последней пробы. Сульфат $ZnSO_4 \cdot nH_2O$ претерпевает два этапа превращений: вначале, при 38 °C происходит дегидратация $ZnSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ (линия 5), затем при $T^+ = 51.5$ °C – дегидратация $ZnSO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow ZnSO_4 \cdot H_2O$ (линия 7), Рис. При этом температурный коэффициент растворимости $ZnSO_4 \cdot H_2O$ является отрицательным. Кроме этого в системе возможны метастабильные фазовые превращения: $ZnSO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow ZnSO_4 \cdot 2H_2O$ (линия 8), $ZnSO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow ZnSO_4 \cdot 4H_2O$ (линия 9). Горизонтальная линия 6 здесь обозначает эвтонику, $t_e = -6.7$ °C. Видно, что кристаллизуется преимущественно фаза $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, минерал госларит, $P2_12_12_1$ с максимальным переохлаждением $\Delta T_m = 76.2$ °C.



Растворы солей $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (минерал моренозит, $P2_12_12_1$), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (минерал халькантит, $P \bar{1}$), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (минерал биберит, C_{12}/c_1) кристаллизуются при $\Delta T_m = 81.2, 91$ и 86 °C соответственно. Тем не менее общий вид функций $t_c = f(T^+)$ для этих солей различается. Это обусловлено видом диаграмм растворимости систем « $H_2O - MeSO_4 \cdot nH_2O$ », выбором исходной концентрации растворов, размером катионов, структурой кристаллов (центросимметричные, и нецентросимметричные сегнетоэластики). Высокая термическая «память» в процессах кристаллизации солей, максимальные переохлаждения растворов ΔT_m соответствуют зарядам, существенной и различной гидратации ионов в растворах, и сегнетоэластичной структуре их кристаллов [1].

1. B.I. Kidyarov. *Physics of the Solid State*. - 2009. – Vol.51, № 7. - P.1435 –1439.
2. А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Белявская *Теория гидрометаллургических процессов* М.: Металлургия. - 1983. - 423 с.

THE EFFECT OF TiO_2 ADDITION ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF GLASS AND GLASS-CERAMICS PRODUCED FROM FLY ASH AND BORON WASTE

Ugur Sen¹, Senol Yilmaz¹, Ediz Ercenk¹, Gunhan Bayrak²,

¹Sakarya University, Engineering Faculty, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Esentepe Campus, 54187 Sakarya, Turkey

(symaz@sakarya.edu.tr, ercenk@sakarya.edu.tr, ugursen@sakarya.edu.tr)

²Sakarya University, Department of Welding Technology, Arifiye Vocational High School, 54580 Arifiye, Sakarya, Turkey, (gunhanb@sakarya.edu.tr)

In the present study, the effect of 1 % wt. TiO_2 as nucleation agent addition on some properties of fly ash and boron waste based glass and glass-ceramics were investigated. Two glass baths were prepared. The chemical

compositions of them were 30 wt. % boron waste and 70 % wt. fly ash as coded B30 and other were 30 wt. % boron waste, 69 % wt. fly ash and 1 % wt. TiO_2 as coded B30-T1. The glass compositions were melted at 1500 °C by using electrical furnaces and then cast into the graphite mould and annealed at 600 °C for stress relief. Produced glass were heat treated for glass-ceramics transformation at 800°C, 900°C and 1000 °C for 1h. While andesine, augite, tinalconite and diopside were determined in B30 and B30-T1 glass-ceramics, iron titanium oxide as different from B30 was detected in B30-T1 sample. For the glass and glass-ceramic samples, mechanical tests such as hardness and fracture toughness were realized. The results showed that TiO_2 addition has a positive role on the crystallization of fly ash and boron waste based glass.

Keywords: glass-ceramic, crystallization, boron waste, fly ash, nucleating agent

DEVELOPMENT OF GLASS-CERAMICS IN THE $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ SYSTEM FROM BLAST FURNACE SLAG, FLY ASH AND BORON CONTAINING WASTES

Senol Yilmaz¹, Ediz Ercenk¹, Gunhan Bayrak², Ugur Sen¹

¹Sakarya University, Engineering Faculty, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Esentepe Campus, 54187 Sakarya, Turkey

(symaz@sakarya.edu.tr, ercenk@sakarya.edu.tr, ugursen@sakarya.edu.tr)

²Sakarya University, Department of Welding Technology, Arifiye Vocational High School, 54580 Arifiye, Sakarya, Turkey, (gunhanb@sakarya.edu.tr)

Glass-ceramic materials have an important role on the consumption of pollutants by vitrification. These materials feature a great potential for environmental cleanup. In addition remarkable advanced properties and new application areas can be obtained from glass-ceramics produced wastes by possible different glass-ceramic compositions. In this study, three different mixtures from different industrial wastes such as blast furnace slag (BFS), fly ash (FA) and boron waste (BW) were used and glass-ceramics were prepared from waste mixtures after mixing and grinding pre-treatments by melting at 1500 °C by using electrical furnaces. Melting structures were cast into the graphite mold. To transform the glass-ceramic, crystallization process was performed. Crystallization and glass-transition temperatures were determined by differential thermal analysis (DTA). The physical and mechanical properties of the obtained glass-ceramics were measured. For the glass and glass-ceramic specimens, mechanical tests such as hardness and fracture toughness were realized. Furthermore, produced glass-ceramic materials were characterized via scanning electron microscopy (SEM). The results showed that glass-ceramics are attractive for applications such as traditional tile ceramics.

Keywords: Glass-ceramic, Industrial Wastes, Crystallization, XRD

CRYSTALLIZATION KINETICS OF GABBRO BASED GLASS

Gunhan Bayrak¹, Ediz Ercenk², Ugur Sen², Senol Yilmaz²

¹Sakarya University, Arifiye Vocational High School, Department of Welding Technology, Esentepe Campus, 54187 Sakarya, Turkey, (gunhanb@sakarya.edu.tr)

²Sakarya University, Engineering Faculty, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Esentepe Campus, 54187 Sakarya, Turkey

(symaz@sakarya.edu.tr, ercenk@sakarya.edu.tr, ugursen@sakarya.edu.tr)

Crystallization kinetics of the glasses produced from gabbro with MgO and Al_2O_3 additives to produce to gabbro base glass ceramic have been investigated. Gabbro based glasses were prepared conventional melt quenching method. Gabbro powders and additives were melted at 1500 °C and cast in a graphite mould and quenched in air. Crystallization heat treatments for phase transformation from glassy matrix to glass-ceramic were carried out at 1000 °C for 3h and 1000 °C 3h + 1100 °C 3h. DTA analysis determining the glass/glass-ceramic crystallization temperatures and X-ray diffraction (XRD) studies conducted on the glass-ceramics produce from the prepared glasses revealed that the phases formed in the glass-ceramics were cordierite, anorthite, diopside, augite, forsterite and andesine. In addition, DTA analysis carried out at three different heating rates of 5, 10 and 15 °C.min⁻¹. From DTA results, crystallization kinetic studies were realized using phenomenological Johnson-Mehl-Avrami (JMA) equation.

Keywords: Gabbro, Glass-ceramic, Crystallization, Kinetics

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМОРФОВ ГРАФЕНА

Коченгин А.Е., Беленков Е.А.

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
kochengin.ae@gmail.com

Кристаллы графита состоят из графеновых слоев упакованных в стопки, так что в слоях атомы углероды связаны ковалентными связями, а межслоевые взаимодействия осуществляются силами Ван-дер-Ваальса. Поэтому процесс формирования кристаллической структуры происходит в два этапа. На первом из которых образуется периодическая структура графеновых слоев, а на втором – формируется структура трехмерных кристаллов. Теоретический анализ структурных разновидностей графеновых слоев показывает, что возможно существование только четырех полиморфных разновидностей, в которых все атомы находятся в эквивалентных кристаллографических позициях. Возможно также существование различных графеновых структур, состоящих из атомов в различных кристаллографических позициях. Каков возможный механизм формирования кристаллической структуры таких разновидностей графена остается неясным.

Анализ возможного механизма формирования кристаллической структуры графеновых слоев показал, что они могут кристаллизоваться из наноструктур-предшественников. Наноструктуры из которых возможно получение графеновых слоев должны состоять из углеродных атомов в двухкоординированных состояниях. Такими структурами могут быть карбиновые цепочки или карбиновые нанокольца. Слои графена могут быть получены из предшественников в результате сшивки или совмещения с последующей геометрической оптимизацией получаемых соединений. В данной работе были изучены графеновые слои получаемые при сшивке карбиновых цепочек, так чтобы каждая карбиновая цепочка сшивалась с парой соседних. Геометрическая оптимизация структур получавшихся в результате сшивки и совмещения слоев была выполнена полумпирическим квантово-механическим методом PM3.

Были проанализированы все возможные разновидности сшивок имеющих периодичность от двух до восьми атомов. Слои отличаются количеством атомов в различных кристаллографических состояниях. Слоев из атомов в одинаковых состояниях получились два – это слои L_6 и L_{4-8} . Слоев из атомов в двух различных кристаллографических состояниях оказалось четыре: L_{4-6-8a} , L_{4-8-10} , L_{4-8-12} , L_{4-10} , с кольцевыми параметрами Rng атомов в этих слоях $[4^1 6^1 8^1; 6^1 8^2]$, $[4^1 6^1 8^1; 6^1 8^2]$, $[4^1 6^1 8^1; 6^1 8^2]$ и $[4^1 6^1 8^1; 6^1 8^2]$ соответственно. Пять из найденных слоевых разновидностей графена L_{4-6-10} , L_{4-6-12} , L_{4-6-8b} , L_{4-6-14} и L_{4-6-8c} имеют в структуре атомы в трех различных кристаллографических позициях. Один слой L_{4-6-10} оказался состоящим из атомов в четырех разных кристаллографических позициях $[4^1 6^1 10^1, 4^2 10^1, 6^2 10^1, 6^3]$. Расчеты энергий сублимаций различных графеновых слоев показал, что наибольшее значение энергии сублимации и соответственно большей устойчивостью обладает слой гексагонального графита L_6 . Следующим по устойчивости является слой L_{4-8} , затем слои состоящие из атомов в двух кристаллографических позициях. Установлено наличие зависимости энергии сублимации от деформационного параметра, характеризующего степень искажения полиморфных разновидностей графена по сравнению со слоем L_6 .

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИБУПРОФЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Ивлев Д.В., Киселев М.Г.

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

Изучение конформационного состояния относительно не больших гибких биологически активных молекул в растворах является предметом возрастающего интереса. Особенно интересным является применение сверхкритического диоксида углерода в качестве растворителя лекарственных соединений для их дальнейшей перекристаллизации. Диоксид углерода химически инертен, дешев, широко доступен в высокочистом состоянии. В настоящее время особое значение в фармакологической промышленности имеет разработка форм лекарственных соединений имеющих высокую растворимость и биодоступность. Одной из характеристик, влияющих на эти свойства является конформационное многообразие в конденсированной фазе.

В этой работе конформационное многообразие ибупрофена было изучено в сверхкритическом диоксиде углерода. Проведено МД моделирование ибупрофена в CO_2 при различных температурах (от $40^\circ C$ до $80^\circ C$) и концентрациях (от 0.005 м.д. до 0.118 м.д. ибупрофена).

В докладе обсуждается распределение популяций конформаций ибупрофена в зависимости от температуры и концентрации смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 13-03-12041.

ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕХАНИЗМОВ НУКЛЕАЦИИ ПОЛИМОРФНЫХ ФОРМ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ: НА ПРИМЕРЕ ИБУПРОФЕНА В ХЛОРОФОРМЕ

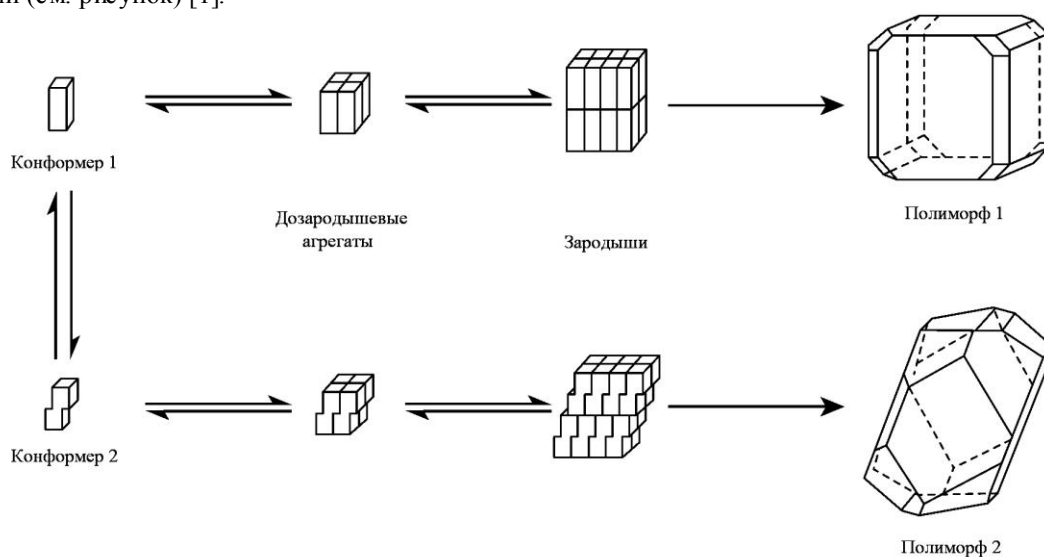
Ходов И.А.¹, Ивлев Д.В.¹, Голубев В.А.¹, Ефимов С.В.², Клочков В.В.², Никифоров М.Ю.¹, Альпер Г.А.¹, Киселев М.Г.¹

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

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

iakh@isc-ras.ru

Переход между полиморфными формами может оказать отрицательное влияние на растворимость и биодоступность лекарственных соединений. Таким образом, становится необходимым найти подход к предсказанию нуклеации стабильных полиморфных форм из насыщенных растворов. Преобладающие конформеры молекул в насыщенном растворе могут определять механизмы нуклеации полиморфных модификаций (см. рисунок) [1].



В настоящей работе представлены результаты исследования конформационного многообразия ибупрофена в хлороформе на основе предложенного подхода, который включает в себя совместный анализ данных двумерной NOESY ЯМР спектроскопии, термодинамических расчетов и МД моделирования. Были выявлены закономерности инверсии конформационного состояния ибупрофена при переходе от разбавленного к насыщенному раствору в хлороформе. Похожие закономерности также наблюдались ранее для фелодипина в ДМСО [2].

Благодарности: Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (грант № 12-03-00775-а, 13-03-97041 р_поволжье_а и 13-03-12041-а), а также международного гранта Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme PIRSES-GA-2009-247500. ЯМР исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

1. L. Yu, S.M. Reutzel-Edens, C.A. Mitchell. Org. Process Res. Dev., 2000, **4**, 396–402.
2. I.A. Khodov, S.V. Efimov, M. Yu. Nikiforov, V.V. Klochkov, Nikolaj Georgi. J. Pharm. Scienc., 2014, **103**, 392–394.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПОЛИМОРФНОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ(II) С ЦИСТЕИНОМ

Товпинец Ю.С.¹, Степанова М.А.¹, Ерёмин А.В.¹, Ваулина Д.Д.¹, Беляев А.Н.¹, Гуржий В.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ), Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

tovpinets.jul@gmail.com

В настоящее время координационные соединения металлов платиновой группы активно изучаются благодаря возможности их применения в процессах катализа, супрамолекулярной химии и медицине.

Особенно значимыми считаются их противоопухолевые свойства. Основным предполагаемым механизмом цитостатического действия комплексов металлов платиновой группы, показанным на примере *цис*-диаминных комплексов платины(II), является образование гидролизных форм $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Sol})_2^{2+}$. Катионы данного типа [1], связываясь с ДНК, нарушают процессы ее репликации, приводящие к апоптозу клетки в целом. Стоит отметить, что лишь небольшое количество подобных частиц достигает непосредственно ядра клетки. Считается, что главной причиной низкой эффективности платиновых препаратов является инактивация рассмотренных комплексов за счет их связывания с активными тиольными группами, содержащимися в рецепторах клеточных мембран клеток. Основным компонентом, инактивирующим комплексы платины(II) является глутатион (GSH) – цистеинсодержащий трипептид, встречающийся в организме в значимых количествах. Было установлено, что большая часть соединений платины(II) выводится клетками в виде биядерных тиолатмостиковых частиц с остовом $(\text{Amin})_2\text{Pt}(\mu\text{-SG})_2\text{Pt}(\text{Amin})_2$ [2].

Отмечается, что соединения палладия(II) аналогичны комплексам платины(II), в связи с чем их следует рассматривать как потенциальные цитостатики, обладающие менее выраженной нефротоксичностью, что позволит обеспечить их более широкое применение в лабораторной, а затем и в клинической практике.

В данной работе получен и исследован методами рентгеноструктурного и элементного анализа биядерный тиолат-мостиковый комплекс $[\text{Pd}_2(\mu\text{-S-Cys})(\mu\text{-S-CysH})(2,2'\text{-dipy})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (dipy – 2,2'-дипиридил, L-Cys – цистеин) двух полиморфных модификаций, полученный взаимодействием $\text{Pd}(\text{dipy})\text{Cl}_2$ с L-Cys в водном растворе при pH=3 путём медленного упаривания при комнатной температуре.

Методами масс-спектрометрии исследованы процессы комплексообразования в растворах аминных комплексов палладия(II) с тиаминокислотами на примере цистеина.

По данным PCA комплекс I кристаллизуется в триклинной сингонии, с пр.гр. P-1, параметры ячейки: a 13.8630(9), b 13.8196(9), c 12.1700(10) Å; α 122.1290(10), β 103.6130(10) γ 91.4017(10); V 1887.0(2) Å³; Z 2; R 4.95%. Комплекс II – в триклинной сингонии, с пр.гр. P-1, параметры ячейки: a 12.0682(3), b 12.5152(3), c 13.7085(3) Å; α 75.7845(18), β 77.396(2), γ 67.692(2); V 1838.74(7) Å³; Z 1; R 2.35%.

1. Rosenberg B. Platinum complex-DNA interaction and anticancer activity // *Biochimie*. 1978. V. 60. P. 859 – 864
2. Chu G. // *J. Biolog. Chem.* 1994. V. 269. № 3. P. 787

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПЭО В НАНОПОРАХ КРЕЙЗОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.

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

katrin310@yandex.ru

Крейзинг полимеров в жидких средах приводит к образованию высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры с размерами пор и фибрилл от 2 до 20 нм. Отличительной особенностью крейзинга является то, что деформация сопровождается образованием и развитием множества крейзов, обладающих высокодисперсной фибриллярно-пористой структурой с пористостью до 70% и размерами пор и фибрилл не более 20 нм. Ранее было показано, что деформирование полимеров в растворах высокомолекулярных соединений сопровождается проникновением макромолекул в пористую структуру крейзов и образованием полимерных смесей. Это явление послужило основой для разработки крейзинга как нового универсального метода создания полимер-полимерных смесей. Преимущество крейзинга, как метода создания полимер-полимерных смесей, состоит в том, что параметры пористой структуры деформируемого полимера (объемная пористость и размер пор) можно изменять в зависимости от условий деформирования, что обеспечивает возможность создания материалов с регулируемой степенью дисперсности компонентов.

На примере ПЭТФ, деформированного в растворах полиэтиленоксида м.м. от 4 тыс. до 1 млн. по механизму крейзинга, было показано, что проникновение макромолекул в нанопористую структуру крейзов происходит в условиях, когда диаметр пор в крейзах соизмерим с размером клубка макромолекул в растворе, т.е. в так называемых «затрудненных» условиях. Характер распределения ПЭО в смеси зависит от эволюции структуры крейзов в зависимости от степени вытяжки ПЭТФ. Так для ПЭТФ, деформированного на 100%, удается наблюдать отдельные крейзы, пустоты в которых заполнены ПЭО, и участки недеформированного полимера между ними. С увеличением степени вытяжки доля неориентированного полимера уменьшается, отдельные крейзы практически неразличимы и получаемый материал выглядит более однородным. Представляло интерес установить, каково влияние столь высокодисперсной пористой структуры ПЭТФ (параметры которой варьировали изменением условий деформирования) на структуру вводимого полимера. Исследование структуры проводили с помощью

методов электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и ДСК. Было установлено, что кристаллизация ПЭО в порах крейзованного полимера сопровождается снижением его температуры плавления и уменьшением степени кристалличности по сравнению с кристаллизацией в блоке. Интенсивность этих изменений возрастает с увеличением степени вытяжки ПЭТФ, что обусловлено уменьшением диаметра пор в крейзах. Причем, при увеличении м.м. и уменьшении концентрации полимера в крейзах ПЭО может полностью потерять способность к кристаллизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 14-13-00250), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-03-00338-а) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы НШ-1683.2014.3.

МИКРОСТРУКТУРА РУДНОГО СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГРАФИТА

Дмитриев А. В.

Челябинский государственный университет, Россия, Челябинск

e-mail: admitriev@csu.ru

Природные графиты разделяют на явнокристаллические и скрытокристаллические. Скрытокристаллические характеризуют размерами кристалликов (областей когерентного рассеяния) в сотни нанометров. Кристаллитную структуру исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы приготавливали методом разрушения разрывом. Разрушение разрывом позволяет анализировать поверхность с расщеплением внутри слоя сланцеватости без деформации смятия. Способ разрушения разрывом состоит в термоударе увлажненных кусков графитовой руды [1]. Механизм разрушения основан на последовательном отделении пластинок от поверхности нагреваемых кусков. Размер чешуек разрушенной разрывом руды уменьшается до $<0,5$ мм при увеличении температуры при термическом ударе, но она должна быть выше 250°C .

Исследование при помощи СЭМ поверхности чешуек показывает, что слоистая сланцеватость толщиной 2 – 4 микрона имеет тонкую структуру плотно упакованных в слои графеновых листочков [2]. Листочки образуют пакеты, подобные прессованному ТРГ (рис.1). Упаковка листочков с микропорами затрудняет вход пара при термоударе кусков увлажненной руды, внутреннее давление приводит к их разрушению разрывом. Слои графенов прослоены минерализованными прослойками алюмосиликатного состава.

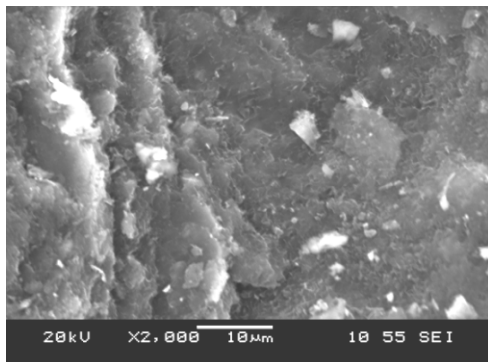


Рис. 1. Поверхность разрушения слоя сланцеватости руды Курейского графита $\times 2000$

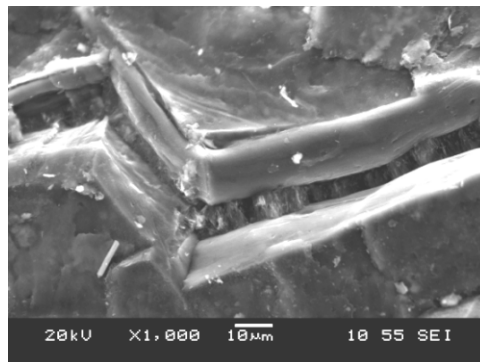


Рис. 2. Разлом плоского кристалла графита $\times 1000$

Особенностью микроструктуры скрытокристаллического графита является образование в слоях кристаллов графита до 0,2 мм в длину и толщиной до 10 микрон (рис.2). Кристаллы имеют слоистую структуру, на поверхности отщепленных листочков при изгибе прослеживаются линии двойникования. Огранка кристалликов в виде прямоугольных параллелепипедов. Процесс роста кристаллов способствует образованию плоских граней на торцах, чем отличаются от чешуйчатой формы кристаллов явнокристаллического графита. Сланцеватость руды образована слоями метаморфизированных углеродных остатков и минерализованных прослоек. Можно полагать, условия массопереноса при образовании графеновых листочков в процессе метаморфизма способствуют также росту ограненных кристалликов явнокристаллического графита.

1. Дмитриев А. В. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2010, **53**, вып. 10, С. 75 - 77.
2. Дмитриев А. В. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2013, **56**, вып. 7, С. 26-30.

УПРАВЛЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИМ СОСТАВОМ ХЛОРИДА КАЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕМПЕРАТУРНО-ЦИКЛОВОЙ ОБРАБОТКИ

Кузьминых К.Г.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россияkgkuz@mail.ru

Температурно-цикловая обработка тонкодисперсных осадков заключается в нагревании перемешиваемой суспензии кристаллов вещества в насыщенном растворе и последующем охлаждении до начальной температуры. На примере хлорида калия проведены исследования данного процесса с использованием зондовой системы видеомикроскопии «PVM Lasentec V819», позволяющей в режиме реального времени регистрировать число, форму и размеры кристаллов.

Установлено, что при одинаковых параметрах проведения температурно-цикловой обработки (скорость нагревания и охлаждения, интенсивность перемешивания, температурный градиент) соотношение фаз жидкость/твердое (Ж/Т) и степень растворения хлорида калия после нагревания суспензии существенно влияют на размер и количество получаемых кристаллов. В плотных суспензиях (Ж/Т до 12) на стадии кристаллизации преобладает процесс агломерации частиц. В суспензиях с малой плотностью (Ж/Т от 13 до 25) на стадии кристаллизации преобладает процесс роста кристаллизационных блоков, что в свою очередь приводит к получению кристаллов более крупных размеров. Наличие в суспензии после ее нагревания не растворившегося хлорида калия оказывает отрицательное влияние на размер кристаллов при охлаждении.

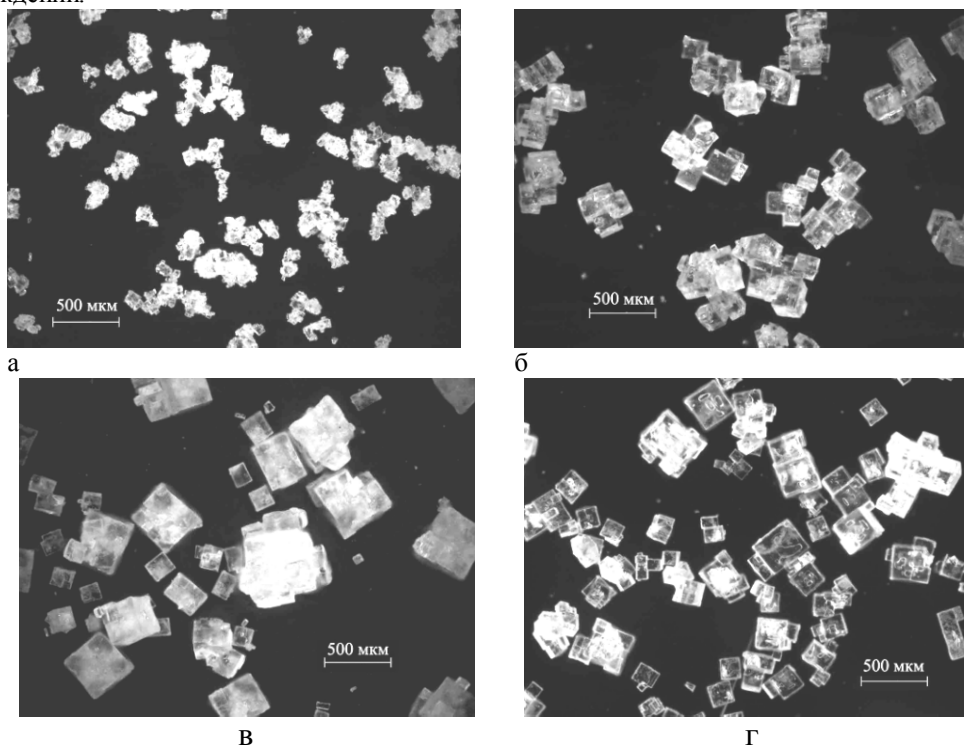


Рис. Микрофотографии кристаллов хлорида калия, полученных после температурно-цикловой обработки при различном соотношении фаз жидкость/твердое (увеличение 50 крат): а – 3/1, б – 10/1, в – 13/1, г – 20/1.

Н-ТЕОРЕМА И КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ ПО ФОРМЕ

Аджиев С.З.¹, Веденяпин В.В.², Мелихов И.В.¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россияadzhiev@nm.ru

Мы рассматриваем кинетику зарождения и роста твердых частиц (кластеров), состоящих из исходных частиц (это, например, молекулы, наночастицы), при которой частицы могут коагулировать посредством парного взаимодействия и могут дробиться. Задача настоящей работы – рассмотрение кинетических

уравнений, моделирующих эволюцию функций распределения кластеров по формам, и исследование Н-теоремы для них. Это делается с целью создания теории зарождения твердых частиц.

Получены новые простые модели – системы уравнений, имеющие вид уравнений химической кинетики, на концентрации твердых частиц, различающихся по массе и форме. В первой простейшей модели мы ограничиваемся исследованием моделирования эволюции твердых частиц, различающихся по форме, для случая Беккера–Деринга, т.е. когда присоединяются и отпадают от частицы только отдельные исходные частицы. Во второй простейшей модели предполагаем, что, наоборот, преимущественно могут объединяться твердые частицы своими одинаковыми гранями. Если не различать формы, то первая модель становится известной системой уравнений Беккера–Деринга, для которой при любых положительных коэффициентах (сечениях, частотных функциях) выполняется условие детального баланса, что обеспечивает выполнение Н-теоремы. В случае же форм всегда возникают условия на коэффициенты, когда выполняется Н-теорема. Мы доказываем, что для частных, но важных случаев сечений, Н-теорема все-таки выполняется: существенным здесь является выполнение закона Аррениуса [1] и аддитивность энергии активации для взаимодействующих частиц. Для частотных функций, принятых для газов [2, стр. 152], которые получаются из теории молекулярной кинетики [1], мы доказываем, что условие детального баланса выполняется.

Следствием Н-теоремы для решения уравнений оказывается сходимость к экстремалиям по Больцману [3] – к аргументу условного экстремума при учете линейных законов сохранения. Для настоящей задачи мы доказываем, что единственным линейным инвариантом является концентрация всех исходных частиц. В совокупности с выполнением условия детального баланса это дает нам Н-теорему для настоящей задачи с формулировкой, аналогичной как для химической кинетики из [3].

Результаты работы намечают путь решения вопроса о построении правильных (физически обоснованных) кинетических моделей эволюции твердых частиц, различающихся по форме. Оказалось, что при построении модели надо следить за выполнением условия детального баланса. Учет же формы твердых частиц в случае Беккера–Деринга уже выдавал бы магические числа атомов, а в общем случае коагуляции-дробления описывал бы образование (и распад) не только агрегатов из первичных частиц, но и агрегатов, состоящих из агрегатов первичных частиц, и т.д. [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (коды проектов 11-01-00012-а, 12-01-33007 мол_а_вед, 11-01-00494-а).

1. В. Штиллер. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика, М.: Мир, 2000.
2. И.В. Мелихов. Наносистемы: физика, химия, математика, 2010, 1, 148-155.
3. В.В. Веденяпин. Кинетические уравнения Больцмана и Власова, М.: Физматлит, 2001.

Н-ТЕОРЕМА ДЛЯ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ БЕККЕРА–ДЁРИНГА С ДИСКРЕТНЫМ ВРЕМЕНЕМ И ДЛЯ ДИФFUЗНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

Аджиев С.З.¹, Веденяпин В.В.², Мелихов И.В.¹

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

²Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия

adzhiev@nm.ru

Рассматривается система уравнений Беккера–Деринга. Пусть $N_n(t) \geq 0$, $n = 1, 2, \dots, n_M$, обозначают концентрацию кластеров (твердых частиц), состоящих из n молекул вещества А, в момент времени t , а n_M – максимально возможный размер кластеров, тогда система уравнений Беккера–Деринга может быть записана в виде:

$$dN_1/dt = -2(\alpha_1 N_1^2 - \epsilon_2 N_2) - \sum_{i=2}^{n_M} (\alpha_i N_1 N_i - \epsilon_{i+1} N_{i+1}), \quad (1)$$

$$dN_n/dt = (\alpha_{n-1} N_1 N_{n-1} - \epsilon_n N_n) - (\alpha_n N_1 N_n - \epsilon_{n+1} N_{n+1}), \quad 2 \leq n \leq n_M - 1, \quad (2)$$

$$dN_{n_M}/dt = (\alpha_{n_M-1} N_1 N_{n_M-1} - \epsilon_{n_M} N_{n_M}), \quad (3)$$

где $\alpha_n > 0$ – частотная функция (сечение) объединения отдельной молекулы с кластером, состоящим из n молекул вещества А, а $\epsilon_n > 0$ – частотная функция распада такого кластера на отдельную молекулу и кластер, состоящий из $(n-1)$ -й молекулы. От дискретного распределения $N_n(t)$, $n \in \mathbb{N}$, можно перейти к

континуальной модели, приняв, что $\sum_{k=n_0}^n N_k(t) = \int_{n_0}^n f(\tilde{n}, t) d\tilde{n}$, где n_0 – минимальное число молекул в

кластере, укрупнение которого можно рассматривать как непрерывный процесс. Частотные функции α_n и β_n также заменяются континуальными аналогами $\alpha(n)$ и $\beta(n)$ так, чтобы $\alpha(n) = \alpha_n$, $\beta(n) = \beta_n$ при $n \in \mathbb{N}$. Континуальный аналог (2) имеет вид:

$$\partial f(n, t) / \partial t = \alpha(n-1) N_1(t) f(n-1, t) - (\alpha(n) N_1(t) + \epsilon(n)) f(n, t) + \epsilon(n+1) f(n+1, t). \quad (4)$$

Разложив приращения функций в правой части (4) в ряды Маклорена и ограничиваясь двумя членами ряда, получаем диффузное приближение или уравнение типа Фоккера–Планка–Эйнштейна–Колмогорова.

Мы рассмотрели вопрос об H -теореме для диффузного приближения и для дискретизации по времени системы уравнений Беккера–Дёринга (1)–(3). Мы доказали, что для дискретизации по времени системы (1)–(3) для функционала

$$H = \sum_{n=1}^{n_M} \xi_n \psi(N_n(t) / \xi_n), \quad (5)$$

где ξ_n ($n=1, 2, \dots, n_M$) – некоторое положительное стационарное решение, H -теорема при $\psi(x) = x(\ln x - 1)$ для явной схемы не справедлива, но верна для некоторой частично неявной схемы. В линейном случае, т.е. для (2)–(3) при условии $N_1(t) = \text{const}$, H -теорема с функционалом (5) справедлива для дискретного времени при тех же условиях, что и в случае непрерывного времени: $\xi_1 = N_1$ и $\psi'(1) = 0$. Для диффузного приближения с континуальным аналогом функционала (5) H -теорема при $\psi(x) = x(\ln x - 1)$ не верна. В линейном случае она справедлива при тех же условиях, что и в случае непрерывного времени. Этот результат проясняет вопрос о применимости разностных схем и диффузного приближения для системы уравнений Беккера–Дёринга.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (коды проектов 11-01-00012-а, 12-01-33007 мол_а_вед, 11-01-00494-а).

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АВТОИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ФАЗ

Шабиев Ф.К.¹, Беленков Е.А.²

¹Тюменский государственный нефтегазовый университет, Тюмень, Россия

²Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
faridshab@mail.ru, belenkov@csu.ru

Автоинтеркалированные соединения углерода сформированы структурными элементами из атомов жестко связанных ковалентными связями, при этом связи между этими структурными элементами осуществляются ванн-дер-ваальсовскими связями и расположение структурных элементов таково, что общая трехмерная структура остается жесткосвязанной [1,2]. Примером автоинтеркалированных соединений могут быть многослойные нанотрубки, многослойные фуллерены, автоинтеркалированные гипералмазы, эндоэдральные соединения на основе углеродных нанотрубок и фуллеренов [1-3]. Интерес к автоинтеркалированным соединениям связан в первую очередь с возможностью получения на их основе конструкционных материалов с уникальными механическими свойствами. В данной работе были выполнены модельные исследования процесса кристаллизации автоинтеркалированных углеродных фаз с кольчужной структурой из карбиновых нанокольцев, впервые описанных ранее в работе [4].

В результате модельных расчетов, выполненных при помощи молекулярно механического ММ+, полуэмпирического РМЗ и ab initio методов, установлено, что возможно образование автоинтеркалированных фаз из карбиновых нанокольцев. Карбиновые нанокольца могут образоваться при замыкании карбиновых цепочек содержащих от 12 до 24 атомов. При этом возможно формирование вложенных нанокольцев при втягивании в сформировавшееся нанокольцо карбиновой цепочки с ее последующим замыканием в новое нанокольцо. Вложенные карбиновые нанокольца могут быть как двухсвязными, так и трех- и четырехсвязными. Возможность образования таких связей определяется диаметрами нанокольцев. На основе двухсвязных нанокольцев возможно образование цепей. Из трехсвязных нанокольцев получают слоистые структуры. Четырехсвязные нанокольца могут формировать как слоистые, так и объемные структуры. Сравнительный анализ удельных энергий различных нанокольцев и структур на их основе показал, что, удельная энергия связи на атом уменьшается с увеличением диаметра колец. Оценка свойств автоинтеркалированных фаз из карбиновых нанокольцев показала, что величина относительной деформации, не разрушающей их структуру может достигать 15%. Прочностные свойства отдельных нанокольцев таковы, что для разрушения их структуры необходимо затратить энергию равную энергии разрыва двойной углерод-углеродной связи (~600 кДж/моль). Следовательно,

предел прочности материалов из углеродных наноконструкций, может превышать значения этого параметра для алмазов в которых порядок углерод-углеродных связей одинарный.

1. Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ*. 2013. **55**, 1640-1650.
2. E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. *New Carbon Materials*. 2013. **28**, 273-283.
3. Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 169 с.
4. Е.А. Беленков, Ф.К. Шабиев. *Кристаллография*. 2007. **52**. 299-304.

ДИНАМИКА РОСТА ЧАСТИЦ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ С ДОБАВКАМИ ПАВ

Казанцев А.Л., Пойлов В.З

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия
itilamid@rambler.ru

Динамика роста частиц оксигидроксидов титана в водно-спиртовых растворах практически не изучена, хотя она значительно влияет на размеры получаемых частиц диоксида титана, а в итоге – на потребительские характеристики продукта (удельную поверхность, гранулометрический состав и т.д.). В связи с этим задачей исследований являлось изучение закономерностей изменения размеров частиц продуктов гидролиза тетрахлорида титана (TiCl_4) в водно-спиртовых растворах с добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ): солянокислого стеариламина (СтА) и полиэтиленгликоля (ПЭГ). Процесс гидролиза изучали при температуре 70°C в течение 40 минут на приборе «Zetasizer NanoZS» фирмы «Malvern».

Было установлено, что в начальный период гидролиза в этиловом спирте образуются частицы размером 1 нм, которые вырастают до 10 нм, такой процесс продолжается в течение 35 минут. При введении СтА наблюдается формирование более крупных частиц (20 нм). Еще более крупные частицы (60-80 нм) образуются при введении ПЭГ.

С изопропиловым спиртом в начальный момент образуются наночастицы с размером 1 нм, которые в дальнейшем вырастают до макрочастиц с размерами 5000-10000 нм. Введение в реакционную систему СтА приводит к формированию в начальный момент времени частиц с размерами 100 нм. Аналогичное действие оказывает введение ПЭГ.

Характер образования гидролизованых частиц с бутиловым спиртом аналогичен характеру формирования частиц в присутствии изопропилового спирта, с тем отличием, что формируемые макрочастицы имеют меньшие размеры. Введение в реакционную среду СтА приводит к полному исчезновению наночастиц. Введение ПЭГ приводит к увеличению итогового размера частиц.

Таким образом, введение в реакционную среду спиртов и ПАВ различной природы позволяет влиять на динамику роста гидролизующихся частиц, а также регулировать гранулометрический состав продукта.

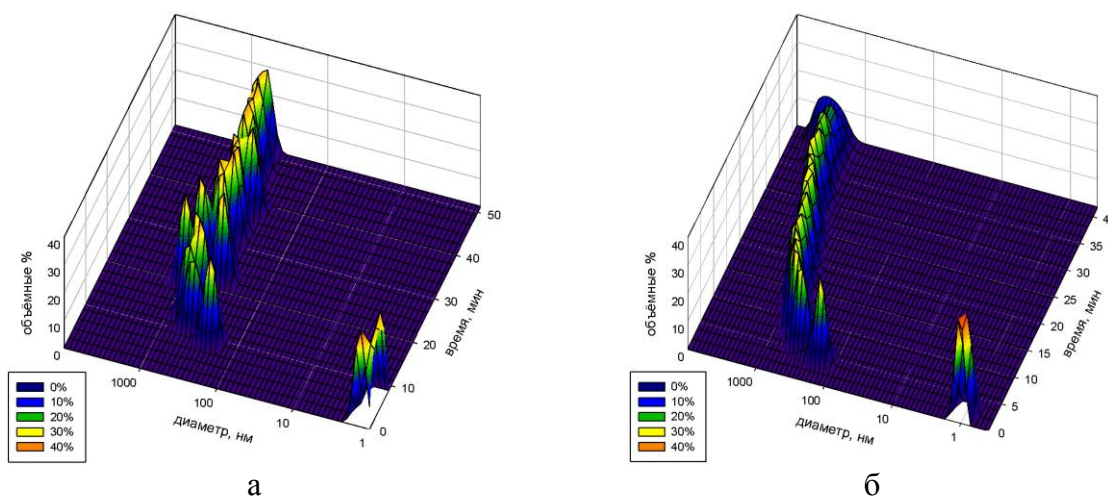


Рис. 1. Динамика изменения гранулометрического состава частиц в растворе TiCl_4 -бутанол, где а – без ПАВ, б – ПЭГ-0,5% масс.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГРАФИНОВЫХ СЛОЕВ

Мавринский В.В.¹, Беленкова Т.Е.², Чернов В.М.², Беленков Е.А.²

¹Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова, Магнитогорск, Россия

²Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

mavrinskyv@gmail.com

Все углеродные материалы по структуре можно разделить на состоящие из атомов с одинаковым координационным числом 2, 3 или 4, а также гибридные материалы содержащие атомы с различной координацией [1-2]. Гибридные углеродные материалы можно разделить на четыре структурные группы: 1) из двух и трех координированных атомов (графины); 2) из двух и четырех координированных атомов (карбиноалмазы); 3) со структурой содержащей трех- и четырехкоординированные атомы; 4) материалы в которых есть одновременно двух-, трех- и четырехкоординированные атомы. Изменение соотношения в структуре гибридных углеродных материалах позволяет варьировать их свойства в широком диапазоне. Особый интерес представляют гибридные материалы первой группы, названные графинами (graphyne) [3-5]. В 2010 году удалось синтезировать первую из разновидностей графина – графдиен, а в 2011 году – графиновые нанотрубки, предсказанные еще в 2002 году [5]. Однако до сих пор остается неясным, какие из структурных разновидностей графина могут устойчиво существовать и каковы механизмы формирования структуры этих двумерных кристаллов.

В данной работе был изучен модельный механизм формирования графиновых слоев из слоев гексагонального графена. В результате теоретического анализа установлена возможность существования пяти основных структурных разновидностей графина α , β_1 , β_2 , γ_1 и γ_2 . Формирование каждой разновидности можно модельно представить как процесс замены различных углерод-углеродных связей в графеновых слоях L_c на фрагменты карбиновых цепочек. В зависимости от длины карбиновых цепочек (2, 4, 6 и т.д. атомов), соединяющих трехкоординированные углеродные атомы структура графиновых слоев может изменяться. Кроме основных структурных разновидностей графина возможно существование графиновых слоев со смешанной структурой состоящих из фрагментов основных слоев, например, α - β , α - γ , β - γ и др. Также в работе полуэмпирическими квантово-механическими и *ab initio* методами были рассчитаны геометрически оптимизированные структуры основных графиновых слоев, найдены значения их структурных параметров и энергии сублимации. Для всех графиновых фаз энергии сублимации меньше таковой для графена. Максимальной энергией сублимации и, соответственно, наибольшей термодинамической устойчивостью должен обладать γ_2 -графин. Получение слоев графина возможно в результате полимеризации молекулярных предшественников имеющих структуру углеродного каркаса близкую к структуре фрагментов соответствующих графиновых слоев.

1. Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ*. 2013. **55**, 1640-1650.
2. Е.А. Belenkov, V.A. Greshnyakov. *New Carbon Materials*. 2013. **28**, 273-283.
3. R.H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz. *J. Chem. Phys.* 1987, **87**, 6687-6699.
4. F. Diederich. *Nature*, 1994, **369**, 199-207.
5. Е.А. Беленков. *Известия ЧНЦ УрО РАН*, 2002, **14**, 12-17.

КОРРЕЛЯЦИЯ ЧАСТОТ И ИНТЕНСИВНОСТЕЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС 1-ОКТАДЕЦЕНА С ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ В ОБЛАСТИ ПЛАВЛЕНИЯ

Корниенко Н.Е., Лазаренко М.М., Алексеев А.Н.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

nikkorn@univ.kiev.ua

Молекулярные липидные бислои играют важную роль в нано-и биофизике. В качестве простейшей модели липидов нами выбран 1-октадецен $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$, содержащий полярную гидрофильную группу $-\text{CH}=\text{CH}_2$ и длинные неполярные гидрофобные «хвосты». Мы изучили температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ и параметров колебательных полос в спектрах комбинационного рассеяния (КР) и ИК поглощения, соответствующих как скелетным колебаниям алифатических цепей, а также маятниковым $\nu_R \approx 720 \text{ см}^{-1}$, деформационным $\nu_8 \approx 1460 \text{ см}^{-1}$ и валентным $\nu_{\text{CH}} \approx 2850-2920 \text{ см}^{-1}$ колебаниям CH_2 групп «хвостов», так и сильным полярным колебаниям $\nu_{\text{C}=\text{C}} \approx 1642 \text{ см}^{-1}$ двойной связи $\text{C}=\text{C}$ «головки».

На рис.1а показаны Давыдовские расщепления (ДР) на 4-е компоненты основной полосы А в спектре КР и ее повторений В,С в других типах колебаний с меньшей длиной волны для поперечных (ТО) скелетных мод цепи $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$. Такие же ДР наблюдались и для других полос в КР и ИК спектрах, что для полос

акустической ТА моды и симметричных маятниковых колебаний ν_{RS} показаны на вставках рис. 1a.b. Главным результатом данного сообщения есть обнаружение четких корреляций температурных зависимостей ДР и скоростей изменения частот $d\nu(T)/dT$, оптических плотностей $dD(T)/dT$ в ИК спектрах и интенсивностей колебательных полос в КР спектрах с теплоемкостями $C_p(T)$ в широкой температурной области, включающей полиморфные превращения 1-октадецена в твердой фазе и размытой области плавления. Зависимости частот коллективных маятниковых колебаний $\nu_{RS}(T)$ «хвостов» и локальных колебаний $\nu_{C=C}(T)$ «головки» показаны на рис. 1b. На рис. 1c показаны корреляции величин $C_p(T)$ с $d\nu_{RS}/dT$ (кривая α) и $-d\nu_{C=C}/dT$ (β). Все три максимумы $C_p(T)$ в области фазовых переходов (ФП) в твердом теле и широкотемпературного плавления связаны с максимальными скоростями изменения частот колебаний, а также температурными изменениями интенсивностей колебательных полос и широкополосного фона D_0 в колебательных спектрах. Это ясно указывает на связь всех ФП, включая плавление и кристаллизацию, не только с колебаниями атомов в конденсированных средах, но и с изменением электронных состояний, определяющих изменение поляризуемостей и дипольных моментов, связанных с интенсивностями колебательных полос.

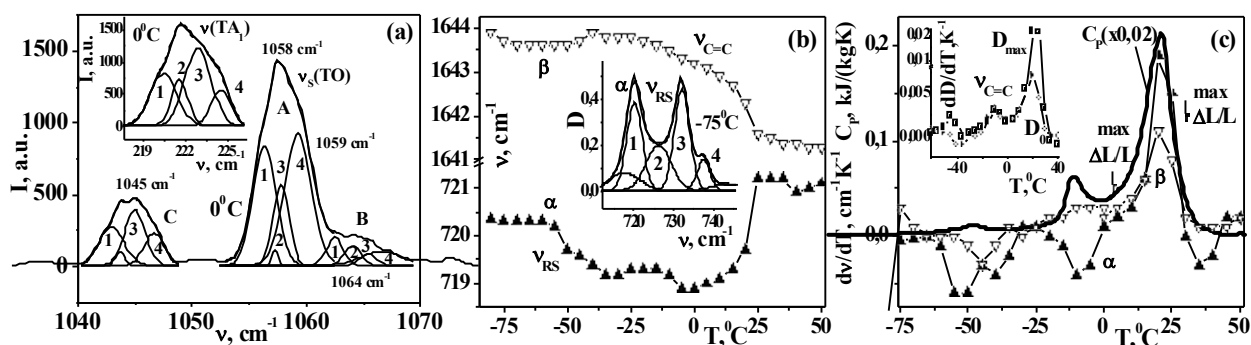


Рис. 1. Давыдовское расщепление скелетных ТО и ТА (вставка) мод (а) и маятниковых колебаний ν_{RS} (b) и температурные зависимости частот ν_{RS} и $\nu_{C=C}$ (b), а также корреляции скоростей изменения частот $d\nu(T)/dT$ и интенсивности полосы $\nu_{C=C}$ (вставка) с теплоемкостью $C_p(T)$.

О ПРИРОДЕ СТРУКТУРЫ ТЕРМОГРАММ КАЛОРИМЕТРИИ И МЕХАНИЗМАХ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ОНКОЗАБОЛЕВАНИЙ

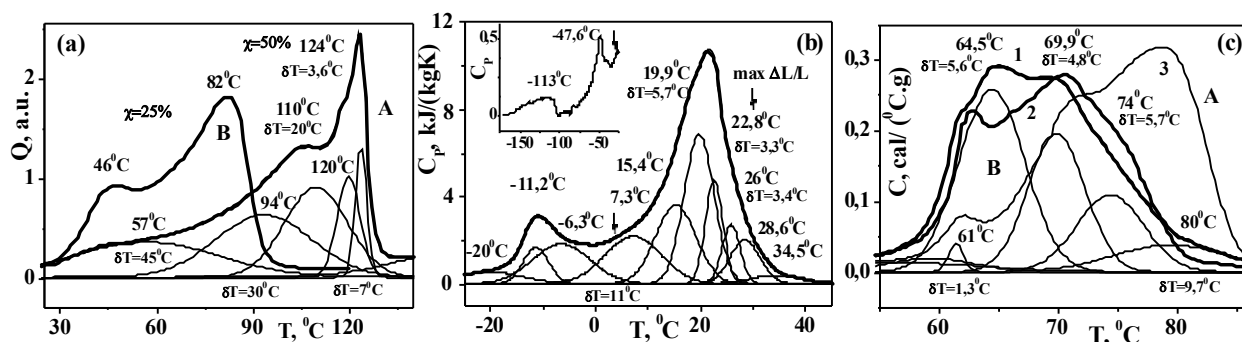
Корниенко Н.Е., Лазаренко М.М.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина
nikkorn@univ.kiev.ua

Нами развивается принципиально новая концепция физики конденсированных сред и фазовых переходов (ФП) в них. Она основывается на более глубокой взаимосвязи классической и квантовой физики. При этом учитывается нелинейное резонансное взаимодействие колебательных мод с возбуждением высших колебательных состояний (обертонов и суммарных тонов) и сильное колебательно-электронное взаимодействие (КЭВ) [1]. В нелинейно-квантовом подходе ключевое значение имеют коллективные свойства химических связей (ХС) и пространственное накопление нелинейно-волновых взаимодействий, что приводит к принципиально новым аспектам самоорганизации. Изменение электронных состояний (ЭС) в результате КЭВ ведет к аномальному росту колебательной нелинейности, что и определяет разнообразие сценариев кристаллизации и плавления. Существование разных сценариев плавления и многостадийность процессов фазообразования иллюстрируется рис. а, б. Здесь показаны результаты численной обработки термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для полиэтилена (ПЭ) [1] и 1-октадецена $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$ согласно нашим измерениям. При меньшей степени кристалличности ПЭ χ возрастает колебательная нелинейность и в термограммах ДСК больше проявляются низкотемпературные (НТ) максимумы типа В (рис. а). Наличие многих НТ составляющих ДСК в ПЭ и 1-октадецене (от -170 до 40°C) (рис. а, б) связано с разными дискретными стадиями развития колебательно-электронных неустойчивостей и изменения ЭС. Но в этих условиях может развиваться и пространственная неоднородность ХС. Важно, что все стадии ФП связаны с определенными колебательными модами, что подтверждается спектральными исследованиями.

Развиваемый подход позволяет по новому подойти к анализу механизмов возникновения онкологических заболеваний. В нормальной клетке совершаются переходы между твердым или жидким состоянием мембраны, с чем связаны функциональные возможности биомембран. А в опухолевой клетке мембрана всегда находится в жидком состоянии. Следовательно, раковые заболевания связаны с аномально

сильной нелинейностью. Это очень хорошо подтверждается результатами ДСК при раковых заболеваниях [2], обработка которых показана на рис.с. Существенно, что тяжесть заболевания связана с трансформацией термограмм А→В и доминированием в них НТ составляющих.



1. J.M. Lagaron, S. Lopez-Quintan, J.C. Rodriguez-Cabello, et.al. *Polymer*, 2000, **41**, 2999–3010
2. N.C. Garbett, C.S.Mekmaysy, et.al. *Experimental and Molecular Pathology*, 2009, **86**, 186–191.

РЕЗОНАНСНО-КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ АЛМАЗО-И ГРАФИТОПОДОБНЫХ СОСТОЯНИЙ В ЛУКООБРАЗНОМ УГЛЕРОДЕ

Корниенко Н.Е.¹, Рудь А.Д.²

¹Киевский национальный университет им.Тараса Шевченко, Киев, Украина

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова, Киев, Украина,

nikkorn@univ.kiev.ua

В работе развиваются новые представления о нелинейно-волновых и колебательно-электронных механизмах самоорганизации вещества. Вместо формально учитываемых в синергетике нелинейности и неравновесности мы анализируем реальные нелинейные резонансные взаимодействия колебательных мод с генерацией высших колебательных состояний. Они приближаются к электронным состояниям и эффективно взаимодействуют с ними. Сильные колебательно-электронные взаимодействия (КЭВ) приводят к изменению электронных состояний и химических связей, что является ключевым для процессов плавления и кристаллизации. Развиваемая концепция базируется на большом массиве результатов спектральных исследований и теории нелинейного взаимодействия волн.

Особенностью плавления графита есть наличие особой точки ($T_{m0} \approx 4900$ К, $P_{m0} \approx 50$ кбар) на линии фазового перехода, где dP/dT изменяет знак и имеет сингулярность, что при $P > P_{m0}$ соответствует изменению типа связей $sp^2 \rightarrow sp^3$ и образованию алмазоподобного жидкого состояния. Это связано с уменьшением объема вещества ΔV (возрастанием плотности) согласно соотношению Клаузиуса–Клапейрона $dP/dT = Q/(Tm\Delta V)$, которое формально связывает фундаментальные микроскопические величины с наблюдаемыми макроскопическими параметрами. Точка (T_{m0} , P_{m0}) является тройной точкой для графита и двух жидких фаз с sp^2 и sp^3 гибридизациями. В больших образцах лукообразного углерода (ЛОУ) с 30-50 графито-фуллереновыми оболочками расстояние между внешними оболочками $\sim 0,35$ нм, а для центральной области оно уменьшается до 0,22 нм [1], что указывает на существование громадного внутреннего самосжатия. Образцы ЛОУ получались нами путем электрических разрядов в жидких или газообразных углеводородах (C_6H_6 , C_6H_{12} , $C_{12}H_{26}$ и др.). Важной особенностью ЛОУ является образование жидкого и твердого состояния нанодIAMONDS без использования внешнего давления и высоких температур.

С использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) доказано, что сначала образуется жидкое алмазоподобное ядро с широкой линией КР $\nu_D \approx 1300$ cm^{-1} . Это подтверждается наблюдением серии обертонов низкочастотных колебаний формы жидкой наноклапты, а также размытыми изображениями центральных ядер в электронной микро-скопии при четких изображениях фуллереноподобных оболочек. С ростом жидкого алмаза в нем формируется твердый нанодIAMONDS, что подтверждается появлением резкой линии ν_D в спектре КР совместно с более широкой. На основе сдвига $\sim 0,29$ $\text{cm}^{-1}/\text{kbar}$ полосы КР алмаза $\nu_D = 1332$ cm^{-1} при приложении давления сделана оценка внутреннего давления $P \sim 550$ кбар. Усиление межчастичного взаимодействия в возбужденных колебательных состояниях из-за КЭВ подтверждается наблюдением положительного ангармонизма $\Delta\nu = \nu(2D) - 2\nu(D) > 0$ для полосы обертона $2\nu_D$. Наблюдение двух спектральных компонент графитовой G полосы $\nu_G > \nu_{G0} = 1582$ cm^{-1} и $\nu_G < \nu_{G0}$ соответствует сжатым и растянутым графитоподобным состояниям. Наблюдаемая самоорганизация наносостояний углерода в ЛОУ связана с аномальным ростом нелинейности в

результате сильного КЭВ и ряда колебательных резонансов графито- и алмазоподобных колебательных мод.

1. Anke Krueger, Carbon Materials and Nanotechnology, WILEY-VCH, Weinheim, 2010.

ПРОЯВЛЕНИЕ ДИСКРЕТНОСТИ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА С ПРИМЕСЯМИ В ИЗМЕНЕНИИ ЕГО УПРУГОВЯЗКИХ СВОЙСТВ

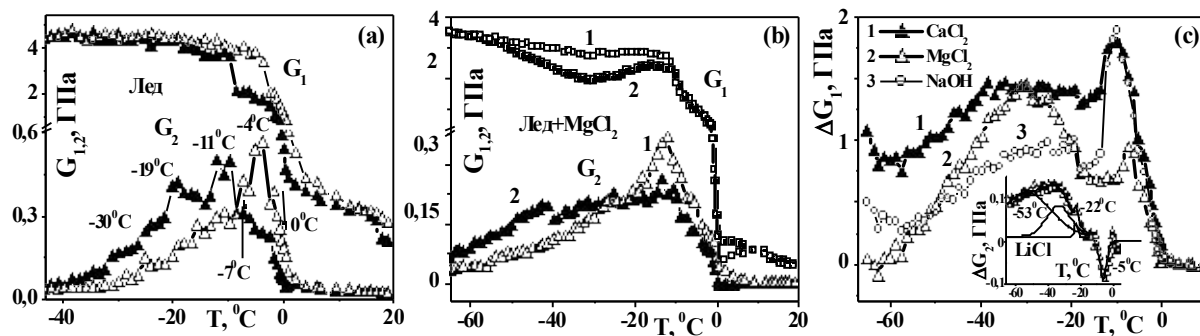
Корниенко Н.Е., Шейко Н.Л.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

nikkorn@univ.kiev.ua

В нашей работе [1] впервые обнаружена взаимосвязь явлений поверхностного предплавления льда в интервале температур $-60^{\circ}\text{C} \div 20^{\circ}\text{C}$ и температурно-энергетической дискретности плавления и кристаллизации в наноструктурах. Оказалось, что ряд максимумов вязкости поликристаллического льда с поверхностными нанопленками воды при $T \approx -3, -7, -11^{\circ}\text{C}$ совпадает с температурами стабильности толщин квазижидких нанопленок $L(T)$, а также с тремя максимумами тепловых эффектов при плавлении прослоек льда толщиной 0,6-10 нм между ламелярными слоями мезофазы. Даже для монокристаллов металлов плавление и кристаллизация происходят в 3-4 дискретные этапы с $\Delta T \sim 0,02-0,6\text{ K}$ [2].

В настоящей работе с использованием метода крутильных колебаний изучена температурная дискретность изменений упруговязких свойств (модуля сдвига $G = G_1 + iG_2$) чистого льда и льда с примесями солей XCl ($\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), YCl_2 ($\text{Y} = \text{Mg}, \text{Ca}$), а также NaOH и HCl при концентрациях 0,07; 0,14 и 0,28 мол.%. На рис. а, б показаны температурные зависимости модулей $G_{1,2}(T)$ для чистого льда и льда с примесями MgCl_2 при концентрациях 0,07(1) и 0,28 мол.% (2). При предплавлении льда наблюдается ряд квазиэквидистантных максимумов $G_2(T)$ при $T = -4, -7, -11, -19$ и -30°C , где возрастает вязкость, и ступенчатое уменьшение упругости $G_1(T)$. Избыточные вариации величины $G_2 \sim 50\%$ ясно указывают на нелинейную природу явления. Для льда с примесями одно- и двухзарядных ионов кроме узких составных компонент модулей $G_{1,2}$ в области $-20 \div 0^{\circ}\text{C}$, наблюдаются более широкие компоненты в низкотемпературной области $-70 \div 20^{\circ}\text{C}$ (см. рис. б). Более отчетливо дискретные изменения упруговязких свойств льда с примесями наблюдаются в разностях $G_{1,2}(T)$ для чистого и примесного льда, что в случае CaCl_2 , MgCl_2 , NaOH и LiCl показано на рис. в. На вставке рис. в показана структура разности ΔG_2 в случае примеси LiCl . Здесь отчетливо видны узкие компоненты около -5 и -22°C и более широкие вблизи -53 и -32°C . Наблюдаемые особенности связаны с нелинейно-квантовой природой квазижидких пленок, их кластерной структурой $(\text{H}_2\text{O})_n$ со связанными и свободными OH связями и сильными колебательно электронными взаимодействиями. Промежуточные дискретные структуры при кристаллизации наноструктур можно моделировать изменением трех спектральных компонент обертонов $2\nu_{\text{OH}}$ и $3\nu_{\text{OH}}$ адсорбированной воды в нанопористом стекле.



1. N.E.Kornienko, N.L.Sheiko, O.N.Kornienko, T.Yu.Nikolaenko. *Ukr.J.Phys.*, 2013, **58**, 151-162.

2. В.И.Петренко, Ф.В.Недопекин, П.В.Петренко. *Письма в ЖТФ*, 2000, **26**, вып.10, 53-57.

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Ni-Al (МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА)

Прижимов А.С., Лаврова Я.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

rnileme@mail.ru

Цель данной работы – оценка возможности гомоэпитаксии (автоэпитаксии) упорядоченных твердых растворов NiAl и Ni_3Al . Методом молекулярной динамики проведено моделирование процесса роста

пленок твердых растворов состава 50 ат. % Ni – 50 ат. % Al и 75 ат. % Ni – 25 ат. % Al на монокристаллических подложках упорядоченных твердых растворов того же состава.

Молекулярно-динамический процесс конденсации пленок моделировали последовательным нанесением атомов Ni и Al порциями заданного состава и дозой в 1 ML при случайном распределении атомов на подложке. После нанесения каждой порции проводили статическую релаксацию системы, а затем атомам пленки и подложки задавали начальные скорости в соответствии с распределением Максвелла при заданной температуре и проводили изотермические отжиги системы при температуре 600 К в течение $2,25 \times 10^{-10}$ с.

Установлено, что в процессе роста пленки первого состава на подложках (001) и (110) NiAl формируется упорядоченный твердый раствор NiAl со структурой типа CsCl, т.е. имеет место автоэпитаксия. В данной системе отсутствует перемешивание между атомами пленки и подложки, характерное для гетеросистем Ni/Pd [1], Cu/Ag [2] и CuPd/Pd [3].

Для второго состава характерно образование пленок неупорядоченного твердого раствора с ГЦК-решеткой, при этом уже с первого слоя происходит перемешивание между атомами конденсата и подложки, приводящее к увеличению концентрации Al в двух верхних слоях подложки, вследствие чего концентрация Ni в первых слоях возрастает до 79 ат. %. Концентрация Ni в объеме пленки составляет 76 ат. %. Таким образом, процесс автоэпитаксии не реализуется. Возможно, что нарушение автоэпитаксии связывается с обменным механизмом и изменением концентрации в зоне межфазной границы.

Автор благодарит д.ф.-м.н. Евтеева А. В. за предоставленную программу моделирования.

Работа поддержана грантом РФФИ №13-08-12408.

1. А. В. Евтеев, В. М. Иевлев, А. Т. Косилов, А. С. Прижимов. *Физика металлов и металловедение*, 2006, **101**, 630-637.
2. А. С. Прижимов, В. М. Иевлев, А. В. Евтеев. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, **14**, 424-429.
3. А. С. Прижимов, В. М. Иевлев, А. В. Евтеев. *Физика твердого тела*, 2013, **55**, 186-192.

ИЗУЧЕНИЕ ТРОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМ – ЭЛЕМЕНТОВ ОГРАНИЧЕНИЯ СИСТЕМЫ Li,Na,K||Br,Cl,F,NO₂,NO₃,SO₄

Лосева М.А., Трунин А.С.

Самарский государственный технический университет

г. Самара, РФ, ул. Молодогвардейская, 244

mal19@yandex.ru

Для разработки материалов различного назначения уже длительное время применяют многокомпонентные физико-химические системы. Назначение материалов очень широко – среды для электролиза, аккумуляторы тепла, антифризы, фармацевтические продукты и др. Создание новых продуктов невозможно без знания о порядке плавления-кристаллизации фаз в системе. Основные характеристики индивидуальных веществ, применяемых при формировании систем с заданными свойствами - энтальпии и температуры плавления. В соответствие с этим предпринято теоретическое и экспериментальное исследование систем полиэдра Li,Na,K||Br,Cl,F,NO₂,NO₃,SO₄.

Сформированный полиэдр составов Li,Na,K||Br,Cl,F,NO₂,NO₃,SO₄ – 8-компонентная система – содержит системы системы низшей мерности: двухкомпонентные, трехкомпонентные, тройные взаимные, четырехкомпонентные, четверные взаимные и пр. Задача нахождения безвариантных составов двойных систем была решена ранее. В настоящее время практическая задача – получение информации о безвариантных составах трехкомпонентных и тройных взаимных системах.

В данной работе использовался метод дифференциального термического анализа (ДТА), по данным которого строились диаграммы «состав – температура». Измерение температуры вещества или смеси осуществлялось хромель-копелевой термопарой на приборе ДТА-500. Термопара прибора калибрована по индивидуальным веществам – плавление - кристаллизация ряда объектов в порядке возрастания их температур плавления. Каждое вещество подвергалось термическому воздействию не менее чем в 5 параллельных измерениях. Проведена статистическая обработка результатов измерений. Была построена калибровочная кривая, по которой определяется температура как неизвестных индивидуальных веществ, так и смесей. Калибровочные вещества (неорганические соли) использовались квалификации чистоты не ниже «хч».

При экспериментальном исследовании трехкомпонентных и тройных взаимных систем определенную сложность представляет наличие двойных соединений конгруэнтного и инконгруэнтного плавления, так как эти соединения являются секущими элементами, делящими исходные системы на подсистемы. Каждая подсистема представляет собой уникальную стабильную ассоциацию фаз. Если в фазовом

треугольнике такое соединение расположено на одной стороне, разбиение признается однозначным (при необходимости подтверждается методом РФА). Если двойные соединения располагаются на двух сторонах треугольника, проводится дополнительный эксперимент по выявлению стабильной секущей. Для выявления стабильной диагонали или секущего элемента тройной взаимной системы предполагается, что система относится к диагональному или адиагональному типам. В первом случае стабильной является одна из двух диагоналей системы, во втором – секущая, соединяющая двойное соединение на стороне и одну из вершин тройной взаимной системы. Критерием достоверности результатов исследований служит единственный пик на термографической кривой.

1. Термические константы веществ. /Справочник под ред В.П. Глушко и др. М.: АН СССР. 1968.
2. Бергман А.Г., Бухалова Г.А. Топология комплексообразования и обменного разложения в тройных взаимных системах. М.: 1947.

ВЛИЯНИЕ ОСАДИТЕЛЯ НА СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК ГИДРОКСИДА ЦИНКА, ОСАЖДЕННОГО ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ваганова Ю.В., Миролюбов В.Р., Ищенко А.В., Клюкина Е.О

Уральский Федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
meryl18@mail.ru

Пленки гидроксида цинка являются важным продуктом, находящим широкое применение благодаря относительной простоте получения, высокой термической и химической активности, хорошей сочетаемости с различными материалами. Известно, что гидроксид цинка является прекурсором для получения оксида цинка. Физико-химические свойства и морфология пленок зависят от способа получения. Наиболее простой и популярный метод получения гидроксида цинка состоит в добавлении щелочного осадителя к раствору, содержащему осаждаемые ионы металла. Важным для реализации процесса является выбор подходящего осадителя с надлежащими химическими свойствами и изучение его влияния на процесс синтеза пленок гидроксида цинка.

Для осаждения гидроксида цинка использовались растворы соли $Zn(NO_3)_2$ и осадителей: КОН, N-N' диметилформамида (ДМФА), аммиака и тиомочевины. Также исследовалось влияние добавки раствора соли $Al(NO_3)_3$ на морфологию и состав пленок. Анализ свойств и структуры полученных веществ исследовали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

На рис. 1 (а,b,c) приведены изображения полученных пленок.

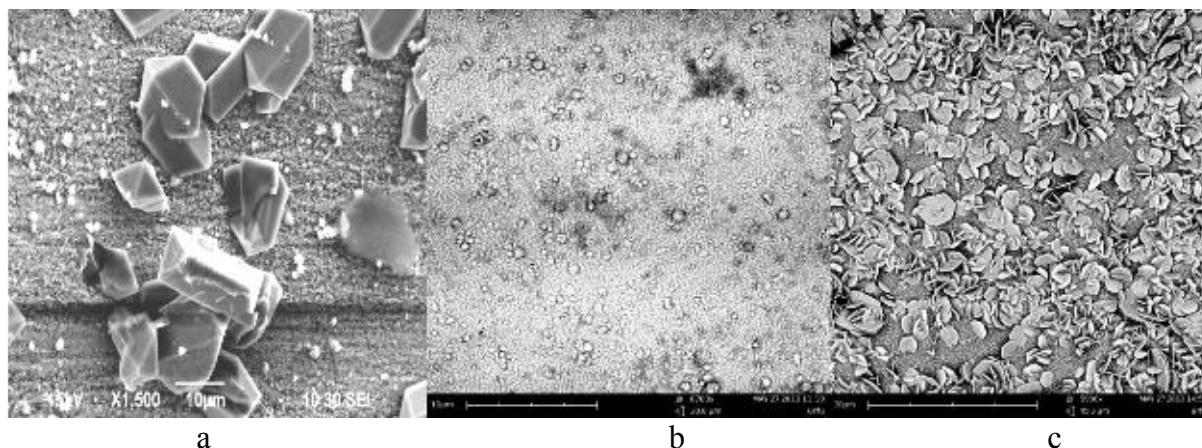


Рис.1. а- пленка, осажденная из щелочного раствора с осадителем ДМФА; б- пленка, осажденная из аммиачного раствора с осадителем тиомочевинной; с- пленка, осажденная из аммиачного раствора с добавкой 2 ат.% соли алюминия

Толщина пленки оценивалась по проекции микрорельефа поверхности и колебалась от 20 нм до 200 нм. При этом пленка состава б, осажденная в два слоя, была прозрачной, с видимой интерференцией и толщиной до 100 нм, пленка состава (а,с) была матовой, с интенсивным светорассеянием и толщиной порядка 200 нм. Согласно рентгенофазовому анализу, пленка состава а состоит из подслоя гидроксида цинка, который далее претерпевал перекристаллизацию в оксид цинка, образующий крупные кристаллы на поверхности. Составы б и с являются сложными, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 2H_2O$ соответственно.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ШПИНЕЛЕЙ В СИСТЕМАХ $\text{MgO}-\text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Fe}$)

Комлев А.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
andrei.a.komlev@gmail.com

Магний-алюминиевая и магний-железистая шпинели могут образовывать фазы переменного состава $\text{MgAl}_{2+\delta}\text{O}_{4+1.5\delta}$ и $\text{MgFe}_{2+\epsilon}\text{O}_{4+1.5\epsilon}$ с высокой степенью нестехиометрии, возрастающей при температурах выше 1000°C. Наноразмерные порошки $\text{MgAl}_{2+\delta}\text{O}_{4+1.5\delta}$ и $\text{MgFe}_{2+\epsilon}\text{O}_{4+1.5\epsilon}$ открывают перспективы использования их как в качестве исходных материалов для получения нанокерамики, так и в качестве прекурсоров для формирования композиционных наноструктур. Сложность получения данных нестехиометрических соединений в наноразмерном виде заключается в том, что равновесные условия их формирования являются высокотемпературными, что способствует росту частиц до макроуровня. В связи с этим, выбор условий синтеза и изучение процессов формирования наноразмерных частиц нестехиометрических шпинелей на основе систем $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ является актуальной и практически важной задачей.

Формирование $\text{MgAl}_{2+\delta}\text{O}_{4+1.5\delta}$ и $\text{MgFe}_{2+\epsilon}\text{O}_{4+1.5\epsilon}$ изучалось в гидротермальных условиях и в условиях глицин-нитратного горения. Гидротермальной обработке при температурах 300°C, 350°C, 400°C, 450°C и давлении 500 атм. в течение 4 часов подвергались совместно осажденные гидроксиды $\text{Mg}-\text{Al}$ и $\text{Mg}-\text{Fe}$. Для осуществления глицин-нитратного синтеза растворы глицина и нитратов металлов доводились до кипения и после выкипания всей воды полученный гелеобразный образец продолжал нагреваться до воспламенения. Полученный образец после протекания реакции горения анализировался и, в случае системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, подвергался обжигу в печи при температуре 300–900°C.

Анализ образования нестехиометрических шпинельных фаз $\text{MgAl}_{2+\delta}\text{O}_{4+1.5\delta}$ или $\text{MgFe}_{2+\epsilon}\text{O}_{4+1.5\epsilon}$ в гидротермальных условиях показал, что в случае отсутствия генетической структурной преемственности между исходным и конечным продуктами и в случае разделения исходного соединения на структурно-близкие компоненты процесс формирования шпинельной фазы замедляется, так как соединения, являющиеся для нее исходными оказываются пространственно разделенными и процесс фазообразования идет через равновесные модификации, т.е. стехиометрическую шпинель и оксид трехзарядного металла.

Методом глицин-нитратного синтеза были получены наночастицы нестехиометрических шпинелей $\text{MgAl}_{2+\delta}\text{O}_{4+1.5\delta}$ ($\delta=0-6$) $\text{MgFe}_{2+\epsilon}\text{O}_{4+1.5\epsilon}$ ($\epsilon=0-8$). Показано, что в системе $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ формирующиеся частицы имеют сложное композиционное строение, включающее кристаллиты со структурой нестехиометрической шпинели и аморфную часть из оксида алюминия. Для системы $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ характерно формирование равновесных композиций – нестехиометрической магний-железистой шпинели или смеси нестехиометрической шпинели и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Представленные результаты были получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № НИР 876 «Физическая химия наносистем - научная основа конструирования и технологии материалов».

ЭВТЕКТОИДНАЯ МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ И АМОРФНЫХ ТЕЛ

Фунтиков В.А., Даньшин Е.В.

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Россия
funtikovva@mail.ru

Предлагается эвтектоидная модель кристаллизации стекол и аморфных тел, основанная на представлении об эвтектоидной наноструктурированности стекол и других некристаллических тел и о генетической принадлежности превдонанофаз сразу нескольким метастабильным фазовым эвтектическим равновесиям. Благодаря этому кристаллизация стекол происходит через стадии появления квазикристаллов, а затем через стадии метастабильных фаз согласно правилу ступеней Оствальда. Процесс кристаллизации стекла состава TlAsTe_2 , соответствующего метастабильному при комнатных условиях соединению TlAsTe_2 в отличие от стабильного соединения TlAsSe_2 , приводится в качестве примера метастабильной кристаллизации. Показано, что оба соединения (TlAsTe_2 и TlAsSe_2) легко вступают в эвтектическое взаимодействие и при метастабильной кристаллизации принципиально ничем не отличаются. Можно получить информацию обо всех метастабильных фазовых равновесиях, участвующих в формировании стеклующихся расплавов, используя строго спланированный набор условий кристаллизации. Из эвтектоидной модели кристаллизации вытекает то, что все кристаллические

фазы, которые появляются на начальной стадии кристаллизации оптимизированных стекол, должны соответствовать возможности эвтектического взаимодействия между ними. Исходя из этого, можно спланировать детерминированное появление вариантов различных структур стеклокристаллов и поликристаллов с различными физическими и химическими свойствами.

БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СЖИМАЕМОСТИ АМИНОСПИРТОВ. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ 4-АМИНО-1-БУТАНОЛА ПРИ 250 МПа

Троицкий В.М.¹, Родникова М.Н.², Солонина И.А.², Сироткин Д.А.², Широкова Е.В.²

¹ Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва

² ВНИИГАЗ Московская обл. пос. Развилка

e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

На уникальной установке прямого сжатия измерена изотермическая сжимаемость (β_T) четырех аминоспиртов при 298К в интервале давлений 0,1- 400МПа. Аминоспирты – растворители с пространственной сеткой водородных связей. Величина $\Delta\beta_T/\Delta P$ предложена в качестве характеристики устойчивости этой сетки.

В интервале давлений 0,1 – 200МПа устойчивость сетки изменяется по ряду: 3-амино-1-пропанол (3АП) > моноэтаноламин (МЭА) > 4-амино-1-бутанол (4АБ) > 2-амино-1-бутанол (2АБ). При давлении более 200МПа этот ряд меняется.

При повышении давления до ~250МПа зарегистрирована кристаллизация 4АБ. Показано сильное уменьшение объема образца 4АБ при этом давлении. В ряду диолов другая последовательность устойчивости сетки и кристаллизация 1,4-бутандиола происходит при более низком давлении (80МПа).

Полученные зависимости объясняются как величиной энергии Н-связей в исследованных аминоспиртах и диолах, так и топологией пространственной сетки Н-связей, которые в свою очередь зависят от природы, строения и конформации молекул исследованных аминоспиртов и диолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-00264).

ЗАВИСИМОСТЬ ОБЪЕМНОЙ ВЯЗКОСТИ ДИОЛОВ И МОНОЭТАНОЛАМИНА ОТ ДАВЛЕНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 0,1-300МПА. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ 1,4-БУТАНДИОЛА ПРИ 80МПА

Троицкий В.М.¹, Родникова М.Н.², Солонина И.А.², Сироткин Д.А.², Широкова Е.В.²

¹ ВНИИГАЗ, Московская область, пос. Развилка, Россия

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Объемная вязкость (η_v) описывает диссипативные силы, возникающие при всестороннем равномерном расширении или сжатии. Она возникает лишь при адиабатном процессе и характеризует вязкоупругие свойства системы. На уникальной установке адиабатического сжатия исследуемого образца при различных скоростях деформации [1,2] была измерена объемная вязкость трех вицинальных диолов: этиленгликоля (ЭГ), 1,3-пропандиола (1,3ПД), 1,4-бутандиола (1,4БД) и моноэтаноламина (МЭА) в интервале давлений 0,1-300МПа при температуре 298К. При давлении 80МПа была обнаружена кристаллизация 1,4БД. (Зафиксировано резкое уменьшение объема с увеличением давления.) При нормальном давлении (0,1МПа) кристаллизация 1,4БД происходит при 293К. В исследованном нами интервале давлений кристаллизация обнаружена только у 1,4БД. Мы объясняем это строением молекулы и сильной внутримолекулярной Н-связью этого соединения, что обуславливает малую объемную вязкость и малую лабильность пространственной сетки 1,4БД.

При давлении 0,1МПа величина объемной вязкости исследованных нами веществ возрастает по ряду МЭА < ЭГ < 1,4БД < 1,3ПД. С возрастанием давления этот порядок меняется. Барическая зависимость объемной вязкости ($\Delta\eta_v/\Delta P$) предложена нами в качестве характеристики лабильности пространственной сетки Н-связей, способности образовывать полости без разрыва водородных связей. Лабильность сетки возрастает по ряду 1,4БД < 1,3ПД < ЭГ < МЭА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-00264).

1. Белоненко В.Н., Троицкий В.М., Беляев Ю.Э., Николашев В.Г.// Патент РФ 2003 №2216007
2. Belonenko V.N., Troitsky V.M., Belyaev Yu. B. et al./J.Chem.Thermodynamics 2000.V.32.P.1203

ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ ФТОРОПЛАСТ Ф42–ДИМЕТИЛФОРМАМИД–ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Фенько Л.А.

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13,**E-mail: fenkoludmila@gmail.com*

Исследованы процессы фазообразования и кристаллизации в системе сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена, диметилформамид, этиленгликоль (Ф-42–ДМФА–ЭГ), которая используется для формования полимерных мембран [1].

Растворение полимера проводили при температуре 90 °С, охлаждали растворы до 20 °С и выдерживали при данной температуре.

В зависимости от состава и температуры для системы Ф-42–ДМФА–ЭГ характерно наличие сложных процессов фазообразования: фазовое разделение по типу жидкость–жидкость, гелеобразование вследствие локальной кристаллизации полимера, образование игольчатых кристаллов. Данные кристаллические образования представляют собой кристаллосольваты растворителя ЭГ–ДМФА (рис. 1).



Рис. 1. Кристаллы ЭГ–ДМФА

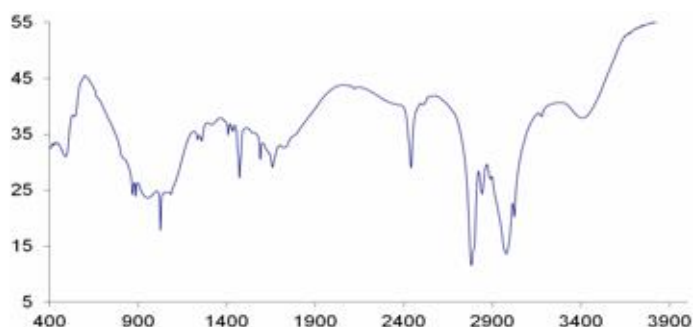


Рис. 2. ИК-спектр кристаллов ЭГ–ДМФА

Проведены ИК-спектроскопические исследования выделенных кристаллов (рис. 2). Колебаниям связей С–О в комплексе ЭГ–ДМФА соответствует полоса поглощения при 1024 см⁻¹, сдвинутая в низкочастотную область относительно таковой в ИК-спектре жидкого этиленгликоля (1043 см⁻¹) [2]. Существенные отличия ИК-спектра комплекса ЭГ–ДМФА от спектра жидкого этиленгликоля отмечены в области 2400–3000 см⁻¹. В ИК-спектре появляются две интенсивные полосы поглощения при 2987 и 2845 см⁻¹, и менее интенсивная ПП при 2441 см⁻¹ (рис. 2). Следует отметить, что образование твердых комплексов сопровождается значительным уменьшением интенсивности полос валентных колебаний ассоциированной гидроксильной группы этиленгликоля, они представлены в спектре широкой ПП в области 3600–3200 см⁻¹ очень малой интенсивности [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект X08-245.

1. А. В. Бильдюкевич, Т. М. Ермолинская, Л. А. Фенько. *Высокомолек. соед.*, 2007, **49** А (11), 1979–1988.
2. H. Matsuura, T. Miyazawa. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1967, **40**, 85.
3. Л. Ф. Стрелкова, И. М. Гинзбург. *Журнал общей химии*, 1986, **56** (8), 1884–1887.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНАТОВ ОСМИЯ И РУТЕНИЯ

Зайцева С. В.¹, Зданович С. А.¹, Койфман О. И.^{1,2}¹*Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*²*Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия*
svz@isc-ras.ru

Использование координационных соединений для моделирования биологических систем позволяет выявить физико-химическую природу процессов, благодаря которым осуществляется самосборка молекулярных ансамблей в этих системах. Одними из широко изучаемых модельных объектов являются синтетические порфирины и родственные им соединения. На их основе создаются искусственные системы, воспроизводящие отдельные стадии природных процессов (перенос кислорода, одно- и многоэлектронное окисление, трансформация световой энергии в химическую и т.д.). Систематическое изучение спектральных, координационных, окислительно-восстановительных свойств активных компонентов

искусственных систем способствует поиску эффективных катализаторов для различных реакций в области медицины фармакологии биотехнологии, аналитической химии и охраны окружающей среды.

В представленной работе изучены структура и свойства самособирающихся комплексов на основе порфиринов рутения и осмия. Получены термодинамические характеристики процесса образования молекулярного комплекса порфиринов рутения и осмия с биологически активными субстратами (имидазол, 1-метилимидазол, 2-метилимидазол, диэтиламин). Установлен состав самособирающихся систем, оценена их устойчивость. Отмечено, влияние конформационных и электронных факторов макроцикла на координационные свойства порфиринов рутения и осмия.

На основании сравнительного анализа устойчивости самособирающихся комплексов, установлено, что константа равновесия процесса зависит от природы атома металла и субстрата.

Для определения изменения степени деформации макроцикла порфиринов рутения в ходе реакции с биологически активными субстратами проведен квантово-химический расчет изолированных молекул реагентов и интермедиатов исследуемого процесса. Полученные геометрические характеристики свидетельствуют о росте стерических напряжений молекулы самособирающегося комплекса. Показано, что степень деформации влияет на устойчивость комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований - грант № 12-03-00824-а.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНА РОДИЯ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СУБСТРАТАМИ

Зайцева С.В.¹, Зданович С.А.¹, Койфман О.И.^{1,2}

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

² *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

svz@isc-ras.ru

Современные тенденции в различных областях нелинейной оптики, медицины, биологии и фармакологии направлены на создание высокоэффективных сенсорных устройств, рецепторов и катализаторов различных окислительно-восстановительных реакций.

Изучение физико-химических свойств соединений, используемых в качестве источника диагностического сигнала, механизмов оптического отклика этих соединений при связывании различных субстратов, позволит выявить наиболее оптимальные структуры с практически значимыми свойствами для биологических и технических процессов. Тетрапиррольные макроциклические соединения, характеризуются значительным спектральным откликом при взаимодействии с ионными и молекулярными субстратами. Связывание или распознавание субстрата происходит в рамках химической реакции. В данной работе исследован процесс взаимодействия порфирина родия с имидазолом и его производными (имидазол, 1-метилимидазол, 2-метилимидазол). Определены закономерности образования молекулярного комплекса. Отмечено, что на способность к распознаванию субстрата влияют природа порфиринового лиганда, металла-комплексобразователя и донорно-акцепторные свойства субстрата. На основании анализа полученных данных, определен наиболее устойчивый комплекс с отчетливым спектральным откликом.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-00834-а.

СТОХАСТИЧЕСКАЯ ЭРГОДИЧЕСКАЯ ТЕОРЕМА ДЛЯ ОПЕРАТОРОВ, ЗАВИСЯЩИХ ОТ ВРЕМЕНИ

Веденяпин В.В.¹, Негматов М.А.²

¹ *Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук, 125047 Москва, Миусская пл., д.4*

² *Московский физико-технический институт, 141700 Московская обл., г.Долгопрудный, Институтский пер., д.9
maliknegmatov@gmail.com*

В работах Больцмана [1] была предложена динамическая форма возрастания энтропии, а также выяснено что предельную при времени, стремящемся к бесконечности функцию можно находить, не решая уравнения, а из условного принципа максимума энтропии при фиксированных линейных законах сохранения. Получающаяся так экстремаль была названа экстремалью Больцмана [2]. Можно пытаться применить эту идеологию для других уравнений, как уравнение Власова, цепочка Боголюбова [3-4], уравнению Лиувилля [4-5]. В [5] было доказано, что для уравнения Лиувилля энтропия временного среднего больше или равна энтропии начального распределения (новая форма Н-теоремы), а в [2] было доказано, что временные средние совпадают с экстремалью Больцмана.

Мы распространяем эти результаты на неавтономные уравнения, а также на уравнения Власова [3] и цепочку Боголюбова [4].

1. Boltzmann L. Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen. Wien: Akad. Sitzungsber., 1872. Bd. 66. S. 275-370.
2. V. V. Vedenyapin. Time Averages and Boltzmann Extremals. Soviet Math. Doklady, v. 422, N2, 2008, pp. 161-163.
3. Власов А.А. О вибрационных свойствах электронного газа. // ЖЭТФ. 1938. Т.8. Вып.3. сс. 291-318.
4. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. - М.: Гостехиздат. 1946.
5. В. В. Козлов, Д. В. Трещев, "Слабая сходимость решений уравнения Лиувилля для нелинейных гамильтоновых систем", ТМФ, 134:3 (2003), 388-400

О ТОПОЛОГИИ СТАЦИОНАРНЫХ РЕШЕНИЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И ВИХРЕВЫХ СЛЕДСТВИЙ УРАВНЕНИЯ ВЛАСОВА И МЕТОДЕ ГАМИЛЬТОНА-ЯКОБИ

Веденяпин В.В.¹, Негматов М.А.²

¹ *Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук,
125047 Москва, Миусская пл., д.4*

² *Московский физико-технический институт,
141700 Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., д.9
maliknegmatov@gmail.com*

Уравнения Власова-Пуассона и Власова-Максвелла успешно используются для описания плазмы [1-5]. Для этих уравнений используется гидродинамическая подстановка, которая редуцирует их к уравнениям типа МГД. Для уравнений идеальной несжимаемой жидкости В.И. Арнольдом [6] была доказана теорема о структуре стационарных решений, основанная на наличии двух коммутирующих векторных полей. В.В. Козловым [7-9] эта конструкция была обобщена на сжимаемую жидкость. Мы исследуем возможность таких конструкций в случае уравнений Власова-Пуассона и Власова-Максвелла. В обоих случаях можно получить два коммутирующих поля Арнольда-Козлова. Рассмотрена аналогия между уравнениями Лиувилля и уравнениями Власова с взаимным обогащением. Для уравнения Лиувилля мы получили короткий путь к уравнению с помощью гидродинамической подстановки с обобщением на негамильтонов случай [10-11]. В случае уравнения Власова, мы получаем уравнение типа Гамильтона-Якоби для уравнения Власова-Пуассона, а для уравнения Власова-Максвелла это не проходит. Предлагается расширить эти конструкции на другие уравнения, а также наполнить содержательными примерами.

1. Власов А.А. О вибрационных свойствах электронного газа. // ЖЭТФ. 1938. Т.8. Вып.3. сс. 291-318.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика Т. 10. Физическая кинетика –М.: Наука.1979.
3. Маслов В.П., Мосолов П.П. Асимптотическое поведение при $N \rightarrow \infty$ траекторий N точечных масс, взаимодействующих по закону тяготения Ньютона // Известия Ан. СССР. серия математическая. т.42. №5. 1978. СС. 1063-1100.
4. Веденяпин В.В. Кинетические уравнения Больцмана и Власова – М.: Физматлит. 2001.
5. Веденяпин В.В., М.А. Негматов. О выводе и классификации уравнений типа Власова и МГД. Тождество Лагранжа и форма Годунова. Теоретическая и математическая физика, т. 170, N 3, стр. 468-480. 2012
6. В.И. Арнольд. О топологии трехмерных стационарных течений идеальной жидкости. ПММ, 1966, т.30, вып.1, с. 183-185.
7. Козлов В.В. Замечания о стационарных вихревых движениях сплошной среды. ПММ, 1983, т. 47, N 2, с. 341-342.
8. Козлов В.В. Гидродинамика гамильтоновых систем. Вестник МГУ, Серия мате-матика, механика, 6, 1983, стр. 10-22.
9. Козлов В.В. Симметрия, топология и резонансы в гамильтоновой механике. Ижевск, издательство Удмуртского государственного университета, 1995.
10. Веденяпин В.В., Негматов М.А. О топологии стационарных решений гидродинамических и вихревых следствий уравнения власова и метод Гамильтона-Якоби // Доклады Академии наук. 2013. Т. 449. № 5. С. 521.
11. Веденяпин В.В., Фимин Н.Н. Уравнение Лиувилля, гидродинамическая подстановка и уравнение Гамильтона-Якоби // Доклады Академии наук. 2012. Т. 446 № 2. С. 142.

МОДЕЛЬ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Алексеева О.В.², Рудин В.Н.¹, Носков А.В.², Козловская Э.Д.¹, Мелихов И.В.¹

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

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: avn@isc-ras.ru

В настоящее время в физике и химии высокомолекулярных соединений широкое распространение получили исследования кинетики зарождения и роста полимерных макромолекул и их объединение в агрегаты. Актуальность таких исследований связана с проблемой выбора оптимальных способов и маршрутов получения полимерных материалов (пленок, мембран, гранул и т.д.) с целью снижения производственных энергозатрат с учетом требований максимальной экологической безопасности.

Анализ литературных данных показывает, что в процессе полимеризации на поверхности полимерных тел может формироваться микрорельеф, зависящий от условий полимеризации и не разрушающийся при проведении исследований. При этом по особенностям микрорельефа можно судить о кинетике образования тела. Такой микрорельеф можно назвать носителем морфологической памяти полимерных тел. В настоящей работе приведена модель морфологической памяти, состоящей в длительном сохранении приповерхностными участками тела неравновесных структур, появившихся при его образовании, при возможности экспериментального выявления этих структур и установления их связи с кинетикой формирования.

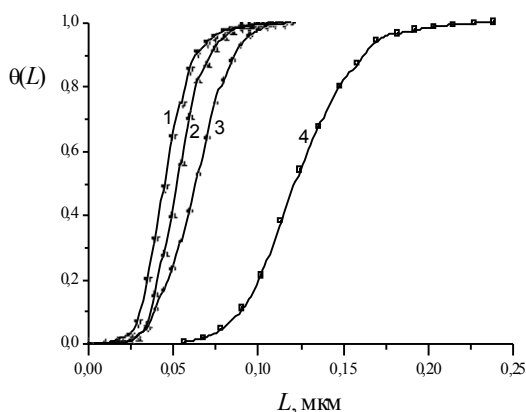


Рис. Интегральные функции распределения наночастиц по размерам в зависимости от концентрации C_{60} в пленке (1-3) и грануле ПС (4), мас. %: 0 (1, 4); 0.03 (2); 0.1 (3).

Сформулировано уравнение изменения функции распределения макромолекул и агрегатов по размеру применительно к использованию морфологической памяти.

Модель морфологической памяти была использована для интерпретации экспериментальных данных о гранулах полистирола (ПС) и пленках, сформированных из растворов полистирола и фуллерена (C_{60}) в *o*-ксилоле и толуоле при испарении растворителя. Было обнаружено, что изученные гранулы и пленки имеют сходный микрорельеф, параметры которого зависят от условий их образования. При этом была определена функция распределения $\theta(L)$ элементов микрорельефа по размерам (рисунок).

Количественный анализ функций распределения позволяет оценить кинетические параметры процесса полимеризации.

Работа поддержана РФФИ (грант №12-03-97528-р_центр_а. грант № 03610 03 620).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЛИГАНДА И ОКРУЖЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОГО ЦЕНТРА ПОРФИРИНАТОВ НИКЕЛЯ НА ИХ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Симонова О.Р.¹, Зайцева С.В.¹, Койфман О.И.^{1,2}

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

²Ивановский Государственный Химико-технологический Университет, г. Иваново, Россия

ors@isc-ras.ru

Порфирилаты металлов, являясь активными компонентами гемоглобина, миоглобина, хлорофилла и некоторых ферментов играют важную роль во многих окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в биологических системах. Создание синтетических аналогов таких систем и моделирование реакций с их участием является актуальным направлением современной химии. Для лучшего понимания механизмов биологических процессов с участием тетрапиррольных соединений и разработки биомиметических систем необходимо дальнейшее систематическое изучение координационных и окислительно-восстановительных свойств этих комплексов.

С этой целью в данной работе в продолжение ранее начатых исследований спектрофотометрически изучена реакция 5,15-ди(орто-метилоксифенил)-2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетрабутилпорфирина никеля (NiP) и 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (NiTPP) никеля с перекисью дикумола в инертном

растворителе при $T = 295\text{K}$. Определены кинетические параметры и предложен механизм исследуемого процесса. Дан сравнительный анализ окислительно-восстановительных свойств порфиринов никеля в реакции с органическим пероксидом. Показано влияние электронного и конформационного факторов на кинетику реакции. Квантово-химическим методом РМЗ произведен теоретический расчет и получены геометрические характеристики реагентов и интермедиатов реакции. Установлено, что интермедиат имеет стерически напряженную структуру с высокой степенью деформации.

Работа поддержана программой Российской академии наук ОХМ № 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» 2014г.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Rf И ЕГО ГОМОЛОГОВ

Демидов Ю.А.¹, Аксенов Н.В.²

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова, Гатчина, Россия

² Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

iurii.demidov@gmail.com

Вследствие возросшего влияния релятивистских эффектов химические свойства элементов нижней части таблицы Менделеева могут сильно отличаться от свойств их более легких гомологов. Недавнее

открытие относительно долгоживущего радионуклида $^{267}_{104}\text{Rf}$ ($T_{1/2} \sim 1.3$ ч) позволяет изучать его

химические свойства не только методами газовой хроматографии, но и в растворах. В докладе обсуждаются результаты эксперимента по сооседению радиоизотопов 4-й группы с фторидом лантана. Представлены результаты расчетов электронной структуры и энергетических характеристик молекул бинарных соединений резерфордия и его гомологов (Hf, Zr) с набором легких элементов, которые сильно различаются по своим химическим свойствам. Расчеты выполнены в рамках двухкомпонентной релятивистской теории функционала плотности с использованием модели прецизионных псевдопотенциалов атомных остовов. Из качественного анализа энергий связи и равновесных геометрий бинарных соединений получено целостное представление об особенностях изменения химических свойств элементов 4 группы таблицы Менделеева при переходе к Rf. Предположено, что основным процессом сооседения Zr и Hf является их первичная адсорбция на поверхности растущих кристаллов LaF_3 с образованием соединений LaMF_7 ($M = \text{Hf, Zr}$) и встраиванием их в кристаллическую решетку; рассчитаны основные характеристики комплексов MF_7^{3-} и LaMF_7 ($M = \text{Rf, Hf, Zr}$).

САМООРГАНИЗАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ 2,8-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1,5-ДИФЕНИЛГЛИКОЛЬУРИЛОВ

Антонова М.М.¹, Баранов В.В.¹, Нелюбина Ю.В.², Кравченко А.Н.¹

¹ ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

² ФГБУН Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

antonova-iox@mail.ru

Ранее на единичных примерах нами показано, что гликольурилы (1,3,4,6-tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazole-2,5-diones) способны кристаллизоваться в виде конгломератов и сокристаллизатов [1-4]. В настоящее время нами синтезированы недоступные ранее 2,8-дизамещенные 1,5-дифенилгликольурилы – перспективные объекты для исследования их самоорганизации в кристалле.



Методом РСА нами выявлены различия в супрамолекулярной организации кристаллов полученных соединений. Гликольурилы **1a,b** кристаллизуются из MeCN в виде конгломератов (пр.гр. P2₁2₁2₁). Молекулы ахиральных гликольурилов **2a-e** в кристаллах становятся хиральными за счет деформации пятичленных циклов. При кристаллизации соединений **2a,b** из MeOH получены кристаллы, в которых молекулы гликольурилов образуют ленты посредством водородных связей со встроенными молекулами MeOH, состоящие из одного энантиомера, однако, их супрамолекулярная организация

различается. В соединении **2a** молекула метанола участвует в образовании ленты, а в соединении **2b** она избирательно водородно связана с С=О-группой с одной стороны цепи. При кристаллизации гликольурила **2b** из НСООН структура образуемых лент изменяется: СО-группа одного энантиомера связана с двумя NH-группами второго энантиомера. Интересно, что аналогичная картина наблюдается для гликольурила **2d**. Гликольурилы **2c,e** кристаллизуются из MeCN. Соединение **2c** образует ленты, каждая из которых состоит из одного энантиомера. Гликольурил **2e** образует ленты молекул посредством NH...ОС связей, однако, особенностью является чередование двух фрагментов, состоящих из двух молекул одного энантиомера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-31676).

1. R.G. Kostyanovsky, K.A. Lyssenko, G.K. Kadorkina, O.V. Lebedev, A.N. Kravchenko, I.I. Chervin, V.R. Kostyanovsky. *Mendeleev Commun.*, 1998, 231-233.
2. R.G. Kostyanovsky, K.A. Lyssenko, A.N. Kravchenko, O.V. Lebedev, G.K. Kadorkina, V.R. Kostyanovsky. *Mendeleev Commun.*, 2001, 134-137.
3. K.A. Lyssenko, D.G. Golovanov, A.N. Kravchenko, I.E. Chikunov, O.V. Lebedev, N.N. Makhova. *Mendeleev Commun.*, 2004, 105-107.
4. А.Н. Кравченко, А.С. Сигачев, П.А. Беляков, М.М. Ильин, К.А. Лысенко, В.А. Даванков, О.В. Лебедев, Н.Н. Махова. *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.*, 2009, 1229-1233.

КРИСТАЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТГИДРОКСИЛАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ Sr-СОДЕРЖАЩИХ АГЕНТОВ

Церих Ю.В., Измайлов Р.Р., Голованова О.А.

ФГБОУ ВПО « Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского »

Россия, 644077, Омск, проспект Мира 55-а

y.v.tserih@chemomsu.ru

В настоящее время актуальными являются вопросы создания биоматериалов, способных к восстановлению костной ткани. Одно из наиболее распространенных заболеваний, в ходе, которого происходит нарушение процессов ремоделирования костной ткани, снижение массы и её разрушение, является остеопороз. На основании данных медицинских исследований, было установлено, что соединения стронция и препараты на его основе стимулируют процесс образования костных клеток и укрепляют образовавшуюся костную ткань.

Целью работы является изучение процессов костной минерализации из прототипа синовиальной жидкости человека в присутствии различных соединений стронция и исследование механизма вхождения катионов стронция в структуру карбонатгидроксилапатита (КГА).

В ходе исследования был проведен синтез КГА из модельной среды, приближенной по ионно-электролитному составу, pH к синовиальной жидкости человека. В отдельных опытах в модельные растворы вводили различное содержание катионов стронция и кальция, при этом их концентрация варьировалась в интервале от 0 до 100 масс % от максимально возможной концентрации ионов кальция. В качестве источников ионов Sr^{2+} были использованы неорганическая соль $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ и медицинский препарат «Бивалос» (ренелат стронция). После вызревания осадка под маточным раствором растворы фильтровали под вакуумом. Осадок высушивали при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$. В оставшемся маточном растворе измерили содержание ионов кальция и фосфат – ионов.

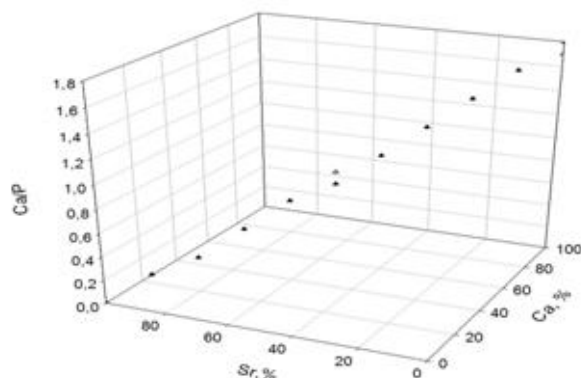


Рис.1 Зависимость Ca/P в полученных твердых фазах от состава исходного раствора

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31506 мол_а

На основании полученных данных рассчитали коэффициенты Ca/P для твердой фазы синтезированной в присутствии хлорида стронция и ренелата стронция. Исходя из рис.1 видно, что при увеличении содержания стронция в исходного растворе наблюдается закономерное снижение коэффициента Ca/P в обоих растворах. Непостоянство стехиометрического отношения Ca/P можно объяснить возможными изоморфными замещения в катионной и анионной подрешетках КГА. Таким образом, в работе разработан биомиметический синтез Sr-содержащего апатита и показано влияние ионов стронция на структуру КГА полученного из модельного раствора синовиальной жидкости человека.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМОРФНЫХ ДИПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

Суезов Р.В.¹, Еремин А.В.¹, Фундаментский В.С.^{1,2}, Гуржий В.В.², Беляев А.Н.¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

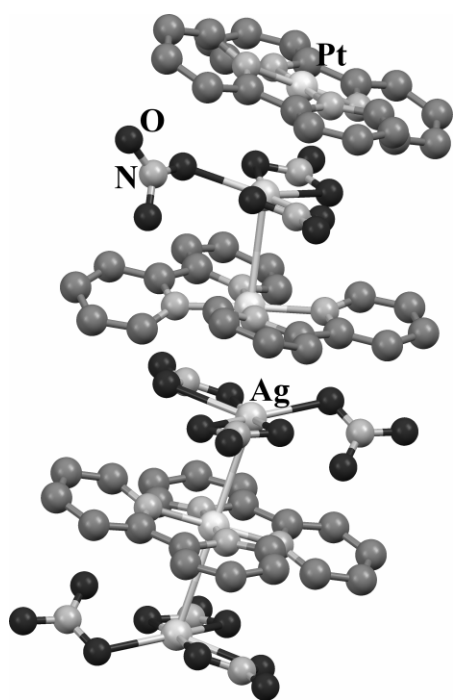
²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

fon_wonssdorff@hotmail.com

Приведены результаты исследования взаимодействия с протекающей реакцией приводят к образованию полиморфных модификаций бис-дипиридного комплекса платины(II) с аминатными лигандами $[Pt(dipy)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$ ($dipy$ – 2,2'-дипиридил) (I, II) или *catena*- $[Pt(dipy)_2][Ag(NO_3)_3]$ (III). Выделенные соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного (РСА) и элементного анализа, ИК-спектроскопии.

В настоящей работе приведены результаты исследования трёх(!) полиморфных модификаций бис-дипиридного комплекса платины(II) с аминатными лигандами $[Pt(dipy)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$ ($dipy$ – 2,2'-дипиридил) (I, II) и *catena*- $[Pt(dipy)_2][Ag(NO_3)_3]$ (III) методами рентгеноструктурного (РСА) и элементного анализа, ИК-спектроскопии.

Целью исследования являлось получение тиолатмостиковых комплексов платины(II) с остовом типа



$[Pt_2(\mu-SR)_2]A_x$ [1], где HSR – биогенные тиолы (2-аминоэтантол, цистеин и т.д.), A – NO_3^- , Cl^- . В ходе синтеза и кристаллизации для соединений I и II происходит диспропорционирование аминатных лигандов, для III – помимо диспропорционирования также происходит и формирование цепи, содержащей чередующиеся противоположно заряженные фрагменты $[Pt(dipy)_2]^{2+}$ и $[Ag(NO_3)_3]^{2-}$ путём встраивания атомов серебра с координированными нитрат-ионами.

По данным РСА комплекс I кристаллизуется в триклинной сингонии с пр. группой P-1; с параметрами элементарной ячейки: a 12.3073(4), b 13.1940(4), c 31.6610(10) Å, α 86.997(3), β 79.867(3), γ 83.020(3)°, V 5020.97 Å³, Z 10, R 4.01%; комплекс II – в моноклинной сингонии, пр. группа P2/c, параметры элементарной ячейки: a 19.1392(5), b 15.4537(3), c 6.9107(2) Å, β 99.898(2)°, V 2013.56 Å³, Z 4, R 3.89%; комплекс III – в триклинной сингонии, пр. группа P-1, параметры элементарной ячейки a 9.87620(19), b 13.9445(5), c 16.6663(5) Å, α 104.895(3), β 99.9768(19), γ 90.614(2)°, V 2180.91 Å³, Z 2, R 3.88%.

Рис. 1 Молекулярная структура комплекса III

1. Kathryn A. Mitchell et. al., *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 2608-2609.

КАПЕЛЬНАЯ СКЛОН-РЕОМЕТРИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Яшина А.В.¹, Ильясов Р.А.¹, Шарафутдинова Н.Д.¹, Султанова Р.Б.¹, Николаев В.Ф.^{1,2}

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Россия, nikolaev@iorg.ru

Разработан простой метод изучения фазовых превращений и определения температур текучести/плавления индивидуальных веществ и вязких многокомпонентных смесей с использованием капельного склон-реометра, отличающийся от известного метода по ГОСТ 20287-91 тем, что образцы вязких жидкостей фиксированного капельного объема, нанесенные на начало полукруглых канавок-направляющих термостатируемой металлической панели, установленной в горизонтальное положение, предварительно замораживаются, после чего панель переводится в наклонное к горизонту положение и нагревается с постоянной скоростью. В процессе испытаний для всех образцов фотофиксируются

длины траекторий протекания от температуры (времени). Предложен алгоритм расчета температур текучести (плавления) по абсциссе центра максимальной кривизны зависимости длины траектории протекания от температуры панели (рис.1). Склон-реометр Депар-022 [1 - 4], снабженный криостатом, позволяет определять температуры текучести (плавления) одновременно 16 образцов при используемом объеме 0,2 мл.

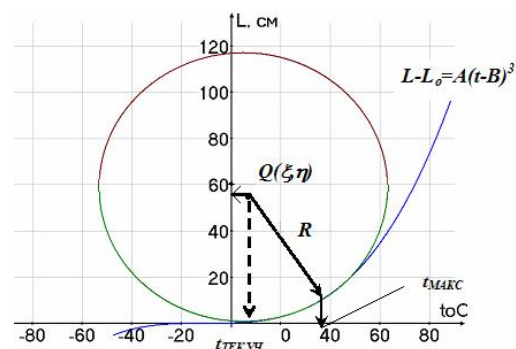
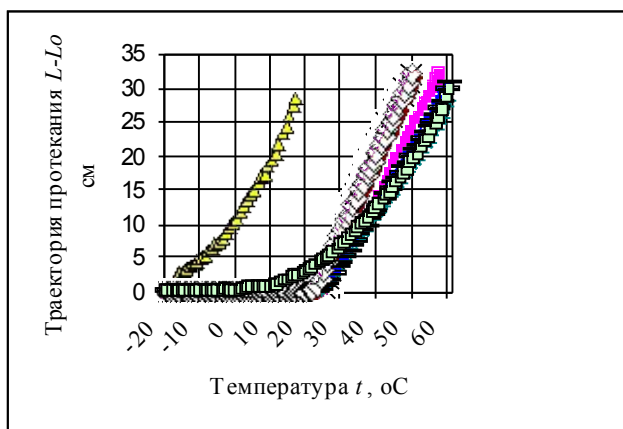


Рис. 2

Восходящая ветвь зависимости длины траектории протекания образца от температуры описывается (рис. 2) кубической функцией: $L - L_0 = A \cdot (t - B)^3$ со смещенной по оси температур на величину B нулевой точкой по ординате, где A и B – параметры уравнения, определяемые статистической обработкой 5 - 7 пар экспериментальных точек $L-L_0$ и t (t – температура панели, °C, L_0 – поправка на начальное растекание образца, см). Расчет абсциссы центра максимальной кривизны (температура плавления/текучести образца) проводится по соотношению: $\xi = t + \left[1 + (3A(B-t)^2)^2 \right] \cdot \frac{(B-t)}{2}$.

Склон-реометр Депар-022 может быть использован также при изучении полиморфных превращений жидкокристаллических систем.

1. Пат. РФ 101193 (2011);
2. Nikolaev V.F., Egorov A.V., Nikolaev I.V., Sultanova R.B., *Petrol. Sci. Technol.*, **31**, 3, 276–283 (2013);
3. Николаев В.Ф., Егоров А.В., Васин М.А., Николаев И.В.// Заводск. лаборатория. Диагн. матер., **78**, 10, 31-35 (2012);
4. Николаев В.Ф., Яшина А.В., Султанова Р.Б. // Вестн. Казан. технол. ун-та, **16**, 24, 98-101 (2013).

РЕАЛЬНАЯ МИКРОСТРУКТУРА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСИСТЕМ PbTe<Ga>/BaF₂/CaF₂/Si (111), ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

Иевлев В.М.¹, Белоногов Е.К.², Самойлов А.М.², Климов А.Э.³, Шумский В.Н.³

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

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

³Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

samoylov@chem.vsu.ru

Гетероструктуры на основе легированного галлием теллурида свинца, являются перспективными материалами для создания высокоэффективных оптоэлектронных приборов, работающих в средней и дальней областях ИК-спектра [1, 2]. Вследствие значительного размерного несоответствия решеток PbTe и Si для их сопряжения используют переходные буферные слои CaF₂/BaF₂.

Цель работы - установление закономерностей формирования кристаллической структуры и морфологии многослойной эпитаксиальной гетеросистемы PbTe(Ga)/BaF₂/CaF₂/Si(111), которая была получена послойным наращиванием с использованием метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ).

Легирование галлием осуществляли совместным испарением PbTe и Ga_{1-x}Te_x.

Электронно-микроскопические исследования показали, что рельеф свободной поверхности одноориентационных (111) областей пленки обусловлен термическим травлением дислокаций ростового происхождения с плотностью до $3 \times 10^7 \text{ см}^{-2}$, возникающих на межфазной границе (МФГ) из-за размерного несоответствия кристаллических решеток, или дефектов, образующихся на конечной стадии коалесценции островков. При наращивании пленки PbTe формируется столбчатая структура, а кристаллиты прорастают на всю толщину слоя. По данным электронографии (Рис. 1 а) на МФГ PbTe-BaF₂ реализуется ориентационное соотношение: $(111)[\bar{1}10] \text{ PbTe} \parallel (111)[10\bar{1}] \text{ BaF}_2$, что свидетельствует о зеркальном расположении кристаллитов, т.е. пленка PbTe формируется в двойниковой ориентации по отношению к BaF₂. Поэтому на ПЭМ изображении (Рис. 1 б) у МФГ плоскости (220) PbTe и (111) BaF₂ составляют угол $\sim 70,5^\circ$.

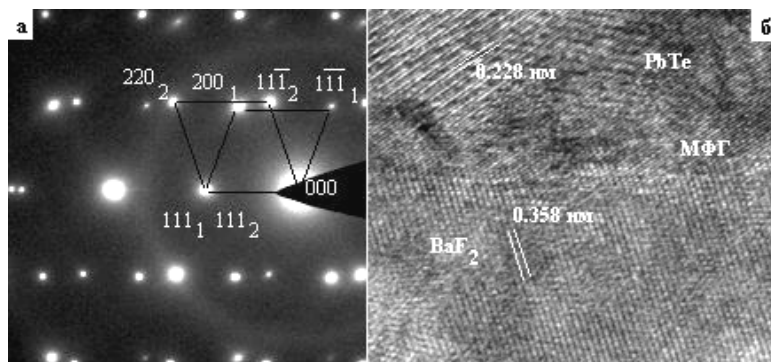


Рис. 1. Фрагмент электроно-граммы (а) и ПЭМ изображение плоскостей кристаллической решетки на МФГ PbTe/BaF₂ (б): 1 – PbTe; 2 - BaF₂

1. M. Rahim, A. Khair, F. Felder, M. Fill, H. Zogg, M.W. Sigrist. *Appl. Phys. B*, 2010, **100**, 261-264.

2. A.M. Samoylov, S.V. Belenko et al. *J. of Crystal Growth*, 2012, **351**, 149-154.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ВЫРАЩИВАНИЯ ПЛЕНОК ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА С ПРЕЦИЗИОННЫМ КОНТРОЛЕМ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ

¹Самойлов А.М., ¹Беленко С.В., ¹Сирадзе Б.А., ²Сыновров Ю.В., ¹Румянцева Н.А.

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет инженерных технологий

samoylov@chem.vsu.ru

Интерес к изучению узкозонных полупроводников A^{IV}B^{VI}, и в частности PbTe, обусловлен их практическим применением в различных оптоэлектронных приборах, функционирующих в ближней и средней областях ИК-спектра [1]. Разработка надежных методов синтеза качественных тонких пленок соединений A^{IV}B^{VI} на кремнии позволит создать гибридные интегральные схемы, одновременно

включающие в себя элементы регистрации ИК - излучения, а также систему обработки детектируемого сигнала.

Целью настоящей работы явилось усовершенствование технологии синтеза легированных Ga пленок PbTe с прецизионно контролируемой концентрацией примесных атомов на подложках Si (100) и BaF₂ (100) при помощи модифицированного метода "горячей стенки". Результаты расчета содержания компонентов x_{Ga}^V и x_{Pb}^V в насыщенном паре над расплавами Ga_xPb_{1-x} от величин парциального давления галлия p_{Ga} и интегрального давления P_{int} на основании экспериментальных данных, полученных методом высокотемпературной масс-спектропии [2] позволили установить равновесные режимы для синтеза пленок Pb_{1-z}Ga_zTe ($z = 0,0008 - 0,04$), обладающих оптимальными функциональными свойствами. Анализ количественного состава синтезированных образцов Pb_{1-z}Ga_zTe показал, что концентрация галлия z_{Ga} в них существенно превышает содержание этого компонента в равновесной паровой фазе x_{Ga}^V , при этом коэффициент $K_2 = z_{Ga}/x_{Ga}^V$ изменялся в пределах от 1,5 до 8,2. Математическая обработка экспериментальных данных с учетом зависимости $K_2 = f(p_{Ga}, P_{int})$ позволила установить аналитический вид уравнения $z_{Ga} = f(p_{Ga}, P_{int})$ и осуществить корректировку режимов синтеза. Результаты анализа количественного состава следующей серии образцов Pb_{1-z}Ga_zTe, представленные в таблице 1, свидетельствуют о том, что содержание в них примесных атомов Ga характеризуется минимальными отклонениями от заранее заданных значений.

Таблица 1. Сравнение расчетных и экспериментальных данных для пленок Pb_{1-z}Ga_zTe_{1±δ}

Температура расплава T, К	Состав расплава	Парциальное давление Ga p_{Ga} , Па	Интегральное давление P_{int} , Па	Предсказанное значение z_{Ga}^* в пленке	Экспериментально установленное значение z_{Ga}
1023 ± 3 К	Ga _{0,15} Pb _{0,85}	0,0007328	2,255653	0,0011	0,0010 ± 0,0002
	Ga _{0,95} Pb _{0,05}	0,001	0,202604	0,0127	0,0132 ± 0,0002
1103 ± 3 К	Ga _{0,15} Pb _{0,85}	0,00634	10,5588	0,0020	0,0016 ± 0,0002
	Ga _{0,95} Pb _{0,05}	0,00955	0,83397	0,0195	0,0207 ± 0,0002
1153 ± 3 К	Ga _{0,15} Pb _{0,85}	0,02178	24,84606	0,0025	0,0021 ± 0,0002
	Ga _{0,95} Pb _{0,05}	0,03327	1,78077	0,0284	0,0298 ± 0,0002

1. A.M. Samoylov, S.V. Belenko et al. // *J. Crystal Growth*, 2012, 351, 149-154.

2. А.М. Самойлов, А.В. Наумов, С.И. Лопатин и др. // *Журн. общ. химии*, 2011, **81**, 29–34

МЕХАНИЗМЫ РОСТА ПЛЕНОК PbTe НА ПОДЛОЖКАХ Si (100) И BaF₂ (100) ПРИ СИНТЕЗЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ "ГОРЯЧЕЙ СТЕНКИ"

Самойлов А.М., Сирадзе Б.А., Тореев А.С., Сыңоров Ю.В., Румянцева Н.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

samoylov@chem.vsu.ru

Исследования последних лет убедительно доказали, что гетероструктуры на основе узкозонных халькогенидов свинца успешно используются при изготовлении различных оптоэлектронных приборов, работающих в ИК-области спектра - от планарных детекторов большой площади до высокоэффективных лазеров [1].

В настоящей работе сопоставлены результаты изучения пленок PbTe/Si (100) PbTe/BaF₂ (100) при помощи электронографии (ЭГ), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенографического анализа и метода "фигур травления" (ФТ). Пленки PbTe были синтезированы на различных подложках модифицированным методом "горячей стенки" при испарении и сублимации компонентов из независимых источников. Степень предэпитаксиальной подготовки подложек контролировали при помощи АСМ. По данным ЛРСА все синтезированные пленки PbTe/Si(100) и PbTe/BaF₂(100) имели состав, соответствующий с теоретическому соотношению Pb и Te.

Результаты рентгенографического исследования слоев PbTe, выращенных на подложках Si(100) и BaF₂(100) при одинаковых технологических режимах, показали, что все изученные пленки были монокристаллическими и имели строго выраженную ориентацию (100). На основании исследования поверхностных слоев с помощью ЭГ было установлено, что пленки PbTe/Si(100) характеризуются азимутальной разориентацией от оси текстуры на величину до 20°. Точечный характер электронограмм образцов PbTe/BaF₂(100) свидетельствует о высокой степени гетероэпитаксии.

Эпитаксиальное соотношение между пленкой PbTe и подложкой BaF₂: (100), [011]PbTe P(100), [011] BaF₂. Исследование поверхности пленок PbTe/Si(100) после селективного травления с помощью РЭМ показало, что образцы имеют мозаичную монокристаллическую природу, причем размеры кристаллитов достигают ~ 5 мкм в поперечнике, а дислокации распределены крайне неравномерно: преимущественное их скопление отмечено на границах блоков. В противоположность, образцы PbTe/BaF₂(100) имеют монокристаллическую структуру без границ блоков. В данном случае наблюдали равномерное распределение дислокаций по поверхности. Установлено, что пленки PbTe, выращенные на подложках Si(100) без буферного слоя характеризуются максимальным увеличением значениями средней скалярной плотности дислокаций ρ_d по сравнению с аналогичными характеристиками подложки – примерно в 50 раз. Пленки PbTe, полученные на подложках BaF₂ (100), а также на подложках SiO₂/Si(100) с буферным слоем толщиной ~ 50 нм при аналогичных режимах синтеза, характеризуются минимальными значениями увеличения ρ_d – в 3,1 раза и 3,7 раз соответственно. Закономерно предположить, что рост слоев PbTe на подложках Si(100) осуществляется по механизму Фольмера – Вебера с последующей коалесценцией, в то время как формирование пленок на подложках BaF₂ (100) происходит по механизму Франка – Ван дер Мерве.

1. M. Rahim, A. Khair, F. Felder, et al. *Appl. Phys. B*, 2010, **100**, 261-264.
2. А.М. Самойлов, С.В. Беленко и др. *Конд. среды и межфазн границы*, 2013, **15**, 322-331.

СТРУКТУРА ВОЛОКОН ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Кийко В.М., Новохатская Н.И.

*Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия
kiiko@issp.ac.ru*

Монокристаллы иттрий-алюминиевого граната Y₃Al₅O₁₂ обладают высокими механическими характеристиками в широком диапазоне температур. В отличие от многих других монокристаллов, как, например, Al₂O₃, они сохраняют высокое сопротивление ползучести вплоть до 0.8 температуры плавления [1], причем, с повышением температуры может увеличиваться их трещиностойкость [2]. Это делает их перспективным материалом волокон, которые могут быть применены в жаропрочных конструкционных композитных материалах. Применение метода внутренней кристаллизации [3], позволяющего получать монокристаллические волокна иттрий-алюминиевого граната [4], позволяет решить эту задачу.

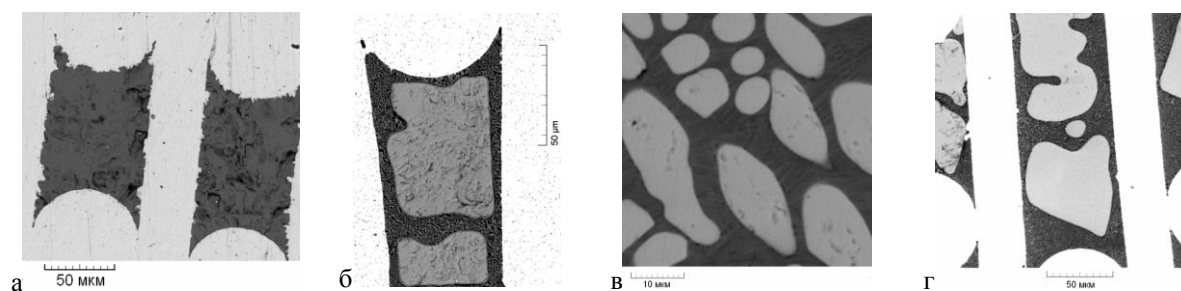


Рис.1. Структура поперечных сечений: а – монокристаллических волокон Y₃Al₅O₁₂; неоднородных волокон: б – с крупными светлыми включениями Y₃Al₅O₁₂, в - с включениями YAlO₃, г - с включениями, не идентифицируемыми по диаграмме состояния Al₂O₃ - Y₂O₃, фазы черного цвета - Al₂O₃.

Особенностью метода является кристаллизация материала волокон из расплава в каналах молибденовой матрицы сложной формы в поперечном сечении, что может приводить как к получению монокристаллических волокон иттрий-алюминиевого граната, являющихся целью настоящей работы, так и волокон, имеющих неоднородные структуры, примеры которых показаны на рис. 1. Показано, что преодолеть эту проблему возможно путем выбора ряда условий кристаллизации.

1. S. Karato, Z. Wang, K. Fujino. *J. of Materials Science*, 1994, **29**, 6458-6452.
2. Tai-II Mah, Triplicane A. Parthasarathy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**, 2730-2734.
3. С.Т. Милейко, В.И. Казьмин. *Мех. композ. мат.*, 1991, **5**, 898-908.
4. С.Т. Милейко, В.М. Кийко, Н.И. Новохатская, А.Н. Толстун, А.А. Колчин. *Деформ. и разруш. материалов*, 2008, **5**, 2-7.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫМИ МЕТАЛЛОСодержащими НАНОКОМПОЗИТАМИ

Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю.

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

npp@isc-ras.ru

Одним из наиболее перспективных направлений модифицирования волокон и нитей из термопластичных полимеров, которые широко используются в промышленности и в быту, считается введение в полимерную матрицу на стадии формования нитей из расплава наноразмерного наполнителя – модификатора. Наномодифицирование может обеспечить значительное улучшение характеристик синтетических нитей и/или придание новых свойств нитям и материалам на их основе. Таким способом можно получить текстильные и композиционные материалы с высокой прочностью, упругостью, улучшенными трибологическими характеристиками, повышенной электропроводностью, биоцидностью и т.д. Однако серьезным препятствием для реализации процессов наномодифицирования нитей является присущая наночастицам склонность к агрегированию. Составляющие нить филаменты имеют малый диаметр и обладают высокоориентированной надмолекулярной структурой, что обуславливает высокую чувствительность их к размерам наполнителей, т.е. даже незначительное агрегирование наноразмерных наполнителей может отрицательно сказаться на прочности нитей. Образование же агрегатов больших размеров вызовет засорение фильера, что приведет к существенному возрастанию обрывности нитей. В настоящей работе рассматривается оригинальный подход к решению указанной задачи, основанный на применении в качестве наполнителей для модифицирования нитей металлосодержащих наночастиц, иммобилизованных в полиэтилене высокого давления в процессе их синтеза (так называемых композиционных материалов типа «класпол»).

Показано, что использование в качестве модификатора наноразмерных железо-, марганец-, никельсодержащих частиц в иммобилизованной форме создает условия, препятствующие их агрегации при формовании полипропиленовой нити из расплава, обеспечивает сохранение стабильности размеров наночастиц. Установлено, что введение в полипропилен на стадии формования нитей иммобилизованных в полиэтилене металлосодержащих наночастиц обеспечивает высокую равномерность их распределения в полипропиленовых нитях. Показано, что такое модифицирование обеспечивает значительный (на 70-80%) прирост прочности нитей, приводит к существенному (в 10^5 - 10^6 раз) снижению их удельного поверхностного электрического сопротивления и приданию нитям способности ингибировать жизнедеятельность патогенных бактерий и микроорганизмов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-12065 офи-м)

СИНТЕЗ ОКСИСУЛЬФИДА ЛЮТЕЦИЯ

Сальникова Е.И.¹, Денисенко Ю.Г.², Андреев О.В.²

¹ФГБОУ ВПО Аграрный университет Северного Зауралья,

²ФГБОУ ВПО Тюменский государственный университет,

625003, г. Тюмень, ул. Республики, 7, Россия

elenasalnikova213@gmail.com

Окисульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ) состава $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ являются перспективными оптическими материалами [1]. В [2] изучен твердый раствор на основе $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Nd}^{3+}$, который может служить основой для создания оптической лазерной керамики.

Целью данной работы является получение образца окисульфида лютеция в однофазном состоянии методом восстановления сульфатов РЗМ в потоках водорода и сероводорода.

Сульфат лютеция получают из товарного оксида марки ЛюО-И. Навеску сульфата лютеция помещают в кварцевый реактор, который устанавливают в муфельную вертикальную печь с температурой 400 °С. Плавно повышают температуру в печи до 600 °С при подаче потока водорода, а затем проводят синтез при 950 °С в потоке сероводорода. Исследование образца проводят с помощью метода рентгенофазового анализа на ДРОН-7. На рисунке 1 представлены дифрактограммы исследованных образцов.

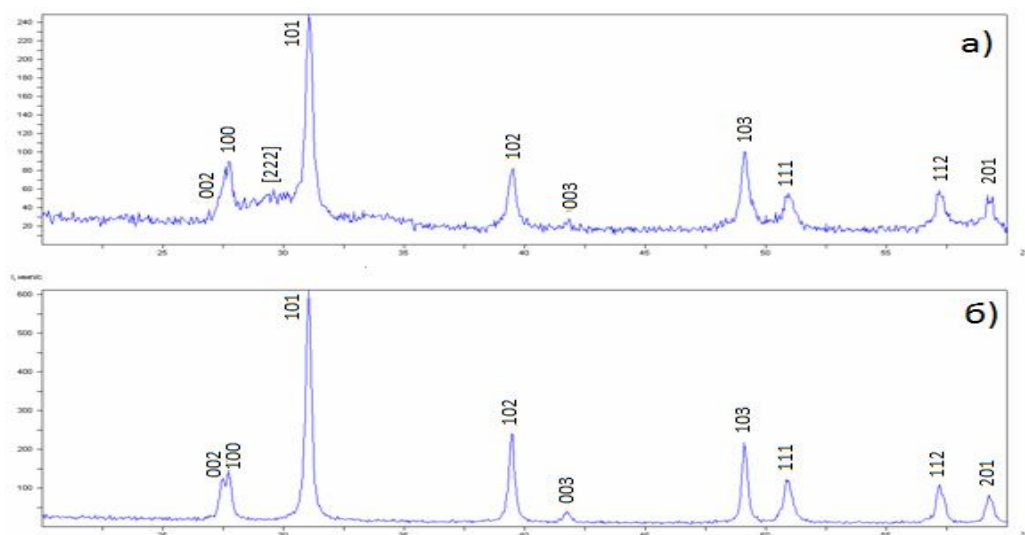


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных при обработке сульфата лютетия
а) в потоке водорода; б) в потоке сероводорода. Условные обозначения: 101 – рефлексы $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$,
[222] – рефлексы Lu_2O_3

Количественный рентгенофазовый анализ образцов [3] показал содержание в образце (рис. 1,а) 80 мол.% $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ и 20 мол.% Lu_2O_3 , в образце (рис. 1,б) – 100 мол.% $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$, имеющий гексагональную сингонию, параметрами элементарной ячейки $a = 3.715 \text{ \AA}$, $c = 6.492 \text{ \AA}$.

- [1] Ю.Л. Супоницкий, Г.М. Кузьмичева, А.А. Елисеев. *Успехи химии*, 1988, Т. LVII, Вып. 3, С. 367 – 383.
[2] Yu.V. Orlovskii, K.K. Pukhov, M.V. Polyachenkova etc. *Journal of Luminescence*, 2007, V. 125. I. 1, P. 201 – 215.
[3] А.В. Кертман, Н.А. Христин, О.В. Андреев. Рентгенография. Тюмень: ТюмГУ, 1993. 70 с.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЕГО ОКСИДОВ ПАРАМИ МАГНИЯ

Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Склокина Н.Ф.
ИХТРЭМС КНЦ РАН г. Анатиты, Россия,
tantal@chemy.kolasc.net.ru

Известно, что существуют различные кристаллические формы вольфрама, а именно: кубические структуры α -W, β -W и γ -W (пространственные группы $Im-3m$, $Pm-3n$ и $Fm-3m$) [1].

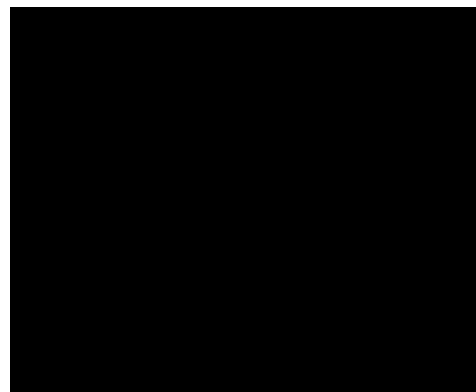
На кристаллическую структуру вольфрама оказывает влияние способ получения и температура. Плазменно-химическим осаждением из паровой фазы при температуре ниже 200°C авторами [2] получен порошок β -W, в то время как при температуре выше 200°C всегда образовывался α -W. Рентгеночистый β -W также был получен водородным восстановлением WO_3 при температуре $500 \pm 10^\circ\text{C}$ [3]. При температурах ниже 440°C продукт восстановления содержал β -W и $\text{WO}_{2.9}$, но никогда не содержал WO_2 . Если температура находилась между 520°C и 625°C , то получалась смесь α -W и β -W.

Цель настоящей работы – исследование кристаллической структуры металлического вольфрама при восстановлении его оксидов парами магния.

В качестве исходного материала использовали порошки фракций $<160 \dots \geq 90 \text{ мкм}$ и $<90 \text{ мкм}$ оксида WO_3 и двойных оксидов MgWO_4 , CaWO_4 и Ca_3WO_6 . Восстановление оксидов вольфрама осуществляли в свободно насыпанном состоянии с выдержкой в реторте-реакторе при температуре $T = 680\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 4 ч в атмосфере, состоящей из паров магния и аргона при общем давлении 5 кПа. Фазовый анализ проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000.

Зависимость кристаллической структуры порошков от условий восстановления представлена в таблице и на рисунке.

№	Оксид	Фракция оксида, мкм	T, °C	α -W, мас. %	β -W, мас. %
1	WO ₃	<90	680	100	-
2	WO ₃	<90	720	100	-
3	MgWO ₄	<90	700	100	-
4	MgWO ₄	<160...≥90	720	100	-
5	CaWO ₄	<90	700	100	-
6	CaWO ₄	<160...≥90	720	100	-
7	Ca ₃ WO ₆	<90	700	70	30
8	Ca ₃ WO ₆	<160...≥90	700	89	11
9	Ca ₃ WO ₆	<90	720	83	17
10	Ca ₃ WO ₆	<90	740	100	-



a – α -W (образец №10),

б – смесь α -W+ β -W (образец №7)

Из представленных данных видно, что при восстановлении оксидов вольфрама парами магния в приведенных выше условиях имеет место образование α -W и β -W. Порошок β -W образуется при температуре 720 °C и ниже, всегда в смеси с порошком α -W и только при использовании для восстановления сложного оксида Ca₃WO₆.

1. R.K. Murugan et al. *Int. J. Refract. Metals and Hard Mater.*, 2011, v. 29, №1, p.128-133.
2. M.F. Bain et al. *J. Physics. IV*, 1999, v. 9, №8, p. 827-833.
3. R. Morcom et al. *Metallurgical Transactions*, 1974, v. 5, №1, p.153-161.

ОСОБЕННОСТИ САМООРГАНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ П-Н-АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ И П-АКРИЛОИЛОКСИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ-П'-Н-АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ В НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЕ

Сырбу Св.А.¹, Дицина О.Ю.¹, Киселев М.Р.², Кудряшова З.А.², Ефремова Е.И.²,
Кувшинова С.А.³, Бурмистров В.А.³

¹Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва, Россия

³Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
syrbue@yandex.ru

С целью установления связи молекулярной структуры п-н-алкилоксибензойных кислот (гомологи с $n=5-11$) и п-акрилоилоксифениловых эфиров-п'-н-алкилоксибензойных кислот (гомологи с $n=3, 5, 7-9$) с их мезоморфными свойствами, под которыми следует понимать, прежде всего, тип мезофазы, температуры фазовых переходов и температурные области существования мезофаз, нами было проведено изучение мезоморфных свойств соединений методами поляризационной термомикроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии.

Проведенные исследования показали, что пятый и шестой гомологи п-н-алкилоксибензойных кислот обладают энантиотропной нематической фазой, а у гомологов, начиная с седьмого, появляется и более упорядоченная смектическая фаза. Гомологи п-акрилоилоксифениловых эфиров-п'-н-алкилоксибензойных кислот с $n=3$ и 5 не обладают мезоморфизмом, а гомологи с $n=7-9$ являются энантиотропными нематическими жидкими кристаллами. Сравнение температур фазовых переходов соединений свидетельствует о стабилизации как нематической, так и кристаллической фаз при введении в структуру молекулы акрилоилоксильного заместителя.

При исследовании представителей ряда п-н-алкилоксибензойных кислот, а также гомологов п-акрилоилоксифениловых эфиров-п'-н-алкилоксибензойных кислот с $n=7-9$ методами поляризационной термомикроскопии и ДСК было установлено наличие двух нематических субфаз. Низкотемпературная нематическая субфаза имеет текстуру напоминающую текстуру смектической фазы, а высокотемпературная нематическая субфаза - шпирен-текстуру. Следует отметить, что нематические субфазы имеют различия не только в текстурах, но и в значениях параметра ориентационной упорядоченности.

Причиной смены текстуры является, вероятно, изменение концентрации синботактических кластеров, поддерживающих локальный смектический порядок в низкотемпературной нематической фазе.

При исследовании указанных соединений методами дилатометрии и диэлькометрии было установлено, что на температурных зависимостях плотности и температурных зависимостях диэлектрической проницаемости при температурах перехода одной нематической субфазы в другую наблюдается фазовый переход первого рода близкий к фазовому переходу второго рода.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 12-03-00370-а и Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 24).

DYNAMIC EFFECTS OF MOSSBAUER SPECTROSCOPY FOR IRON COMPOUNDS ON THE CLAY SURFACE

Zalutskii A.A.

Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia

zalutskii@mail.ru.

There are presented dynamic effects that appear at different forms of adsorbed iron in clay minerals. There were used typical represents of natural alum silicates-clay minerals montmorillonite and caolinite as a carrier. The Mossbauer spectroscopy (MS) in transmission geometry was chosen as a basic method. The behavior of temperature course of mossbauer parameters ($S(T)$, $\delta(T)$, $\varepsilon(T)$, $\Gamma(T)$) for iron compounds in montmorillonite is described by two models of unlimited and limited diffusion movement.

The character of widening of mossbauer line for $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ ions at temperature change (in presence of “connected” water film in mineral) can be interpreted by two mechanisms: by diffusion at the cost of “jumping” mechanism at low temperature, by “continuous” diffusion at high temperature. The dependence $\ln \Delta\Gamma_D/\Gamma_0$ in function $1/T$ had a typical inflection at $T \approx 230$ K. It is possible to calculate the activation energy of movement: $\varepsilon_a = 0,24$ эВ, $D_0 = 2,9 \cdot 10^{-6}$ cm^2/s from widening of line upper inflection point in case of submission of diffusion coefficient of exponential dependence from return temperature ($D = D_0 \exp(-\varepsilon_a/kT)$). In case of absence in mineral of film of “connected” water there is no inflection point in behavior of dependence of $\ln \Delta\Gamma_D/\Gamma_0$ at function $1/T$, and observed linear dependence can be interpreted by diffusion mechanism at the cost of jumps. In suggestion that jumps are described by markov’s process, the quantitative estimation of diffusion coefficient that is received from widening of mossbauer line is as $D = (l^2/12\hbar)\Delta\Gamma$, here l is a distance between neighbor places of localization Fe^{2+} ion.

Complexes of compounds of trivalent iron can be diagnosed in mossbauer spectra by two phases (A and B): doublet A is caused by finely divided aggregates of iron concentrated phase (clusters) with structure that is same with roentgen amorphous hydroxide, and doublet B is related to iron dimers $[\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_2]^{4+}$. The numerical calculation for received expressions for line width and resonance part’s square give a possibility to determine the change range of area of movement limits L and diffusion coefficient D in that the registered spectra is presented by single component without widening ($L^2/12\lambda^2 \langle 0,75 + 2D/\lambda^2 \Gamma \rangle$). The expression for probability of effect

in this area is $f' = 1 - a^2 \exp(-a^2) \int_0^1 y^{n(T)} \exp(a^2 y) dy$ that is in good agreement with experimental results

and that bring us to parameters values (D , ε_a) that are in correspondence with parameters that are typical for unlimited diffusion by order of value.

The reason of experimentally detected asymmetry of doublet line for system “iron hydroxide-caolinite” can be explained by diffusion mechanism. For value of diffusion coefficient receiving there were used two factors of anisotropy for intensity (A) and half width (B) of mossbauer doublet. The expression for A is equivalent to usual formula for Goldansky-Koryagin effect in polycrystals ($A = S_{3/2}/S_{1/2}$) with the only difference that it was took into account the value of angle between axe that is perpendicular to caolinite plane and direction of electrical field gradient. The second factor is determined by formula as $B = \chi \cdot (\ln A)'_\varepsilon$, where parameter χ gives a possibility to find diffusion coefficient ($\chi = 3\hbar k^2 D$), and parameter of differentiation is determined by formula $\varepsilon = (\langle z \rangle^2 - \langle x \rangle^2)/\lambda^2$.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО ИЗ ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ruslanfelix@yandex.ru

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения никеля, железа и их сплавов из сульфатных и сульфатно-оксалатных электролитов. Начальная концентрация $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ варьировалась от 10 до 280 г/л, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 20 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 150 г/л, $\text{В}(\text{ОН})_3$ – от 20 до 45 г/л, NaCl – от 0 до 20 г/л. Для снижения внутренних напряжений в получаемых гальванических осадках в электролиты вводили добавку сахараина (0.3 г/л). Покрытия сплавами осаждали при катодной плотности тока 1-10 А/дм² и температуре 20-60 °С. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме.

Исследование процесса выделения сплава никель-железо на медных электродах показало, что получение доброкачественных покрытий из сульфатных электролитов возможно в интервале плотностей тока от 0.5 до 3 А/дм², а из сульфатно-оксалатных электролитов – в интервале плотностей тока от 0.5 до 10 А/дм². При этом содержание железа в покрытиях, осаждаемых из этих электролитов, в зависимости от соотношения компонентов раствора и режима осаждения варьируется от 5 до 43% и от 7 до 64%, соответственно. Покрытия получаются равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют какие-либо признаки питтинга. Получаемые гальванические сплавы Ni-Fe характеризуются шероховатостью 0.227-0.505 мкм и микротвёрдостью 2.3-8.5 ГПа.

Для осаждаемых покрытий методом деформации гибкого катода были получены данные об изменении внутренних напряжений от толщины покрытия. Измерения показали, что покрытия обладают внутренними напряжениями растяжения, которые в случае использования комплексных оксалатных электролитов уменьшаются с ростом толщины покрытия. В то же время покрытия, получаемые из простых сульфатных электролитов характеризуются значительно более высокими внутренними напряжениями, возрастающими с ростом толщины покрытия. При исследовании поляризационных кривых установлено, что наибольшей поляризацией обладают растворы комплексных электролитов. При этом с увеличением концентрации железа в простых электролитах происходит смещение суммарной поляризационной кривой в сторону более отрицательных потенциалов, а в случае использования комплексных электролитов происходит смещение кривой в сторону менее отрицательных потенциалов. Введение в состав электролита оксалата аммония, значительно повышает равномерность осаждаемого сплава никель-железо и позволяет получить мелкокристаллические покрытия с лучшими декоративными и механическими свойствами, чем при использовании простых сульфатных электролитов.

Работа выполнена в рамках НИИ ТМК ИХТУ.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА 60% ZrO_2 -25% HfO_2 -15% Y_2O_3

Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Копица Г.П.², Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

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

²*Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ КИ,
Гатчина, Россия*

n_simonenko@mail.ru

В настоящее время задача синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов как в виде порошков [1, 2], так и в виде тонких плёнок и матриц композиционных материалов [3] является очень актуальной и практически важной в авиа- и ракетостроении, приборо- и реакторостроении, а также в области переработки углеводородов, аналитической химии, катализе и энергетике. При этом для получения продуктов с необходимыми свойствами требуется подробное изучение всех стадий синтеза, в том числе кристаллизации.

Целью данной работы являлось выявление закономерностей на этапе кристаллизации при золь-гель синтезе высокодисперсного оксида состава 60% ZrO_2 -25% HfO_2 -15% Y_2O_3 как перспективного компонента высокотемпературных керамических композиционных материалов, обладающего высокой температурой плавления и фазовой стабильностью в широком температурном интервале.

С использованием в качестве реагентов ацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия исследован процесс деструктивного замещения $C_5H_7O_2$ -лигандов на алкоксильные группы при термообработке спиртового раствора данных координационных соединений с образованием смешаннолигандных прекурсоров с различным составом координационной сферы, зависящим от длительности эксперимента. Методом ротационной вискозиметрии изучены реологические свойства полученных растворов в ходе гидролиза и гелеобразования – определена зависимость скорости гелеобразования от состава координационной сферы прекурсоров. На основе полученных гелей сформированы ксерогели, которые далее применялись для изучения процесса кристаллизации в различных условиях оксида состава $60\%ZrO_2$ - $25\%HfO_2$ - $15\%Y_2O_3$. С помощью рентгенофазового анализа установлена зависимость фазового состава и среднего размера кристаллитов от температуры синтеза и времени выдержки. Методом высокотемпературного РФА ксерогеля in-situ изучено изменение фазового состава вещества в интервале температур 25-1000°C. Мезоструктура синтезированного в различных условиях оксида изучена методом малоуглового рассеяния нейтронов и сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 12-03-33005 мол_а_вед, 14-03-31002 мол_а, 14-03-00983 А.

1. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012, **57**, 307-312.
2. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012, **57**, 1521-1528.
3. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov. *Composites and Nanostructures*, 2011, **4**, 52-64.

THE FEATURES OF PLASTICIZER ADDITION INFLUENCE ON CRYSTALLINITY DEGREE OF THE DIELECTRIC PASTES BASED ON $BaTiO_3$ NANOPOWDER FOR SCREEN PRINTING METHOD

Umerova S.A., Dulina I.A., Ragulya A.V.

*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, 3, Krzhizhanovskiy St., Kyiv, 03142, Ukraine
SaideshaShine@mail.ru*

The developing of modern electronics leads to the dimensions downsizing of the devices. In this connection there were a necessity to increase the capacity of multilayered ceramic capacitors by thickness decreasing of ceramic and electrode layers and electrodes number increasing. In this aspect screen printing technology is more promising due to the possibility of obtaining the layers 100 – 200 nm. In our previous work it has been established that plasticizer addition in general has a positive effect on the dielectric pastes rheological behavior and surface parameters of the respective prints. Nevertheless, cross-section analysis of relevant “dielectric – conductor” objects has shown, that interfaces between this two layers depends on mass percentage of plasticizer. Consequently, the degree of polymer plasticization has significant influence on the properties of final objects.

It is well known that cellulose can form some single crystals due to folding of macromolecule separate segments. Antiparallel arrangement sections of the macromolecule is the necessity of such crystalline regions appearance. In two-component initial solution case, the swelling of ethyl cellulose molecule occurs without its conformation changing. Further stirring of the solution leads to antiparallel sections appearance. Besides, such crystallites were in an advantageous amount, alternating with amorphous regions. The outer surface of such formations was a paracrystalline zone with some excess of the surface energy. Through this energy, elementary formations were prone to lateral aggregation. Moreover, the size of such aggregates in average may be 100 nm. $BaTiO_3$ nanopowder addition without preliminary plasticizer adding leads to individual nanoparticles adsorption on the contact places of the polymer formations. But, adding of some plasticizer amount into initial two-component solution during polymer swelling leads to polymer macromolecule conformation changing. Thus, appearing of large number of crystallites was unlikely. In this case, it was predominantly amorphous system with some crystal inclusions. And it is impossible now to judge exactly, how the macromolecules conformation changes. But effect of plasticizer adding also leads to polymer macromolecule disintegration into some elongated parts because of so-called “weak points”. Subsequent adding of nanopowder into the system leads to interaction between one $BaTiO_3$ nanoparticle and one or two polymer molecules. In practice, it is confirmed with low roughness of the relevant plasticized pastes prints.

The degree of crystallinity was established by X-ray diffraction method. Calculations were carried out in the $10 - 30^\circ 2\theta$ range because of $BaTiO_3$ benchmark peak by the integral intensities relation method. According that, the difference between the absolute intensities ratio of corresponding diffraction peaks, is proportional to the crystallinity degree. In the studied plasticizer concentration range (0 – 40 wt. %) the lowest crystallinity degree (0.27 – 0.3 a.u.) has been established for pastes with 5 and 20 wt. % of plasticizer content. Besides, in this case the $BaTiO_3$ lattice changes from cubic into a tetragonal one. And the highest values (≈ 0.67 a.u.) has been established for the pastes with 15, 22.5 and 25 wt. % of plasticizer content.

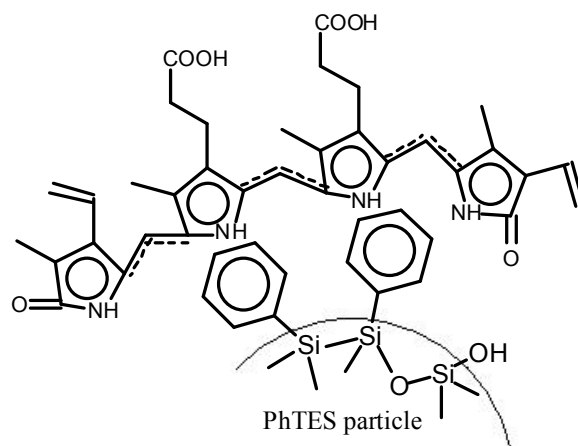
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕНИЛ- И ОКТИЛМОДИФИЦИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ

Тимин А.С., Румянцев Е.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Шереметьевский пр., 7
e-mail: evr@isuct.ru*

С использованием золь-гель технологии при варьировании условий процесса синтеза получены гибридные материалы на основе силикагеля с привитыми октил- и фенил- поверхностными функциональными группами. Исследовано влияние природы модификатора и условий золь-гель синтеза на характеристики пористой структуры полученных материалов. Получены размерные, морфологические и спектральные характеристики синтезированных материалов. Анализ полученных данных свидетельствует, что полученные материалы являются мезопористыми, имеют аморфную структуру, высокую удельную поверхность, обладают большим объемом пор и узким распределением пор по размерам.

Изучена адсорбция (в равновесном и кинетическом вариантах) полученных материалов по отношению к билирубину – желчному пигменту. Исследована зависимость степени адсорбции от pH используемого водного раствора. На основе экспериментальных данных с использованием различных теоретических приближений построены изотермы адсорбции, сделаны предположения о механизмах адсорбционных равновесий. Показано, что адсорбционная способность по отношению к билирубину в значительной степени зависит от природы используемого модификатора. В случае фенилмодифицированного силикагеля наблюдается значительное увеличение адсорбционной способности по отношению к билирубину за счет гидрофобных взаимодействий фенильной группы и пиррольной группы билирубина:



Таким образом, получены гибридные материалы, характеризующиеся мезопористой структурой и обладающих высокой адсорбционной способностью к билирубину. Результаты работы могут быть полезны при разработке новых методов очистки крови от избыточного количества билирубина, образующегося в высоких концентрациях при различных патологиях.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ НИТРАТОВ МАГНИЯ И МАРГАНЦА

Лановецкий С.В., Пойлов В.З., Косвинцев О.К., Середкина О.Р.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия,
lsv98@mail.ru*

В настоящее время в науке и технике огромную роль играют технологии получения веществ с заданными свойствами (высокой чистотой, заданным химическим и гранулометрическим составами). Высокочистые вещества являются основой многих разделов современного материаловедения, на их базе создаются материалы, востребованные новыми высокотехнологичными и наукоемкими отраслями промышленности. Все это в полной мере относится к кристаллогидратам нитрата магния и марганца. Данные соединения широко используются в производстве высокочистых оксидных порошков, пленочных покрытий, люминофоров, металлополимерных нанокомпозитов, катализаторов, нитратов других металлов и т.д.

На современном этапе развития технологий существенно расширен круг лимитирующих примесей и повышены необходимые уровни чистоты получаемых продуктов. Удовлетворение этих требований возможно за счет изменения технологического подхода к решению проблемы получения веществ реактивной квалификации. В технологии чистых веществ большой интерес для практической реализации представляют методы очистки солей, обладающие низким уровнем энергопотребления, высокой промышленной и экологической безопасностью. К таким методам можно отнести кристаллизационные процессы очистки солей, которые характеризуются низкой энергоемкостью, простотой аппаратного оформления. Однако, закономерности удаления примесей из твердой фазы и возможности очистки твердой и жидкой сред от примесей на стадиях выщелачивания сырья, очистки раствора, кристаллизации, созревания и десорбции примесей из кристаллического продукта изучены недостаточно. В связи с этим, целью представленной работы является расширение представлений об удалении примесей не только на стадии кристаллизации, но и на стадиях выщелачивания сырья, предварительной очистки раствора, созревания и десорбции примесей из кристаллического продукта $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для достижения указанной цели поставлены следующие научные и технологические задачи: изучить основные закономерности процесса кристаллизации из растворов, влияющие на характеристики получаемых продуктов (чистоту и размеры кристаллов) и возможности управления этими процессами; разработать научные основы эффективных малоэнергоемких и ресурсосберегающих технологий производства высокочистых солей $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также установить особенности удаления примесей с поверхности твердой фазы в жидкую в процессах выщелачивания сырья, созревания и промывки кристаллического продукта.

В процессе проведения исследований разработан новый подход в технологии получения химически чистых кристаллогидратов нитрата магния и нитрата марганца, основанный на установленных закономерностях удаления примесей из твердой фазы и возможности очистки твердой и жидкой сред от примесей на стадиях выщелачивания сырья, очистки раствора, кристаллизации, созревания и десорбции примесей с кристаллического продукта. Найдены оптимальные режимы очистки исходного сырья, политермической кристаллизации, процесса созревания и десорбции примесей из кристаллизата, необходимые для управления процессами и обеспечивающие получение продукта реактивной чистоты.

ПРОПУСКАНИЕ В ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА СОЕДИНЕНИЙ SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Lu}$)

Русейкина А.В.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

adeschina@mail.ru

Изучено пропускание ИК-излучения сложными сульфидами SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Lu}$) в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Образцы соединений SrLnCuS_3 получены по методике, описанной в [1], отожжены в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 1070 К . Для изучения пропускания в ИК-области спектра, образцы сложных сульфидов измельчались, перемешивались в агатовой ступке с порошком KBr до однородной массы [2]. Смесь помещалась в пресс-форму ПФ13 и прессовалась в таблетку с помощью гидравлического пресса ППР-400 с усилием 213 бар. Пропускание ИК-излучения исследовали на ИК-Фурье-спектрометре «ФСМ 1201».

ИК-Фурье спектры соединений SrLnCuS_3 представлены на рис. Наличие спектрального фона у образцов изоформульного состава определяется дисперсностью исходного материала таблетки. В области волновых чисел:

- $3100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Er}$) и $2800\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Sm, Lu}$) образцы прозрачны для ИК-излучения, что подтверждается отсутствием полос поглощения излучения в этом диапазоне;

- $3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ и $1650\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями гидроксильных групп. Присутствие следовых количеств воды связано с тем, что сложные сульфиды гигроскопичны, и в ходе приготовления таблетки с KBr , имеют контакт с атмосферой, могут гидролизироваться.

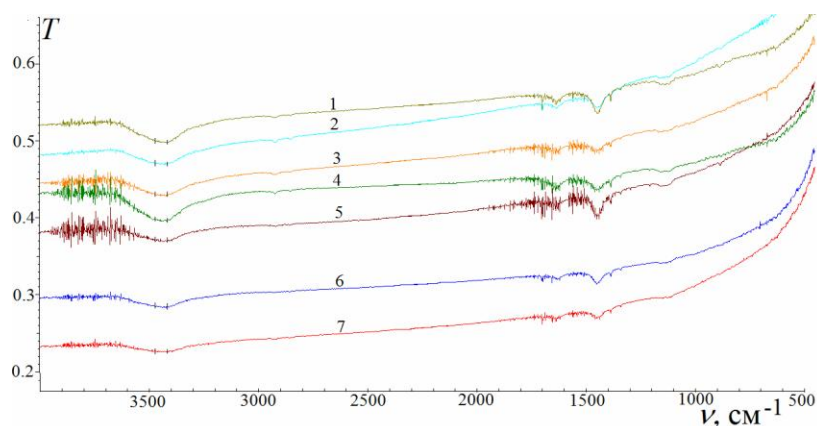


Рис. 1. ИК-Фурье спектры соединений SrLnCuS_3 : 1 - SrPrCuS_3 ; 2 - SrLuCuS_3 ; 3 - SrLaCuS_3 ; 4 - SrSmCuS_3 ; 5 - SrErCuS_3 ; 6 - SrGdCuS_3 ; 7 - SrNdCuS_3 .

Согласно [2] в низкочастотной области спектра $330\text{--}235\text{ см}^{-1}$ проявляются колебания Ln-S . Возможно, в диапазоне $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ синтезированные образцы не будут прозрачными для ИК-излучения.

1. А.В. Русейкина, Соловьев Л.А., Андреев О.В. *Ж. неорганической химии*, 2014, **59**, 3, 337-342.

2. Э.Н. Юрченко, Г.Н. Кустова, С.С. Бацанов. Колебательные спектры неорганических соединений. Новосибирск: Наука, 1981, 146 с.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТ Al-Ni-Y ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИПДК

Стерхова И.В.¹, Мухгалин В.В.¹, Печина Е.А.¹, Иванов С.М.¹, Ладьянов В.И.¹,
Носенко В.К.², Назаренко А.А.², Меньшикова С.Г.¹

¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина
las@ftiudm.ru

Аморфные сплавы Al-PM-P3M проявляют высокие прочностные свойства в сочетании с хорошей пластичностью, повышение которых возможно за счет формирования нанокристаллической структуры. Перспективным направлением в этой области является применение интенсивной пластической деформации, в частности кручение под высоким давлением. При этом большое внимание уделяется исследованию механизмов нанокристаллизации, стимулированной деформацией и их влияние на эволюцию оставшейся аморфной матрицы при последующем нагреве. В связи с этим в работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа проведено исследование влияния интенсивной пластической деформации кручением в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре и давлении 3 ГПа с вращением от 0 до 12 оборотов на кристаллизацию быстроокаленных лент сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$.

Проведенные исследования показали, что при увеличении числа оборотов наблюдается изменение структурно-фазового состояния быстроокаленных лент. В условиях небольших деформаций кручением до $\varepsilon = 3,3$ ($1/4$ об.) наблюдается размытие пиков соответствующих присутствующим в аморфно-кристаллической ленте $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ кристаллическим фазам ($\alpha\text{-Al}$ и Al_4Y), связанное с их измельчением. При $\varepsilon = 4$ ($1/2$ об.) Al_4Y полностью переходит в аморфную матрицу. Дальнейшее увеличение степени деформации сопровождается зарождением кристаллов Al_4Y при $\varepsilon = 4,7$ (после 1 об.) и Al_2Y при $\varepsilon = 6$ (после 4 об.), причем формирование последней не наблюдается при непрерывном нагреве ленты. При этом сохраняется определенная доля аморфной фазы, кристаллизация которой при последующем нагреве сопровождается ростом сформированных под действием ИПДК кристаллических фаз Al , Al_4Y и распадом Al_2Y при нагреве до 300°C . Выше 300°C метастабильная фаза Al_4Y распадается с образованием равновесного Al_3Y .

Под воздействием ИПДК аморфная лента $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ начинает кристаллизоваться при $\varepsilon = 4,3$ (после 1 об.) с выделением нанокристаллов $\alpha\text{-Al}$, которое соответствует начальной стадии кристаллизации исходной ленты при термическом воздействии. Дальнейшее увеличение степени деформации сопровождается только незначительным увеличением их доли. Последующий нагрев деформированных образцов показал, что при небольших степенях деформации до $\varepsilon = 4,3$ (до 1 об.) характер кристаллизации совпадает с кристаллизацией исходной аморфной ленты. Однако с повышением степени деформации наблюдается снижение температуры образования $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ из аморфной матрицы до 330°C . Для

деформированных образцов с $\varepsilon > 4,3$ (более 1 об.) кристаллизация при последующем термическом воздействии начинается с распада пересыщенного твердого раствора α -Al, сформировавшегося под действием ИПДК.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект №12-П-2-1044.

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Lu}$)

Русейкина А.В., Кислицын А.А.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия, adeschina@mail.ru

Точные дилатометрические данные необходимы в полупроводниковой электронике, оптоэлектронной технике, при исследовании возможностей применения новых материалов с заданными свойствами в сложных температурных условиях [1]. Обнаруженные свойства сульфидов типа ALnBS_3 предопределяют их потенциальную значимость при использовании в качестве оптоэлектронных, термоэлектрических, полупроводниковых, магнитных материалов. Дилатометрический анализ соединений SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Lu}$) в температурном интервале 300-1370 К проводился на электронном дилатометре "DIL 402 PC" фирмы Netzsch с погрешностью измерений 5%. Значения относительного удлинения получены с шагом 5 К. Для обработки использовали значения более 200 экспериментальных точек. Зависимости относительного удлинения образцов от температуры аппроксимированы кусочно-линейными функциями, по методике, описанной в [2]. На каждом из участков зависимость подчиняется линейному закону и позволяет определить коэффициент расширения/сжатия (табл.). Резкие изменения коэффициентов теплового расширения возможно вызваны фазовыми переходами. Качество аппроксимации оценивалось критерием Фишера ($F \gg 1$).

Таблица. Значения коэффициентов теплового расширения $\alpha(T)$ соединений SrLnCuS_3

SrLnCuS_3	Диапазон T, К	$\alpha(T)$, 1/К	SrLnCuS_3	Диапазон T, К	$\alpha(T)$, 1/К
SrLaCuS_3	300-1007	$(1.50 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$	SrLuCuS_3	300-949	$(1.73 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$
	1007-1083	$-(6.47 \pm 0.20) \cdot 10^{-5}$		949-1135	$(7.07 \pm 0.02) \cdot 10^{-6}$
	1083-1260	$-(1.53 \pm 0.06) \cdot 10^{-5}$		1135-1238	$(1.82 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$
	1260-1312	$-(6.07 \pm 0.21) \cdot 10^{-5}$		1238-1326	$(8.66 \pm 0.04) \cdot 10^{-6}$
	1312-1369	$-(1.95 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$		1326-1367	$-(7.90 \pm 0.23) \cdot 10^{-6}$
SrNdCuS_3	300-993	$(1.52 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$	SrPrCuS_3	300-1002	$(1.78 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$
	993-1144	$-(4.73 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$		1002-1144	$-(1.45 \pm 0.10) \cdot 10^{-4}$
	1144-1249	$-(1.76 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$		1144-1323	$-(1.11 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$
	1249-1294	$-(1.15 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$		1323-1354	$-(3.52 \pm 0.21) \cdot 10^{-4}$
	1294-1366	$(5.78 \pm 0.04) \cdot 10^{-6}$		1354-1366	$-(1.51 \pm 0.10) \cdot 10^{-3}$
SrGdCuS_3	300-714	$(1.12 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$	SrSmCuS_3	300-1000	$(1.30 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$
	714-923	$(8.08 \pm 0.02) \cdot 10^{-6}$		1000-1098	$-(7.64 \pm 0.09) \cdot 10^{-5}$
	923-1017	$(2.01 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$		1098-1198	$-(4.17 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$
	1017-1073	$-(4.99 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$		1198-1240	$-(8.69 \pm 0.29) \cdot 10^{-5}$
	1073-1108	$-(3.48 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$		1240-1371	$-(2.31 \pm 0.24) \cdot 10^{-6}$
	1108-1240	$-(1.04 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$	SrErCuS_3	300-1121	$(1.49 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$
	1240-1370	$-(2.68 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$		1121-1278	$(3.45 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}$
				1278-1367	$(1.09 \pm 0.04) \cdot 10^{-5}$

1. А.И. Походун, А.В. Шарков. Экспериментальные методы исследований. Измерения теплофизических величин. СПб: СПб ГУ ИТМО, 2006, 87 с.

2. А.А. Кислицын, А.М. Фадеев. *Ж. физ. химии*, 1994, **68**, 2, 340-343.

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЗАЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ Al-Co В УСЛОВИЯХ СВЕРХБЫСТРОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

Меньшикова С.Г.¹, Суслов А.А.¹, Ладьянов В.И.¹, Бродова И.Г.², Ширинкина И.Г.²

¹Физико-технический институт, Ижевск, Россия svetlmenh@mail.ru

²Институт физики металлов, Екатеринбург, Россия

Ранее при исследовании температурных зависимостей вязкости расплавов Al-Co (до 1.5 ат.% Co) обнаружено их отклонение от аррениусовской зависимости вблизи температуры 950°C. В настоящей работе проведено сравнительное исследование структуры сплавов $\text{Al}_{98.8}\text{Co}_{1.2}$ в зависимости от

температуры и скорости охлаждения расплава. Образцы в виде лент получены методом спиннингования расплава в следующих режимах: 1) 850°C→закалка, 2) 950°C→закалка, 3) 1200°C→закалка, 4) 1200°C→850°C→закалка. Скорость охлаждения расплава $\sim 10^5$ - 10^6 град/с.

Результаты оптической микроскопии показали, что основной структурной составляющей лент, независимо от условий термообработки расплава, являются зёрна α -фазы, разделенные эвтектической прослойкой, и отдельные скопления кристаллов Al_3Co_2 . При температуре закалки 850°C размеры кристаллов достигают 30 мкм. Увеличение температуры расплава способствует их равномерному распределению и измельчению: соответственно 4 и 1.5 мкм при 950 и 1200°C. Увеличение температуры расплава (с 850 до 1200°C) при одной и той же температуре закалки (850°C) приводит к увеличению среднего размера зерна α -фазы с 2.5 до 5 мкм.

По данным ПЭМ в образце после 850°C толщина эвтектической прослойки ~ 300 нм, а размеры эвтектических алюминидов кобальта ~ 100 нм. После перегрева расплава до 1200°C с подсуживанием при 850°C дендритные зёрна α -фазы делятся на отдельные ячейки размером ~ 1 мкм, соединенные между собой малоугловыми границами. В отличие от низкотемпературного образца (850°C), отмечено сокращение толщины эвтектической прослойки между зёрнами или её полное отсутствие, что может указывать на формирование более пересыщенного твёрдого раствора Co в Al. В исследованиях обнаружена следующая закономерность: с увеличением скорости охлаждения уменьшается параметр решётки Al. Так, в ленте толщиной 65 мкм, полученной от 1200°C, содержание Co в Al ~ 0.68 ат.%, а в ленте толщиной 100 мкм, полученной также от 1200°C, уменьшается до 0.34 ат. %.

Таким образом, перегрев расплава выше 950°C в сочетании с выбранными скоростями охлаждения повышает пересыщение кобальтом α -фазы и способствует измельчению и равномерному распределению кристаллов Al_3Co_2 в образцах.

Для изучения процесса распада пересыщенного твёрдого раствора проведены отжиги полученных после закалки от 1200°C лент при 300, 400 и 500°C в течение 1 часа. По результатам ПЭМ выделение вторичной фазы с кобальтом начинается с 300°C, самый интенсивный распад Al твёрдого раствора с выделением дисперсных фаз наблюдается при 400°C, а при 500°C алюминиды кобальта укрупняются, и наблюдается процесс перестаривания Al твёрдого раствора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-02-90742 мол_рф_нр) и программы интеграционных фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-И-2-2031.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАНИОБАТА КОБАЛЬТА

Калинина М.В., Морозова Л.В., Егорова Т.Л., Хламов И.И., Шилова О.А.
Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru

Получение и исследование метаниобата кобальта ($CoNb_2O_6$) представляет как научный, так и практический интерес. Метаниобат кобальта является перспективным материалом для создания высокоэффективных и экологически чистых твердотельных оксидных источников питания, дешевых, по сравнению с благородными металлами, катализаторов, конденсаторов, кислородных мембран, термоэлектрических преобразователей и запоминающих устройств [1,2]. Разработка технологии получения $CoNb_2O_6$ в наносостоянии позволит расширить области его применения.

Данная работа направлена на установление экспериментальных основ синтеза высокодисперсного метаниобата кобальта. Метод химического осаждения гидроксидов является одним из наиболее эффективных методов получения оксидных нанокристаллических порошков. Правильный выбор условий осаждения (концентрация исходных реагентов, pH-среды, температура, скорость перемешивания осадка) позволяют синтезировать высокодисперсный продукт заданного химического состава. Поскольку сильнощелочная среда способствует окислению кобальта (II) до кобальта (III), поэтому при осаждении гидроксидов ниобия ($pH_{\text{осажд.}} = 1.6-2.5$) и кобальта ($pH_{\text{осажд.}} = 6-6.8$) pH-среды не должно превышать 7, чтобы предотвратить протекание реакции окисления $4Co(OH)_2 + O_2 \rightarrow CoO(OH) + 2H_2O$ и сделать возможным образование соединения метаниобата кобальта со структурной формулой AB_2O_6 .

Хлориды ниобия и кобальта растворяли в пропиловом спирте и получали разбавленные растворы (~ 0.1 М), которые последовательно осаждали водным раствором аммиака (~ 1 М) при $pH \leq 7$. Осаждение проводили при интенсивном перемешивании, чтобы замедлить процесс агломерации осаждаемых гидроксидов. Время нахождения осадка в маточном растворе должно быть минимальным, чтобы избежать гидролитической полимеризации гидроксида ниобия, которая приводит к возникновению малоустойчивых оловых соединений и более устойчивых оксогрупп, что в дальнейшем может привести к образованию «жестких» агломератов и значительному повышению степени агрегированности осадка. Гелеобразный осадок фильтровали и подвергали замораживанию при -25° (24 ч), которое приводит к

практически полной дегидратации осадка и позволяет получить высокодисперсный химически активный ксерогель. Процессы термолитиза и кристаллизации ксерогеля исследовали методами ДТА и РФА. В интервале температур 20–500°C фиксируется рентгеноаморфная структура, при 580°C начинается процесс кристаллизации метаниобата кобальта. Повышение температуры до 700°C приводит к образованию двух фаз – Nb₂O₅ и CoNb₂O₆ в количественном соотношении 1:4. По данным РФА, после обжига при 900°C образуется однофазный продукт, соответствующий соединению CoNb₂O₆ с орторомбической кристаллической структурой симметрии *Pbca* и параметрами элементарной ячейки $a = 5,06880 \text{ \AA}$, $b = 14,1348 \text{ \AA}$, $c = 5,2230 \text{ \AA}$. Средний размер кристаллитов синтезированного соединения составляет ~30 нм. Повышение температуры термообработки до 1300°C приводит к росту среднего размера кристаллитов до 60 нм.

1. А.Г.Белоус, О.В.Овчар, А.В.Крамаренко. *Неорганические материалы*, 2006, Т.42, № 12, С.1498-1502.
2. О.В. Гайдук, Р.П. Панталер. *Методы и объекты химического анализа*, 2011, Т.6, № 3, С.159-163

ВЛИЯНИЕ ВИБРОВОЛНОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СИНТЕЗ ВОЛОКНИСТЫХ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕМПЛАТОВ

Кочкина Н.Е., Хохлова Ю.В., Макаров В.В.

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

vap@isc-ras.ru

Задача создания неорганических структур, обладающих комплексной мультимерной морфологией может быть успешно решена биометрическим методом с использованием в качестве темплатов целлюлозных материалов. Формируемые таким образом неорганические волокна характеризуются высокоразвитыми системой пор и удельной поверхностью, что обуславливает их высокую каталитическую активность, сорбционную способность и т.д. Биотемплатный метод синтеза неорганических волокнистых структур состоит из нескольких стадий, которые могут быть интенсифицированы с помощью различных, в том числе, волновых, импульсно-волновых и комбинированных механических воздействий.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса получения волокнистых оксидов алюминия в целлюлозных материалах, интенсифицированного на стадии пропитки биотемплатов путем наложения резонансных волн.

Показано, что скорость сорбции растворов прекурсоров солей металлов (MgSO₄, Al₂(SO₄)₃, ZrOCl₂) целлюлозными темплатами в виброволновом аппарате на 5-15% выше в сравнении с таковой, наблюдаемой при иммерсионном методе пропитки. Кроме того, использование направленных волн в резонансном режиме обеспечивает более высокую степень заполнения микро- и мезопор целлюлозных волокон растворами солей. При этом удается избежать избыточного набухания биотемплатных материалов отрицательно коррелирующего с удельной поверхностью синтезируемых оксидов металлов.

Полученные в результате последующей термообработки солесодержащих целлюлозных материалов волокнистые структуры оксидов металлов анализировали рентгенофазовым методом, а также с помощью оптической и трансмиссионной микроскопии, порометрии.

Выявлено, что способ пропитки целлюлозных матриц-темплатов не влияет на фазовый состав получаемых оксидов металлов, в случае одинаковых условий термообработки прекурсоров. В тоже время наложение волновых воздействий на систему волокно-раствор соли металла в ходе пропитки целлюлозной матрицы уменьшает размер кристаллитов оксидов металлов.

Синтезированные тугоплавкие волокнистые наноструктурные материалы обладают морфологией, повторяющей морфологию целлюлозных темплатов. Оксиды металлов, полученные с использованием волнового резонансного режима, имеют большую удельную площадь поверхности пор в сравнении с прочими образцами.

ВЛИЯНИЕ ВИБРАЦИОННОГО ПОМОЛА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГРАНУЛ КУКУРУЗНОГО КРАХМАЛА

Кочкина Н.Е.¹, Хохлова Ю.В.¹, Скобелева О.А.²

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

²Научный центр нелинейной волновой механики и технологии РАН, Москва, Россия

vap@isc-ras.ru

Настоящая работа посвящена оптимизации условий формирования экологически безопасных наноконпозиционных материалов на основе крахмала и монтмориллонита высокоэффективным твердофазным механохимическим методом. В целях его реализации ранее была сконструирована вибрационная мельница с варьруемой энергонапряженностью.

Как известно, для совмещения биополимерной матрицы с наноразмерными слоями глинистого минерала требуется разрушение надмолекулярной структуры крахмальных гранул. Поэтому в ходе формирования нанокомпозитов реакционную смесь, включающую крахмал, монтмориллонит и пластификатор подвергают механическим нагрузкам. Скорость и эффективность разрушения кристаллической структуры крахмала при прочих неизменных параметрах в этом случае определяется величиной энергии прошедшей через систему в процессе механической обработки. В свою очередь, доза энергии подведенной к материалу прямо пропорционально связана со временем его механической активации.

На данном этапе исследования изучено влияние продолжительности механической обработки на структуру и физико-химические характеристики кукурузного крахмала. Последний загружали в вибрационную мельницу, заполненную смесью шаров с диаметрами 10 и 15 мм, соотношение крахмал:шары = 1:10. Время обработки (t) 0-24 часа. Реактор и шары были выполнены из фарфора в целях исключения загрязнения материала продуктами износа рабочих органов.

Кристаллическую структуру крахмальных гранул оценивали методами РФА и поляризационной микроскопии. Степень кристалличности крахмала рассчитывали с помощью программного обеспечения WinPLOT. Установлено, что использованный в работе кукурузный крахмал обладал стандартным набором рефлексов, характерным для модификации А-типа. Механическая обработка биополимера в указанных условиях приводила к постепенному сглаживанию на его рентгенограмме дифракционных пиков. Последние совершенно исчезали после 2 ч помола, что указывало на аморфизацию структуры крахмала. Одновременно, наблюдалось снижение количества и, в итоге, полное пропадание крахмальных гранул, обладающих в поляризованном свете «мальтийским» крестом, который отражает ориентацию кристаллитов в зернах биополимера. Ранее было установлено, что $t = 2$ ч является минимальным значением, требуемым для формирования нанокомпозита с эксфолированной структурой глинистого наполнителя.

Методами фотонной корреляционной и видимой спектрофотометрии были изучены средний гидродинамический радиус (R_h) макромолекул крахмала и относительное содержание в нем амилозы. Кроме того, была определена растворимость крахмальных гранул. Показано, что с увеличением t значение R_h снижается, в то время как относительное количество амилозы остается неизменным. Растворимость крахмала по мере механической обработки возрастает, и при $t = 6$ ч биополимер приобретает растворимость в холодной воде.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ Li(Na)/W/Mn/SiO_2 – КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА

Нипан Г.Д.¹, Арпюх В.А.², Юсупов В.С.², Локтев А.С.³, Спесивцев Н.А.³, Дедев А.Г.³, Моисеев И.И.³

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

³ Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва
genchem@gubkin.ru

Исследованы фазовые состояния композитов Li/W/Mn/SiO_2 и Na/W/Mn/SiO_2 после воздействия высоких давлений (2.5 ГПа при 500°C) и последующего использования в процессе окислительной конденсации метана (ОКМ). Сравнение каталитической активности композитов до и после воздействия давления показывает, что воздействие высокого внешнего давления способствует формированию более эффективных в ОКМ композитов-катализаторов Li(Na)/W/Mn/SiO_2 .

Исходя из возможности возникновения метастабильных полиморфных модификаций SiO_2 не только в результате охлаждения, но и в результате снижения давления, была предпринята попытка использования высоких давления для активации композитов Li/W/Mn/SiO_2 и Na/W/Mn/SiO_2 . В соответствии с Т-Р диаграммами SiO_2 при 2.5 ГПа и 500°C композиты оказываются в области полиморфного перехода кварц – коэсит. Ожидалось, что кристаллическую модификацию SiO_2 , претерпевающую структурную перестройку при высоком давлении, можно сохранить в метастабильном состоянии, снизив давление до атмосферного, и, тем самым, повлиять на каталитическую активность композитов Li(Na)/W/Mn/SiO_2 . Сравнение дифрактограмм и данных ОКМ показало, что:

- фазовый состав исходных композитов Li/W/Mn/SiO_2 и Na/W/Mn/SiO_2 в результате воздействия высокого давления не изменяется: в Li-катализаторе сохраняются кристобалит, кварц, биксбиит Mn_2O_3 , Li_2WO_4 (тетрагональный) и $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$, а в Na-катализаторе - кристобалит, кварц, биксбиит и Na_2WO_4 (кубический),

- после воздействия высокого давления в Li(Na)/W/Mn/SiO_2 снижается содержание кислорода. Это приводит к экзотермическому эффекту растворения кислорода в композитах и к заметному снижению

выхода CO_x в непрерывном процессе ОКМ при атмосферном давлении с использованием газовой смеси CH_4/O_2 ,

- в композитах, подвергшихся воздействию высокого давления, фазовые превращения при проведении ОКМ протекают иначе: в $\text{Li}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ увеличивается относительное содержание кварца, исчезает Li_2WO_4 , но сохраняется $\text{Li}_6\text{W}_2\text{O}_9$; в $\text{Na}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ увеличивается содержания кварца и, наряду с кристобалитом, появляется тридимит, т.е. одновременно сосуществуют три полиморфные модификации SiO_2 , и исчезает Na_2WO_4 . Проведенное исследование подтверждает, что полиморфизм SiO_2 влияет на каталитическую активность композитов $\text{Li}(\text{Na})/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ в реакции ОКМ. Представляется целесообразным при создании катализаторов ОКМ использовать высокие давления, так как в результате соотношение выходов $\text{C}_{2+}/\text{CO}_x$ при проведении ОКМ смещается от 1:1 к 3:2, т.е. в сторону увеличения содержания C_{2+} -продуктов.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ TiO_2 - Al_2O_3

Лебедева И.И., Сизенева И.П., Вальцифер В.А.

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,

Пермь, Россия

irene.i.lebedeva@gmail.com

Гидротермальный метод является одним из наиболее распространенных способов получения нанокристаллического диоксида титана (TiO_2) и материалов на его основе. Высокая каталитическая активность TiO_2 со структурой анатаза в реакциях фоторазложения токсичных органических соединений делает перспективным использования фотокатализаторов на основе анатаза в решении экологических проблем, что обуславливает необходимость разработки методов его направленного синтеза. Модифицирование TiO_2 оксидом алюминия (Al_2O_3) позволяет увеличить температурный интервал существования анатаза и обеспечивает получение фотокатализаторов с развитой пористой структурой, что позволяет проводить предварительное концентрирование на их активной поверхности органических соединений с целью последующего гетерогенного фотохимического разложения [1, 2].

В представленной работе методами рентгенофазового анализа, ИК и КР-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, термического анализа исследовано влияние природы предшественников Al_2O_3 и TiO_2 , доли Al_2O_3 и температуры синтеза на структуру и фазовый состав сорбентов-катализаторов Al_2O_3 - TiO_2 . Рассчитана их сорбционная емкость и активность в реакции фотокаталитического разложения салициловой кислоты (СК).

Установлено, что наиболее целесообразно проведение совместного синтеза оксидов Al_2O_3 и TiO_2 , обеспечивающее формирование и стабилизацию метастабильной анатазной структуры TiO_2 в нанодисперсном состоянии.

Результаты исследования структурных характеристик и фотокаталитической активности сорбентов-катализаторов Al_2O_3 - TiO_2 , полученных гидротермальным методом с использованием в качестве прекурсоров нитрата алюминия и изопропоксид титана, представлены в таблице:

Al: Ti	Фазовый состав	f_R , %	$D_{\text{КР TiO}_2}$, нм	$S_{\text{ВЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{tot} , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ВЛН}}$, нм	$C_{\text{адс}}/C_0$, %	Конверсия СК*, %
100:0	γ - Al_2O_3	0	-	323	0,196	2,6	0	0
90:10	аморфные $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	0	-	228	0,176	4,6	27	41
50:50	анатаз/ аморфный Al_2O_3	0	7	219	0,452	10,1	68	78
10:90	анатаз/ аморфный Al_2O_3	0	9	109	0,303	8,6	45	73
0:100	анатаз/рутил/ аморфный Al_2O_3	22	36/55	11	0,048	9,7	11	19

* облучение проводили с использованием люминесцентной лампы с длиной волны $\lambda = 365$ нм, мощностью падающего излучения $2,2 \text{ Вт}/\text{м}^2$; время экспонирования составляло 2 ч

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-96111 р_урал_a.

1. Ф.Ю. Шариков, В.К. Иванов, Ю.В. Шариков, Ю.Д. Третьяков. *ЖНХ*, 2006, **51**, 1957–1962.
2. Т.А. Седнева, Э.П. Локшин, М.Л. Беликов, А.И. Князева. *Неорг. материалы*, 2013, **49**, 844–852.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СФЕРОЛИТОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Лебедева И.И., Вальцифер В.А.

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук,

Пермь, Россия

irene.i.lebedeva@gmail.com

Основными требованиями, предъявляемыми к покрытиям, наносимым для достижения супергидрофобного состояния поверхности материалов, являются обеспечение полимодальной шероховатости поверхности и механической прочности используемого покрытия [1]. В настоящее время предложено множество способов создания поверхностных текстур, таких как нанесение покрытий из дисперсий или полимеризацией из растворов, фотолитографические и темплатные методы, травление поверхности материалов с последующей обработкой гидрофобными агентами и др. Недостатком перечисленных методов является сложность их реализации, а также ограниченность площади нанесения покрытия. Данных недостатков лишен метод, основанный на применении органических и неорганических наполнителей с многомодальным распределением частиц по размерам, встроенных в матрицу гидрофобного материала [2]. Традиционно используемые в качестве наполнителей частицы диоксида кремния сферической формы, стеклянные шарики, фторсодержащие латексы, углеродные нанотрубки не достаточно эффективны, так как для создания полимодальной шероховатости требуется комбинировать частицы разной размерности, что увеличивает число стадий при нанесении покрытий. Кроме того структура полученных агрегатов, формируемая после нанесения на поверхность подложки и испарения дисперсионной среды, часто неоднородна, что не позволяет обеспечить необходимый трехфазный режим смачивания.

Авторами для создания текстурированных супергидрофобных поверхностей предложено использовать наполнители с иерархической структурой, представляющие собой гидрофобизированные тонкодисперсные оксиды в форме сферолитов, в частности оолитов, состоящих из тонких игл, расположенных сферическими слоями вокруг центра, или соматоидов, состоящих из лучевидных отростков.

Целью данной работы было установить механизм роста кристаллов в форме оолитов и соматоидов в процессе осаждения из солей алюминия в гидротермальных условиях.

Установлено, что структура оксида алюминия определяется фазовым составом зародышей промежуточных продуктов гидролиза солей алюминия на момент раздела фаз, кристаллизация гидрогеля оксида алюминия происходит через псевдоморфизм по основным солям.

Определено, что регулирование структуры оксида алюминия возможно проводить, комбинируя различные соли алюминия и вводя на стадии гидролиза добавки алкоксидов алюминия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-96009 р_урал_а.

1. Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко. *Успехи химии*, 2008, **77**, 619–638.

2. G. Zhang, D.Wang, Z.-Z. Gu, H. Möhwalld. *Langmuir*, 2005, **21**, 9143–9

НЕНЬЮТОНОВСКОЕ ТЕЧЕНИЕ ЖИДКИХ КОМПОЗИТОВ

Кирсанов Е.А.

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт

Коломна, Россия

Kirsanov47@mail.ru

Большинство композитных материалов на одном из этапов производства находятся в текучем состоянии. Неньютоновское течение сопровождает процессы в электрореологических жидкостях. Явление сдвигового затвердевания лежит в основе действия бронежилетов с амортизирующей средой – коллоидной суспензией. Широко используются полимерные матрицы с наполнителями, в частности, с углеродными нанотрубками. Кривая течения отражает характер структурных превращений в системе.

Новая реологическая модель [1] описывает неньютоновское течение как результат разрушения и формирования агрегатов частиц или ассоциатов макромолекул под действием сдвигового течения, т.е. является структурной реологической моделью.

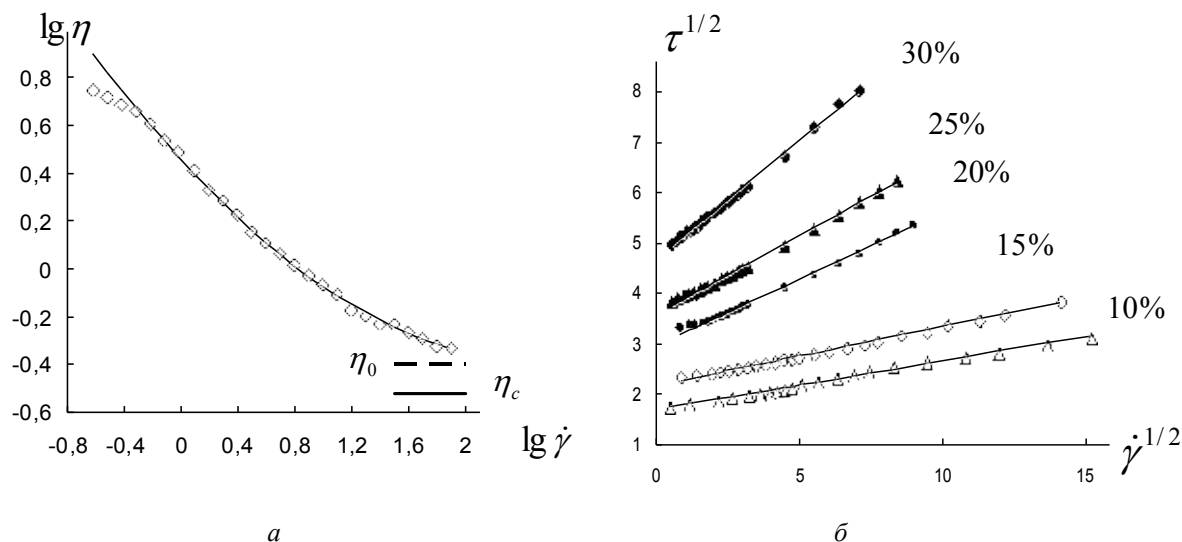


Рис. 1. Кривые течения жидких композитов: а - суспензия многослойных углеродных нанотрубок (диаметр 100 нм, длина 30 мкм) в эпоксидной матрице при 25°C и при массовой концентрации 0,03 % в двойных логарифмических координатах (вязкость - скорость сдвига). Данные [2]; б - суспензия гематита в силиконовом масле в корневых координатах. Цифры у «прямых Кэссона» обозначают величину объёмной концентрации (доли) дисперсной фазы. Напряжённость поля 4 кВ/мм. Данные [3]

Равновесная кривая течения успешно описывается обобщённым уравнением течения

$$\eta^{1/2} = \frac{\tau_c^{1/2}}{\dot{\gamma}^{1/2} + \chi} + \eta_c^{1/2} \quad \text{или уравнением Кэссона как его частным случаем. Результаты расчётов для}$$

электрореологических жидкостей представлены в статье [4].

1. Е.А. Кирсанов. Течение дисперсных и жидкокристаллических систем. - Иваново: Изд.-во «Ивановский государственный университет», 2006. 232 с.
2. A.W.K. Ma, M.R. Mackley, S.S. Rahatekar. *Rheol. Acta*, 2007, **46**, 979-991.
3. M.J. Espin, A.V. Delgado, J.E. Martin. *Rheol. Acta*, 2004, **44**, 71-79.
4. Е.А. Кирсанов, Ю.Н. Тимошин. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, 2013, Вып. 3 (45), 79-88.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СУЛЬФИДА КАДМИЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ В МАЛОПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М.

Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

smaginV@yandex.ru

В настоящее время наблюдается увеличение интереса исследователей к полимерным композиционным материалам, содержащим неорганические полупроводники и элементные металлы. В качестве полупроводниковых модификаторов полимеров применяются халькогениды металлов. Это связано со спектральными, электрическими и магнитными свойствами, которые они проявляют в наноразмерном состоянии, в частности, в виде квантовых точек (КТ). КТ могут быть получены методом коллоидного синтеза в органической среде, в том числе непосредственно в среде оптически прозрачных мономеров, олигомеров или полимеров. Отверждение полимеризующихся составов приводит к образованию оптически прозрачных композиций, содержащих КТ, закрепленные в полимерных матрицах [1-3]. Существенными проблемами получения таких композиций являются: обеспечение стабильности коллоидных растворов до достижения стеклообразного состояния, получение частиц модификатора заданного размера с малой дисперсностью и предсказуемой структурой, и т.д. Некоторые из указанных проблем могут быть решены соответствующим выбором прекурсоров и условий синтеза.

В работе представлены результаты исследования взаимодействия триалогенацетатов кадмия, свинца, цинка и серебра с серосодержащими реагентами в среде малополярных органических

растворителей, а также оптически прозрачные композиции на основе полиметилметакрилата, содержащие сульфиды металлов.

Сульфиды металлов синтезированы в среде органических растворителей. Определены условия получения наиболее концентрированных устойчивых коллоидных растворов. Растворы сульфидов металлов и сульфиды металлов, выделенные из растворов, исследованы химическими методами, а также методами электронной и рентгеновской спектроскопии. Показано, что сульфид кадмия представляет собой аморфное образование с зарождающейся политипной кристаллической структурой с преобладанием структуры вюрцита. Устойчивость коллоидных растворов на основе метилметакрилата была достаточной для их отверждения термической полимеризацией ММА в блоке. В результате полимеризации получены оптически прозрачные композиции, содержащие индивидуальные сульфиды металлов, а также модифицированный ионами металлов сульфид кадмия. Окраска композиций, содержащих сульфид кадмия и его модифицированные производные, изменяется от желтой до зеленой. Ее тон и интенсивность зависят от концентрации и молярного соотношения ионов металлов. В электронных спектрах жидких и твердых растворов зарегистрированы полосы поглощения наноразмерных частиц сульфидов металлов.

1. Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Бабкина О.В. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2006. № 12. С.81.
2. Кузнецова В.Ю., Макарова А.В., Кособудский И.Д. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 8. С.916.
3. Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Пат. СССР №1806152 АЗ // Б.И. 1993. № 12.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ИЗ АМОРФНОЙ ФАЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ГИДРОЗОЛЕЙ РАЗНОГО СОСТАВА

Ростокина Е.Е.^{1,2}, Гавришук Е.М.^{1,2}, Кутьин А.М.^{1,2}, Юнин П.А.³

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

³Институт физики микроструктур Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
Katkova@ihps.nnov.ru

Алюмоиттриевый гранат (YAG), легированный переходными металлами или ионами лантаноидов, применяется для изготовления активных элементов твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона длин волн, а также, для разработки сцинтилляторов и люминофоров. Несмотря на то, что алюмоиттриевый гранат является широко используемым материалом, кинетике и механизму формирования YAG в двухфазных системах, а также определению кинетических параметров на каждой стадии превращения, посвящено достаточно мало публикаций. Исследование кинетики и механизма фазовых превращений в сложных системах является важной технологической задачей, решение которой позволит совершенствовать технологии получения материалов необходимого качества. В связи с этим, целью данной работы является исследование в изотермических условиях кинетики кристаллизации алюмоиттриевого граната из аморфной дисперсной фазы на основе агрегативно устойчивых золь гидроксидов алюминия-иттрия, а также математическое описание процесса кристаллизации для выявления механизмов превращений и природы лимитирующей стадии образования новой фазы.

Синтез чистых ультрадисперсных порошков алюмоиттриевого граната проводили по разработанной методике на основе прозрачных коагуляционно устойчивых гидрозолей составов $Al_5(OH)_{12}(NO_3)_3 \cdot 3/2Y_2O_3$, $Al_5(OH)_{12}(NO_3)_3 \cdot 3Y(OH)_2(OOCCCH_3)$, $5AlOOH \cdot 3Y(OH)_2(OOCCCH_3)$. Исследование кинетики кристаллизации алюмоиттриевого граната выполнялось с использованием результатов, полученных методом РФА на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover. Количественный фазовый анализ осуществлялся путем полнопрофильного анализа методом Ритвельда в программе TOPAS 4.2.

Математическая обработка данных количественного РФА проводилась на основе формально кинетического анализа с использованием модели фазовых превращений Колмогорова-Мейла-Джонсона-Аврами. Применение данного подхода позволило определить механизм, лимитирующую стадию и основные кинетические параметры каждого этапа твердофазного превращения, протекающего через образование фаз разного химического состава.

Установлено, что методика получения гидрозоля оказывает значительное влияние на структурные превращения прекурсора при термообработке. Обсуждаются различия в механизме химических и фазовых превращений и природы лимитирующей стадии в системах с различными прекурсорами. На основе полученных данных проведена оптимизация температурно-временных режимов получения порошков YAG высокой фазовой чистоты.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ СЛОЕВ ФОТОАКТИВНЫХ ДИАД

Дьякова Ю.А.¹, Чембелеева М.А.¹, Серегин А.Ю.¹, Орехов А.С.¹, Рогачев А.В.², Якунин С.Н.²,
Терещенко Е.Ю.¹, Клечковская В.В.¹, Алексеев А.С.³

¹Институт кристаллографии Российской академии наук, Москва, Россия

²НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

³Институт общей физики Российской академии наук, Москва, Россия

juliaadi@gmail.com

В работе приводятся результаты структурных исследований монослоев фотоактивных донорно-акцепторных диад: DHD6ee, ZnDHD6ee и TBD6a, синтез которых описан в статье [1]. Данные диады обладают свойством амфифильности, что позволило сформировать из них монослои на поверхности жидкости и перенести их на твердые подложки, используя ленгмюровскую технологию. В качестве подложек использовали кремниевые пластинки, а также медные сетки, покрытые тонкой пленкой углерода.

Информации о структурной организации монослоев диад была получена путем применения комплекса методов, позволившего исследовать как монослои непосредственно в процессе их формирования на поверхности жидкости, так и слои, перенесенные на твердые подложки.

Методом брестерской микроскопии были проведены оптические исследования процесса формирования монослоев диад на поверхности жидкости. Молекулярное моделирование в сочетании с анализом изотерм сжатия позволило получить первичное представление о возможной упаковке молекул в монослой. Полученные молекулярные модели использовались для построения теоретических картин дифракции электронов, которые были скорректированы при сопоставлении с экспериментальными электронограммами. На основе электронографических исследований монослоев получены данные о латеральной упорядоченности монослоев диад на твердых подложках [2,3]. Методами рентгеновской рефлектометрии и с тоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения была определена структурная организация монослоев диад по нормали к границам раздела, а так же обнаружено наличие преимущественной ориентации молекул в пленках [4].

1. Efimov, A.; Vainiotalo, P.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen H. J., *Porphyrins Phthalocyanines* 2003, 7, 610.
2. Дьякова Ю.А., Суворова Е.И., Орехов А.С., Алексеев А.С., Клечковская В.В., Терещенко Е.Ю., Ткаченко Н. В., Лемметойнен Х., Фейгин Л.А., Ковальчук М.В. *Кристаллография*, 2011, **56**, 157-163.
3. Дьякова Ю.А., Суворова Е.И., Орехов А.С., Орехов А.С., Алексеев А.С., Гайнутдинов Р.В., Клечковская В.В., Терещенко Е.Ю., Ткаченко Н. В., Лемметойнен Х., Фейгин Л.А., Ковальчук М.В. *Кристаллография* 2013, **58**, 930-936.
4. Серегин А.Ю., Дьякова Ю.А., Якунин С.Н., Махоткин И. А., Алексеев А.С., Клечковская В.В., Терещенко Е.Ю., Ткаченко Н.В., Лемметойнен Х., Фейгин Л.А., Ковальчук М.В. *Кристаллография*, 2013, **58**, 937-941.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРОЛОНГИРОВАННЫМ АНТИМИКРОБНЫМ ДЕЙСТВИЕМ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЦЕФАЗОЛИНА

Горнухина О.В.¹, Вершинина И.А.², Голубчиков О.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

gornoukhina@isuct.ru

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

Целлюлозные материалы широко применяются в медицине, в частности, в ветеринарии. Однако в последние годы практикующая медицина пришла к выводу о целесообразности использования модифицированных целлюлозных материалов (ЦМ), обладающих поверхностными лечебными и антимикробными свойствами.

Цель работы состояла в проведении поверхностной модификации целлюлозных материалов цефазолином и создание на их основе шовных хирургических материалов пролонгированного действия для ветеринарии.

Активацию поверхности целлюлозных материалов проводили в ультрафиолете в течение 2 ч. (источник УФ-излучения – лампа марки ДРТ-240). Изменения поверхности материалов в результате модифицирования, исследовали методами: ИК МНПВО (ИК-Фурье спектрофотометр «Avatar 360 FT-IR ESP» фирмы «Nicolet»), UV- VIS спектроскопии (сканирующий спектрофотометр Hitachi U-2000).

Исследования, проведенные методом ИК МНПВО показали, что активация поверхности ЦМ приводит к сужению полосы поглощения в области $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи ($\text{OH}\cdots\text{O}-\text{C}$). Кроме того, активация ведет к увеличению интенсивности полосы поглощения в области 1640 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям гидроксильных групп в поверхностном слое модифицированного полимера. Такие изменения в ИК спектрах подтверждают, что обработка ЦМ в ультрафиолете приводит к разрушению внутримолекулярных водородных связей между поверхностными группами и тем самым к активации поверхности пленки.

Связывание цефазолина активированным ЦМ подтверждается наличием в электронном спектре поглощения модифицированной пленки полос поглощения при 220 нм. Закрепление лекарственного препарата на поверхности полимерной подложки осуществляется за счет образования между ними водородных связей, электростатического (диполь-дипольного) и дисперсионных взаимодействий. Были проведены лабораторные испытания модифицированных шовных материалов. В эксперименте были использованы белые лабораторные мыши (20 штук). Гистологические исследования кусочков кожи мышей проводились через 3, 5 и 7 дней. Исследования по изучению динамики заживления операционных ран кожи мышей при наложении лигатур с различной обработкой показали, что заживление ран произошло удовлетворительно (без осложнений) у всех исследуемых объектов, и что наблюдается положительная динамика в сравнении с немодифицированными шовными материалами.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЕНТОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МАГНЕТИТОМ

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

В последнее время значительное внимание уделяется созданию новых экологически безопасных композитных материалов на основе слоистых алюмосиликатных систем. Наиболее перспективными для использования в различных отраслях промышленности и медицины являются бентонитовые породы глин. Интеркалирование бентонита магнетитом позволит получать сорбенты для избирательного извлечения компонентов из растворов, а также магнитоуправляемые носители лекарственных препаратов.

Целью настоящей работы является получение композитов на основе бентонита и магнетита, исследование их структуры и свойств.

В качестве объекта исследования был использован бентонит марки «Sigma-Aldrich», США. Модифицирование бентонита проводили в растворе хлорида и сульфата железа (молярное отношение ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в растворе 2:1). Осаждение частиц магнетита происходило в присутствии аммиака. Средний размер частиц бентонита и композита определяли методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц "Analysette 22" COMPACT. Методом низкотемпературной (77K) адсорбции и десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e определены текстурные характеристики изученных образцов алюмосиликатов. Структуру исходного и модифицированного бентонита исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов $2\theta=2\text{--}50$ град на дифрактометре ДРОН-2 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0,154\text{ нм}$). ИК-спектры пропускания образцов в виде таблеток с KBr регистрировали на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP с фурье-преобразованием в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$.

Обнаружено, что бентонит содержит микрочастицы с размерами от 1 до 12 мкм, интеркалирование алюмосиликата магнетитом приводит к укрупнению частиц до 25 мкм. В соответствие с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследуемые образцы алюмосиликатов можно отнести к мезопористым телам с малым вкладом микропор. Величины удельной площади поверхности и суммарного объема пор у модифицированных образцов имеют более низкие значения по сравнению с исходной глиной. На основании анализа данных рентгенограмм установлено, что интеркалирование магнетита в бентонит привело к увеличению размеров кристаллита. С помощью вибрационного магнитометра измерены кривые намагниченности полученного нанокompозита и нанокompозита, прокаленного при температуре 500°C . Установлено, что композит проявляет ферромагнитные свойства и обладает незначительной остаточной коэрцитивностью. При этом намагниченность композита после прокаливания не изменяется, что важно для его регенерации. Методом спектрофотометрического анализа изучена кинетика адсорбции метиленового голубого на алюмосиликатах. Выявлено, что модификация сорбента приводит к увеличению степени извлечения красителя до 99% при высокой скорости процесса. Следует отметить, что при использовании исходного

бентонита в качестве сорбента, возникают трудности при разделении фаз, интеркалирование бентонита магнетитом позволяет значительно сократить время и скорость процесса разделения фаз.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-03-97528-р_центр_а, № 13-03-00673а)

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ 25,26,27,28-ТЕТРАГИДРОКСИКАЛИКС[4]АРЕНА С РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Суров О.В.¹, Плевина Е.В.²

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

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ovs@isc-ras.ru

Поиск материалов с уникальными сорбционными свойствами открывает новые возможности в каталитических процессах, а также при разработке перспективных технологий хранения и разделения газов. В качестве потенциальных адсорбентов молекулярные кристаллы органических соединений обычно не рассматриваются, поскольку, как правило, образуют плотно упакованные непористые структуры. Однако возросший интерес к сорбентам на основе молекулярных кристаллов обусловлен рядом их преимуществ по сравнению с традиционными адсорбентами: возможностью конструирования с использованием пористых молекулярных модульных секций аналогично конструктору Лего, а также растворимостью молекулярных кристаллов в обычных органических растворителях, что открывает широкий спектр возможностей, недоступных для нерастворимых неорганических и полимерных структур. Органические соединения с объемными молекулами и хорошо сформированными молекулярными полостями являются идеальными кандидатами при конструировании пористых материалов. Среди них одними из наиболее перспективных соединений являются каликсарены. Кроме того, соединения с молекулярными полостями, образующие комплексы с органическими молекулами-«гостями», активно исследуются в качестве сенсоров в детекторных устройствах, использующих различные методы передачи сигнала, что требует тщательного изучения структурных изменений при поглощении и удалении «гостей», соответственно, в процессе детектирования и регенерации детектора. В работе впервые получены молекулярные комплексы 25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]арена с *n*-гексаном, толуолом и фенолом и изучена их термическая устойчивость. Сделан вывод, что высокая термическая стабильность сольватов 25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]арена определяется строгим соответствием формы и размера молекулы «гостя» размеру полости «хозяина».

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Воронова М.И.¹, Митюхина И.С.¹, Исаева Д.А.¹, Кезина Е.В.²,
Котина Е.А.², Ревин В.В.², Лебедева Т.Н.¹, Захаров А.Г.¹

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

²Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарёва, Саранск, Россия
miv@isc-ras.ru

Бактериальная целлюлоза (БЦ) продуцируется уксуснокислыми бактериями *Acetobacter xylinum* и является внеклеточным химически чистым продуктом, не содержащим лигнина и других примесей. Бактериальная целлюлоза в виде гель-пленки состоит из целлюлозных волокон диаметром 40-100 нм, длиной от 0,1 до 15 микрон в форме пучка. Такая переплетенная структура пучков образует сетчатую структуру, которая в водном растворе способна сорбировать большое количество воды, создавая трехмерные сетчатые структуры с соотношением целлюлоза:вода 1:100.

С точки зрения химической структуры БЦ ничем не отличается от целлюлозы растительного происхождения, с точки зрения кристаллической структуры как все нативные целлюлозы представляет собой целлюлозу I. Целлюлоза I является композитом, состоящим из двух полиморфных модификаций Ia и Ib. Соотношение этих полиморфных модификаций зависит от происхождения целлюлозы. В целлюлозах растительного происхождения и туниице основным является полиморф Ib. В БЦ отношение Ia / Ib изменяется при выборе различных штаммов и может регулироваться условиями культивирования (например, различными добавками в культуральную среду, температурным и кинетическим режимом)

В данной работе было исследовано влияние статического и динамического методов культивирования БЦ на отношение полиморфов Ia / Ib и другие физико-химические характеристики. В работе были

исследованы образцы гель-пленок БЦ, полученных на биологическом факультете Мордовского государственного университета им. Н.П.Огарёва. Биосинтез проводили с применением 4-суточной культуры *Gluconoacetobacter Sacrofermentans* при температуре 28 °С в статических и динамических условиях в течении 4 суток на питательной среде, представляющей собой отходы спиртового производства. Для сравнения были получены образцы БЦ на классической питательной среде HS (Schramm–Hestrin medium). Образцы БЦ были исследованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, определены изотермы сорбции воды. Долю I α и I β фаз рассчитывали из данных РСА по методу описанному в [1] и ИК [2].

Интерес к влиянию условий биосинтеза на структуру БЦ вызван возможностью получать химически чистую целлюлозу экологически безопасным способом для использования ее в разных областях медицины и техники.

Данные рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии получены в центре коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

[1] Л.А. Алешина, С.В. Глазкова, Л.А. Луговская, М.В. Подойникова, А.Д. Фофанов, Е.В. Силина *Химия растительного сырья*, 2001, №1, 5–36.

[2] M.Wada, T.Kondo, T.Okano *Polymer Journal*, 2003, 35, No. 2, 155—159.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ХЛОР- И БРОМСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА ГАФНИЯ

Бреховских М.Н.¹, Батыгов С.Х.², Дмитрук Л.Н.², Моисеева Л.В.²

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

²*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*
mbrekh@igic.ras.ru

Стеклообразные и стеклокристаллические материалы с низкочастотным фоновым спектром, активированные РЗЭ, представляют интерес для ИК и апконверсионных лазеров вследствие малых безизлучательных потерь. К подобным материалам относятся фторцирконатные стекла. В последнее время значительные усилия направлены на разработку прозрачной стеклокерамики из фторцирконатных стекол, активированных РЗЭ.

Хлор- и бромсодержащие стекла на основе тетрафторида гафния имеют более широкий ИК диапазон пропускания и меньшие релаксационные потери по сравнению с аналогичными фторцирконатными стеклами. В настоящей работе с целью создания прозрачной стеклокерамики с кристаллическими хлоридными и бромидными фазами выделения, активированными РЗЭ, изучена кристаллизация фторгафнатных стекол, в которых анионы фтора частично замещены анионами хлора и брома, в системе HfF₄-BaF₂-LaF₃-InF₃-NaF.

Стекла синтезировали плавлением смеси исходных компонентов в графитовых контейнерах с притертыми пробками в атмосфере аргона с последующим литьем расплава в металлическую форму. Стеклообразование и кристаллизация изучены методами ДТА и РФА. Соотношения Cl/F и Br/F варьировались в пределах (1/5)÷(1/20).

Эксперименты по синтезу стекол с различным соотношением Cl(Br)/F показали, что концентрация хлора и брома лимитируется частичной кристаллизацией расплавов при охлаждении после синтеза. Определены предельные концентрации хлора и брома в стеклообразующих фторгафнатных хлор- и бромсодержащих системах. Стеклообразование без видимых признаков кристаллизации имело место во фторидхлоридной системе при соотношении Cl/F менее 1/8 и во фторидбромидной системе – менее 1/15. Необходимо отметить, что при совместном введении хлора и брома максимальное соотношение (Cl+Br) было близко к соотношению в фторидхлоридных стеклах, что указывает на улучшение стеклообразования вследствие эффекта смешения анионов.

Путем термообработки в области температур выше температуры стеклования определены температурно-временные условия образования прозрачных стеклокерамических образцов, содержащих тонкодисперсную хлоридную, бромидную или хлорид-бромидную фазу с размером частиц 20-40 нм. Синтезированы стекла, легированные ионами Tm³⁺ и Er³⁺ в концентрации 0,1- 1 ат.%. Установлено, что легирование стекол РЗЭ в концентрации до 1 ат.% не оказывает существенного влияния на процесс фазовой сегрегации при термообработке. Получена активированная указанными РЗЭ прозрачная фторидхлоридная стеклокерамика. Изучено поглощение ионов Tm³⁺ и Er³⁺ в ближнем ИК диапазоне в исходном стекле и стеклокристаллических образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-00531).

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК SbSI МЕТОДОМ КВАЗИЗАМКНУТОГО ОБЪЕМА

Гармашов С.И., Гершанов В.Ю., Рыбина И.Н., Свирская С.Н., Захарченко И.Н.,
Свердлов А.А., Какичев Д.А.

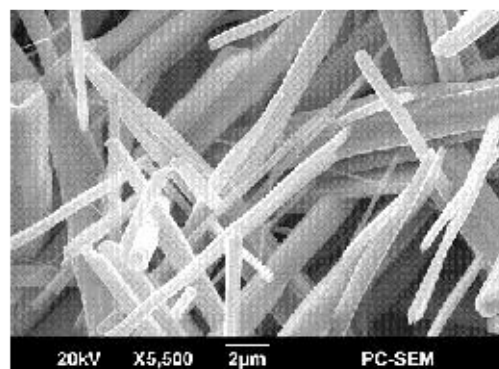
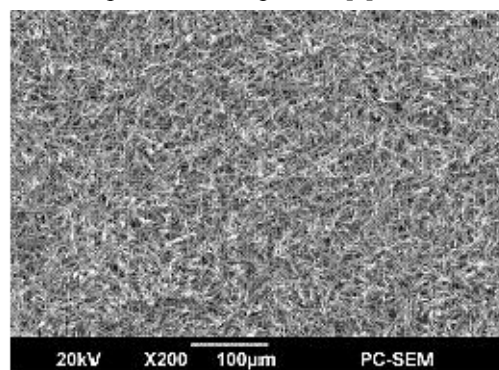
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

garmashov@sfedu.ru

Сульфид сурьмы (SbSI) обладает широким спектром разнообразных свойств: пироэлектрических, пирооптических, пьезоэлектрических, электромеханических, электрооптических, и широко используется при изготовлении датчиков инфракрасного излучения, приборов ночного видения, гидроакустических приборов, а также в микроэлектронике.

Существенно различающиеся давления паров компонентов, на которые разлагается SbSI, затрудняет получение тонких пленок этого вещества с сохранением стехиометрии. Среди предложенных к настоящему времени методов получения пленок SbSI, на наш взгляд, более предпочтительным является метод квазизамкнутого объема с «горячей стенкой». Впервые методика получения пленок SbSI методом вакуумного термического испарения в квазизамкнутом объеме была предложена в работе [1]. Основное преимущество предложенной методики заключается в том, что при относительно простой технологии условия получения пленок близки к термодинамически равновесным условиям.

В настоящей работе обсуждаются результаты исследования температурного режима формирования пленок SbSI методом квазизамкнутого объема. В качестве источника использовались монокристаллы SbSI, а также мелкодисперсный порошок SbSI (с добавлением 0,04% хрома), синтезированный из водных растворов на кафедре общей и неорганической химии ЮФУ [2]. При проведении эксперимента по формированию пленок SbSI варьировались температуры источника и подложки. На рисунках представлены электронные микрофотографии пленки SbSI, полученной при температуре источника и подложки ~310 и ~95 °С, соответственно. Использование источника в виде порошка повышает однородность формирующейся пленки.



1. В.Ю. Гершанов, Е.Г. Меринова, Е.Д. Рогач. *Материалы II Всесоюз. конф. по физико-химическим принципам технологии сегнетоэлектриков и родственных материалов*, г. Звенигород, 1983, 185.

2. Т.Г. Лупейко, С.Н. Свирская, И.Н. Рыбина, Е.С. Медведева, А.С. Пахомов. *Материалы III межвуз. науч.-практ. ежегодной конф. "Новые технологии и инновационные разработки"*, г. Тамбов, 2010, 102-105.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ БИМОДАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИТОВ ПРИ ФОРМОВАНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ

Завадский А.Е.¹, Вавилова С.Ю.², Пророкова Н.П.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

zavadsky@isuct.ru

В процессе формования изделий из расплава изотактического полипропилена кристаллизация полимера может протекать с образованием бимодальной структуры, обусловленной присутствием взаимно связанных ламелярных кристаллитов *c*- и *a**-осевой ориентации (цепи в элементарной ячейке направлены соответственно вдоль и поперек направления деформирования). Такое строение полимера должно определять особенности физико-механических свойств полипропиленовых комплексных нитей (ПКН). Необходимо отметить, что количественные данные о влиянии условий формования ПКН на формирование бимодальной кристаллической структуры практически отсутствуют.

В связи с этим цель работы заключалась в разработке методики рентгенографической оценки соотношения *c*- и *a**-ориентированных кристаллитов в ПКН.

В качестве объектов исследования использовали полипропиленовые нити различной линейной плотности, полученные на лабораторном стенде, оснащённом экструдером, расплавопроводом, фильерой и приемным устройством. В процессе эксперимента регулировались скорости подачи расплава и приемного устройства. Для получения волокон использовали гранулированный полипропилен марки «Каплен».

Рентгеноструктурный анализ осуществляли с использованием дифрактометра ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$, выделенное Ni фильтром) по схеме "на прохождение". Для детального изучения текстуры ПКН применяли специальную ячейку, обеспечивающую формирование плоского образца из параллельно уложенных нитей, и гониометрическую приставку, позволяющую осуществлять их регулируемый поворот и проводить анализ экваториального, азимутального и меридионального рассеяния.

Показано, что дифрактограмма исходного полимера характеризуется наличием рефлексов, обусловленных отражением от плоскостей (110), (040), (130), (041)/(-131), (111) элементарной ячейки α модификации изотактического полипропилена.

Доказано, что для количественного анализа содержания кристаллитов c - и a^* -осевой ориентации в ПКН наиболее удобно использование интенсивностей рефлексов 130 соответственно на экваторе и азимуте. Установлено, что повышение степени фильерного вытягивания нитей с 1400% до 16300% снижает содержание a^* -ориентированных кристаллитов с 21,3% до 2,7%, то есть ограничивает возможность формирования бимодальной структуры кристаллической фазы полимера.

Расчет показал, что изменение линейной плотности формируемых нитей с 250 до 23 текс приводит к снижению соотношения интенсивностей меридионального рефлекса в области $2\theta = 14^\circ$ и экваториального рефлекса 040, являющегося внутренним стандартом, с 0,66 до 0,35, обусловленному уменьшением влияния кристаллитов a^* -осевой ориентации на меридиональное рассеяние. Неизменность при этом соотношения интенсивностей экваториальных рефлексов 110 и 130 свидетельствует о том, что даже в указанных условиях кристаллизация полимера протекает с формированием продольной и поперечной организации кристаллитов, характерной для c -ориентированных ламелей, образованных сложенными цепями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 13-03-12065 офи_м) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$

Кириллова С.А.¹, Альмяшева О.В.¹, Панчук В.В.², Семенов В.Г.²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
refractory-sveta@mail.ru

В литературных данных по системе $\text{ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ имеется ряд противоречий и отсутствует важная информация о полиморфизме фаз и пределах их существования. Представляет интерес проведение систематических сравнительных исследований влияния параметров синтеза на особенности формирования нанокристаллов в системе $\text{ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$, их строение, размер и морфологию. Создание функциональных материалов, в том числе с упорядоченной структурой, на основе данной системы требует привлечения информации о фазовых равновесиях и добавляет новый уровень в информационное поле фазовых равновесий – дисперсность системы. Интерес к изучению процессов образования смешанных нанокристаллов обусловлен отсутствием согласованной физико-химической теории, объясняющей 1) аномально высокую растворимость компонентов при образовании нанокристаллических твердых растворов, не характерную для кристаллов микронных размеров; 2) взаимное влияние компонентов системы на процессы фазообразования; 3) формирование наночастиц со структурой типа «ядро-оболочка». Создание функциональных материалов на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ с упорядоченной структурой может быть реализовано посредством совместного использования таких методов как осаждение из растворов солей, гидротермальный синтез и твердофазный метод. Композиций на основе системы $\text{ZrO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ получали методом совместного осаждения из растворов FeCl_3 , ZrOCl_2 . Гидротермальную обработку композиций проводили варьируя температуру и продолжительность изотермической выдержки в диапазонах 160–240 °С, 0,5–24 ч. Для изучения твердофазного взаимодействия компонентов использовали предварительно полученные наночастицы ZrO_2 и Fe_2O_3 .

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа. На основании полученных рентгеновских дифрактограмм порошков были рассчитаны средние размеры кристаллитов. Исследования по структурным трансформациям оксидных частиц осуществлялись в режимах «отжиг-

закалка” и постоянной скорости нагрева – дифференциально-сканирующая калориметрия/термогравиметрия (ДСК/ТГ). Для идентификации и количественного анализа изменения химического и фазового состава, микроструктуры образцов в процессе твердофазного взаимодействия применены методы ДСК/ТГ, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, а также сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Кроме того, для определения фазового состава исследуемых образцов и регистрации в них фазовых превращений непосредственно при изменении температуры использован метод высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии. Для проведения мессбауэровских исследований использовали спектрометр Мессбауэра (WISSEL).

В результате исследования процессов образования нанокристаллов определена роль химических, структурных и размерных факторов в формировании смешанных нанокристаллов. Определены границы существования твердых растворов в зависимости от условий синтеза. Показана возможность формирования в системе $ZrO_2-Fe_2O_3$ наночастиц со строением типа «ядро-оболочка».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-08-01207).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСИДОВ $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ ПРИ СИНТЕЗЕ ГЛИКОЛЬ-ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ

Сахаров К.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Российской академии наук, Москва, Россия

saharoff05@mail.ru

Синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов является сегодня важной и актуальной задачей для решения проблем современного материаловедения. Такие характеристики веществ, как высокая температура плавления, низкая теплопроводность, фазовая стабильность и, следовательно, возможность циклической эксплуатации материалов на их основе при больших температурных перепадах важны как по отдельности, так и в комплексе. Цирконаты и гафнаты лантаноидов с общей формулой $A_2B_2O_7$, имеющие кубическую кристаллическую решётку со структурным типом пироксала, а также твёрдые растворы на их основе, благодаря особенностям своего строения, химической инертности, термической стабильности, отсутствию фазовых переходов вплоть до температуры плавления (преимущественно $>2000^\circ C$) являются перспективными соединениями для получения термостойкой оксидной керамики, защитных покрытий, а также создания оксидных матриц высокотемпературных композиционных материалов. При этом синтез оксидов более сложного состава ($La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$) позволяет варьировать целевые свойства в более широком диапазоне. Таким образом, целью работы являлось изучение процесса кристаллизации высокодисперсных тугоплавких оксидов со структурой пироксала состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ при синтезе гликоль-цитратным методом.

В качестве реагентов использовались оксихлориды циркония и гафния, оксид лантана, лимонная кислота, этиленгликоль, концентрированная азотная кислота и водный раствор гидрата аммиака. После приготовления растворов, содержащих необходимое соотношение металлов, происходило упаривание системы до вязкого состояния. В результате дальнейшего нагрева при температуре около $250^\circ C$ происходило инициирование окислительно-восстановительной реакции и самораспространяющегося синтеза с образованием оксидов, обладающих низкой насыпной плотностью (около $0,12 \text{ г/см}^3$) и содержащих остаточное количество углерода, который далее удалялся путём прокаливании на воздухе при $700^\circ C$ в течение 2 часов. Далее порошки подвергались прокаливанию при температурах 1000, 1200 и $1400^\circ C$ в течение 2 и 4 часов, что приводило к дополнительному структурированию и формированию кубической кристаллической решётки типа пироксала. Фазовый состав продуктов, содержащих различное соотношение циркония и гафния, изучался методом рентгенофазового анализа. Микроструктура порошков исследовалась с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Таким образом, в рамках работы изучен процесс кристаллизации высокодисперсных тугоплавких оксидов со структурой пироксала состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ при синтезе гликоль-цитратным методом и установлена зависимость их структурных параметров от химического состава.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-33005 мол_а_вед).

1. Vladimir G. Sevast'yanov, Elizaveta P. Simonenko, Nikolai P. Simonenko, Konstantin A. Sakharov and Nikolai T. Kuznetsov. *Mendeleev Communications*, 2013, **23**, 17-18.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ ZrO_2 - Y_2O_3 В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Чеботарева А.И., Кириллова С.А., Альмяшева О.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова
(Ленина), Санкт-Петербург, Россия
a.tchebotareva@yandex.ru*

Для наноструктур переменного состава характерен ряд особенностей в строении, например, существование в виде структурных модификаций, не типичных для макрочастиц того же состава, а так же изменение пределов растворимости компонентов при формировании таких наночастиц. В связи с отсутствием однозначного объяснения перечисленных экспериментальных фактов представляет интерес проведение комплексного сравнительного анализа влияния химического состава компонентов, размера частиц и условий синтеза на особенности строения наночастиц переменного состава в системе ZrO_2 - Y_2O_3 .

Наночастицы с флюоритоподобной структурой на основе системы ZrO_2 - Y_2O_3 в широком диапазоне соотношения компонентов (до 30 мол% Y_2O_3) получали дегидратацией совместно осажденных гидроксидов в гидротермальных условиях. Гидротермальную обработку проводили при температуре 240°C, продолжительности изотермической выдержки 4 часа. Давление составляло около 20 МПа. В качестве гидротермального флюида использовалась дистиллированная вода.

Полученные образцы исследовали комплексом методов физико-химического анализа, включающего сканирующую электронную микроскопию в комплекте с рентгеновским микроанализатором EDAX, рентгеновскую дифрактометрию порошков и комплексного термического анализа. Размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) определяли по данным о ширине линий рентгеновской дифракции с использованием формулы Шеррера.

Анализ результатов рентгеновской дифрактометрии образцов, полученных гидротермальной обработкой соосажденных гидроксидов циркония и иттрия, показывает, что для всех исследуемых соотношений Zr:Y присутствует кристаллическая фаза только на основе кубического диоксида циркония (с флюоритоподобной структурой). На основании данных рентгеновской дифракции определены параметры элементарной ячейки и размер кристаллитов синтезированных наночастиц переменного состава.

На основании полученных данных показано, что при формировании наночастиц переменного состава в системе ZrO_2 - Y_2O_3 - H_2O в гидротермальных условиях образуются наночастицы со структурой типа «ядро-оболочка». Оболочка в данном случае формируется на основе иттрий-содержащего компонента. Причем, увеличение толщины оболочки у наночастиц переменного состава коррелирует с уменьшением размера кристаллита (ядра наночастицы).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-08-01207)

СИНТЕЗ НИКЕЛЬ-ХРОМОВОЙ ТИОШПИНЕЛИ В РЕЖИМЕ СВС

Чухлеб Д.М., Богданкова Л.А.

*Алтайский государственный университет, г. Барнаул, Россия
chuhlebdiman@gmail.com*

Актуальной проблемой современного материаловедения является поиск, разработка и применение новых, усовершенствование экономичных методов получения тиюшпинелей, отличающихся простотой исполнения, позволяющих получать материалы с контролируруемыми свойствами.

Халькогенидные шпинели отличает не только уникальное сочетание магнитных, электрических и оптических свойств, но и сильная их взаимосвязь, обусловленная участием носителей тока в обменных взаимодействиях. Наиболее распространенным способом получения тиюшпинелей стал метод твердофазного синтеза из элементарных веществ, основанный на взаимодействии гомогенизированной механической смеси при высоких температурах в вакуумированных кварцевых ампулах. Этот метод синтеза весьма длителен (до месяца) и, как правило, включает несколько стадий термообработки (2-4 последовательных отжига) с тщательной гомогенизацией образующихся продуктов реакции после каждой стадии. Большие возможности в этом плане имеет метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который основан на использовании внутренней химической энергии системы, позволяет быстро достигнуть высоких температур и снизить энергетические затраты. Простота оборудования, высокая технологическая производительность и высокая скорость синтеза при экологической чистоте процесса указывают на целесообразность реализации на практике СВС метода.

Цель данной работы установить условия синтеза никель-хромовой тиюшпинели в режиме СВС с высоким содержанием целевого продукта. При синтезе соединений основной задачей является получение однофазного продукта с минимальным содержанием непрореагировавших веществ и

посторонних примесей. В решении таких задач СВС должен иметь некоторые преимущества, т. к. при высоких температурах, развиваемых в СВС-процессах, имеет место самоочистка от летучих примесей. Да и быстротечность процесса не позволяет продуктам синтеза активно взаимодействовать с окружающей средой.

Для определения благоприятных условий был проведен сравнительный синтез тиошпинели, полученной из исходных металлов и серы, а также из синтезированных сульфидов никеля и хрома в режиме СВС с добавлением металлов и серы, взятых до соответствующего стехиометрического состава NiCr_2S_4 : $2\text{Cr} + \text{Ni} + 4\text{S}$; $\text{NiS} + 2\text{Cr} + 3\text{S}$; $\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{Ni} + \text{S}$.

Фазовый состав продуктов синтеза определяли методом рентгенофазового анализа. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре D8-GADDS фирмы Bruker (метод порошка, $\text{CoK}\alpha$ -излучение, скорость вращения образца 1 град/мин). Идентификацию фаз осуществляли с помощью данных о межплоскостных расстояниях в картотеке JCPDS-ICDD.

Синтез тиошпинели из исходных металлов и серы приводит к образованию сульфидов металлов с незначительным количеством шпинели. Возможно, высокий экзотермический эффект приводит к разложению образующейся шпинели. Для снижения температуры процесса в качестве инерта в исходную смесь были добавлены сульфиды металлов. Максимальное количество тиошпинели образуется при сжигании порошков сульфида никеля с хромом и серой. Таким образом, с минимальными энергетическими затратами получена никель-хромовая тиошпинель имеющая моноклинную ячейку с параметрами решетки, $a = 5,94 \text{ \AA}$, $b = 3,43 \text{ \AA}$ и $c = 11,14 \text{ \AA}$.

ДИФфуЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПОЗИЦИОННОЙ СИСТЕМЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ СПЛАВ/Al

Фирстов С.А.¹, Карпов М.И.², Горбань В.Ф.¹, Коржов В.П.², Крапивка Н.А.¹, Строганова Т.С.²

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, г. Киев

²Институт физики твёрдого тела РАН, г. Черноголовка,

korzhov@issp.ac.ru

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – это новый класс материалов, в которых высокая энтропия смешения пяти и более элементов является мерой вероятности сохранять их системы в изначально данном состоянии. Интерес к ним обусловлен их высокими прочностными свойствами и стойкостью к термическим напряжениям. В работе впервые исследуется возможность использования ВЭС для получения жаропрочного композиционного материала.

Исследуемые образцы до термической обработки представляли собой плоские пакеты, составленные из фольг ВЭС двух составов FeCoNiMnCr и $\text{FeCoNi}_2\text{MnCrCu}$ толщиной 70 мкм, чередовавшихся с фольгами из сплава Al-Si толщиной 10 мкм. После 2-этапной диффузионной сварки (ДС) под давлением [(1)~600°C / 2 ч / 5,3 МПа + 950°C / 30 мин / 73,5 МПа] в результате диффузии элементов ВЭС в (Al-Si)-слой образовалась диффузионная зона, состоявшая из слоя MeAl толщиной ~75 мкм и двух 2-слойных областей с дендритным и бездендритным слоями общей толщиной 15-17 мкм. (рис. 1). MeAl -слой по данным рентгеноструктурного анализа идентифицирован как упорядоченный ОЦК-твёрдый раствор элементов ВЭС в интерметаллическом соединении MeAl . Дендритные слои состояли из двух фаз – твёрдого раствора Al и Si ВЭС и интерметаллида Me_3Al , бездендритный слой – из Me_3Al .

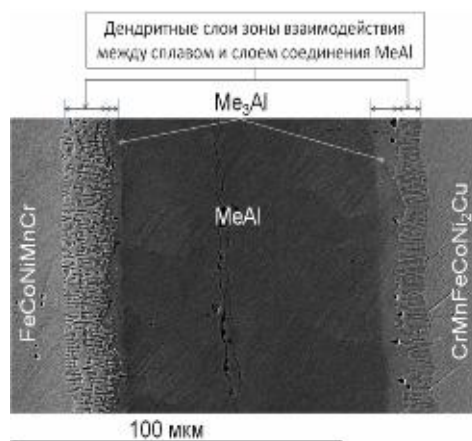


Рис. 1. Структура зоны взаимодействия между ВЭС и алюминием после ДС

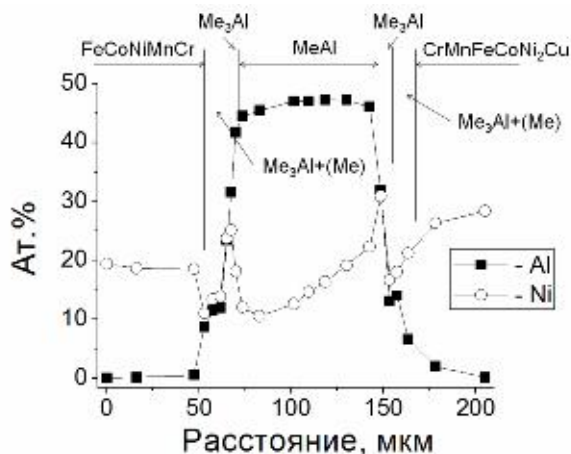


Рис. 2. Концентрационные зависимости никеля и алюминия

Концентрационные зависимости $\sigma_{\text{пл}}$ Al (рис. 2), как, впрочем, и все остальные элементы ВЭС, полностью повторяли слоистую структуру рисунка 1.

Твёрдость $H_{\text{Т}}$ и модуль упругости E для слоя MeAl равны соответственно 5,5 ГПа и 150 ГПа. Для 2-слойных областей $H_{\text{Т}} = 9,2 \pm 0,3$ ГПа и $E = 159 \pm 10$ ГПа.

В температурном интервале 20–850°C предел пропорциональности $\sigma_{\text{пл}}$ композиционного материала оставался стабильным в пределах 614 ± 77 МПа в сравнении с тем, что прочность исходных ВЭС при 750°C не превышала 375 МПа.

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В АЦЕТОНЕ И ХЛОРИСТОМ БУТИЛЕ

Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П.

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

г. Иваново, Россия

tyk@isc-ras.ru

Покрытия на основе фторированных углеводородов придают свойства гидрофобности модифицируемой поверхности [1]. Для получения текстильных материалов с гидрофобными свойствами нами использовались растворы теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ), синтезированные в специально сконструированном реакторе постоянного давления в хлористом бутиле и ацетоне по методике, опубликованной в работе [2]. Синтез в ацетоне дает продукт, содержащий теломеры ТФЭ, соответствующий формуле $R_1(C_2F_4)_nR_2$, где R_1 и R_2 — H, CH_3 , CH_2COCH_3 , $n = 5–6$ [3]. Состав продукта, получаемого методом теломеризации ТФЭ в хлористом бутиле, может быть представлен формулой $R_1 - (C_2F_4)_{(n-1)} - CF_2 - CF_2R_2$, где R_1, R_2 : C_4H_9Cl , H небольшие количества $C_4H_9(C_2H_4)_{(n-1)}CF_2CF_2H$ и $Cl(C_2F_4)_{(n-1)}CF_2CF_2H$, $n=5-20$. Использование данного теломера позволяет получить теломеры с алкильными концевыми группами, не содержащими C=O – группы [3].

В результате обработки текстильного материала растворами теломеров ТФЭ с близкой длиной цепи получены покрытия, обладающие гидрофобными свойствами.

В ходе работы исследованы свойства и структура полученных гидрофобных покрытий, сформированных методом окунания на поверхности полиэфирных тканей. Показано, что достигаемая степень гидрофобности зависит от вида концевых групп в молекулах теломера ТФЭ, морфологии сформированного покрытия и степени шероховатости подложки. Установлено, что в зависимости от видов теломера ТФЭ и используемого разбавителя формируются покрытия, обладающие различной степенью равномерности и дефектности. Выявлено, что наиболее равномерное и бездефектное покрытие формируется из раствора теломера ТФЭ, синтезированного в хлористом бутиле. Установлено, что покрытия на основе теломеров ТФЭ обладают высокой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям. В результате эксплуатационных воздействий средней интенсивности краевые углы смачивания модифицированных теломерами ТФЭ ПЭФ тканей возрастают.

1. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Хорев А.В., Бузник В.М., Кириухин Д.П., Большаков А.И., Кичигина Г.А. // Химические волокна. 2010. №2. С. 25 – 30.
2. Большаков А.И., Кичигина Г.А., Кириухин Д.П. // Химия высоких энергий. 2009. Т.43. №6. С. 512 – 515.
3. Кичигина Г.А., Кириухин Д.П., Куш П.П., Большаков А.И. // Химия высоких энергий. 2011. Т.45. №1. С. 40 – 45.

МОРФОЛОГИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА И ЕГО ПЕРОКСОПРОИЗВОДНЫХ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ГЛУТАМИНОВОЙ МАТРИЦЕ

Скогарева Л.С.¹, Иванов В.К.^{1,2}, Баранчиков А.Е.¹, Трипольская Т.А.¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

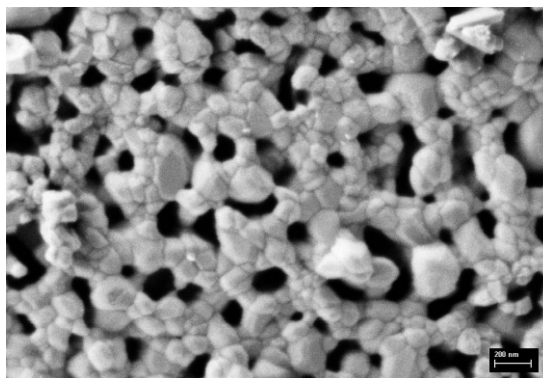
²*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Россия*

skog@igic.ras.ru

Требования к синтетическим заменителям кости включают имитацию свойств естественной костной ткани, а именно кальцийфосфатный состав, биосовместимость, способность к биодеградации, нетоксичность, наноструктурированность [1]. Для получения наноструктурированного гидроксиапатита (ГА), основной минеральной фазы биоконструктов, в настоящей работе были использованы различные методы: синтез аморфного или кристаллически-аморфного ГА на аминокислотной матрице –

глутаминовой кислоте, введение в состав материала пероксида водорода. Пероксосоливаты гидроксиапатита служили прекурсорами для получения микро- и наноразмерного ГА. Сольватный пероксид водорода вследствие распада при повышенных температурах с выделением кислорода выполнял также функцию порообразователя.

Синтез гидроксиапатита реакцией хлорида кальция с двузамещённым фосфатом аммония в аммиачной среде в присутствии L-глутаминовой кислоты проводили при комнатной температуре (продукт реакции представлял собой кристаллически-аморфный ГА) или при 8°C (аморфный ГА). Пероксосоливаты гидроксиапатита с содержанием H_2O_2 до 18% получали насыщением твёрдых образцов ГА парами пероксида водорода. Все образцы отжигали при 960°C. По данным РФА и РЭМ, полученный кристаллический ГА состоит из наноструктурированных агломератов (ажурной сетки) с высокой пористостью (см. рис.).



Сочетание гидроксиапатита, глутаминовой матрицы и пероксида водорода даёт возможность получать материалы различной структурированности и пористости.

1. Т.В. Сафронова, В.И. Путляев. *Наносистемы: физ., хим., матем.*, 2013, 4, 24 - 47.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Tl_5Te_3 - Tl_9BiTe_6 - Tl_9LnTe_6 (Ln-Tb, Dy)

Гасанова Т.М., Имамалиева С.З., Зейналова Г.С., Бабанлы М.Б.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
Babanly_mb@rambler.ru

Низкоомные полупроводники на основе теллуридов тяжелых металлов, в том числе РЗЭ, относятся к перспективным веществам для создания термоэлектрических материалов. Варьирование состава и кристаллической структуры открывает широкие возможности для оптимизации их термоэлектрических свойств [1]. Субтеллурид таллия Tl_5Te_3 , обладающий термоэлектрическими свойствами, в силу особенностей своей кристаллической структуры имеет ряд тройных аналогов, полученных путем как катионных, так и анионных замещений. Наиболее типичными представителями тройных аналогов Tl_5Te_3 , являются соединения Tl_9BiTe_6 , Tl_9SbTe_6 , Tl_9PbTe_6 и Tl_9SnTe_6 . Эти соединения обладают термоэлектрическими свойствами, а одно из них – Tl_9BiTe_6 имеет рекордно высокие термоэлектрические показатели [2].

Можно предположить, что введение в кристаллическую решетку Tl_9BiTe_6 атомов лантаноидов, более легких, чем таллий, приведет к уменьшению теплопроводности и улучшению термоэлектрических показателей [3].

Учитывая это, для получения РЗЭ-содержащих твердых растворов на основе термоэлектрика Tl_9BiTe_6 нами исследованы фазовые равновесия в некоторых системах типа Tl_5Te_3 - Tl_9BiTe_6 - Tl_9LnTe_6 и установлено образование в них непрерывных твердых растворов со структурой Tl_5Te_3 [4,5].

В данной работе представлены результаты исследования систем Tl_5Te_3 - Tl_9BiTe_6 - Tl_9LnTe_6 (Ln-Tb, Dy) методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных относительно таллиевых электродов цепей.

Сплавы для проведения исследований готовили из предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах и подвергали длительному термическому отжигу (~ 1000 ч.) при температуре 700 К.

На основании экспериментальных данных построены ряд вертикальных сечений, изотермические сечения при 750 и 800 К фазовых диаграмм и проекции поверхностей ликвидуса исследуемых систем.

Установлено, что в обеих изученных системах образуются непрерывные твердые растворы со структурой Tl_5Te_3 . Однако в целом они не являются квазитройными в силу инконгруэнтного характера плавления соединений Tl_9LnTe_6 .

На основании построенных фазовых диаграмм системы выбраны режимы выращивания монокристаллов твердых растворов заданного состава методом Бриджмена-Стокбаргера.

1. Шевельков А. В. *Успехи химии*, 2008, **77**, №1, 3-21
2. Yamanaka S., Kosuka A., Korosaki K. *J. All. Comp.*, 2003, **352**, 275-278
3. Bangarigadu-Sanasy S., Sankar C.R., Schlender P., Kleinke H. *J. All. Comp.*, 2013, **549**, 126
4. Babanly M.B., Tedenac J.-C., Imamaliyeva S.Z. et.al. *J.All.Comp.*, 2010, **491**, 230-236.
5. Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Бабанлы Д.М. *X Межд.Курнаковское совеща. по физико-хим.анализу*, Самара, 2013, с.341-344

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ $Ag_8A^{IV}S_6$ - $Ag_8A^{IV}Se_6$ (A^{IV} -Ge, Sn)

Багхери С.М., *Алвердиев И.Дж., Бабанлы М.Б.

Бакинский государственный университет

**Гянджинский государственный университет*

babanly_mb@rambler.ru

Халькогениды серебра с элементами подгруппы германия и многокомпонентные фазы на их основе являются перспективными функциональными материалами, обладающими полупроводниковыми, фотоэлектрическими и термоэлектрическими и др. свойствами. Тройные соединения типа $Ag_8A^{IV}X_6$ (A^{IV} -Ge, Sn; X-S, Se) плавятся конгруэнтно и обладают полиморфизмом. Их низкотемпературные модификации кристаллизуются в орторомбической ($Pr.гp.Pna2_1$ или $Pmn2_1$), а высокотемпературные – в кубической ($Pr.гp. F-43m$) структуре. Это позволяет ожидать образование между указанными соединениями широких или непрерывных рядов твердых растворов.

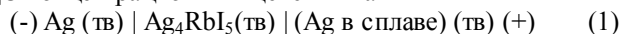
Для поиска новых многокомпонентных фаз, разработки методик и оптимизации условий их кристаллизации из расплавов целесообразно исследование фазовых равновесий в соответствующих системах.

Данная работа посвящена исследованию фазовых равновесий в системах Ag_8GeS_6 - Ag_8GeSe_6 (А) и Ag_8SnS_6 - Ag_8SnSe_6 (Б).

Синтез соединений проводили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах в двухтемпературном режиме. Температура "горячей зоны" была на 20-50К выше точки плавления синтезируемого соединения, а "холодной зоны" – 700К (сульфиды) и 900К (селениды).

Сплавы систем (А) и (Б) синтезировали также методом сплавления из предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений. После сплавления литые образцы были дополнительно отожжены при 900К в течение 500ч.

Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-74, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker), а также измерением микротвердости (микротвердомер ПМТ-3) и ЭДС концентрационных цепей типа



в интервале температур 300-380К.

На основании экспериментальных данных построили Т-х диаграммы, а также графики концентрационных зависимостей параметров кристаллической решетки, микротвердости и ЭДС концентрационных цепей типа (1).

Установлено, что обе системы характеризуются образованием непрерывного ряда твердых растворов (δ) между высокотемпературными модификациями исходных соединений. В системе (А) образование твердых растворов приводит к сильному понижению температур полиморфных переходов соединений Ag_8GeS_6 и Ag_8GeSe_6 . При комнатной температуре область устойчивости δ -фазы охватывает интервал составов 30-90 мол.% Ag_8GeSe_6 . В системе (Б) при комнатной температуре растворимость на основе Ag_8SnS_6 составляет 25 мол.% (α_1), а на основе Ag_8SnSe_6 – 65 мол.% (α_2).

Взаимные переходы между этими фазами происходят моновариантно ($\alpha_1 \leftrightarrow \delta$ и $\alpha_2 \leftrightarrow \delta$) или невариантно по перитектоидной реакции $\delta + \alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$.

С использованием построенных фазовых диаграмм разработаны методики выращивания монокристаллов твердых растворов систем (А) и (Б) методом направленной кристаллизации.

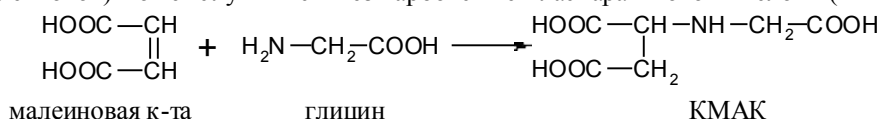
КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ КОМПЛЕКСОНОВ, ПРОИЗВОДНЫХ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Логинова Е.С., Никольский В.М., Яковлев А.А.
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
jeniatver@inbox.ru

Тверской государственный университет, является участником технологической платформы "Технологии экологического развития". С целью реализации положений этой платформы разработан ряд экологически безопасных комплексов, производных янтарной кислоты. Важнейшим свойством предложенных нами комплексов и их комплексонов металлов является способность в условиях живой природы распадаться под действием солнечного света на экологически безопасные фрагменты, в состав которых входят ионы металлов в усвояемом для растений виде и аминокислоты.

Специфика структур рассматриваемых комплексов в сочетании с оптимизацией условий синтеза и выделения целевого продукта предусматривают нетрадиционный подход к методам их получения. Следует отметить реакцию присоединения аминокислот, а то и просто аммиака, по двойным связям ненасыщенных дикарбоновых кислот. Важнейшим достоинством способов получения комплексов, основанных на присоединении аминокислот (или аммиака) по двойной связи непредельных кислот, является то, что при их осуществлении резко снижается возможность протекания побочных реакций, а сама реакция протекает таким образом, что единственным ее продуктом является получаемый комплекс. Это способствует значительному увеличению выхода целевого продукта, устранению загрязненности реакционной массы побочными продуктами.

Иллюстрацией метода присоединения аминокислот по двойной связи ненасыщенной дикарбоновой кислоты (малеиновой) может служить синтез карбоксиметиласпарагиновой кислоты (КМАК):



Для синтеза КМАК используют водный раствор LiOH, малеиновую и аминокислотную кислоты. Полученный раствор нагревают на кипящей водяной бане, после чего раствор охлаждают и, для инициации процесса кристаллизации, подкисляют HBr, а затем разбавляют равным объемом метанола. Выпавший осадок КМАК отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз метанолом и сушат на воздухе. Очистку полученного реагента проводят путем 3-4-кратного пересаживания из водных растворов.

Результаты элементного анализа выделенного продукта представлены в табл. 1.

Таблица 1.

КМАК	Найдено, %				Вычислено, %			
	C	N	H	M _r	C	N	H	M _r
C ₆ H ₆ NO ₆ ·0,5H ₂ O	37.57±0,05	7.29±0,03	4.67±0,06	200	37.69	7.33	4.71	191

Синтезированные в Тверском государственном университете экологически безопасные комплексы, производные янтарной кислоты, обладают биологически активными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Бортника ("УМНИК").

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ПЭГ

Прудько В.В., Масимов Э.А., Багиров Т.О.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
masimovspektr@rambler.ru

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) относятся к полимерам, широко применяемых во многих отраслях науки и промышленности (медицине, биохимии, молекулярной биологии, косметике, текстильной, фармацевтической и т.д.). Существуют сведения об исследованиях по влиянию ПЭГ на некоторые процессы, протекающие в живых организмах. Например, ПЭГ (вместе с поливинилпирролидоном и агаром) входит в состав композиции, используемой для получения гидрогелей для обработки ран. В другой работе указывается, что полиэтиленгликоль обладает способностью механически восстанавливать поврежденные клеточные мембраны. Поэтому вопрос о химических и физико-химических свойствах полиэтиленгликолей, об особенностях молекулярного строения водных растворов ПЭГ и их изменении при добавлении других компонентов, естественно продолжает интересовать

исследователей, а в ряде случаев интерес связан именно со способностью ПЭГ влиять на некоторые процессы, протекающие в живых объектах.

Одной из важных задач в физикохимии полимеров является изучение растворимости полимеров и влияния на их растворимость качества растворителя. В свою очередь, от качества растворителя зависит конформация макромолекул, что связано со взаимодействием полимер-растворитель. Если растворителем является вода, то изменения её свойств можно добиться, например, путем добавления различных солей. Добавляемые соли влияют одновременно как на структуру воды, так и на растворимость полимера.

О влиянии качества растворителя на растворимость полимеров можно судить по изменению параметра K' , который находят используя уравнение Хаггинса $\eta_{уд} = [\eta] + K'[\eta]C$. Для этого, используя вискозиметр

Уббелоде, определяли характеристическую вязкость ($[\eta]$) для растворов полимера с различными молекулярными массами (M). Далее, согласно вышеуказанному уравнению, определяли K' , характеризующий непосредственно качество растворителя.

С этой целью были использованы фракции полиэтиленгликолей с молекулярными массами 600, 3000, 4000, 20000 и соли $LiCl$ и $CsCl$, добавляемые в водные растворы ПЭГ.

На основании экспериментальных данных были найдены характеристические вязкости $[\eta]$ и, согласно уравнению Марка-Хаувинка-Куна $[\eta] = KM^\alpha$, определены коэффициенты K и α , которые связаны с конформацией, природой полимера и растворителя, а значит также зависящие от качества растворителя. Коэффициенты K и α и вычисленные значения параметра K' показали различное влияния солей $LiCl$ и $CsCl$. При добавлении $LiCl$ параметры K' и K увеличиваются, а α уменьшается, при добавлении же $CsCl$, наоборот, K' и K уменьшаются, а α увеличивается. Такое поведение параметров K' , K и α свидетельствует о снижении качества растворителя при добавлении $LiCl$, т.е. понижении растворимости полиэтиленгликоля, и об улучшении качества растворителя во втором случае при добавлении $CsCl$, т.е. повышении растворимости ПЭГ.

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА В СТУДНЯХ АГАРА

Прудько В.В., Масимов Э.А.

*Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
masimovspektr@rambler.ru*

Агар – один из полимеров-студнеобразователей, широко применяемых в различных отраслях промышленности.

Для исследования надмолекулярной структуры в водных растворах агара были использованы метод дисперсии оптической плотности и метод вискозиметрии. Измерения проводили в широком интервале температур – от комнатной ($\approx 20^\circ\text{C}$) до $80-90^\circ\text{C}$. Исследовали надмолекулярную структуру системы агар-вода и её изменение с изменением концентрации агара, температуры и при добавлении сахарозы.

Рассмотрено изменение надмолекулярного порядка в процессе застудневания и в процессе плавления, как полностью, так и частично сформированного студня и расплавленных структур. Определены размеры и число надмолекулярных частиц и их изменение в процессах понижения и повышения температуры. Определены температуры начала застудневания растворов и полного плавления образовавшихся студней. Поскольку студни агара образуются в результате застудневания их растворов, а процесс возникновения и развития в них пространственных структур протекает во времени, то, с целью уточнения температур застудневания и полного плавления студней, а также более подробного рассмотрения процесса структурирования, были получены кинетические зависимости вязкости и оптической плотности. Изучение данных, полученных с помощью метода дисперсии оптической плотности, показало, что размеры частиц при температурах выше температуры застудневания и ниже температуры начала плавления остаются постоянными, т.е. практически структура системы не меняется. Характер зависимости размеров частиц от температуры в области ниже температуры начала застудневания и выше температуры начала плавления указывает на существование как процессов агрегации и структурирования в системе, так и обратных процессов.

Приращение оптической плотности при понижении температуры связано в основном с увеличением размеров надмолекулярных частиц. Изменение структуры подтверждается и изменением вязкости при понижении температуры. Температуры застудневания и плавления студней, полученные обоими методами, практически совпадают. Площади петель гистерезиса, обусловленные большой разницей температур студнеобразования и плавления, образуемых кривыми охлаждения и нагревания, для системы агар-вода увеличиваются с повышением концентрации агара, что свидетельствует о повышении прочности образуемых структур.

Как известно, малые добавки сахарозы стабилизируют структуру свободной воды в растворе. Стабилизация же структуры воды должна припятствовать растворению третьей компоненты в водном растворе. Ухудшение растворимости третьей компоненты (а в данном случае снижение растворимости агара) должно способствовать студнеобразованию, так как одним из факторов, необходимых для образования студня, является снижение растворимости полимера. Эксперименты показали, что добавление сахарозы способствует студнеобразованию и делает студни более прочными, о чем свидетельствует повышение температур студнеобразования и плавления, оптической плотности и вязкости, площади петель гистерезиса.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АГАРА МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Масимов Э.А., Имамалиев А.Р., Прудько В.В.

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
masimovspektr@rambler.ru

Изучены температурная и концентрационная зависимости водных растворов агара. Опыты проводились как в режиме охлаждения, так и режиме нагревания. В спектральных свойствах водных растворов агара, также как и в других свойствах, обнаружен значительный тепловой гистерезис – несовпадение кривых охлаждения и нагревания. Гистерезисные кривые показывают, что при охлаждении раствора с концентрацией $c=1\%$ ассоциаты, ответственные за формирование пространственной сетки – каркаса, начинают образовываться уже при температуре $t=40^\circ\text{C}$, тогда как при режиме нагревания разрушение этих ассоциатов начинается при $t=60^\circ\text{C}$ и охватывает широкую температурную область. При увеличении концентрации полимера обе температуры – температура студнеобразования и температура плавления – растут и этот рост для температуры плавления более значителен. При увеличении концентрации агара растет также число ассоциатов и это приводит к уменьшению пропускания света раствором за счет увеличения светорассеяния на этих ассоциатах.

Сделана попытка объяснить полученные результаты на основе существующих моделей гидрогелей. Как известно, за счет наличия различных функциональных (как гидрофильных, так и гидрофобных) групп в агаровой молекуле фазовому переходу гель-раствор в водных растворах агара предшествует (по температуре) конформационный переход клубок-биспираль. Полученная биспираль состоит из двух спиралей, шаг которых составляет 1,9 мкм, сдвинутых друг относительно друга на 0,5 мкм. Во внутренней части биспираль содержится большое количество молекул, которые составляют связанную воду. Молекулы связанной воды входят в водородную связь с гидрофильными группами биспирали, тем самым придавая дополнительную прочность биспирали. Далее большое количество таких спиралей за счет водородных связей объединяются между собой и образуют более крупные суперспирали, образуя в дальнейшем прочную пространственную сетку – каркас студня.

Показателем прочности студней является площадь полученного теплового гистерезиса; она увеличивается с увеличением концентрации полимера. Введением различных добавок (неорганических солей, мочевины, сахаров и т.п.) можно изменить прочность студней, которая выражается в изменении площади тепловых гистерезисов.

Измерения проводились на спектрофотометре SPECO2D 200 PLUS в интервале длин волн 190 нм – 750 нм. Полученные данные по светопропусканию в растворах и гелях агара показали, что с увеличением температуры светопропускание растет, что вероятно связано с разрушением и размельчением имеющихся надмолекулярных структур и в связи с этим уменьшением рассеяния света на этих мелких образованиях. В случае раствора с концентрацией агара $c=0,1\%$ вес., где не наблюдается гелеобразования ($c < c_{\text{кр.}}$), наблюдается (при $\lambda=250$ нм) пик поглощения. По нашему мнению это обусловлено переходом $G \rightarrow \sigma^*$ в сульфогруппах, имеющихся в природном агаре.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА МАГНИЯ

Масимов Э.А., Гасанов Г.Ш., Пашаев Б.Г., Прудько В.В., Оджагвердиева С.Я.

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
masimovspektr@rambler.ru

Аномальные свойства воды играют ключевую роль в энергетике живых систем. Надмолекулярные и кооперативные свойства воды очень важны для адаптации живых систем к условиям окружающей среды. Энергетический обмен живых систем с внешней средой эффективен в условиях повышенной влажности и температуры $3-5^\circ\text{C}$. Именно в этом интервале (около 4°C) вода имеет аномалию плотности и молярного

объема. Для воды характерно образование за счет водородных связей (Н-связи) надмолекулярных динамических структур (кластеров) со временем перестройки порядка 10^{-10} – 10^{-11} с. Согласно кластерной модели воды, в области между кластерами существуют и свободные молекулы воды. Считают, что структурированная вода в основном состоит из кластеров. Кластерная структура воды играет важную роль в процессе самоорганизации живых систем. Поэтому исследование влияния внешних факторов, в том числе растворенных веществ, на структуру воды представляет интерес, исходя из того, что все процессы в организме происходят в присутствии воды.

Всякое вещество, растворенное в воде, существенно влияет на структуру воды. В данной работе нами было исследовано влияние сульфата магния $MgSO_4$ на структуру воды. Сульфат магния оказывает многогранное влияние на организм. При приеме внутрь он плохо всасывается, действует как слабительное средство и оказывает также желчегонное действие. Одной из особенностей сульфата магния является его угнетающее влияние на нервно-мышечную передачу. Эти и другие действия сульфата магния на организм, по-видимому, прежде всего, связаны с взаимодействием между молекулами воды и ионами Mg^{2+} и SO_4^{2-} в водных растворах сульфата магния. Эти ионы в водном растворе подвергаются гидратации. Ясно, что при этом структура воды должна изменяться. Мы исследовали электропроводимость, вязкость и другие свойства растворов для уточнения влияния сульфата магния на структуру воды. В работе использовали сульфат натрия $MgSO_4 \cdot H_2O$ (производство ООО «Тульская фармацевтическая фабрика» Россия). Концентрации растворов составляли от 5 до 25%.

Для измерения электропроводности водных растворов использовали ячейки из платиновых электродов. Измерение силы тока и напряжения проводили в переменных токах. Частота переменного тока была 1000 Гц. Для измерения температуры растворов использовали термопару из хромель-алюмеля. Измерения проводили в диапазоне температур 10–50°C. Точность измерений температур составляла 0,05°C.

Было установлено, что при определенной температуре удельная электропроводность раствора с увеличением концентрации сульфата магния увеличивается, достигает максимума при концентрации 20%, а затем уменьшается. Поскольку водный раствор сульфата магния широко применяется в медицине, то из данных по электропроводности растворов следует, что для приема внутрь лучше использовать водные растворы сульфата натрия с концентрациями ниже 20%.

МЕЛКОЗЕРНИСТЫЙ БЕТОН НА АКТИВИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ СИЛИКАТА НАТРИЯ

Базанов А.В.¹, Ахмадулина Ю.С.², Акулова М.В.², Федосов С.В.²

¹Институт химии растворов, Иваново, Россия

²Ивановский государственный политехнический университет

bazanov@hotmail.ru

Одним из перспективных направлений повышения прочности цементных композитов является механическое воздействие на систему затворения, обеспечивающее улучшение эксплуатационных показателей и снижение цементостойкости. Применение механической активации водных растворов силиката натрия влияет на процессы коагуляции, структуро- и гидратообразования, на возникновение конденсационно-кристаллизационной структуры бетона [1]. В результате более интенсивного химического взаимодействия частиц образуется жесткая объемная структура, значительно понижается водопоглощение мелкозернистого бетона [2].

В данной работе для определения роли механической активации водного раствора силиката натрия в формировании структуры мелкозернистого бетона исследовался физический показатель водопоглощения. Активация водного раствора Na_2SiO_3 проводилась в роторно-импульсном аппарате в течение 60 секунд, скорости вращения ротора 3000 об/мин, концентрациях водного раствора жидкого стекла 5% и 0,1%. Образцы естественного твердения выдерживали в нормальных условиях в течение 7, 14, 21 и 28 суток и подвергали испытанию в соответствии с действующими стандартами. Результаты выполненных экспериментов приведены в табл. 1.

Таблица 1 Водопоглощение мелкозернистого бетона на активированных растворах Na_2SiO_3

№ Образца	В/Ц	П/Ц	Время активации, сек	Содержание Na_2SiO_3 , %	Водопоглощение мелкозернистого бетона, %, при времени твердения, сут. /Под дробью процентное изменение относительно контрольного образца			
					7	14	21	28
1	0,5	2,9	-	-	11,3	9,6	7,9	6,8
2	0,5	2,9	60	5	8,9	7,3	5,4	5,1/-25,2%
3	0,6	3,2	60	5	10	8,5	6,8	5,6/-18,1%
4	0,6	3,2	60	0,1	10,7	8,9	7	5,8/-15,0%

Из анализа результатов, представленных в табл. 1, следует, что бетон, затворенный механоактивированным раствором силиката натрия, имеет меньшее водопоглощение по сравнению с контрольным образцом. Водопоглощение до полной стабилизации массы бетона образца №2 снижается на 25% относительно контрольного. Уменьшение водопоглощения в образцах №3 и №4 объясняется снижением расхода цемента, приводящим к сокращению объема гелевой составляющей, а также к упрочнению структурного каркаса бетонного камня. Улучшение структуры мелкозернистого бетона происходит и за счет уменьшения среднего размера пор и количества открытых доступных для воды пор [1,2]. Применение активированных растворов силиката натрия позволило снизить водопоглощение мелкозернистого бетона на 15% - 25% при экономии дорогостоящего цементного вяжущего до 10% [2].

1. Грановский И. Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах. – Киев: Наукова думка, 1984. – 299 с.
2. Свойства цементных композитов на механоактивированном растворе силиката натрия / С.В.Федосов, М.В.Акулова, Т.Е.Слизнева, Ю.С.Ахмадулина, В.А.Падохин, А.В.Базанов//Вестник МГСУ–2012.– №1.– С. 57-63.

ТЕРМОАНАЛИЗ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА АКТИВИРОВАННОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

Базанов А.В., Пузакова Е.А., Стрельников А.Н., Слизнева Т.Е., Акулова М.В.

¹Институт химии растворов, Иваново, Россия

²Ивановский государственный политехнический университет

bazanov@hotmail.ru

Применение хлорида кальция в производстве мелкозернистого бетона для ускорения схватывания и твердения сопряжено с риском развития коррозии бетона [1]. Поэтому сокращение количества добавки в бетоне при сохранении ее модифицирующих свойств является актуальной задачей. Одним из возможных путей решения данной задачи может служить механомагнитная активация (ММА) раствора хлорида кальция, используемого для затворения цементного теста.

В настоящей статье приводятся результаты исследования влияния ММА на соотношение фаз, образующихся в результате твердения цементного теста. ММА проводили в роторно-пульсационном аппарате, на выходе которого располагался магнит. С целью выяснения особенностей структурообразования применяли метод дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГА) [2]. Термограммы получены на дериватографе DERIVATOGRAPH Q-1500D В таблице приведены данные об исследуемых образцах, а также максимумы наблюдаемых термоэффектов.

№ образца	Количество добавки, % массы цемента	Режим активации	Максимумы термоэффектов, °С		
			I	II	III
1	-	-	130	500	805
2	-	A*	163	498	820
3	3	-	188	505	850
4	0,08	-	155	485	810
5	0,08	B**	180	480	855

Примечание. *A-ММА при частоте вращения ротора 4000 об/мин и времени активации 120 с; **B-ММА при частоте вращения ротора 4100 об/мин и времени активации 60 с.

Кривые ДТА всех исследуемых образцов характеризовались тремя эндотермическими эффектами, сопровождавшимися потерей массы. Глубокий пик при температурах 60...350 °С соответствовал испарению поровой жидкости, потере части гидратной воды, пик при температурах 360...560 °С – дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а пик при температурах 600...900 °С – дегидратации гидросиликатов кальция и разложению кальцита. Образец №5 показал наименьшую потерю массы во время I и II эндотермических эффектов, в то время как во время III эндотермического эффекта потеря массы была наибольшей среди рассматриваемых образцов. Данный факт указывает на более полную гидратацию в образце №5 за счет лучшего связывания кальция в гидросиликаты. Кроме того, смещение максимумов I и III термоэффектов в сторону высоких температур свидетельствует об образовании более прочных связей в кристаллогидратах, а смещение пика II термоэффекта в сторону низких температур говорит об уменьшении размеров кристаллов портландита, происходящее вследствие влияния магнитной обработки жидкости затворения. Образец №5 отличался повышенной прочностью и морозостойкостью.

1. Ратинов, В.Б. Розенберг, Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1989. 188 с.
2. Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Термические методы анализа. С-Пб: Изд-во ЛЭТИ, 1999. – 40 с.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МЕДИ

Самофалова Т.В., Семенов В.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

TSamofalova@bk.ru

Пленки сульфидов кадмия и цинка и твердые растворы на их основе являются одними из перспективных полупроводниковых соединений. Поэтому актуальной задачей является синтез сульфидных пленок с заданной кристаллической структурой и свойствами доступным методом, которым является пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений. Ранее [1] было показано, что формирование кристаллической структуры сульфидов кадмия и цинка связано с особенностями пространственного строения исходного координационного соединения: видом ацидолигандов, образованием водородных связей, стерическими затруднениями во внутренней сфере. Поэтому дизайн координационных прекурсоров с различной геометрией внутренней сферы позволяет формировать сульфиды кадмия и цинка разных полиморфных модификаций. Так как состав и строение исходных комплексов сказываются на строении и свойствах сульфидных пленок, это является основой для их направленного синтеза.

В настоящей работе проведены исследования кристаллической структуры и фазового состава пленок CdS, синтезированных из растворов координационных соединений $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Br}_2]$ при 400°C в присутствии ионов меди ($0, 10^{-6}, 10^{-4}$ ат. % Cu^+).

Результаты рентгенофазового анализа показали, что при распылении растворов используемого прекурсора происходит формирование пленок CdS вюртцитной модификации. При этом кристаллическая структура пленок сульфида кадмия не зависит от концентрации введенной примеси меди. Также в образцах не зафиксировано присутствие дополнительных фаз, например сульфида или оксида меди.

На дифрактограммах всех исследуемых пленок CdS практически всегда присутствуют пики (002) и (101), которые являются достаточно интенсивными. Это может быть связано с преимущественной ориентацией кристаллитов в пленке. С ростом содержания легирующей примеси межплоскостные расстояния в образцах незначительно увеличиваются.

1. А.В. Наумов, Т.В. Самофалова, В.Н. Семенов, И.В. Нечаев. *Ж. неорг. химии*, 2011, **56**, 666-672.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,

Москва, Россия

vitnik68@mail.ru

В настоящее время в связи с растущими темпами развития химической промышленности существует большая потребность в современных термостойких материалах, в том числе обладающих каталитическими и оптическими свойствами. Как известно, диоксиду титана характерна фотокаталитическая активность и относительно высокая температура плавления, что позволяет считать его перспективным термостойким катализатором. При этом золь-гель метод с использованием в качестве реагентов алкоголятов или β -дикетонатов металлов [1-3] позволяет получать оксиды в высокодисперсном состоянии как в виде порошков, так и в виде тонких плёнок и матриц композиционных материалов.

Целью данной работы являлось определение влияния концентрации тетрабутоксититана в спиртовом растворе на процесс кристаллизации при золь-гель синтезе диоксида титана.

С использованием растворов тетрабутоксититана в бутаноле в процессе гидролиза изучены их реологические свойства. При этом варьировались следующие параметры: концентрация $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$, количество добавляемого для снижения гидролитической активности ацетилацетона, гидролизующего компонента – этанольного раствора воды. В результате определены зависимости изменения динамической вязкости растворов во времени и получены гели, которые далее подвергались сушке при пониженном давлении с образованием ксерогелей.

Путём совмещённого ТГА/ДСК анализа до 1200°C в токе воздуха изучено их термическое поведение – при изменении концентрации тетрабутоксититана в исходных растворах наблюдается смещение тепловых эффектов, связанных с кристаллизацией диоксида титана и фазовым переходом анатаз-рутил.

Определено также влияние времени выдержки при термообработке ксерогелей на фазовый состав и микроструктуру продуктов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грантов 12-03-33005 мол_а_вед, 14-03-31002 мол_а, 14-03-00983 А).

1. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, **57**, 307-312.
2. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, **57**, 1521-1528.
3. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov. *Composites and Nanostructures*, 2011, **4**, 52-64.

ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОНОФОСФАТА КАЛИЯ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Овсеевко Л.В., Крутько Н.П., Ульянова Т.М., Титова Л.В., Кульбицкая Л.В.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1,

E-mail: ulya@igic.bas-net.by

В настоящее время усилия ученых направлены на получение высокочистой фосфорной кислоты и ее индивидуальных фосфатов щелочных и щелочноземельных металлов. В связи с чем, оптимизация технологического цикла получения фосфатов калия высокой чистоты из концентрированных растворов термической фосфорной кислоты и едкой калийной щелочи с учетом экологического аспекта процесса является важной задачей.

Синтез однозамещенного фосфата калия выполнялся из концентрированных водных растворов ортофосфорной кислоты, х.ч. и гидроксида калия, ч.д.а. В процессе синтеза оценивали влияние скорости нейтрализации кислоты щелочью, температуры реакции, pH маточного раствора на размер и форму кристаллов, выход продукта, степень его однородности по фазовому составу. Исследование структуры выполняли с помощью рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, оптической и электронной микроскопии.

Выполненные исследования позволили установить закономерности кристаллизации однозамещенного фосфата калия из маточных растворов:

В случае капельного способа введения реагента - едкого калия, низкой скорости его поступления в реактор с ортофосфорной кислотой и активном перемешивании раствора уже при pH 3,5 начиналась реакция образования мелких (менее 1 мм) кристаллов монофосфата калия.

При фронтальном способе подачи раствора реагента без перемешивания реакция взаимодействия и кристаллизация монофосфата калия происходит одновременно на поверхности и дне реактора в виде анизотропных иглообразных кристаллов. При этом фронт реакции образования продукта движется снизу вверх и сверху вниз в вертикальной плоскости. В результате образуется кристаллический осадок пирамидальной формы и происходит локальный разогрев маточного раствора до 80-90°C.

В зависимости от скорости и способа введения реагента, а также от метода прямой и обратной реакции нейтрализации образуются кристаллы монофосфата калия различной формы и размеров от 0,2 до 15 мм.

Проведенное исследование позволило оптимизировать технологический режим получения монофосфата калия с содержанием основного вещества 98,9-99,5 мас.% и средним размером кристаллов 2,5-3,0 мм, которые хранятся в закрытом контейнере на воздухе в течение 1- 2 лет, не слеживаясь, а также разработать условия синтеза и роста кристаллов KH_2PO_4 размером более 10-15 мм.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРАТАЦИИ ПРИРОДНОГО КАРНАЛЛИТА

Крутько Н.П., Ульянова Т.М., Овсеевко Л.В., Кульбицкая Л.В., Сычева О.А.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1,

E-mail: ulya@igic.bas-net.by

С целью разработки оптимального технологического режима переработки полиминеральной калий-магниево-й руды, а также определения ее элементного и фазового состава необходима информация о содержании гигроскопической и кристаллизационной воды. В связи с чем, было проведено исследование процесса сушки и дегидратации (удаления гигроскопической и кристаллизационной воды) и изменение структуры образцов рудного материала при нагревании в диапазоне температур 60-550°C.

Исследования выполнялись в изотермическом режиме по ступенчатой схеме нагревания в диапазоне температур 60 – 550 °С с интервалом 50 °С, время экспозиции на каждой температурной ступени составляло 2 ч, регулярное взвешивание выполнялось на электронных аналитических весах. Все образцы после термообработки при заданной температуре поэтапно выводились из эксперимента для дальнейшего анализа. Принятая схема эксперимента позволила оценить как суммарную потерю массы вещества, разделить температурные интервалы удаления гигроскопической и кристаллизационной воды, так и оценить воспроизводимость результатов потери массы веществ на отдельных этапах. Это важно, поскольку порошки полиминеральной руды не обладают фазовой и химической гомогенностью. Кинетику удаления гигроскопической и кристаллизационной воды, а также разложение карналлитовой руды исследовали в динамическом режиме с помощью дериватографа NETZSCH STA 409 PC/PG на воздухе со скоростью нагревания 2,5 °/мин с удалением газообразных продуктов.

Все образцы после соответствующей термообработки исследовались ИК спектроскопическим и рентгенофазовым методами анализа с целью установления возможного качественного и количественного изменения фазового состава и термохимических превращений в моно- и полиминеральных образцах калийно-магниевого руды.

Известно, что карналлит включает 6 молекул кристаллизационной воды и содержит также адсорбированную воду. При анализе содержания гигроскопической воды в минералах образцы обычно сушат при 105 °С согласно ГОСТ 13685-84. Проведенные исследования показали, что указанные условия сушки не приемлемы для калий-магниевого руды. Результаты эксперимента подтвердили, что как в изотермическом, так и динамическом режиме удаление воды начиналось при нагревании до 55-60 °С. Сначала удалялась гигроскопическая вода, а при 90 °С происходило одновременно отщепление и первой молекулы кристаллизационной воды карналлита. Этот процесс продолжался до 160-170 °С, последняя – шестая молекула кристаллизационной воды отщеплялась в области 200-230 °С. Дальнейшее нагревание образца карналлитовой руды до 380-400 °С вызывало плавление минерала, а выше 450 °С происходила деградация карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с образованием сильвина (KCl) и периклаза (MgO), что подтверждалось рентгенофазовым анализом. Присутствие в руде других минералов, содержащих кристаллизационную воду, – каинита и кизерита увеличивало температурный интервал дегидратации руды до 300 °С. Проведенное исследование позволило оптимизировать процесс сушки калий-магниевого рудного материала.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ РАЗЛИЧНОЙ СИММЕТРИИ*

Щербина М.А.¹, Чвалун С.Н.²

¹Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
имени Н.С. Ениколопова, Москва, Россия

²Научно-исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия
shcherbina@ispm.ru

Работа посвящена систематическому анализу структуры низкоразмерных супрамолекулярных термотропных и лиотропных систем, образованных секторообразными и конусообразными дендронами под действием различных движущих сил: ван-дер-ваальсовых взаимодействий (соединения на основе галловой кислоты), ионных сил (симметричные и несимметричные бензолсульфонаты щелочных металлов), фторофобного эффекта (дендроны с частично фторированными алкильными окончаниями). Проведенные исследования позволяют выделить основные закономерности формирования тех или иных структур и открывают широкие перспективы для направленного дизайна «умных» материалов с уникальным набором заданных свойств. Решение таких задач потребовало разработки новых методов исследования: рентгеновской и нейтронной рефлектометрии тонких пленок на поверхности жидкого субстрата, восстановления формы супрамолекулярных агрегатов из данных малоуглового рентгеновского или нейтронного рассеяния для их неупорядоченных ансамблей.

Главную роль в процессах самосборки играют процессы молекулярного распознавания эндо- и экзоресепторов, приводящие к спонтанному образованию функциональных надмолекулярных структур за счет слабых нековалентных взаимодействий. При этом многообразие форм надмолекулярных объектов определяется, прежде всего, формой элементарной единицы, а фазовое поведение системы – ее изменением под действием внешних условий.

Важно отметить, что самосборка часто приводит к образованию частично упорядоченных систем, в которых супрамолекулярные агрегаты формируют мезофазы различной степени упорядоченности (нематики, смектические слои, упорядоченные и неупорядоченные двумерные колончатые фазы, пластические кристаллы, кубические мицеллярные фазы, в том числе биконтинуальные). Для таких

систем характерны сравнительно бедные картины рентгеновского рассеяния. В то же время, параметры их «кристаллических» решеток могут достигать десятка нанометров, поэтому в одной элементарной ячейке содержится до нескольких тысяч атомов. Указанные факторы определяют необходимость разрабатывать принципиально новые подходы к интерпретации данных рентгеноструктурного анализа. Поскольку определение координат отдельных атомов в кристаллической решетке неосуществимо, такие методики характеризуются более низким разрешением, однако важны с точки зрения понимания структуры частично-упорядоченного вещества. Авторами разработан новый подход к интерпретации данных малоуглового рентгеновского рассеяния - метод восстановления распределения электронной плотности из относительной интенсивности кристаллографических рефлексов.

* Доклад представляет собой краткий обзор цикла работ “Структурообразование и фазовые превращения низкоразмерных самоорганизующихся систем различной симметрии”, получившего премию им. Е. С. Федорова Президиума РАН 2012 года

МИКРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГАНИТА В СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ СРЕДАХ

Стенников А.В., Копорулина Е.В., Мальцев В.В., Леонюк Н.И.

Государственное учебно-научное учреждение Геологический факультет Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова, 119991, ГСП-1, Москва, Россия

ya_email@geol.msu.ru

В настоящее время в различных областях техники широкое применение находят стеклокристаллические материалы, среди которых заметное место занимают композиты на основе кремнезема SiO_2 . В частности, стеклокерамика, получаемая в системе $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с добавками Co^{2+} и Zr^{4+} интересна своими оптическими и лазерными свойствами (см., например, [1]). Однако, ее синтез осуществляется, как правило, при сравнительно высоких температурах, (~1050-1300°C) [2]. Поэтому уместным представляется поиск более низкотемпературных стеклообразующих сред для этих целей. В представленной работе анализируются результаты по твердофазной и раствор-расплавной микрокристаллизации цинковой шпинели, ZnAl_2O_4 (ганита) в системе на основе борного ангидрида (B_2O_3), т.е. в сравнительно низкотемпературных условиях.

Эксперименты по получению стеклокерамического композита проводились в системах $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (SiO_2) и $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ в интервале температур от 400 до 1100°C и разном содержании ганитового компонента в исходной шихте (от 10 до 50 мас%). Идентификация фаз осуществлялась на основе рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН УМ1, а также с помощью сканирующей электронной микроскопии (Leo 1429VP + INCA 350).

Установлено, что формирование монофазных поликристаллических образцов ганита происходит при твердофазном синтезе в системе $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ при 1000°C в течение 3 суток. Средний размер кристаллов преимущественно октаэдрического габитуса составлял 2-3 мкм. Снижение температуры и времени реакции приводит к сокристаллизации низкотемпературных алюминатов цинка.

В целом, показано, что борный ангидрид перспективен в качестве стеклообразующей среды для подобных композитов, поскольку плавление происходит при температурах на 500 – 700°C ниже по сравнению с аналогичными силикатными системами. Использование предварительно синтезированной цинковой шпинели для получения стеклокерамики в системе $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ при температуре 400-500°C позволило избежать образования побочных фаз. Однако, при значительном содержании ганитовой составляющей (порядка 25%) происходит гравитационная дифференциация расплава, связанная, вероятно, с относительно большим размером кристаллов ганита.

Эксперименты в системе $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в близком температурном диапазоне привели к формированию различных боратов цинка и алюминия, стабильных и в более высокотемпературной области.

В заключении анализируется влияние используемых в работе способов подготовки шихты на качество и фазовый состав получаемых стеклокристаллических композитов.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке РФФИ-Укр-ф-а, грант № 13-05-90450.

- [1] R.M. Boiko, A.G. Okhrimchuk, A.V. Shestakov. Glass Ceramics Co^{2+} Saturable Absorber Q-switch for 1.3 - 1.6 pm spectral region, *OSA TOPS Advanced Solid State Lasers W. R. Bosenberg and M. M. Fejer*, 1998, Vol. 19, pp.185-188.
- [2] Ю. Е. Пивинский. Кварцевая керамика и огнеупоры: Т.1. Теоретические основы и технологические процессы/ Ю. Е. Пивинский, Е. И.Суздальцев; под ред. Ю. Е.Пивинского М.: Теплоэнергетик, 2008, 519 с

ТЕНЗОИМПУЛЬСНАЯ РЕГУЛЯЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

Юдина Н.С., Зарембо В.И.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), СПб, Россия
sarcoma89@mail.ru

Электроосаждённая медь широко используется при защитно-декоративном хромировании стальных и цинковых деталей как промежуточный слой, предназначенный для лучшего сцепления с металлами. Однако реплицирование осаждённым слоем микроструктуры поверхности основного металла требует дополнительной полировки промежуточного слоя перед нанесением блестящих никелевых покрытий. Увеличение дисперсности кристаллов осаждённой меди дает более гладкую поверхность покрытия, что снижает трудоёмкость механической обработки.

Применение метода фоновой акустической резонансной регуляции самоорганизации (ФАРРС) кинетических диссипативных структур новой фазы или иначе тензоимпульсной регуляции (ТИР) [1, 2] в процессе электрокристаллизации меди из сернокислых водных растворов сульфамида меди привело к изменению функции распределения микрокристаллов меди по размерам и плотности покрытия. В лабораторных условиях получены образцы гальванических медных покрытий на подложке из стали Ст3 в спонтанном и регулятивном режимах. Метод ТИР (при частоте следования регулятивных тензоимпульсов 500-1000 кГц) при малых плотностях тока (≤ 10 А/дм²) позволяет получить сравнительно более мелкое зерно медного покрытия (до 70%) при сохранении соотношения массы осадка и заряда (рис., а, б).

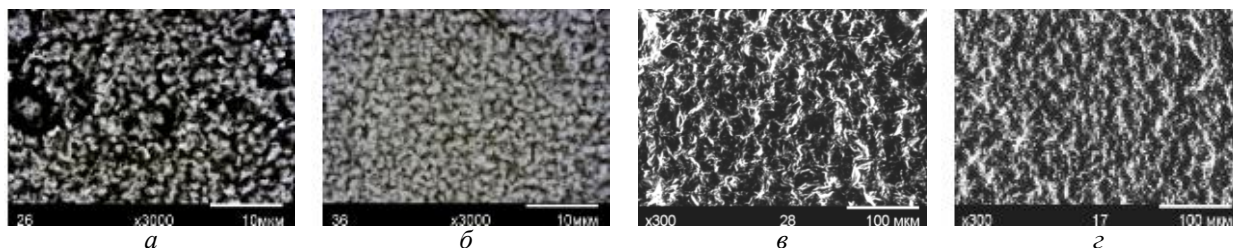


Рис. Планарные фотограммы тонких (а, б) и толстослойных медных покрытий (в, г) :

а, б – спонтанный и регулятивный (1000 кГц) режимы соответственно;

в, г – спонтанный и регулятивный (2000 кГц) режимы соответственно

Сравнительный анализ толстослойных покрытий, полученных при прохождении заряда ~ 6 кКл/дм² (плотность тока 2 А/дм²) в режиме ТИР (2000 кГц), показал, что при той же толщине гальванического слоя его плотность становится больше ($> 2\%$). Обнаружено изменение характера рельефа поверхности гальванического слоя: рост дисперсности и однородности (рис., в, г). Эти эффекты аналогичны полученным ранее результатам по электрокристаллизации хрома, никеля, цинка и согласуются с теоретическими положениями метода тензоимпульсной регуляции.

1. А.А. Колесников, В.И. Зарембо, В.А. Дёмин, Д.В. Зарембо. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, **6(98)**, 90-98.
2. А.А. Колесников, В.И. Зарембо. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, **6(98)**, 99-108.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНОВЫХ ПЛЕНОК НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Волоскова Е.В., Бердникова Л.К., Полубояров В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,
lenavoloskova@yandex.ru

Настоящая работа посвящена исследованию изменения физико-механических свойств пленок на основе коллагена молекулярной массы 360 кДа при модифицировании их нанодисперсным гидроксипатитом. Образцы для исследования получали из 1,5%-ого раствора полимера в 0,25 М уксусной кислоте методом полива на полиэтиленовую подложку. Толщина коллагеновых пленок составляла $18,5 \pm 2,5$ мкм. В качестве модификатора использовали гидроксипатит (ГАП) со средним размером частиц 20 нм в количестве 0,01-5 масс.%. Керамические частицы вводили в пленки на стадии получения рабочего раствора. Коллаген с молекулярной массой 360 кДа в процессе пленкообразования формирует достаточно крупные (50-90 мкм) структурные единицы, по форме напоминающие сферолиты. После

модифицирования пленок нанодисперсным гидроксипапитом наблюдали уменьшение размеров сферолитов и образование зерновой структуры (размер зерен 4-5 мкм) при содержании модификатора 0,1-0,5 масс.%. При концентрации модификатора более 0,5 масс.% вновь наблюдается образование сферолитов, достигающих средних размеров 27 мкм. При содержании модификатора 5 масс.% снова наблюдается разрушение сферолитов с образованием зерен размером ~5 мкм.

Изменение средних размеров структурных единиц коллагеновых пленок сказывается на их физико-механических свойствах. Изменение прочности при разрыве модифицированных коллагеновых пленок имеет корреляцию с размером структурных единиц: при минимальном среднем размере структурных единиц (4-5 мкм) прочность коллагеновых пленок также минимальна и составляет 18 МПа (прочность немодифицированных пленок ~ 48 МПа).

Казалось бы, если зерна меньшего размера имеют большую площадь контакта, то это должно приводить к большей прочности пленочного материала. Но в данном случае (при содержании модификатора 0,5 масс. %) высоких прочностных показателей не наблюдали. Это объясняется тем, что при содержании модификатора в количестве 0,5 масс.% зерна полимера имеют практически монодисперсное распределение по размерам. А немодифицированная коллагеновая пленка, помимо большего среднего значения структурных единиц имеет их полидисперсное распределение по размерам. Следовательно, между большими сферолитами располагаются более маленькие, что увеличивает количество контактов.

К тому же сферолитная структура является более прочной чем, зерновая. Это связано с тем, что при разрыве пленочного материала, который имеет сферолитную структуру идет сначала процесс ориентации кристаллитов, образующих сферолиты, а затем уже и непосредственно процесс растяжения и разрушения кристаллической структуры [1]. Поэтому, коллагеновые пленки, как немодифицированные, так и модифицированные, обладающие сферолитной структурой, являются более прочными, чем коллагеновые пленки, имеющие минимальный размер зерна.

1. Физика твердого тела: лабораторный практикум. Методы получения твердых тел и исследования их структуры / под ред. А.Ф.Хохлова. М.: Высшая школа, 2001, 362.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КАРБИДА КРЕМНИЯ

Дербенев А.В., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
alexander.derbenev@mail.ru

Среди керамических материалов карбид кремния является одним из наиболее распространённых и перспективных соединений – компонентов бескислородной керамики благодаря своим уникальным характеристикам, таким как высокая температура плавления, стойкость к окислению, механическая прочность, фазовая стабильность в широком интервале температур и химическая инертность. Карбид кремния на сегодняшний день является одним из наиболее востребованных веществ в таких областях применения, как авиа-, ракето-, автомобиле-, приборостроение, электроника, изготовление абразивных и режущих инструментов. SiC является одним из ведущих материалов для создания устройств, работающих в агрессивных средах при высоких температурах и высокой мощности. Как известно, золь-гель метод позволяет синтезировать данное соединение в нанокристаллическом состоянии, как в виде порошков, так и в виде тонких плёнок и матриц высокотемпературных композиционных материалов [1], а варьирование условий синтеза, в частности давления, даёт возможность изменять морфологию продукта.

Таким образом, целью данной работы являлось установление зависимости морфологии высокодисперсного карбида кремния от давления при золь-гель синтезе.

С использованием тетраэтоксисилана, муравьиной кислоты в качестве катализатора гидролиза, воды как гидролизующего компонента, спиртового раствора фенолформальдегидной смолы – источника углерода, и ацетона в качестве растворителя методом ротационной вискозиметрии изучен процесс гелеобразования и определена зависимость реологических свойств растворов от количества катализатора и гидролизующего компонента. С использованием полученных прозрачных гелей формировались ксерогели, которые далее подвергались термообработке в инертной атмосфере с образованием высокодисперсной смеси «SiO₂-C». Далее производилась термообработка при 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500°C с выдержкой в течение 5 часов при пониженном давлении и в атмосфере аргона. Морфология продуктов изучалась методом сканирующей электронной микроскопии, фазовый состав определялся с помощью рентгенофазового анализа. Термическое поведение порошков до 1400°C в токе воздуха исследовалось с применением совмещённого ТГА/ДСК анализа.

Таким образом, установлено влияние давления, температуры и времени выдержки на процесс кристаллизации при золь-гель синтезе высокодисперсного карбида кремния.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-03-33005 мол_а_вед, 13-03-12206 офи_м, 14-03-31002 мол_а).

1. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, Derbenev A.V., Nikolaev V.A., D.V. Grashchenkov, V.G. Sevastyanov, E.N. Kablov, N.T. Kuznetsov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2013, **58**, 1143-1151.

НОВОЕ В СИНТЕЗЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРА

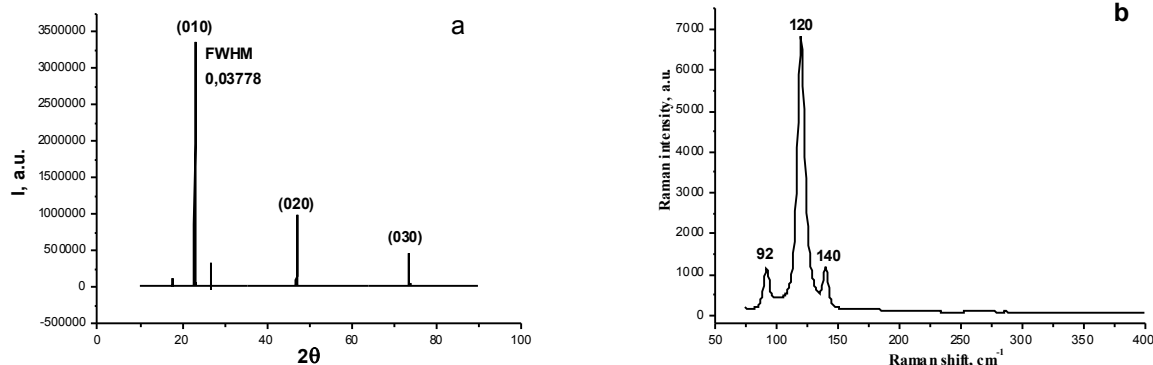
Шапиев И.М., Исмаилов А.М., Рабаданов М.Х., Алиев И.Ш.

ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет», Махачкала, Россия

egdada@mail.ru

Интерес к теллуру обусловлен возможностью реализации на практике его уникальных качеств. В настоящее время одним из интенсивно развиваемых направлений является разработка технологии синтеза тонких пленок Te с целью изготовления на их базе сенсоров, чувствительных к различным газам (NO_2 , CO_2 , NH_3 , H_2S) [1]. Для получения тонких пленок теллура наиболее часто используют метод термического вакуумного напыления. Паровая фаза теллура при термовакуумном напылении преимущественно состоит из двухатомных молекул Te_2 [2], что обуславливает низкую подвижность этих адсорбированных молекул на ростовой поверхности. В результате пленки теллура получаются мелкозернистыми и дефектными. Кроме того, наличие в ростовой камере кислорода, в составе остаточных газов и газов натекания, приводит к образованию термоустойчивых молекул TeO , TeO_2 , которые входят в растущую пленку теллура и также нарушают структурный порядок.

Данная работа посвящена новому методу получения пленок Te с высоким структурным совершенством [3]. Главной особенностью метода является использование в нем водорода для термохимической активации процесса кристаллизации. Термохимический анализ возможных реакций в системе показывает, что в газовой фазе теллур присутствует в виде атомов. В работе представлены морфологии поверхности эпитаксиальных пленок Te на подложке из слюды (мусковит), а так же описание оптимального режима их синтеза. Приведенные на рисунке дифрактограмма (а) и спектр комбинационного рассеяния (б) эпитаксиальной пленки Te на слюдяной подложке позволяют сделать заключение о ее высоком структурном совершенстве, о чем свидетельствуют интенсивные и узкие пики.



Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического развития «Дагестанский государственный университет».

1. V. Bhandarkar et al. *Materials Science and Engineering*, 2006, **131**, 156–161.
2. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. Наука, 1961. С. 396.
3. Способ получения монокристаллических пленок и слоев теллура / Патент RU 2440640 C1, 20.01.2012.

ПОВЕРХНОСТИ ПЕРВИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФАЗ В КВАЗИТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ $\text{Ag}_2\text{Te-Sn(Pb)Te-Bi}_2\text{Te}_3$

Бабанлы Н.Б., Джем Кевсер Осман, *Машадиева Л.Ф., *Джафаров Я.И., Алиев И.И.

Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку Babanly_mb@rambler.ru

*Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Теллуриды тяжелых металлов представляют интерес для разработки новых полупроводниковых и термоэлектрических материалов, а также топологических изоляторов [1,2]. Разработка физико-химических основ направленного синтеза новых многокомпонентных нестехиометрических фаз и

функциональных материалов на их основе базируется на данных о фазовых равновесиях в соответствующих системах.

В работе представлены результаты физико-химического исследования квазипройных систем $\text{Ag}_2\text{Te-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (А) и $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (Б).

Синтезы исходных соединений и сплавов исследуемых систем проводили сплавлением высокочистых элементарных компонентов в кварцевых ампулах в условиях вакуума ($\sim 10^{-2}$ Па). Для приведения сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, литые образцы подвергали гомогенизирующему отжигу при 600 К в течение ~ 1000 ч. Серию сплавов отжигали при 800 К (500 ч.), а затем закаляли вбрасыванием ампул из печи в холодную воду.

Исследования проводили методами ДТА, РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных относительно Ag цепей с твердым электролитом Ag_4RbI_5 .

Построены некоторые политермические сечения, изотермические сечения при 500 К и 800 К, а также проекции поверхностей ликвидуса систем (А) и (Б), определены поля первичной кристаллизации фаз, типы и координаты нон- и моновариантных равновесий.

Установлено, что обе системы характеризуется образованием широкой полосы непрерывных высокотемпературных твердых растворов (γ -фаза) с кубической структурой вдоль разреза Sn(Pb)Te-AgBiTe_2 . γ -фаза образует широкую двухфазную область с Ag_2Te и различные двух- и трехфазные области с тройными соединениями боковых систем $\text{SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$, а также твердыми растворами на основе Bi_2Te_3 (β). При понижении температуры, начиная с ~ 715 К, происходит твердофазное разложение AgBiTe_2 и частичный распад γ -твердых растворов вблизи этого соединения с образованием гетерогенных областей $\beta + \gamma + \text{Ag}_2\text{Te}$ и $\beta + \gamma + \text{Sn(Pb)Bi}_4\text{Te}_7$.

Поверхности ликвидуса систем (А) и (Б) состоят из полей первичной кристаллизации Ag_2Te , β -фазы на основе Bi_2Te_3 , γ -твердых растворов по разрезам Sn(Pb)Te-AgBiTe_2 , а также тройных тетрадимитоподобных соединений $\text{Sn(Pb)Bi}_2\text{Te}_4$ и $\text{Sn(Pb)Bi}_4\text{Te}_7$.

Данные построенных Т-х-у диаграмм использованы для выбора составов расплавов и оптимальных температурных режимов при выращивании монокристаллов методом направленной кристаллизации.

1. Kanatzidis M.G. Semiconductors and semimetals. / Ed. Terry M. Tritt San Diego; San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001, **69**, 51-98.
2. Ereemeev S.V., Landolt G., Aliyev Z.S., Babanly M.B., Amiraslanov I.R. et al. *Nature Commun.*, 2012, **3**, 635-643.

ПОВЕРХНОСТЬ ЛИКВИДУСА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФАЗ В СИСТЕМЕ TI-Bi-Te

Джафаров Я.И., Мирзоева А.М., Вейсова С.М., Бабанлы М.Б.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
babanly_mb@rambler.ru

Теллуриды таллия-висмута являются перспективными функциональными материалами. Соединения TI_9BiTe_6 , TI_5BiTe_2 и фазы переменного состава на их основе демонстрируют высокие термоэлектрические показатели [1], TI_5BiTe_2 также является топологическим изолятором [2]. Для разработки методик и оптимизации условий синтеза и выращивания кристаллов TI_9BiTe_6 и TI_5BiTe_2 необходимы надежные данные по фазовым равновесиям в системе TI-Bi-Te и фундаментальным термодинамическим функциям указанных соединений.

Изучению фазовых равновесий в системе TI-Bi-Te посвящен ряд работ, обзор которых приведен в [3, 4]. Учитывая противоречивость литературных данных, нами предпринято новое исследование фазовых равновесий системы TI-Bi-Te .

Сплавы для проведения экспериментов были приготовлены сплавлением элементарных веществ высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах с последующим медленным охлаждением и отжигом ниже соответствующих солидуса (20-40 К) в течение ~ 800 ч. Исследования проводили методами ДТА (прибор Термоскан-2, хромель-алюмелевые термопары), РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker), а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных цепей относительно таллиевого электрода.

На основании полученных экспериментальных результатов, а также литературных данных по граничным бинарным системам построена проекция поверхности ликвидуса, изотермическое сечение при 300 К и некоторые политермические сечения фазовой диаграммы системы TI-Bi-Te . Установлены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Установлено, что в этой системе образуются два промежуточных соединения: TI_9BiTe_6 и TI_5BiTe_2 . Первое образует непрерывные твердые растворы с $\text{TI}_5\text{Te}_{3-x}$. TI_5BiTe_2 имеет широкую область гомогенности (до 11 мол%) по разрезу $\text{TI}_5\text{BiTe}_2\text{-}2\text{BiTe}$.

В системе Ti-Bi-Te квазибинарными оказались разрезы $\text{Ti}_9\text{BiTe}_6\text{-Ti}_2\text{Te}$ (Ti_5Te_3 , Bi). Ввиду отклонения максимума плавления от стехиометрического состава TiBiTe_2 разрезы $\text{TiBiTe}_2\text{-Ti}_9\text{BiTe}_6$ (Te , Bi_2Te_3 , Bi) являются частично квазибинарными.

На T - x - y диаграмме разграничены 15 полей, отвечающих первичной кристаллизации тройных и бинарных фаз, а также исходных простых веществ. Система имеет одно широкое поле расслаивания в жидком состоянии, образованное проникновением вглубь системы области расслаивания бинарной системы $\text{Ti-Ti}_2\text{Te}$. В результате этого, значительная часть $\alpha(\text{Ti}_2\text{Te})$ и $\delta(\text{Ti}_9\text{BiTe}_6)$ -фаз первично кристаллизуются по монотектическим реакциям. Поля первичной кристаллизации δ -, $\gamma(\text{TiBiTe}_2)$ - и $\beta(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$ -фаз занимают обширные площади на фазовой диаграмме. Это позволяет варьировать составы расплавов для выращивания монокристаллов указанных твёрдых растворов различного состава.

1. А.В.Шевельков. *Успехи химии*, 2008, 77, №1, 3-21.
2. С.В.Еремеев, Ю.М.Коротеев, Е.В.Чулков. *Письма в ЖЭТФ*, 2010, 91:11, 664–668.
3. М.Б.Бабанлы, А. Ахмадьяр, А.А.Кулиев. *Ж.Неорган.химии*, 1985, 30, 2356-2361
4. W.[Gawel](#), E.Zaleska, J.[Terpilowski](#) *J.Thermal Analysis and Calorimetry*, 1989, 3

ВЫРАЩИВАНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ МНГОВОЛНОВОЙ ДИФРАКЦИИ И СТАНДАРТНОЙ ДВУХВОЛНОВОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Марченков Н.В., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Ломонов В.А.
Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия
marchenkov@crys.ras.ru

Кристалл диоксида теллура (парателлури́т) является важным функциональным оптическим материалом, используемым для управления параметрами лазерного излучения, в качестве элемента бриллюэновского лазера и как двупреломляющий материал в видимом и среднем ИК-диапазоне. Современные требования к этим устройствам требуют серьезного повышения степени структурного совершенства выращиваемых кристаллов парателлури́та.

В настоящей работе описаны особенности выращивания методом Чохральского высококачественных кристаллов парателлури́та, полученные на основе совершенствования технологических условий роста (атмосфера выращивания, температура, скорость вытягивания и т.д.), в том числе, на основе моделирования процессов кристаллизации диоксида теллура. Особое внимание в работе уделено также исследованию дефектной структуры выращенных кристаллов, где наряду с традиционными оптическими интерференционными и поляризационными методами были использованы новейшие разработки в области высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии [1].

В большинстве рентгеновских измерений учитывается только амплитуда дифрагированного рентгеновского излучения (т.к. интенсивность отраженного образцом излучения, измеряемая в эксперименте, – это квадрат амплитуды рентгеновской волны) в то время как фазовая информация полностью теряется. Одним из немногих эффектов, где проявляется фаза рентгеновских волн, является так называемая мнговолновая дифракция. Данный эффект основан на том, что при определённых углах падения рентгеновского пучка на образец условие Вульфа-Брэгга может выполняться одновременно сразу для нескольких систем атомных плоскостей. В таком случае, дифрагированные различными системами атомных плоскостей пучки будут испытывать интерференционное взаимодействие друг с другом, что проявится в виде искажения профиля кривых дифракционного отражения соответствующих рефлексов. Форма данного искажения несет в себе информацию о фазах взаимодействующих рентгеновских волн и является высокочувствительной к структурным деформациям образца, вызванным, в том числе и наличием дефектов в его объеме. Вследствие этого, развитие рентгеновских фазочувствительных методов исследования важнейших функциональных кристаллических материалов является актуальной задачей на сегодняшний день.

В данной работе проведено сравнение возможностей методов стандартной двухволновой дифрактометрии и мнговолновой дифракции на примере исследования с помощью этих методик дефектной структуры кристалла TeO_2 , который был выращен в экспериментальном режиме, при котором фронт кристаллизации отличался от плоского, что в значительной степени способствует образованию дефектов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 14-02-31430 мол. а) и гранта Президента РФ МК-4476.2014.2.

1. Н.В. Марченков, А.Е. Благов, В.А. Ломонов, Ю.В. Писаревский, М.В. Ковальчук. *Кристаллография*. 2013. 58. № 2. С. 181–184.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ α - Al_2O_3 ИЗ ГИДРООКИСНЫХ И АМОРФНЫХ АЛЮМОГЕЛЕЙ

Галахов А.В., Зеленский В.А., Шелехов Е.В., Коваленко Л.В.

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия zelebsky55@bk.ru

К керамике конструкционного назначения, в частности к керамике на базе Al_2O_3 , предъявляются повышенные требования по механической прочности. Для обеспечения этой характеристики в производстве изделий используются порошки с субмикронным размером частиц. В основе большинства современных промышленных технологий получения порошкового сырья для оксидной конструкционной керамики лежит жидкофазный метод синтеза, который включает синтез гидроокислов с последующим переводом их высокотемпературной обработкой в оксиды. Фазовые превращения в алюмогелях из гидроокисей алюминия – проблема «древняя» и хорошо изученная. Известные результаты вкратце

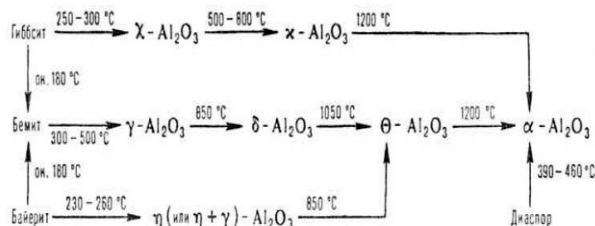


Рис. 1. Последовательность фазовых превращений при термообработке гидроокисных прекурсоров α - Al_2O_3 .

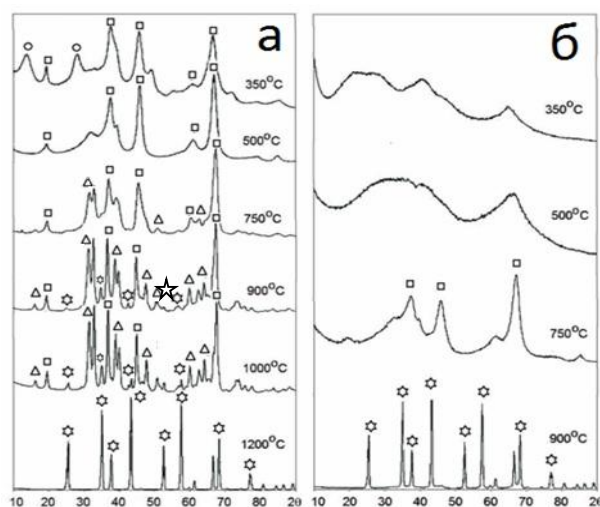


Рис. 2. Рентгенограммы осадка (а) и геля (б) после серии 2 час обжигов при различных температурах – бемит, γ - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 .

представлены на рис.1. Во всех случаях (за исключением диаспора) кристаллизация α - Al_2O_3 начинается при довольно высокой температуре-1200°C. Снижение температуры синтеза порошкового сырья – прямой путь увеличения его дисперсности.

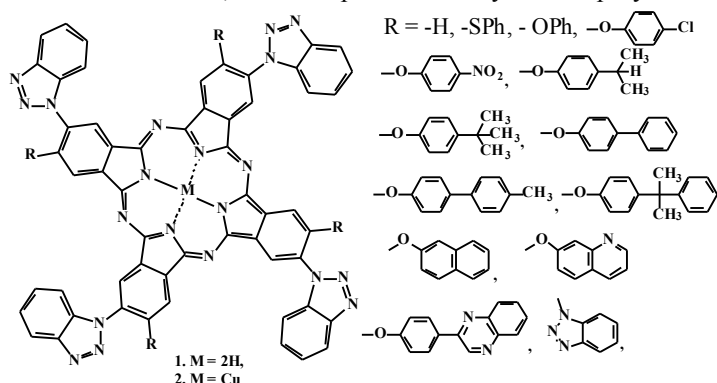
В настоящей работе мы провели исследование фазовых превращений не в алюмогеле, содержащем гидроксиды, а в аморфном. Аморфный гель (далее гель) приготавливали из водного раствора нитрата алюминия. Параллельно из того раствора по известной схеме аммиаком осаждали гидроксид алюминия (далее осадок). Гель и осадок подвергали термической обработке в серии обжигов при различных температурах с мониторингом фазового состава. Результаты показаны на рис.2. Из них следует, что цепочка фазовых превращений с ростом температуры для прекурсоров различного происхождения (геля и осадка) заметно отличается. Если осадок претерпевает известную последовательность превращений бемит $\rightarrow \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 , которая заканчивается кристаллизацией α -фазы при 1200°C, то обезвоженный гель сохраняет аморфную структуру до достаточно высокой температуры - 500°C. Далее при 750°C образуется γ - Al_2O_3 , которая переходит в α - Al_2O_3 полностью уже при 900°C. Это на 300°C ниже, чем при кристаллизации из осадка. Средний размер частиц для порошков из осадка составил 0,34 мкм, а для полученных из обезвоженного геля – 0,09 мкм. Таким образом, снижение температура кристаллизации α - Al_2O_3 на 300°C вкупе с увеличением дисперсности продукта делает привлекательным использование схемы получения α - Al_2O_3 из обезвоженного геля, как в лабораторной, так и в производственной практике.

ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С МЕДЬЮ

Бумбина Н.В.¹, Аكوпова О.Б.¹, Усольцева Н.В.¹, Знойко С.А.², Майзлиш В.Е.², Шапошников Г.П.²¹Ивановский государственный университет, Иваново, Россия n.bumbina@mail.ru²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Актуальным направлением в области химии является поиск новых жидкокристаллических (ЖК) материалов. Особое внимание в этой связи вызывают производные фталоцианина (Pc), которые нашли широкое практическое применение во многих областях науки и техники [1].

Целью работы является прогноз мезоморфизма, характерного для дископических мезогенов (*ДМ*), с помощью расчета и анализа молекулярных параметров (*МР*) [2] у серии смешанно-замещенных *Рс* и их комплексов с медью, а также сравнение полученных результатов с экспериментальными данными [3, 4].



Объектами исследования являются смешанно-замещенные фталоцианины, сочетающие фрагменты бензотриазола и заместители различной природы, а также их металлокомплексы с медью.

В работе проведено предварительное построение и оптимизация молекулярных моделей смешанно-замещенных фталоцианинов и их комплексов с медью, а также выполнен расчет и анализ *MP*.

Прогноз способности проявления мезоморфизма, характерного для ДМ, осуществлялся сравнением расчетных значений МР с классификационным рядом [2]. Полученные данные находятся в рамках достоверности используемого нами метода, что указывает на возможность его применения для поиска ДМ среди как безметалльных, так и металлосодержащих смешанно-замещенных производных фталоцианина.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ на 2014-2016 гг. и базовой частью государственного задания НИИР № 795 (ИГХТУ).

1. Д. Вёрле, Г. Шнурфайль, С. Макаров, А. Казарин, О. Суворова. *Макрогетероциклы*, 2012, **5**, 191-202.
2. О.Б. Аكوпова, Е.В. Курбатова, М.С. Груздев. *ЖОХ*, 2010, **80**, 243-249.
3. С.А. Знойко, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников, В.В. Быкова, Н.В. Усольцева. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, 2011, **4**, 69-79.
4. С.А. Знойко, В.Е. Майзлиш, Г.П. Шапошников, И.Г. Абрамов. *Известия вузов. Химия и хим. технология*, 2012, **55**, 13-25.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИЛКОСТЬ - ВОЗДУХ

Постников В.А.¹, Чертопалов С.В.², Троцан А.Н.²

¹ Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина

² Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
postva@yandex.ru

В настоящее время задачи органической полупроводниковой электроники тесно сопряжены с необходимостью развития физико-химических основ кристаллизации органических веществ. Для изготовления устройств электронной техники нужны методы быстрого роста качественных монокристаллических пленок. В недавней работе [1] сообщается о методике сверхбыстрого роста (до 40 мм в сутки) монокристаллических пластин нафталина и дифенила на границе раздела жидкость – воздух. Предложенный способ основан на постепенном переводе замкнутой системы в пересыщенное состояние (в изотермических условиях) за счет процессов испарения и конденсации растворителей двух типов – хорошо растворяющего (этанол) и плохо растворяющего (вода), и связан с закономерностями адсорбции органических веществ на границе раздела фаз. Применяя данную методику с использованием толуола в качестве хорошего растворителя и этанола в качестве плохо растворяющего, в течение суток были получены монокристаллические пластины антрацена $C_{14}H_{10}$ размером до 6 мм и тетрацена $C_{18}H_{12}$ размером до 5 мм. Данный результат в отношении скорости роста значительно превосходит результат работы [2], где авторам аналогичным способом в смеси растворителей дихлорметана и метанола на границе раздела жидкость – воздух удалось вырастить монокристаллическую пластину антрацена размером до 1 см и толщиной до 300 мкм в течение двух недель.

При исследовании морфологии полученных монокристаллических пленок ароматических веществ установлено, что верхняя грань, обращенная к воздуху, гораздо более качественная, чем нижняя, смачиваемая раствором. Методами рентгено-структурного анализа исследована структура кристаллов и установлена ориентация главных кристаллографических осей относительно плоскости роста, которая

компланарна границе раздела жидкость – воздух. Полученные данные об ориентации молекул ароматических веществ относительно межфазной границы укрепляет предположение о том, что в период перед образованием зародышей на границе раздела жидкость – воздух формируются мономолекулярные слои подобно ленгмюровским, которые при определенном критическом пересыщении в поверхностном слое раствора начинают кристаллизоваться и разрастаться.

Предложена модель образования плоского зародыша органического кристалла на границе раздела жидкость – воздух, позволяющая определить критические параметры зародышеобразования. В предложенной модели существенную роль играет параметр смачивания $\Delta\sigma = \sigma_{cl} + \sigma_{c2} - \sigma_{l2}$, где σ_{cl} , σ_{c2} и σ_{l2} – соответственно межфазная поверхностная энергия на границе кристалл – воздух, кристалл – раствор и воздух – раствор.

1. В. А. Постников. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, **15**, 74–78.
2. Н. Shang et al. *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, **14**, 869–874.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ СЕРЕБРА С БИМОДАЛЬНЫМ ХАРАКТЕРОМ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Зеленский В.А., Трегубова И.В., Анкудинов А.Б., Алымов М.И., Пахило-Дарьял И.О.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия
zelensky55@bk.ru

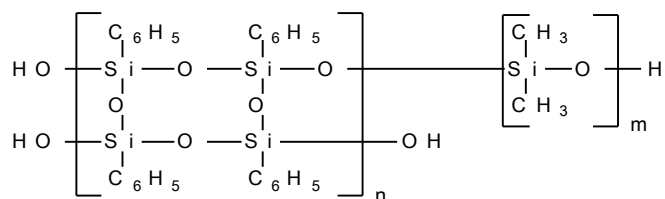
Применение комбинированных структур, таких как модифицированные композиции с использованием наночастиц разного размера является эффективным методом улучшающим эксплуатационные характеристики наночастиц. Композитные структуры менее склонны к когезии наночастиц, что в огромной степени способствует проявлению наноразмерных эффектов. В настоящей работе представлена новая методика синтеза высокодисперсных порошков серебра композиционного состава без использования токсичных реагентов. Синтез композиционного порошка серебра проводится методом жидкофазного химического осаждения из растворов солей серебра. Метод использует растворы реагентов высокой концентрации. Экспериментальные исследования создания комбинированных структур позволили выбрать наилучшие параметры для процесса синтеза. В оптимальных условиях синтеза получены порошки композиционного материала, состоящего из разных по размеру частиц серебра. Для этого готовились растворы нитрата серебра и аскорбиновой кислоты заданных концентраций: $C(\text{AgNO}_3) = 0,05$ моль/л; $C(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 0,4$ моль/л. В раствор азотнокислого серебра при одновременном его перемешивании через трубки разного сечения подавался раствор аскорбиновой кислоты. Полученные растворы обрабатывали в микроволновой печи в течение 10 минут. Охлаждали порошок при комнатной температуре и промывали дистиллированной водой до $\text{pH} = 7$. Полученные порошки серебра исследовались методами РФА, РЭМ, химического анализа. Показано, что синтезированный порошок серебра имеет бимодальный характер гранулометрического распределения частиц по размерам. Статистическая обработка размеров частиц полученного порошка выявила бимодальный характер гранулометрического распределения. Крупные частицы полученного композитного порошка имеют размер в диапазоне $0,6 \div 1,0$ мкм (средний размер составляет около 0,8 мкм). Мелкие наночастицы имеют размеры до 150 нм, но основная их часть это частицы диаметром от 80 до 100 нм. С целью исследования влияния концентраций восстановителя на морфологию и размер частиц серебра, был проведен ряд экспериментов по изменению концентраций аскорбиновой кислоты. Анализ частиц серебра, полученных при различных значениях концентраций восстановителя, показал, что при концентрациях более 0,4 моль/л наблюдается увеличение размера частиц серебра за счет их агрегации. При исследовании влияния pH в интервале 5-12, установлено, что увеличение pH раствора от 8 до 9,5 приводит к увеличению и агрегированию частиц серебра, а при $\text{pH} \geq 9,5$ появляются частицы с огранкой. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-08-00124-а)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРА ЛЕСТНИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Неёлова О.В.
Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия
o.neelova2011@yandex.ru

Использование силоксанового блок-сополимера, содержащего жесткие блоки полифенилсилесквиоксана и эластичные блоки одноцепочечных силоксанов, представляет большой интерес с точки зрения создания термостойких, электроизоляционных, прочных и одновременно

эластичных покрытий для защиты изделий электронной техники. В качестве основы композиции использован кремнийорганический блок-сополимер лестничного строения, состоящий из жестких фенилсилсесквиоксанных и эластичных одноцепочечных диметилсилоксановых звеньев с концевыми гидроксильными группами, следующего строения:



$$n = 5-8, m = 25-80$$

Массовая доля гидроксильных групп в блок-сополимере составляет 0,4-0,5 %, поэтому его можно отверждать по реакции поликонденсации. Полимер растворяли в толуоле. В качестве отверждающей системы использовали 10% раствор полидиметилборцирконилоксана в триэтоксисилане $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Дополнительно для увеличения степени сшивки блок-сополимера, снижения температуры и времени отверждения, получения стабильных диэлектрических характеристик покрытия в композицию вводили метакрилатметилтриэтоксисилан $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и 4,4'-дипиодифенилдималеимид. Данная отверждающая система обеспечивает однокомпонентность состава и не приводит к образованию при отверждении веществ, способных вызывать коррозию активных элементов, а также позволяет получать покрытия с высокой адгезией к различным конструкционным материалам. Композицию наносили на пластины методом полива и отверждали при температуре $+70^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Важным свойством полимерных защитных покрытий является сохранение эластичности при низких температурах. Поэтому была определена температура стеклования покрытия путем измерения величины тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ на частоте 10^6 Гц при отрицательных температурах. Резкое возрастание величины $\text{tg } \delta$ наблюдается в области температур минус $(70-72)^\circ\text{C}$, что можно принять за температуру стеклования полимера. Исследованы адгезионные свойства покрытия к поверхности следующих конструкционных материалов: алюминий, медь, золото (позолоченные медные пластинки), кремний, германий, арсенид галлия, феррит, поликор, стеклотекстолит методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78 в исходном состоянии и после воздействия температуры -70°C в течение 10 ч. Покрытие на всех типах изученных подложек не отслаивается, не растрескивается, сохраняет эластичность и высокую адгезию после воздействия низких температур.

ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ LiAsF_6 В МАЛОПОЛЯРНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Чекунова М.Д.¹, Тюнина Е.Ю.²

¹ ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный политехнический университет», Иваново, Россия

² ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
marchekunova@mail.ru

Прогресс в развитии литиевых аккумуляторов, способных обеспечить длительное и надежное функционирование приборов и техники различного назначения, связан с поиском новых электролитных систем, исследованием их электрохимических свойств и пониманием происходящих в них процессов [1]. Кинетическая устойчивость литиевого электрода происходит в результате образования пленки, которая образует защитные слои на литии, способные проводить литиевые ионы и предохранять электролит от восстановления. Однако, проблема создания перезаряжаемых литиевых источников тока (литиевых аккумуляторов) заключается в том, что катодно-осажденный литий в последующем цикле анодно растворяется уже не так эффективно, как металлический литий в первом разрядном цикле. При катодном осаждении лития образуется свежая очень активная поверхность, на которой нарастает пассивная пленка, а так как литий осаждается в форме дендритов, то во многих случаях пленка полностью обволакивает микрочастицы лития, предотвращая их электронный контакт с основой. Такое явление получило название «инкапсулирование» [2]. Инкапсулирование связано с такой характеристикой как эффективность циклирования литиевого электрода. Исследование циклируемости лития в растворах LiAsF_6 в тетрагидрофуране (ТГФ) и в метилацетате (МА) проводили по методике, описанной в [3]. Полученные результаты циклирования лития, осажденного на никелевой сетке с 10-ти кратным избытком емкости по сравнению с емкостью цикла в растворе, содержащем 1.5 моль гексафторарсената лития на 1 кг ТГФ, при плотности тока 1 mA/cm^2 показывают, что исследуемые растворы позволяют получить до 180 циклов. Установлено, что средняя эффективность циклирования литиевого электрода в

растворе гексафторарсената лития в тетрагидрофуране составляет 94 %. Скорость потерь емкости при циклировании лития в 1.5 M растворе LiAsF_6 в ТГФ составила 0.12 мА/см². Причиной снижения циклируемости является инкапсулирование. Этим явлением можно объяснить увеличение перенапряжения литиевого электрода с возрастанием числа циклов и резкое возрастание потенциала в последних разрядных циклах. Ограниченная циклируемость литиевого электрода (до 25 циклов) наиболее выражена на кривых циклирования лития в 1.5 M растворе LiAsF_6 в МА. При этом эффективность циклирования составляет всего 38 %, скорость потерь емкости – 0.6 мА/см². Таким образом, литиевый электрод наиболее подвержен инкапсулированию в растворах LiAsF_6 в метилацетате, и система LiAsF_6 – тетрагидрофуран является перспективной для использования в литиевых аккумуляторах.

1. Е. Yu. Tyunina, M. D. Chekunova. *Journal of Molecular Liquids*, 2013, **187**, 332-336.
2. А. М. Скундин. *Электрохимическая энергетика*, 2001, **1**, 1-15.
3. Л. А. Зятькова, В. Н. Афанасьев, М. Д. Чекунова. *Изв. Вузов. Химия и хим. технология*, 2002, **45**, 21-25.

ГИДРОСИЛИКАТНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Масленникова Т.П.¹, Корыткова Э.Н.¹, Кононова С.В.², Кручинина Е.В.²,
Ромашкова К.А.², Губанова Г.Н.²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
tpmas@bk.ru, svkononova@list.ru

В предшествующих исследованиях была показана целесообразность введения гидросиликатных наночастиц в матрицу поли(дифенилоксидамидо-N-фенилфальмид)а - (ПАИ) для формирования органо-неорганических композитов мембранного назначения с улучшенными свойствами [1]. Задачей данной работы является исследование влияния химического состава и размерности нанотрубок (НТ) хризотилового типа на физико-химические и транспортные свойства полученных нанокомпозитов.

Исследование процесса образования гидросиликатов $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ нанотрубчатого строения со структурой хризотила показало, что их кристаллизация в гидротермальных условиях зависит от природы исходных компонентов, параметров синтеза и характера реакционной среды. Установлено, что НТ образуются из различных исходных смесей; оксидов, гидроксидов и силикатов Mg и Ni, оксида кремния при $t=250-450$ °С, давлении не менее 10 МПа, продолжительности не менее 6 ч в водных средах с концентрацией 0.5-3 масс. % NaOH. Установлены условия получения химически чистых однородных продуктов синтеза: для $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - исходная смесь MgO и SiO_2 , $t=350$ °С, продолжительность 12-24 ч, 1 масс.% раствор NaOH; для $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – исходная смесь $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiSiO_3 , $t=400$ °С, продолжительность 24 ч, 1.5-2 масс. % раствор NaOH. Давление при синтезах составляло 70 МПа. Использование указанных параметров дает возможность получения НТ Mg- и Ni-хризотиллов определенных размеров (Mg-хризотила с внешним диаметром - $D_{\text{внеш.}} = 25-30$ нм и внутренним - $D_{\text{внутр.}} = 4-5$ нм, и для Ni-хризотила $D_{\text{внеш.}} = 15-20$ нм и $D_{\text{внутр.}} = 3-4$ нм, длина НТ составляла 100-500 нм), оптимальных для последующего введения в полимерные матрицы.

Были получены и исследованы композиционные пленки на основе ПАИ, с содержанием НТ от 2 до 10 масс. %.

Методом ПЭМ изучены ультратонкие срезы полученных композитов, показан характер распределения НТ в матрице в зависимости от их химического состава. Исследование термических свойств нанокомпозитов показало, что введение НТ $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ замедляет процесс выхода растворителя из ПАИ-матрицы, значительно увеличивает температуру стеклования и начало термодеструкции композитов по сравнению с базовым полимером. Введение НТ гидросиликата никеля не оказывает заметного влияния на температуру стеклования матричного полимера ПАИ.

Показано, что введение НТ гидросиликата магния в матрицу ПАИ приводит к формированию материала с улучшенными физико-механическими свойствами, проницаемого в большей степени, чем исходный полимер, в процессе перапарации по отношению к полярным жидкостям, в частности – воде и спиртам. Данные перапарационных исследований композитов с Ni-хризотилом показывают, что проницаемость композиционных пленок по этанолу и воде практически не изменяется.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-08-00887-а).

1. С.В. Кононова, Э.Н. Корыткова, К.А. Ромашкова и др. *ЖИХ*, 2007, **80**, 2064-2070

КОНСТРУИРОВАНИЕ И ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА ТРЕХЛУЧЕВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ – КОМПОНЕНТОВ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ковалёва М.И., Акопова О.Б.

НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета, Иваново, Россия

e-mail: arrow37@yandex.ru, akopov@dsn.ru

В последние годы интерес исследователей лежит в области изучения *звездообразных ДМ (ЗДМ)*. Они относятся к нетрадиционным ЖК в силу их особого молекулярного строения: наличие пустот в молекулярном окружении, конформационной подвижности и др. [1]. Эти особенности позволяют на их базе создавать новые мезогенные наноматериалы, которые могут быть использованы в солнечных батареях, светодиодах, различных датчиках и др. [1]. Наиболее активно изучаются трехлучевые ЗДМ, преимущественно гетероциклического строения. Они позволяют осуществить дизайн новых мезоморфных и функциональных материалов с комплексом полезных свойств, которые находят применение и как компоненты гибридных композиций [1].

Задачей настоящего исследования является конструирование и поиск новых ЗДМ – трехлучевых гетероциклов. Для этого нами использовался метод прогнозирования мезоморфизма дископодобных веществ, предложенный в работе [2]. Первоначально этот метод был опробован на серии звездообразных соединений с установленным типом мезоморфизма (30 ЗДМ и 30 их немезогенных аналогов). Построение и анализ гистограмм молекулярных параметров (МР) показали, что метод [2] пригоден и для прогноза различных типов мезоморфизма у ЗДС [3]. Базируясь на полученных данных, мы провели конструирование и выполнили прогноз колончатого и хирального мезоморфизма, 57 новых звездообразных производных трифенилена и их аналогов с нарушенной симметрией, провели синтез и исследовали ЖК-свойства некоторых из них. В результате было найдено достаточно хорошее согласие эксперимента и данных прогноза [4].

С целью расширения базы ЗДМ нового поколения с прогнозируемым типом мезоморфизма – перспективных наноматериалов для различных приложений, нами изучена другая серия соединений, а именно, трехлучевых гетероциклов, ЖК- свойства которых

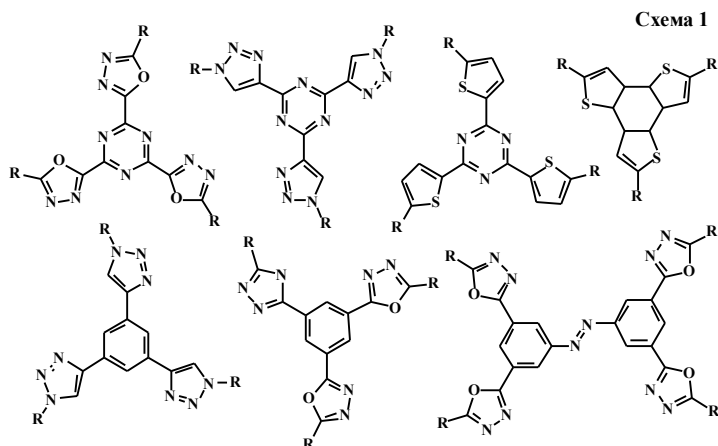


Схема 1

установлены ранее. Серия включала производные бензола, триазина, азобензола и бензотриитофена, в качестве мостиковых групп между алифатической периферией и ядром выступали пятичленные гетероциклы. Было проведено их моделирование в пакете программ *HyperChem Pro 6.0*, MM⁺, выполнен расчет МР и осуществлен прогноз мезоморфизма, характерного для ДМ. Полученные данные по прогнозу сравнивались с ранее установленными сведениями по мезоморфизму этой серии соединений. Найдены корреляционные зависимости.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках гос. задания ИвГУ для выполнения НИР на 2014-2016 гг. и совместной Программой Минобрнауки РФ и DAAD «Михаил Ломоносов».

1. B. Roy, N.De, K.C.Majumdar. *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 14560 – 14588;
2. О.Б. Акопова. Дис... докт. хим. наук, 2008, 502;
3. М.И.Ковалева, О.Б. Акопова., *Мат-лы VII студ. междунар. заочн. научно-практич. конф.: Новосибирск. Изд. «СибАК»*, 2013. С. 222 – 233. <http://www.sibac.info/>;
4. М.И. Ковалева, О.Б. Акопова, М.С. Груздев. *ЖК и их практ. использ-е*. 2013. Вып.4. С. 73 – 81.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

Бабичев И.В., Ильин А.П., Ильин А.А., Румянцев Р.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Россия

ilyin@isuct.ru

Синтез формальдегида из метанола на оксидных железо-молибденовых (Fe-Mo) катализаторах – это крупнотоннажный хорошо освоенный промышленный процесс. Высокий экзотермический эффект реакции окисления метанола и необходимость обеспечения условий безопасности процесса обуславливают его реализацию в трубчатых реакторах при низких исходных концентрациях метанола, ниже предела взрываемости смеси метанол-воздух. Однако эффективность Fe-Mo катализаторов сильно зависит от величины частиц и удельной поверхности. На данный момент не существует отечественного

катализатора на основе молибдата железа, поэтому основной целью работы является разработка катализатора синтеза формальдегида парциальным окислением метанола, не уступающего по своим показателям зарубежным аналогам.

При выполнении экспериментальных исследований, соотношение компонентов Mo/Fe варьировалась от 1.5 до 2.5. Катализаторы были приготовлены из гептамолибдата аммония и α -Fe₂O₃, путём активации в вибротомельнице в течении 45 минут, и последующим прокаливанием при 500⁰С продолжительностью 6 часов. Исходя из теоретических расчетов, в элементарную ячейку молибдата может войти без её искажения до 10 атомов молибдена, что отвечает атомному соотношению Mo/Fe в структуре молибдата 2.1. Как видно построенных нами рентгенограмм, при введении избыточного количества атомов Mo, образование новых фаз не наблюдается, вплоть до соотношения Mo/Fe=2.1. Вероятнее всего, это свидетельствует о образовании твердого раствора MoO₃ в структуре Fe₂(MoO₄)₃.

Наибольшая производительность формальдегида наблюдалась при соотношении Mo/Fe =2.1, так при температуре 300⁰С она составляла 12,83 мкмоль/г·с. Дальнейшее увеличение соотношения Mo/Fe не приводило к увеличению производительности формальдегида. Это вызвано тем, что при соотношении Mo/Fe=2.1 удельная поверхность равна 28,4 м²/г, это является максимумом для данного интервала соотношений, т. к. удельная поверхность проходит через экстремум в точке соотношения Mo/Fe = 2.1.

Одной из основных проблем этого катализатора является его низкая механическая прочность, поэтому нами были исследованы молибдаты других металлов, которые могли бы повысить механическую прочность катализатора, не снижая его каталитической активности. Наилучшие результаты показал молибдат кальция. Добавление его в катализатор повысило его механическую прочность, незначительно снизив каталитическую активность.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (CuInSe₂)_{1-x} (CoSe)_x

Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Шихалибеи Ш.Ш., Бабанлы М.Б.

Бакинский государственный университет

r-mirzoeva@mail.ru

Соединение CuInSe₂ и твердые растворы на его основе - широко исследуемые функциональные материалы. Получение фотоэлементов на основе CuInSe₂, который имеет коэффициент полезного действия (к.п.д.) свыше 18% позволяет проводить широкую исследовательскую работу. В представленной работе обсуждается влияние CoSe, характеризующегося металлической проводимостью на электрофизические свойства соединения α -CuInSe₂.

Сплавы твердых растворов синтезировали в вакуумированных (~0,1Па) кварцевых ампулах из особо чистых элементов при температуре 1100⁰С с последующим гомогенизирующим отжигом при температурах гомогенной области α -твердых растворов. Измерения электропроводности, термо-э.д.с. и теплопроводности проводили четырехзондовым методом при постоянном токе.

Известно, что растворение CoSe в α -CuInSe₂ составляет ~10 мол%. Введение малых количеств CoSe в состав способствует возникновению акцепторных уровней CuInSe₂, что приводит к компенсации собственных дефектов. При увеличении в составе концентрации CoSe в зонной структуре, примерно на уровне Ферми, возможно возникновение узкой 3d-незаполненной энергетической зоны. Если 3d-электрон переходного элемента обладает малой величиной стабильного (или квазистабильного) состояния, тогда возможность участия его в электрической проводимости возрастает. Именно этим можно объяснить резкое изменение проводимости в исследованных нами твердых растворах. С возрастанием концентрации CoSe в образцах коэффициент термо-э.д.с. уменьшается.

Изменение α в зависимости от температуры в рассмотренных образцах происходит также как в полупроводниках со сложной энергетической структурой. В интервале температур 350-400К на кривых наблюдается незначительное изменение с последующим возрастанием величины термо-э.д.с.

По зависимости удельной электропроводности от обратной температуры определены ширины запрещенной зоны, которая уменьшается с увеличением концентрации моноселенида кобальта. Чистый CuInSe₂ имеет энергетическую щель $\Delta E=0,97$ эВ. При содержании CoSe до 10 мол% она достигает 0,13 эВ. Энергии активации примесных уровней определены в интервале 0,024- 0,036 эВ.

В исследуемых образцах в интервале низких температур значения $\alpha^2\sigma$ достаточно большие, что позволяет использовать α - твердые растворы в качестве интересных объектов для исследований. Например, при содержании 5 мол% CoSe в составе твердого раствора величина $\alpha^2\sigma$ составляет 14013, а

при содержании 0,5 мол% CoSe $\alpha^2\sigma = 557,1$. На основании формулы $Z = \frac{\alpha^2\sigma}{\rho}$ для некоторых составов

вычислены значения термоэлектрических эффективностей. Полученные значения были следующими:

$$\begin{array}{ll} (\text{CuInSe}_2)_{0,995} (\text{CoSe})_{0,005} & Z = 0,025; \\ (\text{CuInSe}_2)_{0,95} (\text{CoSe})_{0,05} & Z = 0,745. \end{array}$$

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМО ЭДС. И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$

Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б., *Исмаилов Ш.С.

Бакинский государственный университет

**Азербайджанский государственный педагогический университет*

r-mirzoeva@mail.ru

Ранее в работах [1-4] была установлена обширная область твердых растворов где $x \leq 0,46$ при комнатной температуре. Исследованию электрофизических свойств CuInSe_2 посвящены многочисленные работы [5,6]. Соединение CuInSe_2 имеет ширину запрещенной зоны 0,97 эВ и инверсию проводимости, причем при формировании типа проводимости важное значение имеют дефектные уровни индия и меди.

Сплавы твердых растворов синтезировали в графитизированных кварцевых ампулах из особо чистых элементов при температуре 1100⁰С с последующим гомогенизирующим отжигом при температурах гомогенной области α -твердых растворов. Измерения электропроводности, термо-э.д.с. и теплопроводности проводили четырехзондовым методом при постоянном токе.

По зависимости удельной электропроводности от обратной температуры определены ширины запрещенной зоны, которая растет с увеличением концентрации моноселенида марганца. Чистый CuInSe_2 имеет энергетическую щель 0,97 эВ. При содержании MnSe до 5 мол% она достигает 1,07 эВ, а при 18 мол % MnSe 1,1эВ. Энергия активации примесных уровней определены в интервале 0,023 - 0,043 эВ. В примесной области проводимость твердых растворов сначала уменьшается, а затем несколько увеличивается.

Образцы твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ по знаку термо-э.д.с. во всем температурном диапазоне имеют отрицательный знак. С ростом концентрации MnSe кривая температурной зависимости термо-э.д.с. усложняется и при составе 18 мол % MnSe имеет два максимума. Это показывает сложную зонную структуру твердых растворов. Возможно, при определенной концентрации селенида марганца квазистабильный $3d^5$ уровень марганца участвует в проводимости.

1. Р.Дж. Мирзоева, М.Р. Аллазов, М.Б. Бабанлы // *Неорганические материалы*, 2008, Т.44, №11, с.1307-1309
2. Мирзоева Р.Дж., Аллазова Н.М., Бабанлы М.Б. // *Вестник БГУ, Серия естеств.наук*, 2005, №1, с.20-25
3. Мирзоева Р. Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. // *Вестник Бакинского Университета, Серия естеств. наук*, 2007, №1, с. 37-41
4. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. // *"Azərbaycan Kimya" jurnalı*, 2011, № 4, s.66-68.
5. Абдуллаев М. А., Камилов И.К., Магомедова Дж. Х., Хохлачев П. П. // *Неорган. материалы*, 2007, т.43, №12, с.1424-1428
6. Ефимов Н. Н. Магнитные свойства халькопиритов $A^I B^{III} C_2^{VI}$ ($A = \text{Cu}$; $B = \text{Ga, In}$; $C = \text{Se, Te}$), легированных марганцем и железом. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук*, Москва, 2012

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НИКЕЛЬОКСИДНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Кондрашова Н.Б.¹, Борисова И.А.¹, Вальцифер В.А.¹, Стрельников В.Н.¹,
Митрофанов В.Я.², Упоров С.А.²

¹*Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия*

²*Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*
Kondrashova_n_b@mail.ru

Получение никель содержащих мезопористых металлосиликатов (NiO-SiO_2) проводили темплатным гидротермальным синтезом при одномоментной соконденсации оксидов в щелочной среде (NaOH) в присутствии органозамещенных триалкоксисиланов - трис(триметилсилокси)силана, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{SiH}$ (TTSS); (2-цианоэтил)триэтоксисилана $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{CN}$ (CNETES), (3-аминопропил)триметоксисилана $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ (APTES). Были получены образцы с различными мольными соотношениями оксидов – от 0,025 $\text{NiO} - 1 \text{ SiO}_2$ до 0,2 $\text{NiO} - 1 \text{ SiO}_2$. Условия гидротермального синтеза - рН реакционной среды ~12, температура - 120 °С, время гидротермальной выдержки - 48 ч.

Методами РФА, ТГА, ИК и КР спектроскопии проанализированы общие тенденции формирования металлоксидных мезопористых композиций – NiO-SiO_2 при темплатной соконденсации оксидов в условиях гидротермальной выдержки.

Фазовый состав никельоксидных композиций, определённый в интервале $2\Theta=10-80^\circ$ свидетельствует о конденсации оксида никеля (II) в кубической сингонии с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$. На рентгенограммах обнаружены рефлексы, по совокупности которых можно идентифицировать фазу бунзенита. В образцах также определяется фаза оксида никеля (II) с пространственной группой $R\bar{3}m$, что соответствует гексагональной ромбоэдрической упаковке, являющейся производной структуры $Fm\bar{3}m$ (её можно представить как результат упорядочения ионов металла в чередующихся плоскостях $(111)_{Fm\bar{3}m}$). Такая структура реализуется в областях с повышенным содержанием никеля по сравнению со средним макроскопическим составом.

Образцы с мольными соотношениями компонентов $0,025\text{NiO} - 1\text{SiO}_2 - 0,1\text{NiO} - 1\text{SiO}_2$ в малоугловой области 2Θ демонстрируют наличие рефлексов, характерных для пространственной группы $P6mm$ – образцы имеют гексагональную организацию силикатных каналов. Образцы силикатных композиций с большим содержанием оксида никеля по отношению к диоксиду кремния демонстрируют деградацию мезопористой структуры. Наилучшие текстурные показатели, определённые методом низкотемпературной сорбции азота, наблюдались в образце $0,05\text{NiO} - 1\text{SiO}_2$: $S_{\text{БЕТ}}=1367\text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{общ}}=1,10\text{ см}^3/\text{г}$; $D_{\text{пор ср.}}=3,2\text{ нм}$.

Результаты исследований демонстрируют, что максимальным содержанием оксида никеля в силикатных композициях, позволяющим сохранить организованную структуру мезопор (MCM-41), независимо от вводимой органосилоновой добавки, является 10% (моль) по отношению к силикатной основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – проекты 14-03-00581 а, 14-03-96009 р урал а; программа фундаментальных исследований УрО РАН – проект № 12-И-3-3033.

ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНЕЗЁМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИНОПРОПИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Кондрашова Н.Б., Тиунова Т.Г., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н.

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия

Kondrashova_n_b@mail.ru

Проведена сравнительная оценка текстурно-структурных характеристик мезопористых кремнезёмов, модифицированных аминопропильными группами (АП) методом постсинтетической прививки их к поверхности диоксида кремния с упорядоченной структурой пор (MCM-41 и MCM-48), а также в процессе темплатного гидротермального синтеза материалов в аммиачной и щелочной средах. Расчётные мольные соотношения диоксида кремния и модификатора (APTEOS - 2-аминопропилтриэтоксисилана) при всех способах прививки аминопропильных групп составляли 1:0,5.

Текстурно-структурные свойства полученных образцов были исследованы методами низкотемпературной сорбции азота и РФА. Обнаружено, что способ модификации кремнезёмов значительно влияет на их текстурные показатели. Так, удельная поверхность образца после постсинтетической прививки аминопропильной группы к поверхности MCM-48 ($S_{\text{БЕТ}} = 1446\text{ м}^2/\text{г}$) снижается почти в ~ 3 раза по сравнению с исходным материалом. Распределение пор по размерам в образце является неоднородным. Показатели текстуры образца, полученного постсинтетической модификацией кремнезёма со структурой MCM-41 ($S_{\text{БЕТ}} = 1243\text{ м}^2/\text{г}$), снижаются менее существенно, но при этом, возрастает доля пор малого диаметра (менее 2 нм).

Очевидные различия в текстурных характеристиках кремнезёмов, модифицированных аминопропильными группами, наблюдаются в образцах, полученных темплатным гидротермальным синтезом в аммиачной и щелочной средах. Образец, полученный в щелочной среде, сохраняет форму изотерм сорбции, характерную для организованных мезопористых структур с узким распределением пор по размерам. Основные текстурные показатели, при этом, по сравнению с немодифицированным MCM-48, значительно снижаются. Образец, полученный стандартным темплатным гидротермальным синтезом в аммиачной среде в присутствии аминомодифицирующей добавки (APTEOS), имеет очень низкие текстурные показатели и распределение пор по размерам в широком диапазоне.

Рентгенофазовый анализ кремнезёмов, модифицированных аминопропильными группами в процессе постсинтетической прививки, в малоугловой области 2Θ показал, что организованная пористая структура – гексагональная (MCM-41) и кубическая биконтинуальная (MCM-48) сохраняется даже при высокой мольной доле модификатора - $\text{SiO}_2/\text{APTEOS} = 1:0,5$. На рентгенограмме образца, полученного темплатным гидротермальным синтезом в щелочной среде, присутствует 1 рефлекс. В образце, полученном методом THS в аммиачной среде, рефлексов при малых углах 2Θ (до 10°) не наблюдается – организованная структура мезопор отсутствует.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – проекты 14-03-00581 а, 14-03-96009 р урал а; программа фундаментальных исследований УрО РАН – проект № 12-И-3-3033.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Целищев Ю.Г., Лебедева И.И.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

tselishch@yandex.ru

Мезопористые материалы характеризуются высокоразвитой поверхностью, значительным объёмом и упорядоченной структурой пор, соразмерных молекулам, что делает перспективным их использование в различных отраслях промышленности и при разработке материалов и устройств нового поколения.

Целью настоящей работы являлось исследование основных параметров влияния на формирование структурных и текстурных свойств, фазовый состав мезопористых материалов на основе оксида алюминия. Пористый оксид алюминия получали гидротермальным синтезом (ГТС) из раствора сульфата или нитрата алюминия в условиях гомогенного осаждения, позволяющего регулировать пересыщение раствора, и дальнейшей выдержки материала в гидратированной форме при температуре 650 °С. Результаты исследований структуры, фазового состава, текстурных свойств и рентгенофазового анализа образцов, полученных при различной температуре ГТС ($T_{ГТС}$), приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние температуры ГТС на фазовый состав и текстуру оксида алюминия

$T_{ГТС}$, °С	Фазовый состав	Параметры пористой структуры*			Параметры микропористой структуры*	
		$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_o , см ³ /г	$D_{ср}$, нм	V_d , см ³ /г	$D_{д.ср}$, нм
90	Al ₂ O ₃ , аморфный	53	0,067	3,9	0,01	1,65
110	Al ₂ O ₃ , аморфный	200	0,440	3,7; 9,8***	0,047	1,61
130	γ -Al ₂ O ₃	171	0,443	3,5; 6,1; 9,8***	0,012	1,46

* - удельная поверхность ($S_{БЭТ}$), объём (V_o) и средний размер ($D_{ср}$) пор определены по методам БЭТ и ВЖН; ** - объём (V_d) и средний размер ($D_{д.ср}$) микропор определены по методу Дубинина-Астахова; *** - би- и полимодальное распределение пор по размерам.

Полученная форма изотерм адсорбции/десорбции образцов характеризуется четко выраженным гистерезисом с областью капиллярной конденсации адсорбтива и описывается IV типом изотерм по IUPAC, что свойственно мезопористым материалам. По результатам исследований установлены закономерности формирования мезо- и микропористой структуры оксида алюминия в зависимости от условий ГТС. Оценено влияние процессов упорядочения и кристаллизации на начальном этапе ГТС на образование пористой структуры. Получено, что температура ГТС может быть использована в качестве определяющего фактора формирования структуры, текстурных свойств и фазового состава мезопористого оксида алюминия (аморфного Al₂O₃ или кристаллического γ -Al₂O₃). Показано, что увеличение температуры синтеза приводит к образованию γ -Al₂O₃, направленному росту образующихся частиц вдоль основной кристаллографической оси и их организации в трехмерные структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 14-03-00957_а, 14-03-96009_р_урал_а.

ЭВОЛЮЦИЯ ЛАМЕЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА ТИТАНА ПРИ СПЕКАНИИ

Гуров А.А., Порозова С.Е., Сметкин А.А.

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Пермь,
Россия keramik@pm.pstu.ac.ru

Синтез нанопорошка в большинстве случаев – только этап в процессе получения материалов, при этом структурные особенности нанопорошка оказывают существенное влияние на структуру объемного материала. Цель работы – изучение структуры компактных образцов из нанопорошка диоксида титана. Порошок получали из водно-этанольного раствора хлорида титана с полимерными добавками обратным осаждением аммиаком [1]. Для поддержания постоянного значения рН использовали аммиачно-ацетатный буферный раствор. Температура прокаливании коагулята 500 °С. Порошок представляет собой

хорошо окристаллизованный анатаз с удельной поверхностью $70 \text{ м}^2/\text{г}$ (метод БЭТ) и средним размером частиц 20-22 нм (метод БЭТ и метод Шеррера). Размер частиц, определенный с помощью сканирующего электронного микроскопа *ULTRA 55* (*Carl Zeiss*, Германия), 40-45 нм. Как показывают проведенные измерения, частица порошка состоит обычно из 2-3 кристаллитов, имеющих пластинчатую форму, т.е. происходит когерентное сращивание наночастиц с образованием первичных агрегатов. Последние по данным [2], полученным для наночастиц CeO_2 и $\text{Ba}_4\text{Bi}_3\text{F}_{17}$, являются начальной стадией образования кристаллов. При получении порошков эти частицы образуют агрегаты размерами до нескольких микрон. В процессе формирования заготовки эти агрегаты обычно и выступают структурными единицами. Образцы получали одноосным полусухим прессованием порошка при давлении 200 МПа. С

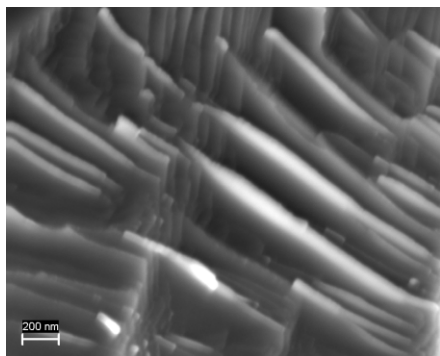


Рис. СЭМ-изображение диоксида титана ($T_{\text{сп.}}=1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Увеличение 40000.

помощью сканирующего электронного микроскопа *ULTRA 55* (*Carl Zeiss*, Германия) исследовали изломы после спекания при $1000\text{--}1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в воздушной атмосфере. Показано, что уже после спекания при $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ образцы имеют ламеллярную (слоистую) структуру, хотя при этом хорошо идентифицируются отдельные наночастицы (агрегаты). В дальнейшем плоскости становятся более четко очерченными, их частичное слияние, но не исчезновение, отмечено только после $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$. На рис. представлена структура образца, спекленного при $1300 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Расстояние между пластинами и толщина пластин 75-80 нм. Ширина отдельных «стержней» из которых состоят пластины около 40 нм. Такое строение препятствует протеканию диффузионных процессов между слоями внутри агрегатов. Происходит спекание поверхностей агрегатов с постепенным «захватыванием» внутренних слоистых областей. Слои расположены параллельно друг другу в пределах агрегатах, но разупорядочены в образце в целом.

1. В.Н. Анциферов, С.Е. Порозова, В.Б. Кульмetyева. *Физика и химия стекла*. 2012, **38**, № 3, 402-408.
2. П.П. Федоров, В.К. Иванов. *Доклады академии наук*. 2011, **417**, № 4, 468-471.

РАСЧЕТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА МНОГОСЛОЙНЫХ A_3B_5 -СТРУКТУР

Благин А.В.¹, Благин В.А.², Ващенко С.Н.¹, Драка О.Е.³, Середин Б.М.¹

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

² НИУ Московский энергетический институт, Москва, Россия

³ Волгодонский инженерно-технический институт – филиал НИЯУ МИФИ, Волгодонск, Россия
bla_gin@mail.ru

Висмутсодержащие гетероструктуры занимают в ряду узкозонных полупроводников особое место, поскольку изменением содержания висмута можно эффективно управлять оптическими свойствами приборов на их основе, а также в связи с возможностью получения полупроводниковых наноструктур с характерными размерами 1-100 нм, вследствие того, что фермиевская длина волны электронов у висмута велика (40 нм). Изменение геометрических параметров многослойных гетероструктур влечет за собой изменение их энергетического спектра. Все это позволяет производить исследования новых явлений и создавать оптоэлектронные приборы, работающие на межподзонных переходах в заданной области спектра. В настоящей работе осуществлен расчет распределения огибающей волновой функции по толщине многослойной гетероструктуры на примере структуры $\text{GaSb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaSb}$, а также рассчитаны эффективные массы электронов и дырок и скачки зон проводимости и валентной зоны на гетерогранице.

Показано, что увеличение числа слоев гетероструктуры ведет к расширению спектрального диапазона за счет создания новых энергетических уровней. В случае структуры $\text{GaSb}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaSb}$ с $x = 0,008$ имеет место расширение спектра от диапазона 9,5 – 12,4 мкм до диапазона 8,9 – 13,8 мкм. При добавлении двух слоев (яма/барьер) происходит добавление двух новых энергетических уровней (в зону проводимости и валентную зону).

Также установлено, что подбором соответствующих входных параметров квантоворазмерных структур (толщин слоев, количества слоев, содержания висмута) можно добиться получения структур с заданным спектральным диапазоном.

ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПРОЗРАЧНЫЙ АЛЮМОИТТРИЕВЫЙ ГРАНАТ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ

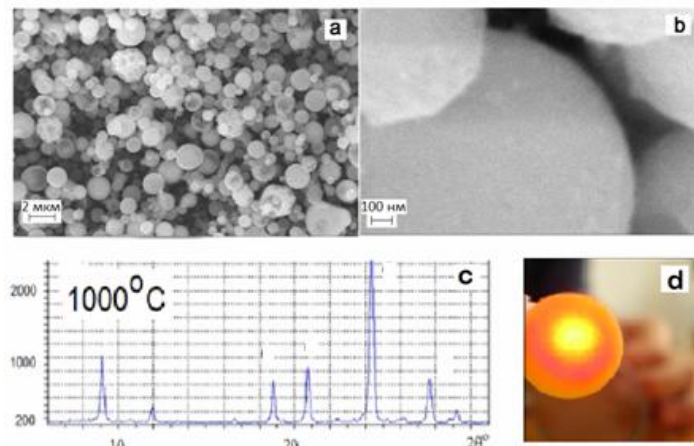
Галахов А.В., Зеленский В.А.

Учреждение Российской академии наук

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

aleksander.galakhov@yandex.ru

Поликристаллическая прозрачная керамика на базе алюмоиттриевого граната (YAG керамика) в настоящее время успешно используется для изготовления активных тел твердотельных лазеров высокой мощности. В отличие от традиционно применяемой для этих целей монокристалльной, получаемой трудоемким выращиванием из расплава, поликристаллическая производится по традиционной порошковой керамической технологии, что сулит заметный технический и экономический эффект. Обычно для получения такой керамики используют смесь исходных порошковых компонентов высокой чистоты и дисперсности (Al_2O_3 и Y_2O_3). Отформованные заготовки подвергают реакционному спеканию при 1750°C . Высокая дисперсность применяемого порошкового сырья обуславливает применение в такой технологии современных недешевых методов: изостатическое прессование, спекание под давлением – горячее прессование. Часть этих проблем можно решить, применяя предварительно синтезированное порошковое сырье, умеренной дисперсности, но с высокой активностью при спекании [1].



a, b - наноструктурированные порошки алюмоиттриевого граната, c-рентгенограмма порошков, d - YAG керамика, просвечивание лучом лазера

Порошки получали распылительным пиролизом – рис. а и b – из раствора минеральных солей. При невысокой дисперсности ($d_{cp}=1,24$ мкм) они обладали внутренней поликристаллической структурой с нанометровым размером зерна ($d_{cp}=42$ нм). Порошки состояли из алюмоиттриевого граната - рис. b. Других фаз в составе зарегистрировано не было. Образцы для спекания получали одноосным прессованием. Спекание проводили в вакууме. После 6-ти часовой выдержки при 1750°C материал приобретал прозрачность – рис. d.

Представленные здесь результаты могут оказаться полезными для организации технологии получения поликристаллической прозрачной YAG керамики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ- грант 13-08-00336 а

1. Наноструктурированные порошки для керамики. Галахов А.В., Виноградов Л.В., Антипов В.И., Колмаков А.Г. Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 9-10. С. 131-135.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССАХ ТЕРМОМИГРАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ P⁺-СЛОЕВ КРЕМНИЯ

Середин Б.М., Благин А.В., Архипова Н.Ю.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.Платова,

Новочеркасск, Россия

seredinboris@gmail.com

Использование метода термомиграции [1] при получении приборных структур твердотельной электроники ставит вопросы о необходимости формирования плоского слоя растворителя на основе алюминия, который в процессе перекристаллизации кремниевого источника оставляет за собой

высококачественный p^+ - слой монокристаллического кремния большой площади. В работе рассматривается один из перспективных вариантов термомиграции, позволяющий устранить деформацию кремниевых пластин при капиллярном формировании слоя раствора-расплава [2] за счет использования слоя пористого кремния (ПК). ПК - это монокристаллический материал, используемый обычно для получения толстых слоев диэлектрической изоляции [3] и имеющий такое важное свойство, как чрезвычайно высокая химическая активность, которая является следствием его высокой удельной поверхности. Кроме того, за счет большого числа нанопор ПК отличается более низкой к исходному кремнию плотностью. Формируется ПК путем анодной обработки в плавиковой кислоте.

В новом подходе получения слоя растворителя вместо микровыступов используется слой ПК, толщина которого задается равной расчетной толщине жидкой фазы. При такой схеме композиции в первый момент времени заполняется расплавом капилляр, образованный рельефом между слоем ПК на одной из пластин и второй пластиной. Затем, при дальнейшем подъеме температуры, за счет высокой химической активности ПК, происходит быстрое увеличение толщины жидкой фазы до толщины ПК, в результате чего образуется композиция Si-Al-Si с расчетной толщиной плоской зоны. Описанный прием исключает деформацию кремниевых пластин, поскольку в композиции отсутствуют изгибающие моменты, а статическое давление, образующееся при движении мениска расплава по капилляру, распределяется равномерно по поверхности пластин.

Металлографические исследования шлифов опытных структур, изготовленных с использованием слоя ПК, показали высокую планарность межфазных границ на стадии получения зоны и последующую хорошую стабильность термомиграции растворителя.

1. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. *Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов*. М.: Металлургия, 1987, 232 с.
2. Б.М. Середин, А.В. Благин. *Изв. вузов. Сев. Кав. регион. Технические науки*, 2013, **175**, С.122-127.
3. M.I. Beale, N.G. Chew, M.I. Vren, A.G. Cullis, I.D. Benjamin. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **46**, 86-88.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАММ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ A_3B_5

Ализаде Э.Г.¹, Благина Л.В.², Ващенко С.Н.¹, Середин Б.М.¹

¹Южно-Российский государственный политехнический университет
(НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

²Донской государственный технический университет, Волгодонск, Россия

Многие методы рентгеноструктурного анализа кристаллохимических параметров материалов основаны на генерации характеристического рентгеновского излучения, вызванной падением резко сфокусированного электронного пучка на исследуемую область. Изучение рентгенограмм позволяет рассчитать период решетки, что особо актуально в случае многокомпонентных материалов с наноструктурой, кристаллизующихся в условиях градиентной эпитаксии. Диаметр отклика на поверхности материала составляет, как правило, 1500 – 4000 нм. Проведение облучения по методу Косселя на рентгеноспектральном микроанализаторе позволяет ограничить размер пятна до 800 нм и сканировать поверхность образца с шагом 500 нм. В настоящей работе осуществлено компьютерное исследование косселевских рефлексов, полученных при анализе многокомпонентных твердых растворов на основе соединений A_3B_5 , в частности, GaAs. Программное обеспечение написано на языке Turbo C++ IDE 3.0. В качестве аргументов функция `xfigs` (вычисляющее ядро программы) обеспечивается кристаллографическими индексами Миллера для требуемых плоскостей, величинами углов раствора лучевого конуса, расстояние от объекта до пленки, а также цвет характерной линии. При построении сечений ядро обращается к банку данных исследуемых соединений и осуществляет интерполяцию по бинарным A_3B_5 компонентам структурного фактора исследуемой системы в зависимости от состава. Интерфейс программы представляет рентгенограммы в виде конических сечений. Расчеты позволяют фиксировать изменения межплоскостных расстояний с достаточной наперед заданной точностью. Представленная методика позволяет осуществлять прецизионный анализ микроструктуры кристаллов, результаты которого могут успешно использоваться на пути создания материалов с заданными свойствами. Такие исследования дают возможность резко сократить количество прямых измерений. Перспективы дальнейших исследований связаны с поиском способа резонансного усиления сигнала.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР "КРЕМНИЙ НА САПФИРЕ" МЕТОДАМИ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩЕЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ, РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Кондратьев О.А.¹, Благов А.Е.¹, Васильев А.Л.^{1,2}, Писаревский Ю.В.¹, Просеков П.А.¹, Серегин А.Ю.¹

¹Институт кристаллографии РАН, Москва

²Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва

oa.kondratev@physics.msu.ru

Структуры "кремний на сапфире" (КНС) занимают видное место в ряду гетероэпитаксиальных структур семейства «кремний на изоляторе» и находят применение в качестве радиационно-стойких интегральных схем. При кристаллизации таких структур с тонким (100-300 нм) слоем кремния возникают проблемы, связанные с несоответствием структур и параметров решетки кремния и сапфира, что приводит к большому числу структурных дефектов на границе кремний-сапфир в начале эпитаксиального роста, ухудшающих качество структур настолько, что они могут разрушаться в процессе производства.

В настоящей работе продемонстрированы современные возможности исследования совершенства КНС-структур при использовании комплексного подхода на основе взаимодополняющих методов высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской рефлектометрии, дифракции электронов и просвечивающей электронной микроскопии. Подобный подход позволяет независимо контролировать отдельно все слои: подложку, переходной слой и слой кремния. Предполагается, что подобный комплексный подход позволит проводить оперативную диагностику качества КНС-структур в процессе производства.

Проводились исследования КНС-структур с ориентацией подложки $[01\bar{1}2]$ и Si-слоя $[100]$ (R-тип) и толщиной Si-слоя 0.1 и 0.3 мкм. Измерена кривизна подложки и разориентация Si-слоя и подложки, обнаружены домены в Si-слое с ориентацией, получены данные о дефектной структуре. На основе данных рентгеновской рефлектометрии построена слоистая модель исследуемых КНС-структур и определены их параметры: толщина Si-слоя, переходного слоя на границе раздела пленка-подложка; восстановлены профили электронной плотности. Методами электронной микроскопии была детально изучена морфология эпитаксиального слоя и его дефектная структура, что позволило определить основные типы дефектов, присущих структурам с разной толщиной Si-слоя. Полученные результаты позволяют говорить об эффективности подобного комплексного подхода к контролю качества гетероструктур в процессе производства.

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Казак А.В.¹, Усольцева Н.В.¹, Лукьянов И.Ю.¹, Юдин С.Г.²

¹Научно-исследовательский институт наноматериалов

Ивановского государственного университета, Иваново, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

alexkazak86@gmail.com

В настоящей работе исследовались структура и физико-химические свойства производных фталоцианина несимметричного строения.

Исследовано 6 новых смешанно-замещенных производных фталоцианинов: 1,4,8,11,15,18-гексаоктилокси-22,23,24,25-тетрахлорфталоцианин – соединение **I**; 1,4,15,18-тетраоктилокси-8,9,10,11,22,23,24,25-октахлорфталоцианин – соединение **II**; 1,4,8,11-тетраоктилокси-15,16,17,18,22,23,24,25-октахлорфталоцианин – соединение **III**; 1,4,8,11,15,18-гексаоктилокси-22,23,24,25-тетрахлорфталоцианин гольмия – соединение **IV**; 1,4,15,18-тетраоктилокси-8,9,10,11,22,23,24,25-октахлорфталоцианин гольмия – соединение **V**; 1,4,8,11-тетраоктилокси-15,16,17,18,22,23,24,25-октахлорфталоцианин гольмия – соединение **VI**. Ленгмюровские слои формировали из растворов соединений **I** ($C = 0,0103\%$), **II** ($C = 0,011\%$), **III** ($C = 0,0102\%$), **IV** ($C = 0,01\%$), **V** ($C = 0,01\%$), **VI** ($C = 0,01\%$) в хлороформе на установке фирмы ФГУП «ГНЦ «НИОПИК» (Москва) в широком диапазоне исходных степеней покрытия поверхности (σ). Скорость сжатия слоя составляла $55 \text{ см}^2/\text{мин}$. Тонкие пленки получали последовательным переносом слоев исследуемых соединений с поверхности воды на стеклянные подложки при комнатной температуре (293 К), поверхностном давлении $\pi = 3...8 \text{ мН/м}$. Перенос слоев с поверхности воды на твердые подложки осуществлялся методом Ленгмюра-Шефера (горизонтальный лифт), $n = 5$ слоев. Надмолекулярную

организацию изучали с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния на автоматическом дифрактометре HECUS, Австрия. Электронные спектры поглощения растворов и тонких пленок исследуемых соединений регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометрах HITACHI U-2001 и Ava Spec-2048 Avantes.

Установлено, что все исследованные смешанно-замещенные фталоцианины обладают способностью к формированию монослоевых структур. Показано, что они обладают молекулярной флуоресценцией в растворах, причем характер спектров испускания в значительной степени зависит от типа растворителя. Добавки к растворам соединений фуллерена C_{60} приводит к тушению флуоресценции, т.е. исследованные соединения перспективны для применения в качестве активных сред для спектрально-люминесцентного определения микроколичеств фуллерена. Исследование пленок Ленгмюра-Блоджетт соединений I – VI показало, что ни безметалльные фталоцианины, ни их гольмиевые комплексы в пленках люминесцентных свойств не проявляют.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ на 2014-2016 гг и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00481 а)

СОЗДАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdS/CdSe С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ

Хабриев И.Ш., Хайрутдинов В.Ф., Осипова В.В., Галяметдинов Ю.Г., Гумеров Ф.М.
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань,
Россия termi0@yandex.ru

Проведены исследования по диспергированию чистого поликарбоната и поликарбоната допированного квантовыми точками CdS/CdSe – ядро/оболочка, осуществленного в диапазоне давлений 8,0÷25 МПа при температурах $T=313,15\text{K}$ и $358,15\text{K}$ с использованием метода SAS.

При выборе режимных параметров осуществления процесса диспергирования поликарбоната по методу SAS имела место ориентация на соответствующие области фазовых диаграмм бинарных систем «поликарбонат - дихлорметан», «поликарбонат-диоксид углерода», «дихлорметан - диоксид углерода» [1, 2, 3] и тройной системы «поликарбонат - дихлорметан - сверхкритический диоксид углерода».

В опытах изменялся один из параметров, а остальные оставались постоянными, что позволило определить влияние каждого конкретного параметра на размер и дисперсность частиц.

Согласно полученным результатам (рис. 1) кривые зависимости среднего размера частиц от давления, при двух различных температурах, одинаковым образом характеризуются присутствием максимума

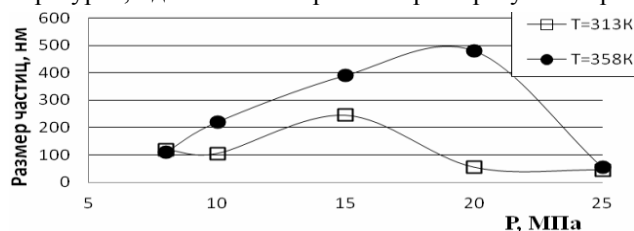


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц от давления (3% концентрация поликарбоната в дихлорметане, диаметр сопла 200 мкм): □ - $T=313\text{K}$ и ● - $T=358\text{K}$.

Распределение частиц «поликарбонат - КТ CdSe/CdS» по размерам (рис.1) указывает на то, что в исследованном диапазоне давлений (исключая окрестность крайних точек) с увеличением температуры средний размер частиц увеличивается. Такое же поведение было характерно и для случая диспергирования чистого поликарбоната [1].

Очень важным показателем эффективности примененного подхода инкапсулирования КТ CdSe/CdS в поликарбонате по технологии SAS является сохранение оптических свойств КТ в полученных нанокапсулах, о чем свидетельствуют спектры фотолуминесценции. Наблюдается bathochromный сдвиг пика ФЛ составляющий 5 нм, что говорит о незначительной степени агломерации КТ в полимерной матрице[4].

1. В.Ф. Хайрутдинов, Ф. Р. Габитов, Ф. М. Гумеров, Б. Ле Нейндр, Е. С. Воробьев. Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2011. Т.6, 3, 62-78.
2. A.V. Gonzalez, , R. Tufeu, P. Subra. J.Chem. Eng. Data. 2002, **47**, 492-495.
3. M.J. Lazzaroni, D. Bush, J.S. Brown, C. Eckert. J.Chem. Eng. Data. 2005, **50**, 60-65.
4. Т.Р. Ахметзянов, И.Ш. Хабириев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров. Вестник Казанского Технологического Университета, 2013, **10**, 93-95.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ АЛКОКСИ(ХЛОР)ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

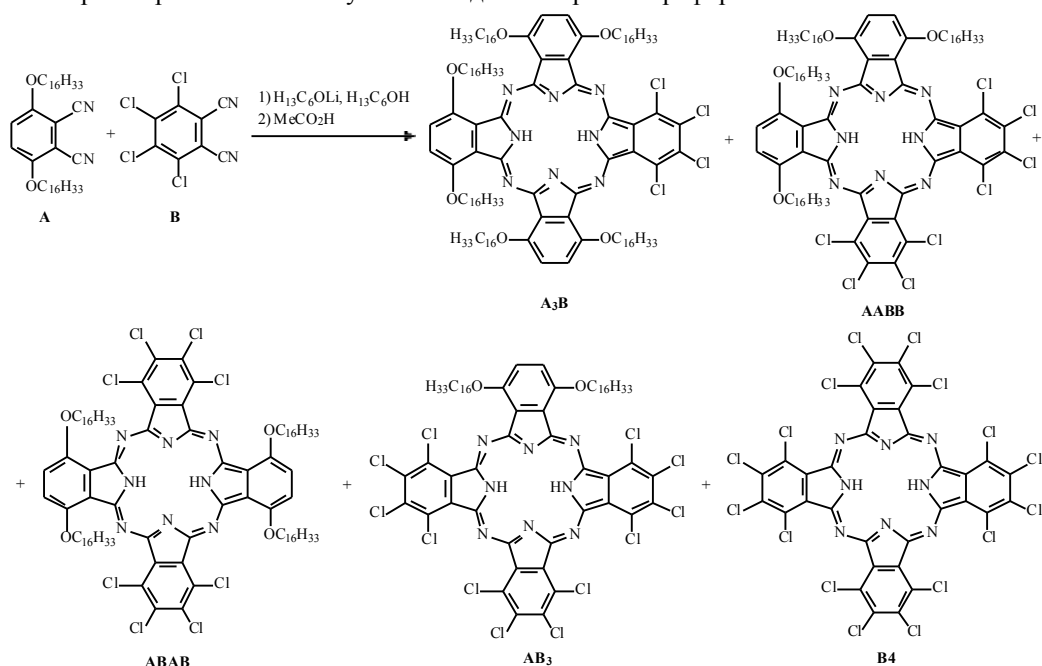
Корельчук М.В.¹, Галанин Н.Е.¹, Шапошников Г.П.¹, Смирнова А.И.², Усольцева Н.В.²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

² НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

nik-galanin@yandex.ru, mv_usoltseva@mail.ru

С целью установления влияния протяженности алкильного заместителя на физико-химические и мезоморфные свойства смешанно-замещенных производных фталоцианина проведена статистическая конденсация 3,6-ди(гексадецилокси)фталонитрила (компонент **A**) с 3,4,5,6-тетрахлорфталонитрилом (компонент **B**). Полученные в ходе реакции фталоцианины типа **A₃B**, **ABAB** и **AABB** были разделены методом колоночной хроматографии. Фталоцианины **AB₃** и **B₄** обладают низкой растворимостью в органических растворителях и не могут быть выделены хроматографированием.



Идентификация полученных соединений осуществлена методами элементного анализа, ¹H ЯМР, колебательной, UV VIS- и масс-спектропии.

Методом поляризационной микроскопии исследован мезоморфизм и проанализировано влияние протяженности алкильного заместителя на жидкокристаллические свойства синтезированных соединений.

Финансовая поддержка Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания ИвГУ на выполнение научно-исследовательских работ на 2014-2016 гг. и гранта РФФИ № 13-03-00481а.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ LiMPO₄ (M = Fe, Co) И NaFePO₄ МЕТОДОМ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Кан А.С.¹, Татаренцева А.А.¹, Стрелецкий А.Н.², Мудрецова С.Н.¹, Алёшин В.А.¹

¹ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н.Семенова, Косыгина ул., 4, 119991 Москва, Россия
lintu-bird@mail.ru

Сложные фосфаты LiMPO₄ (M = Fe, Co), а также NaFePO₄ находят применение в качестве катодного материала литий-ионных аккумуляторов. Размер и форма частиц оказывают существенное влияние на их рабочие характеристики. Для управления формой кристалла наиболее подходят растворные методы, но получение литий и натрий фосфатов из раствора представляет собой трудноразрешимую задачу. Однако, методом осаждения из раствора можно вначале получить кристаллические частицы фосфата металла M в

виде гидрофосфата или пирофосфата, а затем без изменения размера и формы частиц трансформировать в LiMPO_4 или NaFePO_4 .

Для определения состава, размера, формы, и термической устойчивости полученных соединений применяли методы рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрического анализа (TG-DSC) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Операции по синтезу твердых растворов велись в инертной атмосфере, так как наличие следовых количеств кислорода ведет к окислению двухвалентных солей железа.

Синтез LiMPO_4 проводили из соответствующих гидрофосфата и пирофосфата металла M . Малорастворимый осадок MHP_4 получали путем смешения насыщенных растворов MSO_4 и NaH_2PO_4 . Для осаждения $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ использовали раствор $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Осадки отделяли от раствора методом центрифугирования, затем тщательно промывали водой, сушили, смешивали с карбонатом лития в стехиометрических количествах и спекали в атмосфере аргона.

Согласно данным ТГ-ДСК основные химические превращения при взаимодействии CoHPO_4 с Li_2CO_3 завершались до 650°C , а при использовании $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – до 700°C . Основные потери массы связаны с выделением углекислого газа и воды в первом и с выделением углекислого газа во втором случае. По результатам РЭМ было установлено, что полученные разными методами частицы LiCoPO_4 имеют схожие морфологию (без выраженной формы) и размеры порядка 1-10 мкм. По данным ЛРСА разница между процентными значениями содержания элементов в LiCoPO_4 мала в различных точках образца, и не выходит за пределы погрешности метода. Таким образом, можно сделать вывод о том, что оба прекурсора одинаково подходят для получения LiCoPO_4 . Синтез LiFePO_4 осуществляли аналогично LiCoPO_4 . По данным РФА фазовый состав полученных веществ соответствовал формуле LiFePO_4 . Для получения NaFePO_4 в качестве исходных веществ использовали пирофосфат железа (II) и карбонат натрия. Синтез проводили по методике получения LiMPO_4 . По результатам РФА фазовый состав полученного вещества соответствовал соединению NaFePO_4 .

Таким образом, использование двухстадийной кристаллизации с использованием пирофосфатов в качестве промежуточных соединений позволяет воспроизводимо получать литиевые и натриевые производные фосфатов 3d элементов. Размер и форма получаемых частиц соответствуют исходным пирофосфатам.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-08-01258-а.

SOLVENT-INDUCED MESOMORPHISM OF PALLADIUM (II) COMPLEXES OF 3,4-DIALKOXYSTILBAZOLE

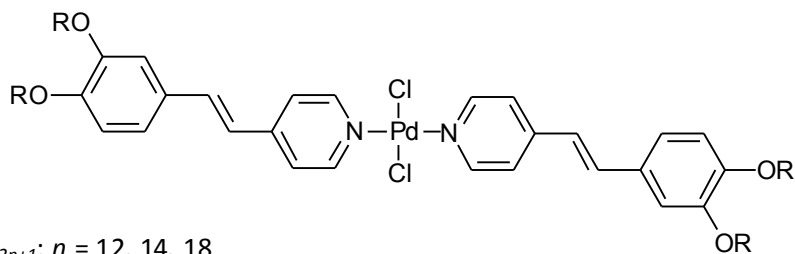
Smirnova A.I.^{1,2}, Bruce D.W.²

¹ Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University, 153025, Ivanovo, Russia

² Department of Chemistry, University of York, YORK, YO10 5DD, UK

antonia_smirnova@mail.ru

The present study has been done in order to extent our knowledge about solvent-dependent behaviour we have found in series of silver (I) alkoxyatylbazole polycatenar mesogens [1, 2] to other materials, namely tetracatenar Pd-complexes:



Thermotropic mesomorphism of tetracatenar Pd-complexes of 3,4-dialkoxyatylbazole have been studied very precisely [3-5]. For these complexes, the homologues with $n \leq 12$, shows a SmC phase, while that with $n = 18$ shows a Col_h phase [4]. However, for $n = 14$ X-ray diffraction showed a lamellar pattern, but the optical texture was very similar to the typical fan-like texture of columnar hexagonal phase. More careful studies suggested that the mesophase was lamello-columnar [4].

These Pd-complexes are not ionic (in contrast to the analogous silver(I) complexes) and, so do not have an anion, which played an important role in the mesomorphism of the silver complexes [3-5]. Moreover, the lateral chloride ligands are thought to prevent close association of the molecules.

Contact preparations between the Pd-complex with $n = 12$ (SmC thermotropically) and apolar solvents such as alkanes and cyclodecane, led to the induction of a Col_h phase.

The possibility of induction of lamellar phase will also be discussed.

We are grateful to the EU Marie Curie Programme and the program of The Ministry of Education and Science of the Russian Federation for Ivanovo State University to perform the research work on the 2014–2016 years for the financial support of this work.

- [1] Smirnova A.I. and Bruce D.W. // *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4299.
- [2] Smirnova A.I. and Bruce D.W. // *Chem. Commun.*, 2002. 176.
- [3] Donnio B. and Bruce D.W. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2745.
- [4] Fazio D., Mongin C., Donnio B., et al. // *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2852.
- [5] Donnio B. and Bruce D.W. // *New J. Chem.*, 1999, 275.

ATOMIZATION AND DISSOCIATION ENERGIES OF THE MOLECULES AND IONS OF YTTERBIUM CHLORIDES

Motalov V.B., Sergeev D.N., Butman M.F., Kudin L.S.
Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia
v.motalov@gmail.com

The presently available data (see, for example, the review paper [1]) on the thermodynamic parameters of the Sm, Eu, and Yb di- and trihalides are questionable due to the partial disproportionation and decomposition of LnX_2 and LnX_3 at high temperature.

The approach was recently described [2] for the determination of the atomization energies of the unstable compounds LnX_n ($n = 2, 3$) based on the measurement of ion appearance energy by the extrapolated difference technique refined. The atomization energy is found by the equation

$$E_{\text{at}}(\text{LnX}_n) = AE(\text{Ln}^+/\text{LnX}_n) - I_0(\text{Ln}) - E^* - E_k,$$

where E_{at} is atomization energy, AE the appearance energy of the ion Ln^+ , $I_0(\text{Ln})$ the ionization energy of the atom Ln, E^* and E_k respectively the excessive kinetic energy and the internal excitation energy of the fragment ions. The two latter values are usually unknown. However these can be neglected due to cancellation effect when determining the required E_{at} relative to that of a reference which is similar by its physical and chemical properties to the molecule under investigation. Accordingly the following equation is used for calculation:

$$E_{\text{at}}(\text{LnX}_n) = E_{\text{at}}^{\text{ref}}(\text{LnX}_n) + AE(\text{Ln}^+/\text{LnX}_n) - AE^{\text{ref}}(\text{Ln}^+/\text{LnX}_n) - I_0(\text{Ln}) + I_0^{\text{ref}}(\text{Ln}),$$

where the index «ref» relates to the reference. The stable halides BaX_2 and GdX_3 can be used as the references. The measurements of the appearance energies of the ions LnX_m^+ ($n = 1-3$) allow calculating their dissociation energies by the equation

$$D_0(\text{LnX}_m^+) = AE(\text{Ln}^+/\text{LnX}_n) - AE(\text{LnX}_m^+/\text{LnX}_n), \quad (n = 2, 3; n \geq m).$$

In this work the approach described is used for the Yb chlorides investigation. The atomization energies of molecules: 8.05 ± 0.15 eV (YbCl_2) and 12.42 ± 0.07 eV (YbCl_3), and dissociation energies of ions: 3.86 ± 0.21 eV (YbCl^+), 4.51 ± 0.17 eV (YbCl_2^+), and 7.25 ± 0.12 eV (YbCl_3^+) have been obtained.

- [1]. D.N. Sergeev, V.B. Motalov, M.F. Butman, D.A. Ivanov, A.M. Dunaev, L.S. Kudin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2013, 56, 3-15.
- [2] D.N. Sergeev, M.F. Butman, V.B. Motalov, L.S. Kudin, K.W. Krämer. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2013, 348, 23-28.

ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ПОЛИКАПРОАМИДА

Алексеев Е.А., Головушкин Б.А., Лабути́н А.Н.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

В настоящее время внимание исследователей привлекает синтетический полимер полиамид-6 (поликапроамид), который благодаря своим свойствам находит широкое применение в различных отраслях промышленности. На основе данного полимера можно получать: нити технического назначения, композиционные материалы (ударопрочные, морозостойкие, водостойкие, трудногорючие), а также полимерные концентраты красителей и термостабилизаторы.

Основной промышленный способ получения полиамида-6 – это гидролитическая полимеризация капролактама в расплаве. При этом предполагаются следующие стадии гранулирования,

экстрагирования остаточного мономера водой и сушки гранулята. С целью снижения энергетических и материальных затрат на проведение процесса была разработана перспективная технология получения полиамида-6, которая предусматривает введение дополнительной стадии дополиамидирования в твёрдой фазе. Экстракция и стадия регенерации лактамных вод заменены совмещённым процессом сушки и удаления остаточного мономера в токе инертного газа.

Целью исследования явилось изучение стадии твёрдофазного дополиамидирования процесса синтеза поликапроамида как объекта управления путём имитационного моделирования.

Для проведения имитационного моделирования было выбрано программное и алгоритмическое обеспечение (MATLAB R2011b со встроенным приложением Simulink). В настоящей работе была использована созданная ранее модель [1] с неидеальной структурой потоков (ячеечная модель), дополненная уравнениями теплового баланса.

Показано, что имитационная модель стадии твёрдофазного дополиамидирования процесса получения полиамида-6 состояла из 70 ячеек с учетом конструктивных особенностей реактора. На основании данных сравнительного анализа численного и лабораторного эксперимента была установлена адекватность разработанной нами математической модели процесса синтеза полимера.

1. Липин А.А., Базаров Ю.М., Липин А.Г., Кириллов Д.В., Мизеровский Л.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011, Т. 54, Вып. 3, 86-88.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ ПЛЕНОК, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА

Михайлов В.И., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
mikhaylov-vi@chemi.komisc.ru

Оксидные пленки имеют широкое применение как в качестве покрытий, так и в качестве селективных и каталитически-активных слоев керамических мембран.

В данной работе золь-гель способом получены нанодисперсные мезопористые пленки с различным содержанием оксидов алюминия и железа и исследованы физико-химические и каталитические свойства полученных материалов.

По результатам сканирующей электронной микроскопии (рис. 1), толщина оксидных пленок составляет 5-7 мкм, что соответствует оптимальной толщине ультрафильтрационного слоя керамической мембраны. Методами энергодисперсионного и рентгенофазового анализа установлено, что оксид железа равномерно распределяется в матрице оксида алюминия.

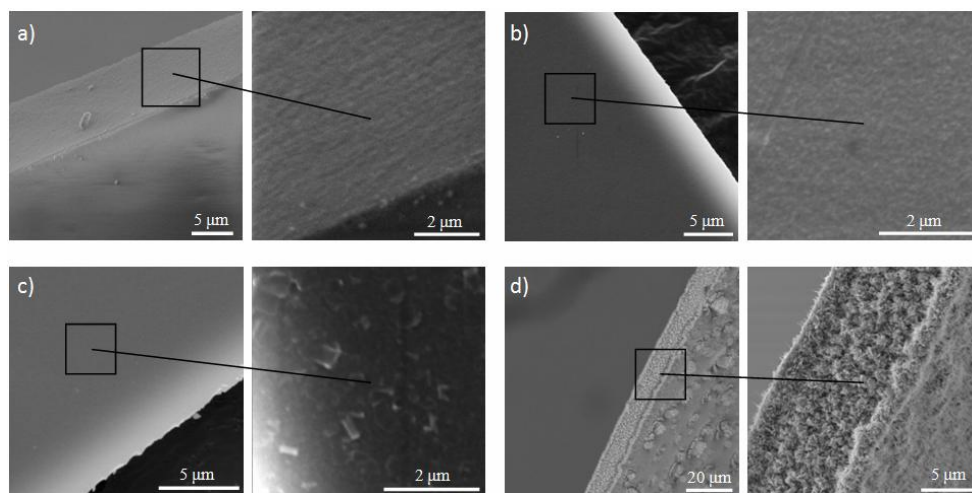


Рисунок 1 – Микрофотографии СЭМ мезопористых пленок: а) Al_2O_3 -2% Fe_2O_3 , б) Al_2O_3 -10% Fe_2O_3 , в) Al_2O_3 -20% Fe_2O_3 , г) Fe_2O_3 .

Методом физической сорбции азота показано, что все образцы имеют мономодальное и узкое распределение мезопор, причем с увеличением содержания Fe_2O_3 в пленках происходит увеличение размера пор и уменьшение удельной поверхности.

Показано, что мезопористые пленки состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляют каталитические свойства в реакции разложения H_2O_2 , включая образец с добавкой 2% оксида железа.

Таким образом, введение оксида железа (III) в алюмооксидную матрицу позволяет регулировать текстурные характеристики и каталитические свойства пленок. Использование оксида железа (III) дает возможность не только регулировать размер разделяемых частиц в мембранном процессе, но и очищать поток вследствие его каталитической активности в реакции разложения пероксида водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (интеграционный проект № 12_С_3_1019)

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ПРОДУКТОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛЕЙ И ГИДРОЗОЛЕЙ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Михайлов В.И.¹, Масленникова Т.П.², Кривошапкин П.В.¹

¹Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия

²Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия
mikhaylov-vi@chemi.komisc.ru

Золь-гель и гидротермальный методы синтеза являются простыми, недорогими и в то же время перспективными. В литературе имеются работы по изучению свойств системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и материалов на ее основе, полученных различными методами. Тем не менее, статей по гидротермальному синтезу смешанных оксидов алюминия и железа с использованием в качестве прекурсоров золь не.

В данной работе проведено исследование фазового состава и морфологии порошков, полученных гидротермальной обработкой водных растворов хлоридов алюминия и железа и золь гидроксидов алюминия и железа (III).

Показано, что варьирование природы прекурсора (растворы солей / гидрозоль) и мольного соотношения $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ позволяет контролировать морфологию, фазовый состав и дисперсность продукта гидротермального синтеза. При гидротермальной обработке растворов солей увеличение соотношения $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Fe}^{3+})$ приводит к увеличению дисперсности частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и изменению их морфологии от капсулярной к цилиндрической (рис. 1, а, б), при этом Al^{3+} не кристаллизуется вследствие низких pH.

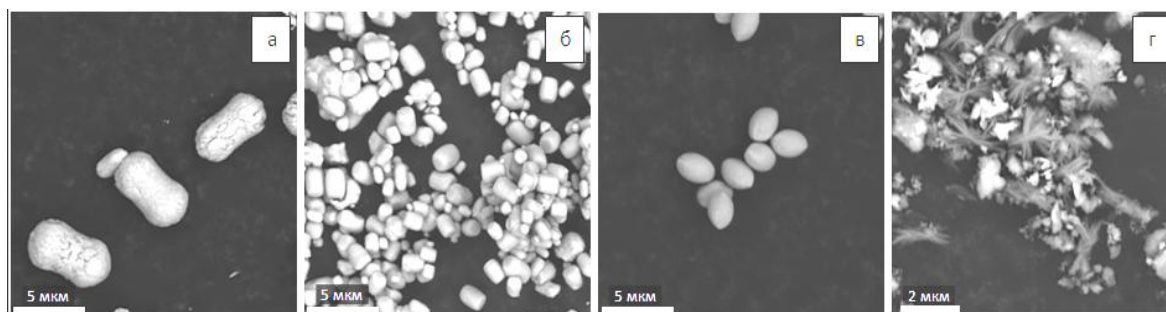


Рисунок 1 – Микрофотографии СЭМ продуктов гидротермального синтеза: а, б) – с использованием растворов солей; в, г) – с использованием гидрозоль

При использовании золь с соотношением $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Fe}^{3+}) < 1$ и низкими pH образуются микроразмерные частицы гематита эллипсоидной формы (рис. 1, в). Гидротермальной обработкой золь с $n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Fe}^{3+}) = 1$ получены порошки, состоящие из частиц аморфного Al(OH)_3 в форме пучков и агломератов, содержащих фазу акаганеита (рис. 1, г). Дальнейшее увеличение соотношения $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ приводит к получению мелкодисперсного порошка, содержащего фазу бемита, в матрице которого Fe (III) распределяется равномерно и находится в аморфном состоянии. Результаты фазового анализа свидетельствуют о взаимном подавлении кристаллизации при использовании совместных золь гидроксидов алюминия и железа (III).

Работа выполнена при поддержке УрО РАН (интеграционный проект 12-С-3-1019).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МУЛЛИТООБРАЗУЮЩЕЙ СВЯЗКИ

Пимков Ю.В., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россияpimkov@mail.ru

Композиционные материалы на основе неорганических связок находят широкое применение в составе жаростойких, огнеупорных, кислотоупорных изделий, электроизоляционных клеев – компаундов, покрытий различного назначения и т.п. Их характеристики определяются как свойствами связующей фазы, так и возможностями наполнителя или заполнителя.

При смешении предложенной нами муллитобразующей связки (МОС) с зернистым или волокнистым компонентом и последующем обжиге образуются кристаллы муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, способствующие связыванию дисперсной фазы в монолит.

Нами были синтезированы композиционные материалы на основе различных глинозем- и кремнеземсодержащих компонентов и МОС. В этих целях использовали порошки корунда, технического глинозема, диатомита и микрокремнезема. Поскольку МОС в обычных условиях не обладает клеящей способностью, в формуемые смеси вводили временную связку в виде раствора лигносульфоната технического.

Муллитобразующую связку получали совместным осаждением гидратов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ из растворов сульфата алюминия и кристаллогидрата метасиликата натрия. В качестве осадителя использовали раствор карбамида. Для синтеза композитов, обладающих огнеупорными свойствами, МОС центрифугировали для отделения жидкой фазы, содержащей ионы натрия, а затем восстанавливали связку, добавляя воду до первоначального объема и тщательно перемешивая.

С увеличением содержания МОС в составе смеси в пределах 5-50 % прочность образцов увеличивалась на 25-310% (в зависимости от вида заполнителя). Водопоглощение при этом возрастало незначительно, что свидетельствует об удалении воды, содержащейся в связке, до начала формирования прочной структуры.

Исключение составлял диатомит – горная порода на основе гидратированного кремнезема ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). С ростом содержания МОС пористость композиционных образцов не только не возрастала, но и уменьшалась. В результате формировались материалы высокой прочности (41-117 МПа). По-видимому, причиной этого являлась высокая дисперсность порошка диатомита (удельная поверхность $2550 \text{ м}^2/\text{кг}$) и низкая степень кристалличности вещества. Высокоактивные поверхностные частицы кремнезема способны взаимодействовать с алюминатным компонентом МОС с образованием частиц муллита при пониженных температурах. Очень легкие материалы с повышенной прочностью и термостойкостью на основе диатомита и МОС могут представлять интерес для изготовления теплоизоляционных и конструкционных изделий.

Образцы, содержащие корунд и глинозем (основной компонент – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), имели невысокую прочность из-за низкой активности частиц, находящихся на поверхности заполнителя. По этой причине в контактной зоне прочные связи не образовывались. При условии механического активирования порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ механические характеристики композитов существенно улучшались.

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ИЛЬМЕНИТА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Цветкова Е.В., Рябков Ю.И., Матвеев Ю.С.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россияtskatya2010@yandex.ru

Титанаты никеля, кобальта, марганца и железа с ильменитоподобной структурой широко известны как неорганические материалы с широким спектром функциональных свойств. Из литературных источников известно, что титанаты применяются в качестве фотокатализаторов, газовых сенсоров, катализаторов, слабомагнитных полупроводников.

В нашей работе для получения титанатов NiTiO_3 , CoTiO_3 , MnTiO_3 и их твердых растворов, содержащих изоморфнозамещенные А-позиции (атомами железа до 20 мол.%), мы использовали гидротермальный метод. Преимуществами гидротермального метода являются высокая степень смешения реагентов, относительно мягкие условия синтеза ($t < 300^\circ\text{C}$), возможность контроля морфологии, размера частиц и фазового состава получаемых продуктов за счет варьирования параметров проведения процесса (температура, концентрация, время и т.д.).

При гидротермальной обработке гелей гидроксидов металлов их соосаждение проводили из спиртовых растворов соответствующих нитратов, ацетатов и изопропилатов, добавляя водные растворы NH_4OH (1 моль/дм³), NaOH (1 моль/дм³), ПЭГ-15000 (0,8 %) при интенсивном перемешивании.

Зародыши ильменитоподобных титанатов формируются в автоклаве при $t = 200^\circ\text{C}$ в течение 10-12 ч. Окончательный обжиг образцов на воздухе проводили при температурах 600–900°C.

Результаты РФА (дифрактометр Shimadzu XRD-6000) показали, что сформировавшиеся при гидротермальной обработке зародыши слабо окристаллизованной ильменитовой фазы при дальнейшем обжиге в течение 2 ч на воздухе при $t = 600\text{--}700^\circ\text{C}$ формируют хорошо окристаллизованную ильменитовую фазу.

Выход ильменитовой фазы зависит от природы соосаждителя. Для титанатов кобальта и марганца выход ильменитовой фазы низкий (не более 70 %). Лучший выход (до 85 %) наблюдается для титаната никеля и его твердых растворов при использовании в качестве осадителя раствора NH_4OH .

Исследование микроструктуры образцов методом электронной микроскопии (прибор Tescan Vega - 3M) показало, что частицы титанатов, полученных с использованием гидротермального метода при 200 °C, имеют размер в среднем 10-50 нм. Для титаната никеля зафиксировано образование частиц пластинчатой формы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-3-00132).

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ РММА, PVC, PVdF И ИХ СМЕСЕЙ

Шмуклер Л.Э., Сафонова Л.П.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

les@isc-ras.ru

Термическая стабильность является одним из основных свойств полимерных электролитов, определяющих области их дальнейшего практического использования. Целью настоящей работы явилось исследование термического поведения протонпроводящих гелевых электролитов на основе полиметилметакрилата (РММА), поливинилхлорида (PVC), поливинилиденфторида (PVdF) и их смесей, допированных растворами неорганических кислот (фосфорной, серной, салициловой, бензойной) в *N,N*-диметилформамиде (ДМФА), *N,N*-диметилацетамиде (ДМАА), пропиленкарбонате (ПК), методом термогравиметрии.

Термическое поведение полимерного электролита зависит от стабильности составляющих его компонентов, а именно, полимерной матрицы, донора протонов и растворителя. Согласно полученным результатам, исходные РММА и PVC имеют по две ступени термической деструкции. Для РММА на первой ступени, вероятно, происходит отщеплением концевых групп полимера, для PVC - дегидрохлорирование материала, т.е. разложение с выделением хлороводорода. Процесс разложения PVdF проходит в одну стадию.

ТГА протонпроводящих гелевых электролитов на основе всех изученных полимеров и их смесей, допированных растворами различных кислот, показал, что первый пик убыли массы приходится на температуру, которая близка к температуре кипения растворителя. Это согласуется с результатом ДСК анализа. Следует отметить, что отличие в термическом поведении системы, полученной после удаления растворителя, от исходного РММА заключается в том, что деструкции полимера по первой ступени не происходит, что может быть связано с возникновением межмолекулярного взаимодействия полимера с кислотой, а также с возможной перестройкой структуры самого полимера. Для геля на основе РММА, допированного раствором H_3PO_4 в ПК ($T_{\text{кип.}} = 241.7^\circ\text{C}$), основная убыль массы происходит при температуре $\sim 210^\circ\text{C}$, что может быть связано как с удалением растворителя, так и с началом деструкции самого полимера.

Таким образом, термическая стабильность полимерных гелей определяется, главным образом, температурой кипения растворителя. Для электролитов с ДМФА и ДМАА удаление растворителя начинается при температуре порядка 90 - 100°C, а для геля с ПК - при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-03-00481 и 12-03-97534).

АДСОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ СИЛИКАГЕЛЯ

Паленкова В.В., Тимин А.С., Гончаренко А.А., Румянцев Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Шереметьевский пр., 7
e-mail: evr@isuct.ru

Основным направлением современной химии и материаловедения является синтез функциональных гибридных материалов с заданными свойствами. Наиболее простым и дешевым методом получения таких материалов является золь-гель технология, включающая получение золя и перевод его в гель. В лаборатории по золь-гель методике были получены гибридные материалы на основе диоксида кремния с включением поли-N-винилпирролидона (ПВП). Морфологию полученных сорбентов исследовали с помощью методов ИК-спектроскопии, лазерной дифракции (Analysete 22), термогравиметрии и просвечивающей микроскопии. Установлено влияние ПВП на морфологию, пористость и размерность полученных материалов. Материалы с различным содержанием ПВП были исследованы в качестве сорбентов для адсорбции билирубина в водном растворе (рН 7.4).

Билирубин – желчный пигмент, образующийся в результате распада гемма крови. Если содержание данного пигмента в крови превышает допустимую норму, то это может привести к нарушению метаболизма и гипербилирубинемии – функциональной желтухе. Поли-N-винилпирролидон – синтетический аналог альбумина, обладающий высокой селективной способностью по отношению к различным токсинам.

Результаты полученных данных по адсорбции билирубина на модифицированном кремнеземе показали, что наблюдается значительное увеличение адсорбционной способности по сравнению с чистым SiO₂ за счет образования специфических водородных связей между билирубином и ПВП. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности применения поли-N-винилпирролидон как синтетического аналога для успешной утилизации билирубина из его водных растворов.

ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОАКУСТИЧЕСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ «IN SITU»

Таргонский А.В., Благов А.Е., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Элиович Я.А., Ковальчук М.В.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН)
tantva@ya.ru

Для создания функциональных и конструкционных кристаллических материалов нового поколения требуется использование кристаллов высокого качества, что накладывает особые условия на их изготовление и обработку, что в свою очередь подразумевает развитие методов контроля дефектной структуры.

Для контроля структурного совершенства кристаллических объектов широкое распространение получили рентгенодифракционные методы, так как они обладают рядом важных преимуществ, среди которых возможность проведения неразрушающего контроля и высокая чувствительность к наличию дефектов. При этом требуемую в таких экспериментах характеристику структурного совершенства кристаллического объекта часто определяют по форме и полуширине кривой дифракционного отражения (КДО), получаемой в результате записи интенсивности отраженного рентгеновского пучка при изменении условий дифракции вблизи угла Брэгга. Традиционно, такие кривые регистрируются с использованием механических систем поворота исследуемого объекта относительно падающего пучка. Необходимость обеспечения механического перемещения элементов схемы накладывает ограничения, как на скорость, так и точность проведения измерений, делая практически невозможными эксперименты с образцами подверженными механической, химической или температурной нагрузке, а также изучение процессов кристаллизации и разрушения кристалла “in situ”. В этой связи разработка способа немеханической регистрации КДО с возможностями временного разрешения представляет особый интерес. Для решения этих задач авторами был предложен и развит новый класс рентгенодифракционной аппаратуры [1-2], в основе которого лежат возможности управления пространственно-временными характеристиками рентгеновского пучка с помощью кристаллов промодулированных длинноволновым ультразвуком. К преимуществам предлагаемого метода следует отнести возможности проведения прецизионных экспериментов с высоким временным разрешением. С помощью ультразвука можно в широких пределах изменять межплоскостное расстояние выбранного семейства атомных плоскостей, что вызывает модуляцию углового положения дифрагированного рентгеновского пучка. Если данный элемент разместить после источника излучения в двухкристальной схеме на месте монохроматора, то на

образец будет падать рентгеновский пучок промодулированный по углу, причем отклонение зависит от фазы ультразвукового колебания. Таким образом, для записи КДО достаточно зарегистрировать с помощью детектора дифрагированный системой кристаллов рентгеновский пучок в зависимости от фазы колебания. Следует отметить, что данный метод позволяет проводить исследование структурного совершенства кристаллических материалов, при этом характерное время записи одной кривой качания не превышает 1 сек, а при достаточной интенсивности источника излучения доходит до 3 мкс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-02-31451 мол_а, и Президента РФ, грант МК-4476.2014.2.

1. Благоев А.Е., Ковальчук М.В., Кон В.Г., Писаревский Ю.В. // ЖЭТФ 2005. Т.128 с.893

2. Ковальчук М.В., Таргонский А.В., Благоев А.Е., Занавескина И.С., Писаревский Ю.В. Кристаллография, 56, вып. 5, 2011, с.886-889.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО УРАНА С ДМФА

Зажогин А.П., Умрейко Д.С., Вилейшикова Е.В., Комяк А.И., Умрейко С.Д.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

zajogin_an@mail.ru

Возможность использования оптического излучения для стимулирования химических реакций и целенаправленного управления процессами кристаллизации привлекает к себе большое внимание. Области применения таких методов (например, экстракция, катализ и др.) чрезвычайно широки.

В настоящей работе исследованы процессы фотохимического образования комплексов четырехвалентного урана в кристаллическом состоянии при облучении растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне (0,45 М) с различным отношением количества ДМФА к ураниловым ионам при светодиодном облучении (430—450 нм) систем (мощность 5 мВт). Исследования проводились с помощью спектрофотометра PV 1251С производства СП «Солар ТИИ». При облучении в течение нескольких часов в спектрах наблюдается появление полос с длинами волн максимумов 550 и 650 нм принадлежащих комплексам четырех валентного урана с ДМФА (рис.1а). На рис. 1б приведена зависимость изменения оптического поглощения D полосы 650 нм от времени облучения для различных отношений количества добавленного ДМФА к ионам уранила.

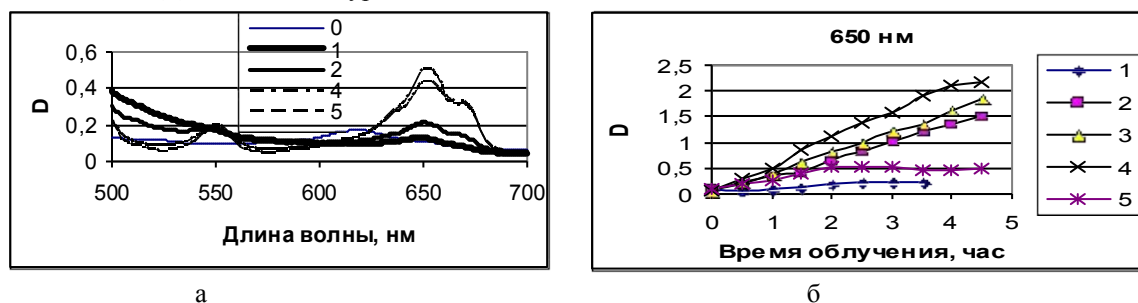


Рисунок 1. а - спектры электронного поглощения облученных систем $\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне (концентрация урана 0,45 М) с различным отношением ДМФА к урану; б – зависимость изменения оптического поглощения D полосы 650 нм от времени облучения.

При облучении растворов $\text{UO}_2(\text{ClO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне содержащих 2, 3 и 4 молекулы ДМФА по отношению к ионам уранила в течение 4 часов скорость образования комплексов четырехвалентного урана примерно пропорционально времени облучения (рис.1б). Для раствора содержащего 5 молекул ДМФА по отношению к ионам уранила уже после часового облучения, как это видно из анализа кривой 5 (рис. 1б), интенсивность полосы перестала расти, а в растворе с этого времени начали образовываться мелкие кристаллы. По мере увеличения времени облучения размеры кристаллов увеличились примерно до двух мм. Аналогичное образование очень мелких кристаллов стало заметно и при дальнейшем (4,5 час) облучении растворов с отношением ДМФА к урану равном 4. На кривой 4 на рис. 1б это отразилось нарушением пропорциональности роста поглощения от времени облучения наблюдаемой при меньшем времени облучения. При отношении ДМФА к урану равном 0 и 1 в растворе преимущественно идет процесс фотохимического преобразования уранила в четырехвалентный уран, а ацетона в окись мезитила и другие продукты конденсации. Раствор становится темнокоричневым.

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МУЛЛИТА

Стрельникова С.С.¹, Андрианов Н.Т.¹, Алексеева А.П.²

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия

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

solntsev@pran.ru

Керамика на основе карбида кремния (SiC), в частности карбидкремневые нагреватели, обладает высокой прочностью, теплопроводностью, химической стойкостью и сохраняет в восстановительных условиях высокие показатели механических свойств вплоть до температуры 2000°C, однако в окислительных условиях использование композиционных материалов на основе SiC ограничивается возможностью окисления углерода при температурах выше 400°C. Одним из возможных способов решения этой проблемы является разработка защитных керамических покрытий, составы которых должны соответствовать определенным требованиям – высокая температура плавления, стойкость к окислительной атмосфере и водяным парам, низкая теплопроводность, значения ТКЛР, близкие к ТКЛР карбида кремния. В наибольшей степени этим требованиям отвечают материалы, доминирующими кристаллическими фазами в которых являются муллит, муллит – Al_2O_3 – SiC и некоторые другие составы.

Главное превосходство муллитовой керамики перед остальными материалами заключается в её хорошей механической прочности, как при высоких, так и при низких температурах и близости коэффициентов термического расширения с карбидом кремния. Использование подложек и покрытий с близкими ТКЛР минимизирует термические напряжения, получаемые в результате периодических повышений температур, что уменьшает возможности расслаивания и нарушения целостности покрытия. При этом покрытие улучшает механические свойства подложки и повышает стойкость к эрозии.

Порошки муллита получали, используя один из вариантов золь – гель технологии, на основе на основе кристаллогидрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и высокодисперсного кремнезема – «белой сажи» (БС-120). В качестве гелеобразователя использовали поливиниловый спирт (ПВС). Температура синтеза составляла 1100 и 1200°C, с выдержкой при конечной температуре 2 часа. Чтобы уменьшить усадку покрытия и нивелировать имеющееся различие в термическом расширении подложки и покрытия, в муллит вводили различный по зернистости порошок карбида кремния, а именно SiC M14 (10 – 14 мкм), SiC M50 (45 – 50 мкм), SiC F150 (70 – 150 мкм). Очевидно, что введение карбида кремния в состав материала покрытия может приводить к его окислению и образованию диоксида кремния, что неблагоприятно для целостности покрытия. Соотношение муллит : SiC составляло 50:50, 60:40, 70:30, 80:20. Чтобы связать образующийся кремнезем, была подготовлена серия составов с глиноземом с высоким содержанием γ – формы (Г-00) в количестве 10% от суммарной массы состава.

Проведенные исследования позволили разработать составы термостойких покрытий на карбидкремневые нагреватели, в которые входят высокодисперсный порошок муллита, полученный золь – гель методом, и зернистый SiC. Введение глинозема Г – 00 в общем виде способствует увеличению водопоглощения и уменьшению прочности покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы П-8 по направлению «Физико-химические основы создания новых неорганических материалов, включая наноматериалы».

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^{II}B_2^{III}C_4^{IV}$

Ягубов Н.И., Кулиева У.А., Гафланова Е.А.

Бакинский государственный университет

nagiyagubov@rambler.ru

Синтез тройных образцов $A^{II}B_2^{III}C_4^{IV}$ проводили в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при температуре 1370К в течение 4-5 часов из исходных компонентов A^X-B^X . Полученные сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре 900К в течение 400 часов. Индивидуальность полученных соединений контролировали методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА, количественно-спектрального и химического анализа).

При исследовании электрических, фотоэлектрических свойства на высокоомных образцах состава $A^{II}B_2^{III}C_4^{IV}$ в качестве металлического контакта был применен индий. Электропроводности соединений типа $A^{II}B_2^{III}C_4^{IV}$ были измерены в температурном интервале 223-670К. Собственная проводимость соединений начинается при температуре 400К. Выше 500К электропроводность не меняется. Здесь можно предположить, что все примесные уровни в кристалле ионизированы. Аналогичный характер имеет и температурная зависимость термоэдс соединений $CaGa_4S_7$, $CaGa_4Se_7$ и $CaTe_4Se_7$. До температуры 380-400К термоэдс увеличивается, а затем в связи с переходом на собственную

проводимость, уменьшается. Температурные зависимости электропроводности $SrGa_2S_4$ и $SrIn_2S_4$, вычислены из омической области вольтамперной (ВАХ) характеристики, измеренной в температурном интервале 150-390К. Видно, что электропроводность в области температур 155-220К экспоненциально растет с температурой, а в интервале температур 220-400К электропроводность слабо зависит от температуры.

Такая зависимость электропроводности от температуры связана с истощением примесных уровней. Удельная электропроводность $SrGa_2S_4$ и $SrIn_2S_4$ при комнатной температуре составляет 10^9 - 10^{10} Ом.м и $4 \cdot 10^8$ - 10^9 Ом.м соответственно.

СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОГО BN ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО BN

Сенють В.Т., Ковалева С.А.

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь

vsenyut@tut.by

В работе представлены результаты исследований влияния механической и химической обработки гексагональной модификации нитрида бора (ГНБ) на условия образования и морфологию кубического нитрида бора (КНБ). В качестве исходного сырья использовали промышленный микропорошок ГНБ, который предварительно обрабатывали в шаровой мельнице в течение 7,5 и 15 ч.

В процессе обработки в шаровой мельнице ГНБ происходит измельчение частиц порошка, сопровождающееся уменьшением областей когерентного рассеяния от 120 нм для необработанного до 100 нм для обработанного в течение 7,5 ч и до 63 нм для обработанного в течение 15 ч. Наблюдается также уменьшение параметров решетки и, как следствие, уменьшение объема элементарной ячейки в первом случае на 0,059 % и во втором - на 0,171 %. Сдвиг рефлексов при увеличении времени механической обработки в сторону больших углов и их уширение свидетельствуют о развитии дефектной структуры ГНБ. Фазовый состав порошка при этом не изменился. Далее проводили отжиг обработанного ГНБ в восстановительной атмосфере в парах хлорида алюминия, в ходе которого осуществлялось поверхностное модифицирование и легирование алюминием, который является катализатором фазового превращения ГНБ в КНБ [1]. В процессе высокотемпературного отжига в защитной азотсодержащей атмосфере происходит дополнительная активация ГНБ, а также рафинирование (очистка) поверхности частиц порошка и модифицирование азотом, что должно способствовать улучшению стехиометрии нитрида бора. После механической обработки и отжига преимущественно наблюдаются плоские частицы ГНБ размером 1-3 мкм, образующие конгломераты размером до 5-7 мкм. Затем проводили спекание порошка BN в аппарате высокого давления «наковальня с лункой» при давлении 2,0 ГПа [2].

Рентгенофазовые исследования компактов наряду с исходной фазой ГНБ показали наличие кубической модификации (полуколичественная оценка S-Q~9%), а также нитрида алюминия AlN и корунда Al_2O_3 .

В результате исследований методом атомно-силовой микроскопии в компактах не было выявлено крупных частиц ГНБ с характерной слоистой структурой. Предположительно, ГНБ присутствует в материале в виде прослоек по границам образовавшихся в результате фазового превращения зерен КНБ, которые имеют преимущественное направление ориентации частиц. Сами частицы обладают вытянутой формой и образуют плотные агрегаты. Размер отдельных частиц КНБ – 0,2 - 0,5 мкм, причем при увеличении времени спекания в структуре материала отмечается появление поликристаллических зерен КНБ с размерами до 2-3 мкм.

1. А.С. Голубев, А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич. *Нитрид бора. Структура, свойства, получение*, Киев: Наук. думка, 1987, 200 с.
2. В.Т. Сенють, С.А. Ковалева. *Тез. докл. VII-ой Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании»*, Иваново, 2012, 117-118.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ АМИНОКИСЛОТЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕДИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Бурдина Е.И., Скибина Л.М., Яицков С.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

helensine@yandex.ru

Электролиты, содержащие различные нетоксичные комплексообразователи, в том числе аминокислоты, в последнее время все более широко применяются в электрохимических технологиях [1], в частности, в гальванотехнике при химическом и электрохимическом осаждении металлов.

Методом измерения бестоковых потенциалов было показано, что в результате комплексообразования между катионами меди (II) и молекулами глицина в сульфатных электролитах образуются достаточно прочные комплексы состава 1:4, константа устойчивости которых составила $10^{3.6}$. Поляризационными измерениями установлено, что максимальное торможение процесса электровосстановления ионов меди отмечено в растворах, где $c_L^0 > 1,6$ моль (соотношение $[Cu^{2+}] : [Gly] \sim 1:4$): в этом случае поляризация увеличивается почти в 10 раз по сравнению с фоновым раствором, что приводит к значительному улучшению внешнего вида покрытий.

Данные хронопотенциометрии указывают на одновременное восстановление адсорбированных комплексов Cu^{2+} с глицином и простых гидратированных ионов, диффундирующих из объема раствора. Повышение комплексообразующей способности лиганда при переходе от глицина к лейцину сопровождается изменением механизма электродной реакции: появляется замедленная химическая стадия диссоциации комплексов, предшествующая их разряду. Показано, что адсорбционная активность глицина на поверхности медного катода несколько выше, чем у лейцина.

В присутствии N-метилпирролидона эффективность глицина повышается по сравнению с водным электролитом. Это, по-видимому, связано с усилением комплексообразования с молекулой аминокислоты в объеме электролита, что подтверждается характером зависимости произведения $it^{1/2}$ от i в водно-органической среде: в отличие от водных растворов наблюдается уменьшение произведения $it^{1/2}$ с увеличением i , что свидетельствует об участии в электродной реакции комплексных ионов.

Данные АСМ подтверждают улучшение качества и микроструктуры медных покрытий в присутствии глицина: уменьшается размер кристаллического зерна, осадки формируются более плотные и равномерные. Наблюдается также улучшение физико-механических свойств покрытий: увеличивается микротвердость и уменьшается модуль Юнга, т.е. повышается пластичность и устойчивость осадков к механическим нагрузкам. Адсорбируясь на гранях кристаллов, органические добавки изменяют степень дисперсности структуры, внутренние напряжения в зерне, а включаясь в катодный осадок в процессе его роста и располагаясь на межкристаллитных границах, создают всестороннее сжатие кристаллитов, что приводит к увеличению твердости осадка. Исследованные системы можно рекомендовать для получения медьорганических покрытий высокого качества, совершенной микроструктуры и с улучшенными физико-механическими характеристиками.

1. Правда А.А., Радченкова А.П., Ларин В.И. *Вісник Харківського національного університету*, 2008, 820, 353-356.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ LiF МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

Павлов В.Н.¹, Редькин Б.С.², Рощупкин Д.В.¹, Фахртдинов Р.Р.¹, Шишаков А.И.¹

¹Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия
wr@iptm.ru

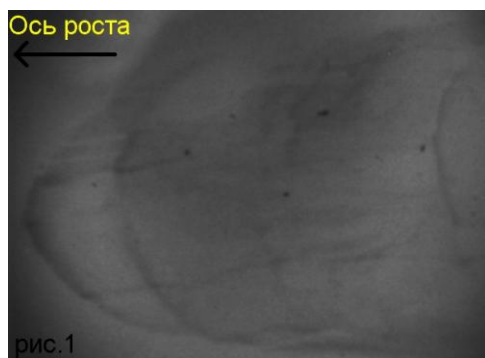
Кристаллический LiF давно известен как материал инфракрасной оптики [1]. Несмотря на плохие механические свойства, он обладает уникальной полосой пропускания в УФ-диапазоне (прозрачен вплоть до 100нм), что делает материал безальтернативным для ряда приложений. Из-за невысокой температуры плавления ($T_{пл} = 846^\circ\text{C}$), высокой пластичности и двухэлементного состава LiF был выбран нами для изучения влияния материала тигля и шихты на качество кристаллов, выращенных методом Чохральского.

В качестве шихты был использован порошок LiF категории ЧДА, а тигель был изготовлен из нержавеющей стали. Скорость вытягивания кристалла составляла $\sim 12\text{мм/ч}$, а скорость вращения затравки – до 30 об/мин. Во избежание окисления тигля из нержавеющей стали, процесс роста был проведен в атмосфере азота. Автоматическое регулирование процесса выращивания позволило вырастить кристаллы с массой, ограниченной лишь загрузкой тигля. Однако рост кристаллов с большим диаметром (более $1/3$ диаметра тигля) был затруднен из-за переохлаждения поверхности расплава. Использование различных типов экранов позволило устранить срыв роста и перейти к росту кристаллов диаметром до $1/2$ диаметра тигля (20мм, рис.2).

Кристалл был исследован рентгеновским и оптическим методами. Рентгеновская топография демонстрирует границы блоков, определяемые выпуклым фронтом кристаллизации (рис.1).

Спектры пропускания в среднем ИК-диапазоне показывают связанные с примесями пики поглощения в области прозрачности.

Оптическое качество полученных кристаллов оказалось заметно хуже, чем у лучших коммерчески доступных образцов (см., например, [2]). Высокое оптическое качество требует применения тиглей, не загрязняющих расплав, и более чистой шихты. Тем не менее, кристалл может найти применение в акустоэлектронике.



1. M. Gottlieb, *JOSA*, 1960, 50, 343-349.
2. <http://eksmaoptics.com/out/media/LithiumFluoride.pdf>

СЕЛЕКТИВНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО 4-(3-ГИДРОКСИПРОПИЛОКСИ)-4'-ЦИАНОБИФЕНИЛА

Литов К.М.^{1,2}, Кувшинов Г.В.¹, Кувшинова С.А.¹, Александрийский В.В.^{1,3},
Бурмистров В.А.^{1,3}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Ивановская государственная медицинская академия, Иваново, Россия

³Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

SEVERUS_87@mail.ru

Газовая хроматография является доступным и производительным методом в практике контроля производства и окружающей среды, а также в разноплановых физико-химических исследованиях. Одной из актуальных проблем газовой хроматографии остается разработка эффективных и универсальных сорбентов, в том числе и на основе жидких кристаллов. Уникально высокую структурную селективность продемонстрировали сорбенты, в которых в качестве стационарной фазы применялись супрамолекулярные мезогены – производные формилазобензола, цианоазоксибензола, высокотемпературные трициклические соединения и др.

Проведенные ранее исследования физических свойств гомологов ряда 4-(ω-гидроксиалкилокси)-4'-цианобифенилов свидетельствуют о заметном увеличении ориентационной упорядоченности при введении терминальной гидроксильной группы, что указывает на дополнительную взаимную фиксацию жестких ядер и алифатических заместителей за счет Н-связывания в цепочечном ассоциате и обеспечивает повышение параметра порядка, увеличение фактора Кирквуда и флуктуационного свободного объема. Исходя из этого в данной работе методом газовой хроматографии проведено исследование селективных и сорбционных свойств сорбента на основе супрамолекулярного 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-цианобифенила, который проявляет энантиотропный нематический мезоморфизм: С 109,8°С N 115,8°С I. В качестве сорбатов для тестирования хроматографической колонки длиной 1 м использовали изомеры ксилола, анизола, лутидина. Мезоген (15% масс.) наносили на твердый носитель Chromaton N-AW (0,40-0,63) путем упаривания из раствора хлороформа. Времена удерживания измеряли на газовом хроматографе GC-2014 фирмы SHIMADZU в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектором и гелием в качестве газа-носителя.

Селективность «классического» смектонематического 4-октилокси-4'-цианобифенила невелика и составляет по ксилолам 1,04 и 1,05 в нематической и смектической фазах соответственно. Селективность по ксилолам исследованного сорбента достигает 1,11.

Из характеристик удерживания были рассчитаны термодинамические параметры растворения изомеров сорбатов в нематической и изотропной фазах исследованного супрамолекулярного цианобифенила. Показано, что превалирующим фактором обеспечения более высокой селективности супрамолекулярного мезогена является энтропийный, обусловленный ограничениями подвижности терминальных заместителей вследствие самосборки. Выявлены термодинамические проявления специфических взаимодействий жидкий кристалл-немезоморфный сорбат.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 24) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00370-а).

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Серебряков Ю.А.¹, Стрелов В.И.¹, Коробейникова Е.Н.¹,
 Сидоров В.С.¹, Прохоров И.А.¹, Власов В.Н.¹, Шульпина И.Л.²
¹ *Филиал Института кристаллографии Научно-исследовательский центр*
“Космическое материаловедение” Российской академии наук, Калуга, Россия
² *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,*
Санкт-Петербург, Россия
kmikran@spark-mail.ru

Происходящий в настоящее время переход к субмикронным и нанометровым приборным технологиям требует получения практически бездефектных, однородных на таком же размерном уровне монокристаллов. Применение таких материалов позволяет значительно улучшить функциональные характеристики электронных устройств. Одним из путей решения проблемы повышения макро- и микрооднородности свойств и структурного совершенства при выращивании кристаллов является минимизация конвективных процессов в расплаве.

Проведенные исследования показали, что при стационарных условиях тепломассообмена в расплаве можно получать кристаллы без полос роста с однородностью свойств на микронном уровне. Дальнейшее повышение уровня микрооднородности кристаллов (субмикронный и выше), необходимого для разрабатываемых планарных нанотехнологий создания полупроводниковых интегральных схем и приборов, можно достичь только: при исключении конвекций любого вида и преобладающем диффузионном массообмене в расплаве, когда при кристаллизации происходит преимущественно структурная самоорганизация растущего кристалла из атомов. Такие условия естественным образом реализуются в космосе на борту космических аппаратов. В основе развиваемых принципов получения высокооднородных кристаллов в наземных условиях лежат результаты, полученные при подготовке и проведении космических экспериментов.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования показали принципиальную возможность существенного повышения однородности выращиваемых кристаллов полупроводников при реализации направленной кристаллизации вертикальным методом Бриджмена с осесимметричным подводом тепла к расплаву сверху и исключением/минимизацией термогравитационной, термокапиллярной (конвекции Марангони) и других видов конвекции, связанных с вибрационными, тепловыми возмущениями и отклонением оси роста от направления вектора силы тяжести. При этом отсутствие в расплаве свободной поверхности (исключение конвекции Марангони), минимизация радиального и оптимизация осевого градиентов температуры позволяют значительно (на 2-3 порядка) уменьшить интенсивность термогравитационной конвекции и приблизиться к условиям диффузионного тепломассообмена вблизи фронта кристаллизации.

Исследования монокристаллов Ge:Ga и GaSb:Te, выращенных в таких условиях, показали существенное повышение их однородности. Изготовленные с использованием высокооднородных кристаллов GaSb:Te термофотозлектрические преобразователи показали улучшение их функциональных характеристик.

СКОРОСТЬ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В НАТРИЕВОКАЛЬЦИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

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

Исследована скорость зарождения кристаллов в натриевокальциевосиликатных стеклах метасиликатного разреза $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Стекла этого разреза являются базисными для получения стеклокристаллических материалов, используемых в медицине. Во всех стеклах разреза наблюдается объемное гомогенное зарождение кристаллов. Скорость зарождения определялась в стеклах, составы которых лежат в интервале $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (I), где согласно диаграмме состояния образуются кристаллы твердых растворов на основе $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, и в интервале $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (II), где помимо указанных твердых растворов наблюдалось зарождение кристаллов $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Зарождение кристаллов исследовалось методом проявления [1]. Кристаллы, зародившиеся при температуре нуклеации T_n , выращивались до видимых в микроскопе размеров при более высокой температуре проявления $T_{пр}$. Предполагается, что скорости стационарного зарождения $I_{ст}$ и роста U

кристаллов удовлетворяют условиям $I_{\text{ст}}(T_{\text{н}}) \gg I_{\text{ст}}(T_{\text{пр}})$ и $U(T_{\text{н}}) \ll U(T_{\text{пр}})$. Кристаллы имели сферическую форму. С помощью оптического микроскопа подсчитывалось число следов кристаллов n на единице площади шлифа, и измерялся их максимальный диаметр $d_{\text{м}}$. Число кристаллов в единице объема определялось по формуле $N=n/d_{\text{м}}$.

Для каждого состава стекла при нескольких температурах получены зависимости числа зародившихся кристаллов от времени, $N(t)$. Скорость зарождения кристаллов $I=dN/dt$ возрастает со временем, достигая стационарного значения $I_{\text{ст}}$. Определялись индукционный период и стационарная скорость зарождения $I_{\text{ст}}$. Температурные зависимости $I_{\text{ст}}$ имеют куполообразный вид с максимальным значением $I_{\text{ст,м}}$ при температуре, лежащей вблизи температуры стеклования.

В стеклах интервала I с увеличением содержания оксида натрия скорость зарождения $I_{\text{ст,м}}$ сильно возрастает. Предполагается, что наряду с кристаллами твердых растворов на основе $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, обогащенных оксидом натрия [1], в этом интервале могут зарождаться кристаллы $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, на которых, в свою очередь, со временем термообработки образуются и растут кристаллы указанных твердых растворов.

В интервале составов II методом проявления изучено зарождение кристаллов двух фаз: кристаллов твердых растворов на основе $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ и кристаллов $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. В стекле состава $28.4\text{Na}_2\text{O} \cdot 21.2\text{CaO} \cdot 50.4\text{SiO}_2$ (мол.%), из середины интервала II, удалось получить кинетические зависимости зарождения каждой из двух фаз и построить для них температурные зависимости $I_{\text{ст}}$.

Кристаллы $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, образовавшиеся в стеклах интервала II, в исследованном интервале температур метастабильны. После длительных термообработок они распадаются на твердый раствор на основе $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ и метасиликат натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$.

1. V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer, *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, **352**, 2681-2714.

РАЗРАБОТКА СМЕШАННЫХ ХИРАЛЬНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кувшинова С.А.¹, Новиков И.В.¹, Литов К.М.^{1,2}, Александрыйский В.В.^{1,3}, Бурмистров В.А.^{1,3}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

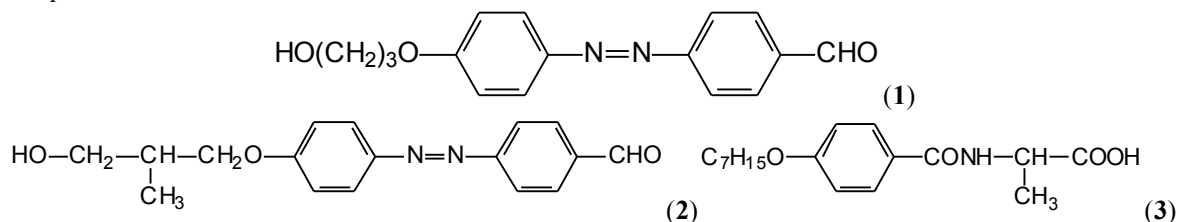
²Ивановская государственная медицинская академия, Иваново, Россия

³Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

sofya.kuv@yandex.ru

Успехи аналитической газовой хроматографии при использовании сорбентов на основе жидкокристаллических стационарных фаз связаны с высокоселективным разделением, в основном, структурных изомеров органических веществ различной природы. Попытки разделения оптических изомеров на таких сорбентах не увенчались успехом. Решение проблемы увеличения энантиоселективности сорбентов на основе жидкокристаллических стационарных фаз требует либо синтеза новых хиральных мезогенов, либо разработки смешанных систем, проявляющих и мезоморфизм, и оптическую активность.

С целью исследования в качестве стационарных фаз для разделения оптических изомеров методом газовой хроматографии разработаны двухкомпонентные системы различного состава и изучены их мезоморфные свойства. В качестве основного компонента выбран 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (1), который является высокоэффективной стационарной фазой для разделения позиционных изомеров (структурная селективность для *n*- и *m*-ксилолов составляет 1,17; для *n*- и *m*-метиланизолов – 1,30; для 3,4- и 3,5-лутидинов – 1,60; для *n*- и *m*-крезолов – 1,12). В качестве хиральных компонентов синтезированы 4-(2(S)-метил-3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензол (2) и производное L-аланина (3), строение которых подтверждено данными элементного анализа и спектроскопии ЯМР ¹H.



Мезоморфные свойства индивидуальных веществ и бинарных систем изучены методами ДСК и поляризационной термомикроскопии. Соединение 2 является немезогеном т.пл. 125,4°С и оптическим вращением +5,6 (0,1г в 5мл CHCl_3). Производное L-аланина 3 плавится при 117,5°С и имеет оптическое

вращение +25,8 (0,2г в 5мл ДМСО). Методом ДСК получена фазовая диаграмма бинарной системы **1** + **2**. Показано, что наиболее перспективным для исследований является состав 40 масс.% **1** + 60 масс.% **2**, имеющий температуры фазовых переходов С 111,9°С Ch 126,9°С I и при наблюдении в поляризованном свете образующий характерную для хиральной нематики текстуру «отпечатков пальцев». При температуре 123,5°С наблюдается «голубая» фаза. Исследование методом ДСК бинарной системы 90 масс.%; **1** + 10 масс.% **3** показало, что при указанном соотношении компонентов жидкокристаллический материал образует хиральную энантиотропную нематику в широком интервале температур: С 79,5°С Ch 179,5°С I. Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 24) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00370-а).

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК БИФЕНИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА МЕЗОМОРФНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

Кувшинова С.А.¹, Новиков И.В.¹, Бурмистров В.А.^{1,2}, Койфман О.И.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

sofya.kuv@yandex.ru

В последнее время конструирование супрамолекулярных систем приобретает все большее значение. Самосборка мезогенов за счет специфических взаимодействий активных заместителей позволяет существенно и целенаправленно изменять их мезоморфные и физические свойства. Кроме индивидуальных супрамолекулярных мезогенов вызывают интерес и смеси на основе каламитных жидких кристаллов и активных добавок как мезогенной, так и немезогенной природы, способных к образованию супермолекул с жидкокристаллическим растворителем.

В работе в качестве растворителей выбраны 4-пентилокси-4'-цианобифенил $C_5H_{11}O-C_6H_4-C_6H_4-CN$ (**1**), как основной компонент большинства коммерческих жидкокристаллических смесей, и 4-(6-гидроксигексилокси)-4'-цианобифенил $HO-(CH_2)_6O-C_6H_4-C_6H_4-CN$ (**2**). В качестве допантов синтезированы 4-пентилокси-4'-бифенилкарбоновая кислота $C_5H_{11}O-C_6H_4-C_6H_4-COOH$ (**3**) и 4-(6-гидроксигексилокси)-4'-бифенилкарбоновая кислота $HO-(CH_2)_6O-C_6H_4-C_6H_4-COOH$ (**4**), строение которых подтверждено данными элементного анализа (отсутствие азота) и ИК-спектроскопии (отсутствие характерного сигнала нитрильной группы в области 2230 см^{-1}). Температуры фазовых переходов синтезированной кислоты **3** соответствуют литературным данным, что также подтверждает ее высокую чистоту.

Для исследований перемешиванием в изотропно-жидком состоянии были приготовлены смеси следующего состава: **1** + 1 масс.% **3**; **1** + 5 масс.% **3**; **2** + 1 масс.% **4**; **2** + 3 масс.% **4**; **2** + 5 масс.% **4**.

Мезоморфные свойства композиций изучали методом поляризационной термомикроскопии. Показано отсутствие расслаивания при нематико-изотропном фазовом переходе, что свидетельствует о полном растворении бифенилкарбонновых кислот в жидкокристаллических растворителях. Следует отметить, что добавки **3** и **4** способствуют снижению температур как плавления, так и просветления цианобифенилов **1** и **2**, тем не менее температурный интервал существования мезофазы смесей достаточно широк.

Диэлькометрическим методом были получены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и ее анизотропии исследуемых систем. Экспериментально показано, что введение малых количеств кислот **3** и **4** приводит к заметному повышению как обоих компонент диэлектрической проницаемости нематики, так и значений ϵ в изотропной фазе. При этом возрастает и диэлектрическая анизотропия. Максимальное значение $\Delta\epsilon=18,3$ (приведенная температура $T_{пр.} = -13^\circ\text{C}$) достигнуто для системы **2** + 5 масс.% **4**. Подобное поведение может быть связано с особенностями ассоциативных процессов в мезофазе супрамолекулярных замещенных цианобифенила **2** и бифенилкарбоновой кислоты **4**. Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 24) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00370-а).

ХОД КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФАЗ В КВАЗИСТАБИЛЬНОЙ СИСТЕМЕ $CuCr_2S_4 - In$

Абилов Ч.И.¹, Кулиев А.Ф.²

¹Азербайджанский технический университет, Баку, Азербайджан

²Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку, Азербайджан

cabilov@yahoo.com

Несмотря на то, что твердые растворы $Cu_{1-x}In_xCr_2S_4$ исследованы подробно, в особенности электрофизические и магнитные свойства. Одного характер фазообразования и процессы кристаллизации фаз в системе $CuCr_2S_4 - In$ не изучены. В настоящем сообщении приводятся результаты

исследования процессов фазообразования и кристаллизации в системе $\text{CuCr}_2\text{S}_4 - \text{In}$. Построенная диаграмма состояния выявило неквазибинарность этого разреза. Ликвидус системы состоит из трех ветвей первичной кристаллизации фаз CuCr_2S_4 , CrS и In . Область первичной кристаллизации индия менее 1 мол% CuCr_2S_4 , почти с вырожденным характером. Ниже субсолидуса составы (за исключением α - твердых растворов на основе CuCr_2S_4) кристаллизуются в двухфазной смеси. Предполагается, что при взаимодействии CuCr_2S_4 с In протекают две реакции; $\text{CuCr}_2\text{S}_4 + \text{In} \rightarrow \text{CuInS}_2 + \text{InS} + \text{CrS}$ и $\text{CuCr}_2\text{S}_4 + \text{In} \rightarrow \text{CuInS}_2 + 2\text{CrS}$. В обоих случаях проявление соединения CuInS_2 в этой системе становится вероятным. Существование моносulfида хрома в этой системе также подтверждают результаты рентгенофазового анализа. Сравнение рентгенограмм нескольких составов сплавов системы $\text{CuCr}_2\text{S}_4 - \text{In}$ показало, на наличие дифракционных интенсивностей линий CrS . Поэтому, сделан вывод о том, что в исследуемой системе имеет место вышеуказанная вторая реакция. Плоскость соединения CuInS_2 разделяет разрез $\text{CuCr}_2\text{S}_4 - \text{In}$ на две квазистабильные под систему. В первой подсистеме сплавы начиная с CuCr_2S_4 до состава ~70 мол% CuCr_2S_4 кристаллизуются в гомогенной фазе α - твердых растворов. Далее, до плоскости CuInS_2 ниже изотермической линии при ~973K, происходит кристаллизация фазы $\alpha + \text{CuInS}_2$. Во второй подсистеме, ниже изотермической линии при ~420K кристаллизация фаз заканчивается в двухфазной смеси состава $\text{CuInS}_2 + \text{In}$.

ПРИРОДА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{In}_2\text{Te}_3 - \text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$

Гасанова М.Ш.

Азербайджанский технический университет, Баку, Азербайджан
mhsh28@mail.ru

Методами физико-химического анализа, определением плотности и измерением микротвердости исследован характер химического взаимодействия в системе $\text{In}_2\text{Te}_3 - \text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$ и построена ее диаграмма состояния. Установлено, что система квазибинарная, эвтектического типа. В системе образуется химическое соединение состава $\text{CuGa}_2\text{InTe}_5$, плавящееся конгруэнтно при 855°C. Обнаружены твердые растворы, границы, которых при комнатных температурах доходят на основе In_2Te_3 до 5 мол% и на основе $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$ до 7 мол%.

Обсуждая результаты проведенных исследований, можно отметить, что ликвидус системы $\text{In}_2\text{Te}_3 - \text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$ состоит из трех ветвей первичной кристаллизации из жидкости α - фазы, новой сложной фазы $\text{CuGa}_2\text{InTe}_5$ и β - фазы. В интервале концентраций 0-20 моль % $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$, т.е. со стороны In_2Te_3 образуются сплавы с двумя кристаллическими модификациями с температурой фазового перехода 617°C и 667°C. В интервале концентраций 20-25 моль % $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$ ниже линии ликвидуса существует две фазы двух фазная область $\text{Ж} + \text{CuGa}_2\text{InTe}_5$. С понижением температуры жидкость постепенно растворяется и ниже линии солидуса кристаллизуются двухфазные сплавы содержащие ($\alpha + \text{CuGa}_2\text{InTe}_5$) и ($\gamma + \text{CuGa}_2\text{InTe}_5$). β In_2Te_3 и $\text{CuGa}_2\text{InTe}_5$ между собой образуют эвтектику, состав которой соответствует 20 моль % $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$ и температуре 610°C. В этой нон вариантной точке происходит трехфазное равновесие $\text{Ж} \leftrightarrow \beta + \text{CuGa}_2\text{InTe}_5$. Второй эвтектике системы расположенная между In_2Te_3 и $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$ отвечает состав 85 моль % $\text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$ и температура ~825°C. Анализируя большую склонность In_2Te_3 к полиморфизму и образованию гомогенных областей, можно отметить, что при изменении внешних условий, (например, температуры, давления и т.д.) вакансии и атомы такой дефектной структуры, как структура In_2Te_3 и гомогенных растворов полученных на его основе, становятся лабильными, в результате чего происходит перераспределение атомов и вакансий в ячейке с их упорядочением или, наоборот, с разупорядочением. Это выражается в появлении области растворимости на основе In_2Te_3 и в появлении полиморфизма вблизи In_2Te_3 , что наглядно подтверждается результатами физико-химического исследования системы $\text{In}_2\text{Te}_3 - \text{Cu}_2\text{Ga}_4\text{Te}_7$.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН СОСТАВА ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ – ДИОКСИД ЦЕРИЯ

Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Дудкин Б.Н.

Институт химии Коми НЦ Российской академии наук, Сыктывкар, Россия
bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Керамические волокна диоксида циркония находят применение в качестве катализаторов, фильтров для агрессивных жидкостей и газов, газовых сенсоров, твердых топливных элементов и высокотемпературных теплоизоляторов, армирующих элементов композиционных материалов.

Важным фактором, влияющим на поведение материала в процессе эксплуатации, является структура керамических микроволокон.

Целью данной работы является изучение процесса формирования микроструктуры керамических волокон на основе диоксида циркония, частично стабилизированного диоксидом церия, в процессе термической обработки хлопкового волокна, импрегнированного золей смешанного состава: диоксид циркония и диоксид церия ($x\text{CeO}_2/(1-x)\text{ZrO}_2$, где $x = 0 \div 0,220$).

Согласно результатам дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии установлено, что в керамических волокнах, сформированных при термообработке хлопкового волокна, импрегнированного золями смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия, диоксид церия снижает температуры формирования полиморфных форм диоксида циркония. Показано каталитическое влияние оксидов циркония и церия на процессы окислительной термодеструкции хлопковой целлюлозы.

Результаты рентгенофазового анализа образцов микроволокон свидетельствуют о формировании при температуре 440°C низкотемпературной тетрагональной модификации диоксида циркония. При температуре 550°C в присутствии низкотемпературной тетрагональной фазы диоксида циркония формируется кубическая фаза диоксида церия. Увеличение количества диоксида церия в исходном волокне приводит к возрастанию в конечном продукте тетрагональной фазы диоксида циркония.

Методами сканирующей электронной микроскопии изучена микроструктура полученных волокон на всех стадиях фазовых превращений, протекающих в процессе термообработки хлопкового волокна, импрегнированного золями смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия. Структура керамического волокна определяется надмолекулярной структурой исходного хлопкового волокна. Изучены распределение оксидов циркония и церия в волокне и зависимость геометрических параметров микроволокон смешанного состава диоксид циркония – диоксид церия от температуры термообработки в процессе их формирования.

Сопоставление результатов дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии позволило установить особенности формирования микроструктуры волокон в процессе удаления темплата, которые определяются скоростью, режимом обжига и содержанием диоксида церия.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ СИЛИКАТА МАГНИЯ И ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛИКАТА МАГНИЯ МЕТОДОМ ТЕРМООБРАБОТКИ

Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю.

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
Сыктывкар, Россия*

loukhina-iv@chemi.komisc.ru bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Слоистые силикаты и органоимодицированные глины в настоящее время используются в качестве высокоэффективных наполнителей при производстве полимерных нанокомпозигов, загустителей и гелирующих агентов в красках, смазках, лаках и реологических добавок в бурильных растворах.

Важными и перспективными направлениями использования слоистых силикатов и органоимодицированных глин являются фармакология (транспортные средства доставки лекарственных веществ), катализ (прекурсоры для получения мезопористых материалов) и охрана окружающей среды (сорбенты тяжелых металлов и органических загрязнителей (в частности, фенолов) из почв и воды).

Основным недостатком природных слоистых силикатов является наличие в них примесей, что нежелательно, в частности, при использовании их в таких областях, как катализ и фармакология. В качестве альтернативы природному сырью выступают синтетические аналоги.

Традиционным способом получения органоглин является процесс интеркаляции органического компонента в межслоевой промежуток структуры природного или синтетического силиката. Наиболее часто применяемыми органическими модификаторами являются четвертичные аммониевые соединения с углеводородными радикалами различного строения и длины.

В докладе представлены результаты синтеза слоистого силиката магния состава талька и органоимодицированного слоистого силиката магния методом термообработки с оборотом жидкой фазы («reflux»).

В качестве исходных веществ во всех синтезах использовали свежеприготовленный гидроксид магния и золь диоксида кремния. При синтезе слоистого силиката магния и органоимодицированного слоистого силиката магния использовали следующие мольные соотношения исходных компонентов: 1 MgO : 1,33

SiO_2 и $1 \text{ MgO} : 1,33 \text{ SiO}_2 : x \text{ R}$ (где R – гексадецилтриметиламмоний бромид $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ (ГДТМАБ), величину x варьировали в интервале $0,01 \div 0,10$).

Синтез слоистого силиката магния в присутствии ГДТМАБ приводит к получению органоимодифицированного продукта, обладающего свойством гидрофобности. При увеличении количества ГДТМАБ, вводимого в состав образца, происходит усиление гидрофобных свойств органоимодифицированного слоистого силиката магния. На основании результатов РФА установлена горизонтальная бислойная ориентация катионов гексадецилтриметиламмония в межслоевом пространстве органоимодифицированного слоистого силиката магния, синтезированного при мольных соотношениях компонентов: $1 \text{ MgO} : 1,33 \text{ SiO}_2 : x \text{ R}$ (где R – ГДТМАБ) ($x = 0,01 \div 0,10$). Предложена схема формирования структуры слоистого силиката магния в присутствии ГДТМА, выполняющего функцию темплата.

ИССЛЕДОВАНИЯ *IN SITU* ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ, РОСТА И ДЕГРАДАЦИИ КРИСТАЛЛОВ ЛИЗОЦИМА МЕТОДОМ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩЕЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Просяков П.А., Марченкова М.А., Благов А.Е., Дьякова Ю.А., Терещенко Е.Ю., Задорожная Л.А., Писаревский Ю.В., Кондратьев О.А., Марченков Н.В., Ковальчук М.В.

Институт кристаллографии Российской академии наук, Москва, Россия

prosekov@crys.ras.ru

Развитие методик получения совершенных белковых кристаллов – актуальная задача, как с точки зрения расшифровки структуры белков и повышения их дифракционного разрешения, так и в связи с развитием технологий создания гибридных систем на основе органических материалов [1].

В настоящей работе развиты методики кристаллизации лизоцима методом «сидячей капли» на кристаллических подложках разного типа: подложках Ge и парателлурита (TeO_2); на подложках Si, на гладких подложках и с искусственным рельефом на основе графозпитаксии [2]; на подложках Si с предварительно нанесенной многослойной липидной структурой (PbSt_2). На липидных структурах на Si были получены образцы, в которых отдельные кристаллы срастались, образуя поликристаллическую пленку с характерными размерами ~ 1 мкм.

В работе представлены результаты *in situ* исследований роста кристаллов тетрагонального лизоцима методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Рост кристаллов, с применением развитых методик на Si подложках, осуществлялся в специальной герметичной кристаллизационной ячейке, обеспечивающей возможность получения изображений на оптическом микроскопе и проведения рентгеновских *in situ* исследований, измерения кривых качания (кривых дифракционного отражения, КДО) кристаллов в процессе их роста. Указанные измерения – микроскопические изображения и регистрация КДО – проводились параллельно на каждом из этапов процесса кристаллизации: начальная стадия зарождения и роста кристаллов, рост сформировавшихся кристаллов, деградация кристаллической структуры и полное разрушение. Начальная стадия зарождения и роста кристаллов характеризуется формированием уширенных дифракционных пиков, что связано с их сложной структурой, – в частности, расщеплением КДО, что отражает малые размеры и «рыхлую» структуру кристаллов на данной стадии. На следующем этапе роста кристаллов наблюдалось формирование узких пиков КДО, соответствующих заданной ориентации [110] – отражения (110) и шесть его порядков отражения, определены параметры d_{hkl} . Качество получаемых кристаллов, $\text{FWHM}(220) = 28''$, – соответствует качеству лучших кристаллов, выращенных в условиях земной гравитации [3 и ссылки в ней] ($\text{FWHM} \approx 24 - 45''$). Кристаллы в ячейке были стабильны в течение 170 часов и в течение еще 180 часов могли быть исследованы в процессе деградации. Подробно исследована эволюция КДО в процессе испарения осадителя, иллюстрирующая деградацию (разрушение) кристаллической структуры лизоцима. Оптические изображения показали, что изменение формы происходит неоднородно, характер разрушения требует отдельного изучения.

Работа выполнена при фин. поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты РФФИ № 14-02-31431 мол_а, № 14-02-31430 мол_а, № 14-02-31451 мол_а, № 13-02-12143 офи_м) и гранта Президента РФ МК-4476.2014.2.

1. Ковальчук М.В. // Вестн. РАН. 2003. Т. 73. № 5. С. 405
2. Givargizov E., Grebenko A.I., Zadorozhnaya L.A. and Melik-Adamyanyan V.R. // Journal of Crystal Growth. 2008. V. 310. P. 847
3. Volz H.M. and Matyi R.J. // Acta Cryst. 2000. D56. P. 881.

ПОИСК ПУТЕЙ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ НМС ИЗ ПА-6

Салямова В.Е., Захарова И.М.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россияvolokno@isuct.ru

Работа является первым этапом в поиске путей усовершенствования технологического процесса экстракции низкомолекулярных фракций из ПКА.

При производстве полиамидных нитей и волокон существенную роль играет процесс экстракции ПА-6, интенсивность которого во многом определяет себестоимость и качество волокна. В настоящее время на заводах синтетического волокна процесс водной экстракции низкомолекулярных соединений (НМС) из крошки ПА-6 довольно продолжителен и требует значительных энергозатрат.

Процесс проводится в противоточных экстракторах большой единичной мощности. Технологический расчет таких аппаратов при проектировании базируется на практическом опыте эксплуатации действующего оборудования, что может приводить к значительным неточностям определения длительности процесса и производительности. С целью интенсификации этого процесса и конкретизации технологических расчетов, связанных с выбором параметров процесса экстрагирования – проведены исследования влияния температуры, модуля, продолжительности процесса на степень вымывания НМС из ПА-6.

Объектом исследования являлся гранулят ПА-6 (ОАО Химволокно г. Щекино) с начальным содержанием НМС 10,8%. Навеску гранулята помещали в пробирку и заливали дистиллированной водой. Экстракцию проводили в герметичных пробирках в интервале температур от 100 до 130⁰С. Модуль экстракции составлял 1:1, 1:2, 1:4. Продолжительность процесса 8 часов. Пробы для определения в них концентрации НМС отбирались каждый час. Концентрацию НМС определяли при помощи рефрактометра при температуре 20⁰С по предварительно построенной калибровочной кривой. Калибровочную кривую строили на основании показателей преломления заранее приготовленных растворов капролактама в воде.

На основании полученных экспериментальных данных был произведен расчет константы распределения КЛ между водой и ПА-6, она равняется отношению равновесных концентраций КЛ в экстракционной воде и концентрации КЛ в ПА-6 после экстракции. Значения K_r служат основанием для выбора оптимального режима экстракции в производственных условиях на любом типе оборудования. Зная величину K_r и конечное содержание НМС в ПА-6, которое колеблется в интервале 0,5% для технических нитей и 1,5% для текстильных нитей, можно произвести расчет технологических параметров процесса экстракции: модуля, температуры и продолжительности, рассчитать количество циклов, необходимых для проведения процесса экстракции, используя в качестве экстрагента чистую воду. На Щекинском ОАО «Химволокно» экстракция гранулята ПА-6 проводится при температуре 112-115 ⁰С, модуль экстракции составляет 0,84: 1, продолжительность процесса 32 часа. На основании расчетных данных можно дать рекомендации по снижению модуля экстракции с 0,84:1 до 0,8:1 а так же сократить время процесса до 30 часов. Изменение этих параметров приведет к снижению себестоимости готового продукта при сохранении качества получаемого волокна.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТИТАНО-АЛЮМИНИЕВОГО ДУБИТЕЛЯ

Щукина Е.С., Герасимова Л.Г.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева**Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Россия*shuki_es@chemy.kolasc.net.ru

Минеральное дубление на основе соединений титана(IV) не нашло широкого применения в практике из-за чувствительности к гидролизу титановых комплексов, присутствующих в дубильном растворе. Снижения активности титана(IV) можно добиться его связыванием, например алюминием с образованием комплекса. Сочетание положительных свойств, присущих отдельным компонентам, делает возможным использование такого дубителя для производства как жестких, так и мягких кож, а также для меха.

Кристаллизация титано-алюминиевой соли из сульфатных растворов происходит при условии «пересыщения» среды, которое вызывает массовое формирование твердой фазы. Главным условием кристаллизации является «пересыщение» среды, которое создается добавкой в раствор высаливающих реагентов. Кристаллизация начинается с образования кластеров, состоящих из молекул кристаллизующего вещества. Кластеры укрупняются до размера – 1нм, превращаясь в нанокристаллы.

С образованием нанокристаллов происходит снижение «пересыщения» вплоть до достижения их растворимости. В этих условиях происходит разрушение мелких и дефектных нанокристаллов и рост

упорядоченных микрокристаллов с их объединением в агрегаты и далее в агломераты по следующей схеме: *нанокристаллы — микрокристаллы — агрегаты — агломераты — истинный монокристалл*. В качестве высаливающего реагента использовали сульфат аммония в кристаллическом виде, в виде концентрированной суспензии, а также в виде насыщенного раствора.

Таблица. Данные для сравнения образцов дубителя, полученного с добавкой сульфата аммония в различном состоянии

Показатели	Характеристика высаливателя – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		
	кристаллический	суспензия – 1000 г·л ⁻¹	насыщенный раствор
Размер частиц, мкм	15-20	12-14	5-7
Основность, %	44.0	40.6	38.9
TiO ₂ , мас. %	98.0	99.0	98.7
Al ₂ O ₃ , мас. %	0.25	0.15	0.20
Fe ₂ O ₃ , мас. %	0.03	0.02	0.02

Изучалось влияние концентрации титана(IV) и алюминия в исходных растворах, режимов введения в них высаливателей на степень перехода названных компонентов в конечный продукт, на дисперсность частиц, формирующейся при кристаллизации твердой фазы и соответственно на состав и свойства получаемых титановых солей.

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА КОМПЛЕКСОВ ОЛИГОМЕРОВ ХИТОЗАНА С АЦЕТАТ-ИОНОМ

Михайлов Г.П., Лазарев В.В.

Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия
e-mail: gpmihailov@mail.ru

Уникальные свойства хитозана (ХТЗ), а именно, совместимость с тканями человека, способность к биоразложению, бактериостатичность и возможность образования поликатионной наноразмерной структуры делают его полимером пригодным для использования в медицинских целях. Между тем, в литературе практически отсутствуют сведения о комплексообразовании ХТЗ как с лекарственными веществами, так и с органическими растворителями. По данным фурье-спектроскопии КР нами установлено, что комплексообразование ХТЗ с уксусной кислотой проявляется в спектре КР в виде полосы 934 см⁻¹, смещенной на 12 см⁻¹ в сторону высоких частот, относительно положения в спектре полосы КР симметричного валентного колебания $\nu(\text{C}-\text{C})$ ацетат-иона [1]. Образуется водородносвязанная ионная пара с переносом протона от гидроксильной группы уксусной кислоты к протонакцепторному атому азота группы NH_2 макромолекулы ХТЗ по водородному мостику $\text{OH} \dots \text{N}$.

В данной работе представлены результаты моделирования колебательного спектра комплексов протонированных олигомеров ХТЗ с ацетат-ионами. В качестве моделей олигомеров ХТЗ использовались фрагменты $[\text{ХТЗ}]_n$ ($n = 1-5$), состоящие из n мономерных молекул 2-амино-2-дегидрокси- β ,D-глюкопиранозы, соединенные β -1,4-глюкозидными связями. Расчеты оптимальных геометрических параметров комплексов и их колебательных спектров проводили методом теории функционала плотности в приближениях B3LYP/6-31G(d) (программа Gaussian 03) и PBE/3z (Природа 06). Учёт водной среды проводился в рамках континуальной модели IEFPCM. Нахождение стационарной точки минимумов поверхности потенциальной энергии при полной оптимизации геометрии комплексов контролировалось тем, чтобы все вычисленные колебательные частоты оказывались действительными. Рассчитанные изменения частоты колебания $\nu(\text{C}-\text{C})$ ацетат-иона, входящего в состав комплекса с участием протонированной мономерной молекулы ХТЗ^+ в водной среде, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Расчёты показывают, что энергия электростатического взаимодействия между зарядами комплекса $[\text{ХТЗ}^+]_n \cdot [\text{Ac}^-]$ и молекулами воды вносит существенный вклад в свободную энергию гидратации. Расчеты в приближении PBE/3z комплексов $[\text{ХТЗ}^+]_n \cdot [\text{Ac}^-]_m$ при различных комбинациях чисел $m, n = 1-5$ показали, что смещение в высокочастотную сторону частоты колебания $\nu(\text{C}-\text{C})$ ацетат-иона находится в интервале 25-28 см⁻¹ (без учета водной среды) и слабо зависит от размеров поликатионной структуры олигомеров ХТЗ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части госзадания образовательным организациям высшего образования

1. Г.П. Михайлов, С.В. Тучков, В.В. Лазарев и др. *Физ. химия*, 2014, **88**, № 6, 1–6.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ДИОКСИДА ТИТАНА

Галкина О.Л.^{1,2}, Сейсенбаева Г.А.², Кесслер В.Г.², Агафонов А.В.¹

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

²Шведский Университет сельскохозяйственных наук, Унсала, Швеция

E-mail: olga.galkina@slu.se

За последнее десятилетие, в области разработки новых типов композиционных материалов сформировалось направление, связанное с получением полимер-неорганических наноконкомпозитов, синергетически сочетающие в себе свойства отдельных компонентов. Наноконкомпозитные гидрогели на основе целлюлозы представляют собой материалы нового поколения, имеющие большую перспективу практического применения в фармакологии и медицине, в тканевой инженерии, в качестве биосенсоров и элементов микрофлюидики, для микрокапсулирования и доставки лекарственных препаратов, в качестве селективно проницаемых мембран. Наноразмерный TiO_2 ввиду своих уникальных физико-химических свойств также является перспективным материалом для создания материалов биомедицинского направления. Совмещение физико-химических свойств целлюлозы со специфическими свойствами наноразмерного диоксида титана открывает безграничные возможности для создания новых высокоэффективных наноконкомпозитов, обладающих одновременно целым спектром функциональных свойств, и определяющих широкую сферу практического применения.

В связи с этим, настоящая работа посвящена разработке новых гибридных наноконкомпозитов на основе нанокристаллической целлюлозы и привитых к ней наночастиц TiO_2 посредством использования 1,2,3,4-бутантетракарбоновой кислоты в качестве сшивающего агента. Для получения нанокристаллической целлюлозы, нами был предложен новый подход, основанный на использовании медноаммиачного комплекса для перевода исходного хлопкового волокна в раствор молекулярной формы с последующей регенерацией методом кислотного гидролиза. Полученные бионаноконкомпозиты были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Было получено, что после модификации целлюлозных нановолокон наноразмерным TiO_2 с применением сшивающего агента 1,2,3,4 – бутантетракарбоновой кислотой в области $1800\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ появляются пики, связанные с присутствием в образцах карбоксильных групп, что свидетельствует об образовании прочной ковалентной связи Ti-O-C . По данным РФА было установлено, что все синтезированные образцы относятся к структуре целлюлозы II и обладают высокой степенью кристалличности по сравнению с исходным хлопком.

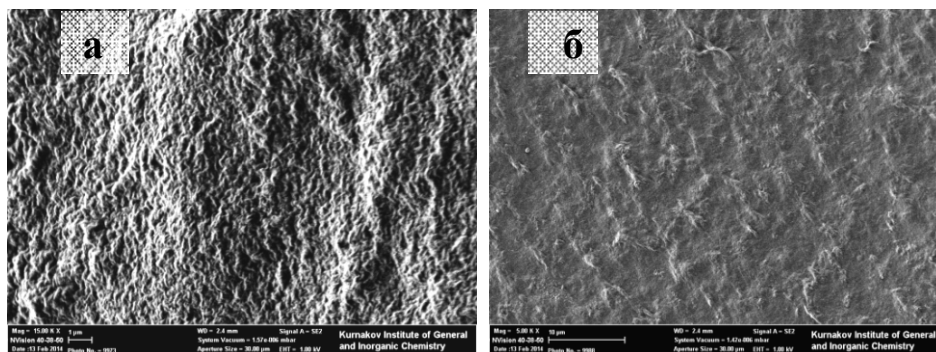


Рис.1. Снимки СЭМ нанокристаллической целлюлозы (а) и TiO_2 -наноконкомпозита (б)

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ МАРГАНЦА (II) НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОВОЛОКОН ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Грязнова Е.Н.¹, Шиян Л.Н.¹, Галанов С.И.², Сидорова О.И.²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

t_elen@mail2000.ru

Способ получения прекурсора катализатора в одну стадию, совмещающую получение нановолокнистого оксигидроксида алюминия и введение ионов марганца (II) в его структуру и соответственно в катализатор, является перспективной технологией получения катализаторов.

Цель работы – установить влияние концентрации ионов марганца (II) на каталитические свойства нановолокнистого оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами марганца (II) в реакции полного окисления метана. Метод получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия основан на реакции окисления нанопорошка алюминия водой. В качестве исходного материала использовали нанопорошки алюминия, полученные с помощью электрического взрыва проводника в среде аргона с добавлением кислорода из расчета 0,05 г на 1 г алюминиевой проволоки, концентрация активного алюминия составляла не менее 85 мас. %. Синтез и модифицирование нановолокон AlOOH проводили в водном растворе соли сульфата марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) с различной концентрацией ионов марганца в растворе. Подробная методика получения модифицированных образцов оксигидроксида алюминия изложена в работах [1,2] и заключается в совместном протекании процессов роста нановолокон AlOOH и объемного модифицирования. Для получения нановолокон AlOOH с различным содержанием ионов марганца концентрацию нанопорошка алюминия, используемого для синтеза, сохраняли постоянной, равной 375 мг/л, а содержание ионов марганца (II) в растворе изменяли в диапазоне от 1,0 до 1000 мг/л. В настоящей работе показано, что нановолокнистый оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами марганца (II), является прекурсором катализатора в реакции глубокого окисления метана, активность которого определяется концентрацией ионов марганца (II) в прекурсор. Установлено, что для повышения активности катализатора необходима предварительная термоактивация модифицированного оксигидроксида алюминия при температуре 850 °С в атмосфере воздуха во всем исследуемом диапазоне концентраций ионов марганца (II). Предварительная термоактивация приводит к формированию шпинели и снижению температуры полной конверсии метана до 650 °С. Наиболее перспективным прекурсором для создания высокотемпературного катализатора для реакции глубокого окисления метана является модифицированный оксигидроксид алюминия с содержанием ионов марганца (II) 5,7 мас. % по следующим причинам:

- полная конверсия метана происходит при 650 °С в сравнении с промышленным катализатором марки ИКТ-12-40, при использовании которого полная конверсия углеводородов наступает при 1000 °С;
- стабильность фазового состава при эксплуатации;
- возможность запуска и перевода в автотермический режим тепловых конвекторов при температурах прогрева каталитического слоя до 500–530 °С.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

1. Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Г.Л. Лобанова, Н.А. Яворовский. *Изв. ВУЗов. Физика*, 2013, **56**, 211–215.

2. Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Н.А. Яворовский, В.В. Коробочкин. *Журнал прикладной химии*, 2013, **3**, 389–395.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРА

Нешитова А.Н.¹, Ларина Ю.Н.¹, Кувшинова С.А.¹, Бурмистров В.А.^{1,2}

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

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

sofya.kuv@yandex.ru

Волокна на основе сополимеров акрилонитрила в настоящее время широко используются в мире для производства высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон, которые являются основой ряда композиционных материалов. ПАН-волокна занимают лидирующее положение среди прекурсоров углеродных волокон, потребление которых в ближайшие годы будет стремительно расти.

Поскольку основополагающее влияние на технологические и эксплуатационные характеристики волокна оказывают характеристики течения, изучение реологических свойств растворов полимера представляет особый интерес. Исходя из этого в работе проведено изучение реологических свойств 10%-х растворов ПАН волокна торговых марок «Exlan» и «Jilin» в ДМСО и ДМФА. Эксперимент проводили с помощью ротационного вискозиметра марки RVDV-II⁺ компании Brookfield. Измерение динамической вязкости, напряжения и скорости сдвига проводили в ряду возможных значений скоростей вращения в температурном интервале от 25 °С до 40 °С.

На основании полученных экспериментальных данных были построены кривые течения: зависимости вязкости раствора от скорости сдвига $\eta = f(\dot{\gamma})$ и напряжения сдвига от скорости сдвига $\sigma = f(\dot{\gamma})$, вид которых позволил судить о характере течения исследуемых растворов ПАН-волокон. Прямолинейный характер логарифмической зависимости вязкости раствора от обратной температуры $\ln(\eta) = f(T^{-1})$, приведенной к нулевой скорости сдвига, с коэффициентом линейной корреляции $R^2 > 0,999$ и указывающий на применимость уравнения Френкеля-Эйринга для описания этих зависимостей, использован для расчета параметров активации вязкого течения исследуемых растворов.

Согласно температурной зависимости Френкеля-Эйринга, записанной в логарифмической форме, тангенс угла наклона прямой использовали для определения значения теплоты активации вязкого течения ($\Delta H_{BT}^\ddagger$), а значение свободного члена уравнения, соответственно, для определения значения энтропии активации вязкого течения ($\Delta S_{BT}^\ddagger$). По рассчитанным значениям энтропии и теплоты активации вязкого течения определили свободную энергию активации процесса вязкого течения ($\Delta G_{BT}^\ddagger$) при соответствующих исследуемых температурах.

Показано отсутствие заметного влияния режимов течения на величину вязкости. Ньютонский характер течения сохраняется и при увеличении содержания полимера в растворе и, соответственно, повышении вязкости. Анализ экспериментальных данных указывает на закономерное увеличение всех активационных параметров с повышением концентрации полимера в растворе и наличие компенсационного эффекта в значениях энтальпии и энтропии вязкого течения растворов. Обсуждается влияние природы растворителя на реологические свойства растворов исследуемых ПАН-волокон.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 24) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00370-а).

МОДЕЛЬ АНАЛИЗА ФУНКЦИЙ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ИДЕАЛЬНОГО КРИСТАЛЛА С КОЛОНЧАТОЙ УПАКОВКОЙ МОЛЕКУЛ

Москвин Д.О., Соцкий В.В., Усольцева Н.В.

НИИ наноматериалов ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет», Иваново, Россия

e-mail: Moskvin1987@mail.ru

Построение функции радиального распределения (ФРП) центров масс молекул является одним из способов анализа результатов моделирования надмолекулярной организации химических систем. ФРП можно регистрировать в направлениях, перпендикулярном и параллельном директору системы. Однако, такой подход не учитывает молекулы, расположенные в других направлениях, что приводит к потере информации о структуре системы.

Для решения данной проблемы была разработана модель анализа ФРП для идеального кристалла с колончатой упаковкой молекул, имеющих форму диска, позволяющая получить распределение координатных чисел по расстояниям, и тем самым выделить отдельные составляющие ФРП. В рамках модели молекулы системы аппроксимированы цилиндрами, а центр цилиндра, для которого рассчитывается координатное число, совпадает с началом координат. Кроме того, на модель наложены следующие ограничения: высота цилиндра не превышает его радиуса, а в направлении, перпендикулярном оси колонки, рассматриваются только ближайшие соседи (иными словами, ограничим рассматриваемое расстояние тремя радиусами цилиндра). Математически модель описывается следующим образом:

$$\chi_p = \left(\left(\sum_{r \in G_2 \setminus \{0\}} g(r) \right) \right)_{|R=0} + 2 \sum_{R \in G_1} \sum_{r \in G_2} g(r) \right)_{\sqrt{R^2 + r^2} = p} \quad (1)$$

где

$$G_1 = \{R: h \leq R \leq R_s - \{R_s/h\} \wedge R/h \in \mathbf{Z}\},$$

$$G_2 = \left\{ r: 0 \leq r \leq \sqrt{R_s^2 - R^2} \wedge r/2R_c \in \mathbf{Z} \right\},$$

$$g(r) = \begin{cases} 1, & \text{если } r = 0; \\ k \geq 4 \in \mathbf{Z}, & \text{иначе.} \end{cases}$$

χ_p – координатное число, отвечающее расстоянию p , p – расстояние от начала координат до центра цилиндра, попавшего в сферу радиуса R_s с центром в начале координат ($h \leq p \leq R_s$), R_s – расстояние, вплоть до которого исследуется ФРП, h , R_c – высота и радиус цилиндра, соответственно, $R_s \leq 3R_c$, $h \leq R_c$, $\{R_s/h\}$ – дробная часть от R_s/h , $\mathbf{Z}$ – множество целых чисел, значение k , определяется типом молекулярной упаковки (например, для гексагональной упаковки k равно 6).

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ на 2014-2016 гг.

ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНАТЫ Co(II) И Co(III): СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

153 045 г. Иваново ул. Академическая, 1, Россия

E-mail: nvc@isc-ras.ru

Интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с металлами, проявляющими переменную валентность, вызван возможностью их использования в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов. В настоящей работе спектрофотометрическим методом проведено сравнительное исследование реакций комплексообразования тетрабензопорфирина (1) и металлообмена тетрабензопорфирина-

та Cd(II) (2) с CoCl_2 и Co(OAc)_2 в кипящем диметилформамиде (ДМФА). Показано, что реакция (1) с Co(OAc)_2 протекает в 2.5 раза быстрее, чем с CoCl_2 (молярное соотношение реагентов 1:10, время реакции 10 и 25 мин соответственно) и независимо от природы аниона соли металла образуется смесь комплексов Co(II) и Co(III). Процесс естественного окисления Co(II)→Co(III) протекает в течение нескольких суток и может быть ускорен при использовании раствора брома в ДМФА. Тетрабензопорфирилат Co(II) (3) может быть получен с хорошим выходом (~ 80%) с помощью реакции металлообмена (2), минуя стадию демеаллирования исходного тетрабензопорфирина кадмия. Время реакции (2) с хлоридом и ацетатом кобальта в ДМФА сокращается ~ в 20 раз по сравнению с реакцией комплексообразования (1). Окисление Co(II)→Co(III) в свежеперегнанном пиридине протекает в течение 3 ч, в насыщенном кислородом воздуха пиридине сокращается до 20 мин. В отличие от марганцевых комплексов порфиринов [1] тетрабензопорфирилат Co(III) (4) не восстанавливается при добавлении в диметилформамидный раствор КОН. Однако, в отличие от тетрабензопорфирина Mn(II), (3) устойчив в твердом состоянии к окислению кислородом воздуха в течение длительного времени. Полученные соединения (3-4) охарактеризованы ^1H ЯМР-спектрами, спектрами поглощения в видимой, ИК-области, R_f и данными элементного анализа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№№14-03-00011, 12-03-00775) и Программы ОХНМ РАН №6 «Химия и Физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров».

[1] В.Б. Шейнин, Н.В. Чижова, А.О. Романова. *Журнал Общей Химии*, 2010, Т. 80, Вып. 2, С. 326-331.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ В СРЕДЕ ВОДНОГО ФЛЮИДА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Холодкова А.А., Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет,

Москва, Россия

anastasia.kholodkova@gmail.com

Сегнетоэлектрические материалы на основе титаната бария широко используются в микроэлектронике для изготовления многослойных керамических конденсаторов, позисторов, пьезоэлектрических преобразователей, сенсоров температуры и влажности [1]. Сравнительно низкая температура Кюри (120°C), высокая диэлектрическая проницаемость (≥ 1500 при комнатной температуре) и низкий тангенс потерь [2] выделяют BaTiO_3 среди других сегнетоэлектриков. В ряде работ представлен метод синтеза нано- и микрокристаллического BaTiO_3 в среде водного флюида низкой плотности [3, 4].

Настоящая работа направлена на изучение кинетики и механизма формирования и роста кристаллов BaTiO_3 в этих условиях.

Исследуемые образцы были получены из TiO_2 и $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере пара воды при 130°C, равновесном давлении пара 0,4 МПа в течение 0-42 ч. Готовые образцы промывались в кислой среде для удаления Ba(OH)_2 и BaCO_3 . По результатам рентгенофазового анализа, полное превращение исходных реагентов в BaTiO_3 происходит за 3,5 ч. Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что образцы, синтезированные за более короткое время (0-3 ч.), состоят из частиц двух размерных фракций: крупной (207-248 нм), соответствующей по морфологии исходному TiO_2 , и мелкой (76-110 нм). По мере увеличения продолжительности процесса содержание крупной фракции (TiO_2) уменьшается, а размер частиц в мелкой фракции (BaTiO_3) растет. Образец, в котором за 3,5 ч. завершилось образование BaTiO_3 , состоит из округлых кристаллических частиц средним размером 107 нм, с узким размерным

распределением (стандартное отклонение 17,4 нм). В течение 24 ч. частицы увеличиваются в среднем до 150 нм, в течение 42 ч. – до 162 нм. После полного превращения скорость роста частиц значительно уменьшается. В процессе образования BaTiO_3 диаметр частиц изменяется со скоростью около 17 нм/ч, после завершения этого процесса - около 0,6 нм/ч. При этом происходит уширение распределения частиц по размеру (стандартное отклонение составляет около 40 нм), а также изменяется их морфология. В процессе роста появляются кристаллы с вогнутыми участками поверхности и частицы торической формы.

Для изготовления керамики предпочтителен порошок BaTiO_3 , полученный в рассмотренных условиях в течение 3,5-4 ч., поскольку он состоит из наноразмерных кристаллов сферической формы с узким размерным распределением, что позволит достичь высокой плотности прессовки и понизить температуру спекания.

1. Huang Ch.-J. et al. *215th ECS Meeting*, May 24-29, 2009, San Francisco, USA.
2. Vijatovic M.M. et al. *Science of Sintering*, 2008, **40**, 235-244.
3. Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Fionov A.S. *4th International Conference NANOCON 2012*, October 23-25, 2012, Brno, Czech Republic.
4. Холодкова А.А., Данчевская М.Н., Фионов А.С. *XIV Международная научно-техническая конференция «НХТ – 2012»*, 21-25 мая 2012 г., г. Тула.

НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ – ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ГАЛЛИЯ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

Федоров В.А., Потолоков Н.А.¹, Козлов С.А.¹, Гусев А.В.², Борисов С.А., Менщикова Т.К.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

¹ *ОАО «НИИ материалов электронной техники» г. Калуга, Россия*

² *Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, г. Н.Новгород, Россия*

fedorov@igic.ras.ru

Высокочистый галлий является одним из основных компонентов для получения полупроводниковых материалов соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, к важнейшим из которых относятся арсенид и фосфид галлия и твердые растворы на их основе (GaAsP , GaAlAs , GaInP , GaAlInP). Образующиеся отходы (до 80%) – некондиционные монокристаллы, пластины, эпитаксиальные структуры, порошкообразные остатки – представляют собой ценное вторичное сырье. Переработка этого сырья является актуальной как с точки зрения экономики (возврат в производственный цикл дорогостоящих материалов), так и охраны окружающей среды (снижение объема токсичных техногенных отходов).

В работе изложены результаты исследований по разработке физико-химических основ получения высокочистого галлия из вторичного сырья - отходов производства полупроводниковых материалов, включая:

- эффективность глубокой очистки технического галлия методом направленной кристаллизации;
- изучение распределения примесей олова, германия меди, серебра в системе «кристалл – расплав» для бинарных и многокомпонентных растворов галлий – примесь при начальных концентрациях примесей 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001 мас.%;
- экспериментальное определение эффективных коэффициентов распределения примесей ($K_{\text{эф}}$) в интервале концентраций $10^{-1} - 10^{-4}$ мас.% для бинарных и многокомпонентных систем галлий – примесь;
- влияние олова в расплаве на величины $K_{\text{эф}}$ примесей в многокомпонентных растворах на основе галлия. Показано, что присутствие олова при концентрациях выше 0,0001 мас.% приводит к увеличению значений $K_{\text{эф}}$ индия, серебра, меди. Данное явление связано с образованием линейных и двумерных дефектов, вызывающих концентрирование примесей и снижение эффективности очистки;
- экспериментально определено предельное содержание отдельных примесей (C_0), влияющего на морфологию растущего кристалла галлия и появление структурных дефектов: для меди и серебра $C_0 \geq 0,01$ мас.%; индия и германия не вызывают образования дефекта при $C_0 = 0,1$ мас.%.

Предложен механизм, объясняющий поведение примесей олова и индия при направленной кристаллизации галлия.

Разработана комплексная технологическая схема получения галлия квалификации 99,9999 мас.% из различных видов отходов производства полупроводниковых материалов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, в основу которой положен принцип поэтапного удаления различных классов примесей с учетом генетических особенностей перерабатываемого сырья. Показано, что в качестве финишной операции глубокой очистки целесообразно использовать процесс направленной кристаллизации галлия.

Полученный продукт по своему качеству не уступает материалу, производимому из традиционного сырья. Высокое качество подтверждено результатами его испытаний в производстве арсенида галлия.

Результаты исследований положены в основу создания опытно-промышленной технологии получения высокочистого галлия из нетрадиционного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Программой ОХНМ РАН ОХ6.

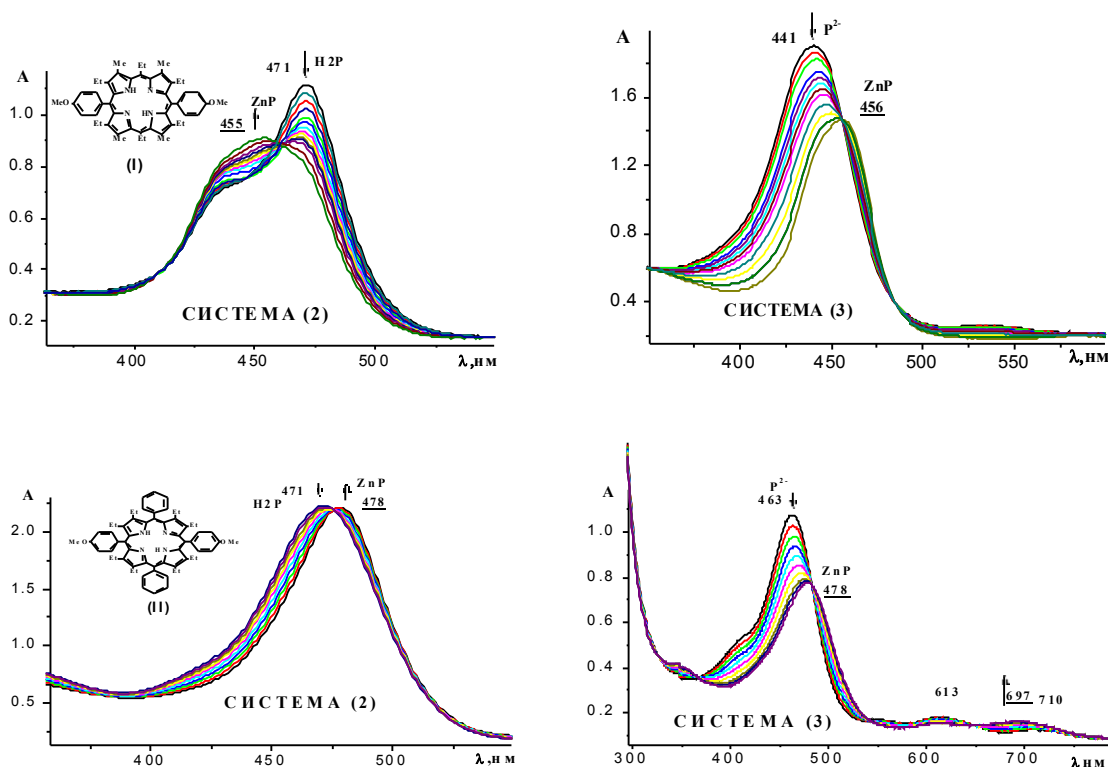
СИНТЕЗ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ МЕЗО-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ОКТААЛКИЛПОРФИРИНОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Иванова Ю.Б.,¹ Глазунов А.В.,² Семейкин А.С.,² Мамардашвили Н.Ж.¹

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1.
e-mail: jjiv@yandex.ru

² Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, 153460 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.

Осуществлен синтез и проведены спектрофотометрические исследования кислотных и комплексообразующих свойств мезо-фенилзамещенных октаалкилпорфиринов (I) и (II) в системах 1,8-диазабицикло[5,4,0]ундец-7-ен-ацетонитрил (1), ацетонитрил - ZnAc_2 (2), 1,8-диазабицикло[5,4,0]ундец-7-ен-ацетонитрил - ZnAc_2 (3). Установлено, что в системе (1) при титровании соединений (I) и (II) 1,8-диазабицикло[5,4,0]ундец-7-еном происходит последовательное депротонирование атомов азота пиррольных колец с образованием моно- и дважды депротонированных форм. Определены константы кислотной диссоциации и концентрационные интервалы существования полученных ионных и молекулярных форм. Проведено комплексообразование молекулярных и дважды депротонированных форм соединений (I) и (II) в системах (2) и (3). Определены кинетические параметры образования цинковых комплексов по - молекулярному и ионному механизмам.



Установлено, что реакция комплексообразования с дважды депротонированными формами порфиринов протекают значительно быстрее и с более низкими значениями $E^\ddagger$, что, вероятно, связано с отсутствием энергетических затрат на деформацию и разрыв N-N связей реакционного центра. В работе анализируется влияние структурных и электронных эффектов заместителей на кислотные свойства и кинетику реакции образования металлопорфиринов изученных лигандов.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ХИТИНА – АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ХИТОЗАНА

Лосев Н.В., Липатова И.М.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

E-mail: aay@isc-ras.ru

Хитин – второй после целлюлозы по распространенности природовозобновляемый полисахарид. Он является основной частью экзоскелета ракообразных, моллюсков и насекомых, а также частью клетки грибов. Хитин – линейный полисахарид, цепи которого состоят из 2-ацетида-2-дезоксид- β -глюкопиранозных звеньев, соединенных β (1 $\rightarrow$ 4) гликозидными связями. Химическая модификация хитина, обладающего крайне низкой растворимостью в доступных растворителях, традиционно осуществляется в гетерогенных условиях. Среди производных хитина наибольшее распространение имеет хитозан, благодаря своей биологической активности, реакционной способности и технологичности, обусловленной растворимостью в слабо кислых водных средах. В основе промышленного получения хитозана лежит реакция щелочного деацетилирования, при которой происходит отщепление от структурной единицы хитина ацетильной группы. Обычно этот гетерогенный процесс протекает в жестких условиях, а именно, при больших концентрациях щелочи (35 - 50%), достаточно высоких температурах (80 - 140 $^{\circ}$ C), при значительной продолжительности (1-6 часов). При проведении реакции в более жестких условиях (больших концентрациях щелочи и повышенной температуре) можно получать хитозан с большей степенью деацетилирования, но это сопровождается существенной деполимеризацией хитозана. Актуальной остается задача разработки приемов интенсификации процесса деацетилирования за счет использования физических методов активации. Из-за недостаточной теоретической и практической разработки эти методы в настоящее время пока не нашли широкого применения в промышленности.

Альтернативным способом интенсификации гетерогенных процессов, осуществляемых в промышленных условиях, является использование гидроакустического воздействия, реализуемого в роторно-импульсных аппаратах. Привлекательность данного метода механической активации суспензий обусловлена кратковременностью воздействия (несколько секунд), относительной простотой аппаратного оформления в сочетании с высокой эффективностью и однородностью получаемого продукта.

Изучена эффективность использования гидроакустического воздействия, реализуемого в роторно-импульсном аппарате, для интенсификации процесса деацетилирования хитина. Установлено, что при прочих равных условиях предварительная механоактивация хитина в виде 5%-ной водной суспензии позволяет сократить время реакции более чем в 2 раза и значительно снизить потери молекулярной массы полимера. Показано, что превышение продолжительности механической обработки сверх экспериментально установленной оптимальной величины приводит к уменьшению эффекта активации и даже к дезактивации полимера, что связано с процессами реструктурирования и рекристаллизации.

ОКИСЛЕННЫЕ ФОРМЫ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V) С МЕЗО-ФЕНИЛ- β -ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАМИ КАК ИНТЕРМЕДИАТЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Тюляева Е. Ю., Бичан Н. Г., Ломова Т. Н.

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

teu@isc-ras.ru

Каталитические процессы широко распространены в химии порфиринов. Вследствие низкой растворимости металлопорфиринов их каталитическая активность в биологических и некоторых технических системах реализуется в гетерогенных молекулярных или супрамолекулярных системах, причем особая роль в катализе принадлежит промежуточным окисленным или восстановленным формам. Последние можно генерировать химически и успешно изучать в растворах. Недавний успех в синтезе порфириновых комплексов рения [1–3] с широко изменяемой структурой и потенциальной каталитической активностью благоприятствует изучению редокс-форм порфириновых комплексов с ионами этого металла, уже в свободном состоянии катализирующего реакции с участием кислорода.

В настоящей работе исследованы реакции одноэлектронного окисления по ароматическому лиганду с образованием π -катион радикальной формы комплексов Re^V с H_2OEP и его мезо-фенилзамещенными $\text{O}=\text{Re}(\text{Cl})\text{MPOEP}$, $\text{O}=\text{Re}(\text{OPh})\text{MPOEP}$, $\text{O}=\text{Re}(\text{Cl})^{5,15}\text{DPOEP}$ и $\text{O}=\text{Re}(\text{Cl})\text{OEP}$ в H_2SO_4 с концентрацией 16.8–18.2 моль/л при 318–348 К в условиях атмосферного кислорода. $\text{O}=\text{Re}(\text{Cl})\text{MPOEP}$ и $\text{O}=\text{Re}(\text{Cl})^{5,15}\text{DPOEP}$ подвергаются реакции окисления после перехода в гидросульфатные комплексы

$\text{O}=\text{Re}(\text{HSO}_4)_2$, $\text{O}=\text{Re}(\text{Cl})\text{OEP}$ и $\text{O}=\text{Re}(\text{OPh})\text{MPOEP}$, при тех же условиях существующие в форме соединений с координированным кислородом $\text{O}=\text{Re}(\text{O}_2)\text{OEP}^+\cdot\text{Cl}^-$ и $\text{O}=\text{Re}(\text{OPh})(\text{O}_2)\text{MPOEP}$, остаются устойчивыми к окислению по макроциклу.

Установлено, что прохождение или отсутствие реакции (Схема) определяется состоянием π -системы макроцикла под влиянием функциональных заместителей и аксиальных лигандов. Получено полное кинетическое описание реакций $\text{O}=\text{Re}(\text{Cl})\text{MPOEP}$ и $\text{O}=\text{Re}(\text{Cl})^{5,15}\text{DPOEP}$ с H_2SO_4 в условиях атмосферного кислорода, для последовательных медленных простых реакций определены кинетические уравнения и параметры.

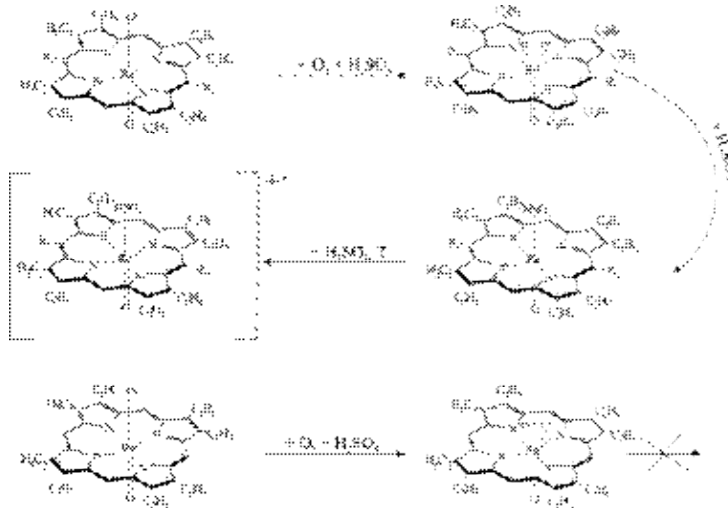


Схема. Превращения комплексов рения(V) с β -октаэтил-порфином и его с мезо-фенил-замещенными.

$\text{O}=\text{Re}(\text{Cl})\text{MPOEP}$ $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$;
 $\text{O}=\text{Re}(\text{Cl})^{5,15}\text{DPOEP}$ $\text{R}_1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$

- [1] J.W. Buchler, A. Cian, J. Fischer, S.B. Kruppa, R. Weiss. *Chemische Berichte*, 2006, **123**, 2247.
- [2] Е.Ю. Тюляева, Н.Г. Бичан, Т.Н. Ломова, Е.Г. Можжухина. *Журн. неорг. химии*, 2012, **57**, 1378.
- [3] N.G. Bichan, E.Yu. Tyulyaeva, I.A. Khodov, T.N. Lomova. *Journal of Molecule Structure*, 2014, **1061**, 82.

РЕАКЦИЯ МЕТАЛЛООБМЕНА ОКТАФЕНИЛТЕТРААЗАПОРФИРИНАТА МАГНИЯ С ХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА В ДМФА

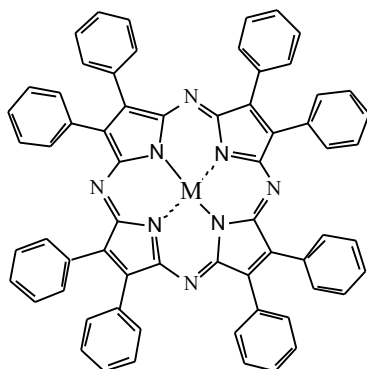
Звездина С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

e-mail:svvr@isc-ras.ru

Реакции металлообмена нашли широкое практическое применение в синтезе труднодоступных комплексов природных и синтетических порфиринов.



$\text{M}=\text{Mg}$, октафенилтетраазпорфиринат $\text{Mg}(\text{II})$,

$\text{M}=\text{Co}$, октафенилтетраазпорфиринат $\text{Co}(\text{II})$,

$\text{M}=\text{(Cl)Co}$, октафенилтетраазпорфиринат $\text{Co}(\text{III})$.

Спектрофотометрическим методом изучена реакция металлообмена октафенилтетраазпорфирината $\text{Mg}(\text{II})$ с CoCl_2 в ДМФА (1). Экспериментальные данные показывают, что скорость реакции металлообмена (1) имеет первый порядок по соли и по порфируну. Установлено, что реакция (1)

протекает по ассоциативному механизму. Показано, что в ходе реакции металлообмена октафенилтетраазапорфирина Mg(II) с CoCl_2 в ДМФА образуется октафенилтетраазапорфиринат Co^{2+} . Найдены оптимальные условия синтеза октафенилтетраазапорфирина Co(II) (мольное соотношение реагентов 1:10, нагревание реакционной смеси до температуры кипения ДМФА). Процесс естественного окисления $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ в ДМФА протекает в течение нескольких суток и может быть ускорен добавлением в реакционную смесь соляной кислоты, которая дезактивирует присутствующие в растворе восстановители. Октафенилтетраазапорфирины Co(II) и Co(III) идентифицированы методами элементного анализа, электронной абсорбционной, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии.

Результаты исследований могут быть использованы в синтезе комплексов мезо-азазамещенных порфиринов с металлами переменной валентности, которые находят широкое применение в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов и фотохромных материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№№14-03-00011, 14-03-00009) и Программы Президиума РАН №24, направление №2 «Нанолектарства и их адресная доставка».

WATER SUSPENSIONS OF SOLID BASED ON FUNCTIONAL/AXIAL SUBSTITUTED METAL PORPHYRINS AS MOLECULAR MAGNETS

Lomova T.N., Korolev V.V., Korolev D.V., Mozzhukhina E.G., Zakharov A.G.

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

tnl@isc-ras.ru

The high-spin state of central manganese atom in complexes with cyclic tetrapyrrole ligands is reliably confirmed at measurement the magnetic susceptibility of their solid samples or solutions. Mn^{III} porphyrins are the most stable form among complexes of manganese. They used paramagnetic properties already during elaborating the building blocks of molecular magnets based on Mn porphyrins and phthalocyanines [1, 2]. Measurements of magnetic susceptibility demonstrate typical Curie – Weiss behavior for their polycrystals.

Paramagnetic Lns both in a free and in compounds are in grate interest as well. REE ions magnetic properties are already used in porphyrin photosensitize of active singlet oxygen in magnetic resonance tomography due to thermal radiation under magnetic induction [5].

Magnetothermal properties including magnetocaloric effect MCE of metal porphyrins (MP) were obtained in the works [3, 4] for the first time. Paramagnetism of central ions being in a frame of polarizable aromatic system in several Mn^{III} /REE porphyrin complexes has been shown [6] would be very promising property for achievement of the big MCE.

This work is oriented forward to first finding the correlation between magnetothermal properties and a molecular structure of a complex.

Chloro(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphynato)-, chloro-, bromo-, (acetato)(5,10,15,20-tetraphenylporphynato)- and (acetato)(2,3,7,8,12,13,17,18-octa-*para-tert*-butylphenyltetraazaporphynato)manganese(III) were prepared and their spectral and magnetothermal properties were investigated in details using electron absorption, IR, ^1H NMR spectroscopy and the micro calorimetric method. Magnetothermal properties of complexes as 6% water suspensions were determined at 298 K in a magnetic induction of 0 - 1.0 T. To that, prepared amorphous samples of MP were used for suspensions in which the solid with the average size of particles 25 μ controlled with polarizing microscope Altami Polar 312 was in highly disperse state.

The magnetocaloric effect and the heat capacity during the magnetization processing of highly refined particles of acetato(5,10,15,20-tetraphenylporphynato)gadolinium(III), and chloro(5,10,15,20-tetraphenylporphynato)-europium(III), -gadolinium(III), and -thulium(III) complexes are determined in the range of temperatures from 278 to 318 K and magnetic inductions from 0 to 1 T as well. Effects of the macrocycle structure, acidoligand, and metal in the coordination center on magnetothermal properties is examined.

In the work authors provides a technique for a determining of true magnetocaloric effect of solid MP. High ΔT_{MCE} value of (AcO)GdTPP (0.127 – 1.45 K) compared with the lanthanum manganite doped by silver ions $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ goes and gets a perspective for a wide range of potential applications in new refrigerating machinery and in a hyperthermia for a medicine.

- [1] J.S. Miller, J.C. Calabrese, R.S. McLean, A.J. Epstein. *Adv. Mater.*, 1992, **4**, 498-501.
- [2] J.S. Miller, C. Vazquez, J.C. Calabrese, R.S. McLean, A.J. Epstein. *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 217-221.
- [3] V.V. Korolev, M.E. Klyueva, I.M. Arefyev, A.G. Ramazanova, T.N. Lomova, A.G. Zakharov. *Macroheterocycles*, 2008, **1**, 68-71.
- [4] V.V. Korolev, I.M. Arefev, T.N. Lomova, M.E. Klyueva, A.G. Zakharov, D.V. Korolev, *Rus. J. Phys. Chem. A*, 2010, **84**, 1631–1635.
- [5] R.K. Pandey, L.N. Goswami, Y. Chen et al., *Lasers Surg. Med.*, 2006, **38**, 445-467.

ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ НИТИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

¹Вавилова С.Ю., ¹Пророкова Н.П., ²Юрков Г.Ю., ³Бирюкова М.И.

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

²Всероссийский институт авиационных материалов

³ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Наномодифицированные волокна со свойствами, необходимыми потребителю, можно получать, наполняя традиционные волокнообразующие полимеры наноразмерными частицами различных модификаторов.

Полипропиленовые волокнистые материалы в настоящее время являются одними из самых востребованных и популярных. ПП нити широко используются для изготовления волокнистых материалов со специальными свойствами, которым необходима высокая прочность при низкой электризуемости, в частности, для получения ковровых изделий, обивочных тканей, спецодежды для электронной промышленности. Задачу придания ПП материалам высокой прочности и низкой электризуемости решали с помощью иммобилизации в ПП нитях марганецсодержащих наночастиц (MnНЧ), полученных при термическом разложении диацетата марганца $Mn(CH_3COOH)_2$ при температуре 250°C в присутствии окислителей (H_2O_2 и $KMnO_4$). Также в качестве исходного соединения был использован декарбонил марганца. Синтез был организован таким образом, что каждая отдельная капля прекурсора попадала в расплав полиэтилена высокого давления в минеральном масле, где осуществлялось образование наночастиц и стабилизация их размеров. Согласно результатам ПЭМ размер образовавшихся марганецсодержащих частиц составлял $5,0 \pm 0,9$ нм.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния содержания MnНЧ в полипропиленовых нитях на процесс их формования и физико-механические и электрофизические свойства.

MnНЧ вводили в ПП нити в процессе формования из расплава. Перед формованием расчетное количество гранулята полипропилена марки Бален (АО «Уфаоргсинтез») смешивали с порошкообразным полимерным концентратом MnНЧ на основе полиэтилена высокого давления. Полученную смесь загружали в экструдер лабораторного стенда СФПВ 1. За счет вращения шнека мы получали расплав, в котором равномерно распределены MnНЧ. Из этого расплава мы формовали комплексные нити. Контролировали стабильность процесса формования нитей из смеси двух несовместимых полимеров, содержащей дисперсный нанопополнитель. Свежеформованные нити подвергали ориентационному вытягиванию на стенде ОСВ1. Определяли физико-механические и электрофизические характеристики готовых нитей.

Определены оптимальные условия формования модифицированных полипропиленовых нитей. Установлено, что введение небольшого количества MnНЧ в ПП нить (0,5%) приводит к значительному улучшению прочностных характеристик нитей, при увеличении содержания MnНЧ выше 1 % эффект увеличения прочности менее выражен. Поверхностное электрическое сопротивление полипропиленовых нитей, модифицированных MnНЧ ниже в 100000-1000000 раз.

Работа поддержана РФФИ (грант № 13-03-12065 офи-м)

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ХИМИИ.

Виноградов А.В.¹, Ермакова А.В.²

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

vav@isc-ras.ru

Нанокристаллические керамические матрицы, полученные на основе оксидов Al_2O_3 , TiO_2 и Fe_3O_4 является одними из ключевых объектов современной наноиндустрии, благодаря высокой стабильности, а также низкой токсичности и стоимости. В последнее время наблюдаются перспективы в использовании этих материалов в области электроники и биохимического инжиниринга, где нерешенными остаются вопросы управления ростом кристаллической фазы и нуклеации, а также вопросы получения материалов высокой чистоты в отсутствие примесей. В настоящее время получение кристаллических керамических матриц связано с использованием высоких температур, или жестких химических условий для перевода аморфной фазы оксигидратов в активную фазу. В данной работе предложена оригинальная методика, которая называется низкотемпературным золь-гель методом, обеспечивающая получение высокочистых зольей, с контролируемым размером частиц и высокой степенью кристалличности путем ультразвукового активирования продуктов гидролиза алкоксидов в водной среде при pH близкой к нейтральной. Показано, что захват модельных белков приводит к увеличению термостабильности более чем на 30°C.

В работе рассматриваются особенности влияния сонохимической обработки на процессы нуклеации и поликонденсации, а также описываются варианты прикладного использования синтезированных объектов.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ ПОРФИРИНОВ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Курьяков В.Н.¹, Градова М.А.²

¹Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт химической физики Российской академии наук, Москва, Россия

kouryakov@ogri.ru

Методом динамического и статического рассеяния света исследована кинетика агрегации 5,10,15,20-тетра(пара-сульфобензил)порфирина в кислой среде. Промотирование агрегации осуществлялось подкислением базового водного раствора, сопровождавшимся дипротонированием и последующей агрегацией мономерного прекурсора, протекавшей преимущественно по J-типу. Кинетика агрегации измерялась при различных значениях pH и различной исходной концентрации мономерной формы порфирина в растворе.

Метод динамического рассеяния света (Dynamic Light Scattering или DLS) позволяет измерять размеры частиц в жидкости в диапазоне от 1 нм до нескольких микрон [1]. Метод является бесконтактным, не вносящим возмущения в исследуемую среду. Этот метод хорошо зарекомендовал себя в исследовании процессов агрегации [2].

Способность ряда тетрапиррольных соединений к управляемой самосборке отдельных макроциклов в сложные супрамолекулярные ассоциаты под действием внешних условий среды обеспечивает возможность создания перспективных оптоэлектронных устройств и наноматериалов на их основе. На сегодняшний день наибольшее внимание уделяется исследованию J-агрегатов водорастворимых порфиринов, обладающих упорядоченной иерархической структурой и ценными оптическими свойствами.

1. MicroscopeWorld.ru: Научно-популярный сайт о микроскопии и рассеянии света / Режим доступа: <http://www.microscopeworld.ru>
2. D.A. Weits, J.S. Huang, M.Y. Lin, J. Sung. *Phys. Rev. Letters* 1985, Vol. **54**, №13, 1416-1419.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СТЕРЖНЕОБРАЗНЫХ ЧАСТИЦ ТИТАНАТА БАРИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Иванов К.В., Агафонов А.В.

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

ivk@isc-ras.ru

Титанат бария находит широкое применение в микроэлектронике, СВЧ-устройствах, высокоскоростных модуляторах, оптических усилителях, компьютерной технике для создания оперативных запоминающих устройств, карт памяти, твердотельных жестких дисков, конденсаторов и в других устройствах. С развитием микроэлектроники наблюдается значительное снижение размеров изделий, что требует создания элементной базы с применением наноматериалов. Традиционно титанат бария получают спеканием BaCO_3 и TiO_2 при температуре выше 1000°C . Этот метод позволяет получать частицы титаната бария с неконтролируемой и нерегулярной морфологией. Имеется достаточно большое количество методов получения ультрадисперсного порошка титаната бария. К ним относятся гидротермальный, метод осаждения, золь-гель, методы синтеза в зависимости условий среды. Представленные методы позволяют получать титанат бария с рядом недостатков. К ним относятся высокая температура обработки, наличие примесей, достаточно большой размер частиц, для золь-гель метода - высокая цена исходных реагентов т.д. Среди большого количества методов синтеза титанатов со структурой типа перовскита отличительной особенностью низкотемпературного синтеза является то, что он протекает при температуре, не превышающей 100°C . При этом размер частиц синтезируемого материала лежит в нанодиапазоне. Синтез заключается во взаимодействии водного или щелочного раствора щелочноземельного металла со спиртовым раствором прекурсора титана. Низкотемпературный метод позволяет снизить энергозатраты на производство материала, а также избежать агломерирования частиц в процессе температурной обработки.

Цель работы заключалась в исследовании структуры синтезируемого материала в процессе его термической обработки посредством результатов физико-химического анализа. В работе приведена методика низкотемпературного синтеза наноразмерного BaTiO_3 в присутствии кристаллизатора - NaOH. Было установлено, что в процессе синтеза наряду с изотропными формируются стержнеобразные частицы. Проведено исследование структурных характеристик синтезированного материала в процесс

его отжига при 120°C, 200°C, 400°C, 600°C и 800°C с использованием рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и термического анализа. Результаты сканирующей электронной микроскопии позволили установить, что стержнеобразные частицы формируются при синтезе в открытом растворе при температуре 85°C, в то время как для их образования обычно требуются сольвоотермальные условия. Стержнеобразные частицы имеют толщину около 200 нм и длину порядка 2-3 мкм. Отжиг в течение часа при 600°C приводит к разрушению стержнеобразных частиц и образованию изотропных с размером порядка 250 нм. Совокупность термического анализа и рентгенофазового позволяют предположить, что на разрушение стержней в процессе отжига оказывает влияние протекание процесса дегидратации, удаление карбонатов, а также увеличение степени кристалличности материала в процессе термообработки. По-видимому, решающим фактором, приводящим к образованию стержнеобразных структур в материале, является наличие кристаллизатора и карбонатных ионов в растворе при синтезе титаната бария.

ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ АЛКОКСИДНЫХ МОЛИБДЕНОВЫХ КЛАСТЕРОВ - МОДЕЛЬ НЕГИДРОЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кузнецов Д.А.¹, Баженова Т.А.¹, Лысенко К.А.², Ковалева Н.В.¹, Федянин И.В.², Шестаков А.Ф.¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова, Москва, Россия

kuz_da@icp.ac.ru

Химия оксокомплексов металлов представляет большой интерес из-за многочисленных перспектив их применения, в частности, с целью создания новых материалов. Одним из приложений алкоксидных соединений является их использование в качестве прекурсоров в CVD и золь-гель технологиях получения тонких оксидных пленок, а также в синтезе нанокристаллических оксидов. Механизм трансформации алкоксид – оксид в негидролитических условиях включает в себя, по-видимому, элиминирование простого эфира в результате конденсации пары –OR фрагментов [1]. На основании рентгеноструктурных исследований на примере синтеза ряда К-Mo(V) кластеров (рис. 1) нами было продемонстрировано регулируемое соотношением MoCl₅/KOHCH₃ образование ряда димерных комплексов согласно схеме: $[Mo_2O_2(\mu_2-OCH_3)_3]^{3+} \rightarrow [Mo_2O_2(\mu_2-OCH_3)_2(\mu_2-O)]^{2+} \rightarrow [Mo_2O_2(\mu_2-O)_2]^{2+}$. Выдвинуто предположение, что реализуется последовательное деалкилирование мостиковых метоксидных групп, и механизм реакции включает не внутримолекулярную конденсацию алкоксидных групп, а атаку внешнего нуклеофила OCH₃⁻.

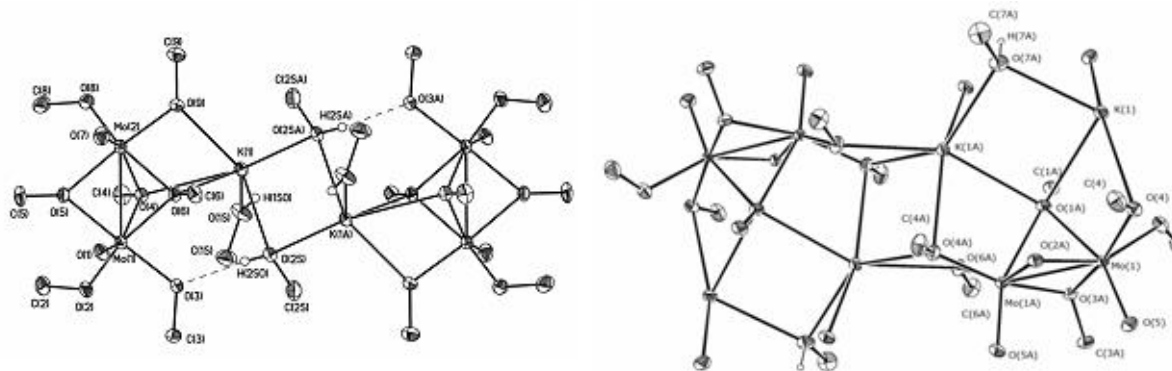


Рис. 1. Фрагменты кристаллической упаковки соединений $K(CH_3OH)_2Mo_2O_2(OCH_3)_7$ (1) (слева) и $K_2(CH_3OH)Mo_2O_2(\mu_2-OCH_3)_2(\mu_2-O)(OCH_3)_4$ (2).

Проведен анализ экспериментальных данных по распределению электронной плотности, полученных из прецизионного рентгеноструктурного эксперимента, для соединений 1 и $K_4(CH_3OH)_6Mo_2O_2(\mu_2-O)_2(CO_3)_2$ (3), который позволил установить наличие связи Mo–Mo в исследуемых комплексах. Проведенные DFT расчеты геометрии для соединения 1 хорошо согласуются с данными РСА. Показано, что для димерного комплекса $[Mo_2O_2(\mu_2-OCH_3)_3(OCH_3)_4]^-$ реализуема также гидролитическая реакция, приводящая к образованию тетрамерных фрагментов $\{Mo_4O_8(OR)_2\}^{2+}$.

1. N.Ya. Turova, V.G. Kessler, S.I. Kucheiko. *Polyhedron*, 1991, **10**, 2617-2628; V.G. Kessler, K.V. Nikitin, A.I. Belokon. *Polyhedron*, 1998, **17**, 2309-2311.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ РУБИДИЯ (ЦЕЗИЯ) И ЖЕЛЕЗА В СИСТЕМАХ $\text{Rb-Fe}^{\text{II,III}}\text{-Mo-O}$

Чимитова О.Д.¹, Сарапулова А.Е.², Базаров Б.Г.¹, Намсараева Т.В.¹, Базарова Ж.Г.¹

¹Байкальский институт природопользования Сибирского отделения
Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия chimitova_od@mail.ru

²Институт химической физики твердого тела сообщества Макс Планка, Дрезден, Германия

Получение кристаллов с ценными для практики свойствами является одной из основных проблем современной науки, являющейся важным фактором развития радиоэлектроники, полупроводниковой и квантовой электроники, технической оптики, акустики и другие. Настоящая работа посвящена синтезу и кристаллизации двойных молибдатов рубидия и железа в системах $\text{M-Fe}^{\text{II,III}}\text{-Mo-O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$).

Системы $\text{M-Fe}^{\text{II,III}}\text{-Mo-O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) были изучены в условиях вакуума и получены двойные молибдаты: $\text{M}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{MFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ и $\text{M}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$). Конечная температура синтеза для $\text{M}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{MFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ составляла 750°C (30 часов), для $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ – 550°C (20 часов), монокристаллы были выращены из смесей Cs_2MoO_4 , Fe_2O_3 , FeO и MoO_3 . Рентгеноструктурное исследование (РСА) монокристаллов проведено на автодифрактометре Bruker D8 VENTURE (MoK_α – излучение, графитовый монохроматор, максимальный $2\theta=70^\circ$) при комнатной температуре.

Монокристаллы $\text{MFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ были синтезированы из расплава, медленным охлаждением от 1073 К до комнатной температуры в атмосфере инертного газа. $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр.гр. $\text{P2}_1/\text{m}$, $Z=2$). Структура состоит из FeO_6 -октаэдров и Fe_4O_{18} -блоков (из FeO_6 -октаэдров, сочлененных ребрами). MoO_4 -тетраэдры в структуре изолированы и соединяются общими кислородными вершинами с FeO_6 -октаэдрами.

Кристаллическая структура $\text{M}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ относится к кубическому лангбейниту (пр.гр. P2_13 , $Z=4$). Основу структуры $\text{Rb}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ составляет ажурный трехмерный каркас из чередующихся Mo -тетраэдров и Fe -октаэдров, сочлененных общими вершинами. Способ этого сочленения таков, что в каркасе образуются крупные эллипсоидальные полости, в каждой из которых помещаются два атома рубидия (цезия).

$\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр.гр. $\text{P6}_3/\text{mmc}$, $Z=2$). Двойной молибдат $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ имеет слоистое строение, каждый слой образован чередующимися MoO_4 -тетраэдрами и FeO_5 -бипирамидами, соединенными общими кислородными вершинами, при этом атомы Fe и $\text{Mo}(2)$ располагаются в узлах почти плоской правильной гексагональной сетки, параллельной (001) и совпадающей с плоскостью π .

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 28.13, гранта Президиума РАН по программе № 8, гранта Президента РФ «МК-6247.2013.2»

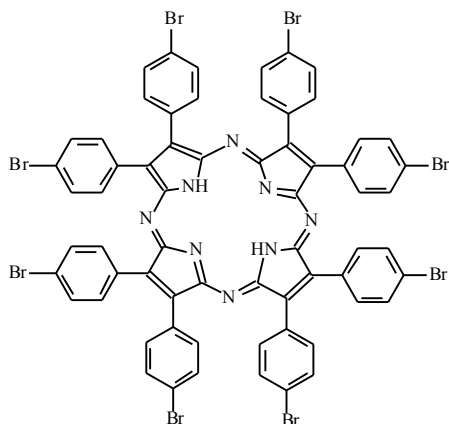
1. T. Namsaraeva, B. Bazarov, D. Mikhailova, N. Kuratieva, A. Sarapulova, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, Eur. J. Inorg. Chem., 2011, 2832–2841.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТЕТРАПИРРОЛЬНОГО ЛИГАНДА И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КАТИОНА МЕТАЛЛА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Мальцева О.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.

Федеральное государственное учреждение Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова,
Россия, Иваново, Академическая, 1

ovt@isc-ras.ru



В работе исследовалась кинетика реакции координации мезо-тетрааза- β -окта-(4-бромфенил)-порфирина ($\text{H}_2\text{TAP}(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_8$) с хлоридами меди, цинка и кобальта в диметилформамиде.

Процесс образования металлопорфиринов с солями d -металлов подчиняется кинетическому уравнению второго порядка, первый – по соли и первый – по порфируну. Обнаружено, что скорость образования металлокомплексов $\text{H}_2\text{TAP}(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_8$ в ряду хлоридов металлов изменяется в следующем порядке: $\text{ZnCl}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{CoCl}_2$. Полученный ряд совпадает с рядом устойчивости в водных растворах для ацидокомплексов солей: $\text{Zn(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Fe(II)} > \text{Mn(II)}$.

Результаты подробно обсуждаются в докладе.

Секция 2

Кинетические параметры реакции комплексообразования
H₂ТАП(4-BrC₆H₄)₈ с солями d-металлов.

Соль	T, К	K _{эфф} × 10 ⁴ , с ⁻¹	k _v ²⁹⁸ , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E _a , кДж/моль	ΔS [‡] , Дж/(моль·К)	λ, нм
CoCl ₂	288	1.683 ± 0.025	1.289	54.9 ± 15.0	-67 ± 47	617
	298	3.222 ± 0.104				
	308	6.307 ± 0.515				
CuCl ₂	288	4.852 ± 0.011	3.578	52.3 ± 9.0	-67 ± 30	633
	298	8.945 ± 0.134				
	308	19.934 ± 0.784				
ZnCl ₂	288	11.641 ± 0.304	8.659	53.4 ± 9.3	-57 ± 32	638
	298	21.649 ± 0.495				
	308	49.245 ± 0.101				

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 14-03-00011, 14-03-00009) и Программы Президиума РАН №24, направление №2 «Нанолечение и их адресная доставка».

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕЗО-НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТА ЦИНКА С МАЛЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

Куликова О.М., Кокина А.А., Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж.
Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново, gmm@isc-ras.ru

Изучение комплексообразования мезо-нитрозамещенных октаалкилпорфиринов цинка по отношению к имидазолу (L1), 1-метилимидазолу (L2), пропиламину (L3) и 1,3-диаминопропану (L4) методами спектрофотометрического и ЯМР ¹H титрования показало что связывающая способность порфиринов по отношению к N-содержащим органическим молекулам зависит как от основности и структуры экстралигандов, так и от природы порфиринового макроцикла.

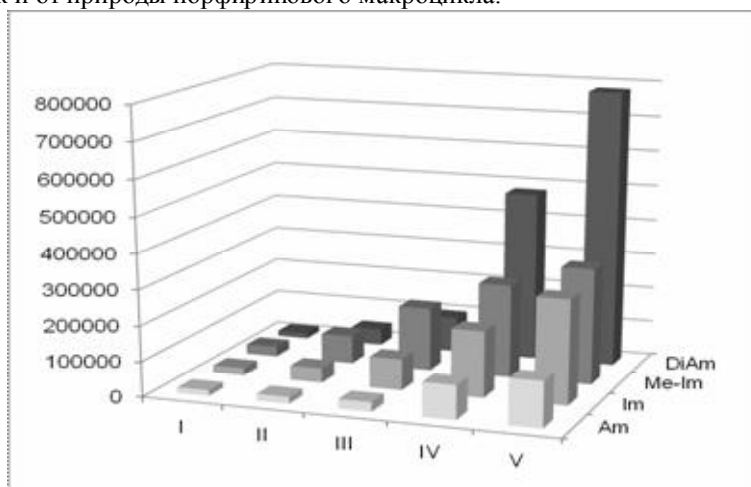


Диаграмма зависимости константы устойчивости аксиальных комплексов состава 1:1 от числа введенных в порфириновый макроцикл нитрогрупп.

Полученные данные показали, что по мере введения в мезо-положения порфиринового макроцикла нитрогрупп способность к аксиальной координации органических лигандов заметно увеличивается. Таким образом, деформацией порфиринового макроцикла, можно добиться существенного изменения чувствительности данных соединений на присутствие N-содержащих субстратов в растворе. Принимая во внимание тот факт, что процесс связывания сопровождается легко идентифицируемым откликом в спектрах поглощения реакционной смеси, соединения на основе порфиринового макроцикла могут рассматриваться как молекулярные оптические устройства для детектирования структурно родственных органических субстратов различной природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 14-03-00009-а, 12-03-00775-а) и Программы ОХНМ РАН №6 «Химия и Физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров».

СТРУКТУРА И ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГИБРИДНЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Калашников И.Е., Кобелева Л.И., Болотова Л.К.
(ИМЕТ РАН, Москва, Россия)
kalash2605@mail.ru

В настоящей работе исследованы структура и межфазное взаимодействие в литых алюмоматричных композиционных материалах (КМ), полученных при совмещении методов реакционного литья и механического замешивания наполнителей в расплав. Рассмотрены различные виды упрочнения – частицами керамики, введенными в матричный расплав извне (ex-situ), и фазами, сформированными in-situ в виде изолированных включений или покрытий на частицах керамики. Образцы КМ изготавливали методом механического замешивания в расплав алюминия Al частиц α -SiC (5масс.%), частиц карбида бора B_4C и реакционно-активных добавок – порошков Ti и аморфного бора. Общее содержание в КМ B_4C , Ti, B в различных сочетаниях не превышало 5масс.%. Микроструктуру анализировали на оптическом микроскопе Лейка DM ILM, снабженном программным обеспечением QWin для анализа изображений, на растровых электронных микроскопах LEO 430i FET и Quanta 3D FEG, оснащенных приставками для микроанализа. Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-3М. Твердость образцов по Бринеллю определяли на универсальном приборе Wilson Wolpert 930N при нагрузке 62,5 кг, диаметр шарика - 2,5 мм. Введение в расплав реакционно-активного компонента Ti приводит к протеканию интенсивных экзотермических реакций, результатом которых является образование новых равновесных армирующих Al-Ti фаз, термодинамически стабильных, имеющих прочную межфазную связь с матрицей за счет лучшего решеточного соответствия. Экзотермические реакции, повышая температуру расплава, способствуют улучшению смачиваемости расплавом основной армирующей фазы SiC. Прямоугольные равноосные кристаллы интерметаллида, хаотически распределенные в матрице, идентифицированы рентгенографически как Al_3Ti . Блочная форма кристаллов свидетельствует о завершенности экзотермической реакции. Морфология и размеры фазы Al_3Ti не изменяются при дополнительном введении в матричный расплав частиц SiC, тогда как при введении в расплав Al смеси порошков Ti и B_4C появляются кристаллы звездчатой или иглообразной формы. Наличие в КМ B_4C или B способствует образованию на границах раздела частицы керамики/матрица богатых титаном промежуточных слоев. Согласно рентгенофазовому анализу в образце КМ помимо включений интерметаллидов Al_3Ti и $AlTi$ присутствуют в виде межфазных продуктов фазы $TiSi_2$, TiC , Ti_3Si_4 , AlB_2 , Si , SiO_2 . Образование промежуточных слоев защищает частицы керамики от деградации при жидкофазном совмещении с матрицей, улучшает адгезию между компонентами КМ благодаря усиленному металлическому характеру этих слоев. Появление в этих слоях диборида TiB_2 с хорошим ориентационным соотношением с Al-матрицей способствует улучшенной передаче нагрузки на керамические частицы в результате возросшей межфазной связи. Эти факторы положительно влияют на механические свойства, в частности, на повышение твердости материала. Твердость изготовленных КМ выше твердости литой Al матрицы. Максимальная твердость (67HВ) получена на образце, содержащем наибольшее количество упрочняющих фаз B_4C , SiC, TiB_2 , Al_3Ti . Армирование КМ частицами B_4C приводит к более заметному повышению твердости, чем введение аморфного бора, возможно, вследствие большего содержания в первом бориде TiB_2 , и различий в твердости и размерах армирующих наполнителей.

ФОРМИРОВАНИЕ ДВУМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ МЕДИ В ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

Пак В.Н., Голов О.В.
Российский государственный педагогический университет им. А.И.Герцена,
Санкт-Петербург, Россия
pakviacheslav@mail.ru

С учетом ярко выраженной склонности к агрегации атомы металлов на ранних стадиях получения сверхтонких пленок стремятся к организации трехмерных структур/кластеров. Возможность планарного распределения металла на поверхности допустима лишь в условиях его сильного взаимодействия с подложкой. Изложенные ниже результаты, как нам представляется, характеризуют именно такой случай. Пористые стекла (ПС) предоставляют широкие возможности получения и исследования веществ в нанометровом диапазоне размеров, поскольку поперечное сечение соединений, вводимых в поровое пространство, регламентируется диаметром пор, уверенно задаваемым в интервале 4-100 нм. Кроме того, использование ПС дает возможность надежного определения массы синтезируемых в них веществ, соотнесение которой с параметрами пористой структуры и результатами электрофизических и

спектроскопических измерений - может предоставить основания для суждения о средних размерах и способе распределения капсулированных наночастиц и их ансамблей.

Ранее было показано [1], что с использованием метода «пошагового наращивания» на стенках сквозных каналов ПС-мембран удастся сформировать монослой оксида меди(II). Устойчивость двумерной организации оксида определяется акцепторным действием кремнеземных стенок ПС и делокализацией электронов за счет π -сопряжения связей $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$ и обменных взаимодействий $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$. Восстановление оксида водородом до металла сопровождается резким (на 5 порядков) снижением поперечного сопротивления ПС-мембран. Однако при контакте с воздухом металлические частицы быстро окисляются: сопротивление образцов возрастает и становится выше, чем в исходном (до восстановления) состоянии. Дальнейшее (сверхмонослойное) накопление оксида в ПС с последующим его восстановлением приводит к постепенному повышению устойчивости формируемых структур меди к окислению. И наконец, при достижении содержания металлической меди, близкого монослойному (~ 4 атома на 0.1 nm^2), обеспечивается устойчивое сохранение высокого уровня проводимости. Полученная степень заполнения поверхности носителя металлом $\theta = 1$ достаточно точно отражается приведением его содержания к величине удельной поверхности ПС. Возможность агрегации металла следует исключить, поскольку в реализуемой области его низких содержаний металлические островки неизбежно оказались бы удаленными друг от друга и не имеющими омических контактов. Таким образом, двумерная форма организации металла оказывается в этом случае энергетически более выгодной, чем трехмерная/островковая. Стабилизация системы $\text{Cu}/\text{ПС}$ за счет делокализации электронов в металлическом монослое определяет его устойчивость к окислению.

Как и следовало ожидать, проводимость образцов $\text{Cu}/\text{ПС}$ с включенным монослоем меди оказывается независимой от частоты ($10 \div 10^6 \text{ Гц}$). Характерным размерным свойством проводимости является низкое значение ее температурного коэффициента 0.0005 K^{-1} .

1. В.Н. Пак, Д.В. Формус, А.А. Нешин. *Ж. общей химии*, 2012, **82**, 1189-1191

ГЕТЕРОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ХЛОРИДА ИТТРИЯ В ГИДРОКСИД

Жуков А.В., Чижевская С.В., Арзманова А.Б., Быданов Б.А., Дронов Д.В.

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

chizh@rctu.ru

Известно, что осаждение гидроксидов редких элементов из водных растворов их солей растворами оснований – наиболее распространенный на практике метод – приводит к получению гелеобразных, плохо фильтрующихся осадков, захватывающих значительное количество примесей маточного раствора. Кроме того, различия в природе и концентрации реагента-осадителя, а также условиях проведения процесса приводят к невоспроизводимости состава гидроксидов.

Значительные преимущества по сравнению с осаждением гидроксидов из водных растворов имеет метод гетерофазной конверсии (ГК), заключающийся в обработке кристаллогидратов твердых соединений водными растворами оснований [1]. Он позволяет получать кристаллоподобные малогидратированные гидроксиды, сохраняющие длительную устойчивость к старению (высокую реакционную способность). Впервые метод ГК твердых солей в малогидратированные гидроксиды с помощью газообразного NH_3 или его растворов был запатентован П. Шмидом в 1925 г. применительно к соединениям циркония, а позже (60-70-е гг.) – успешно применен В.В. Сахаровым и другими отечественными исследователями для синтеза целого ряда кристаллоподобных гидроксидов р- и d-элементов (Al , Sc , La , Th , Zr , Hf , Nb , Ta и др.). Согласно полученным результатам, разрушение кристаллической структуры исходного соединения при ГК происходит довольно быстро, при этом скорость процесса коррелирует с концентрацией основания. Кроме того, синтезированные гидроксиды могут наследовать морфологические особенности прекурсоров.

В настоящей работе изучены закономерности процесса гетерофазной конверсии хлорида иттрия в гидроксид растворами аммиака и KOH , связанные с концентрацией реагентов и условиями проведения процесса (наличие перемешивания, температура и т.п.).

Установлено, что переход гидроксидов из гелеобразного состояния в кристаллоподобное определяется концентрацией и природой основания: $\sim 0.5 \div 1.0 \text{ M}$ (KOH) и $1.0 \div 1.5 \text{ M}$ ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Замещение ацидологанда гидроксид-ионом при контакте $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ даже с разбавленным $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ происходит очень быстро: по данным РФА уже после 1 мин в твердой фазе обнаружены такие промежуточные продукты, как $\text{Y}_3\text{OCl}_2(\text{OH})_5$ и $\text{Y}_2(\text{OH})_{4.86}\text{Cl}_{1.14} \cdot 1.07\text{H}_2\text{O}$. Увеличение длительности обработки, концентрации растворов оснований приводит к образованию рентгеноаморфных осадков гидроксидов. Гидроксиды, синтезированные с участием оснований с концентрацией 3 M , наследуют форму кристаллов исходного хлорида иттрия, но размер их при этом значительно уменьшается. Факт дробления исходных

кристаллов на фрагменты наблюдался нами и при ГК $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ [1]. Следует отметить, что, несмотря на увеличение дробления кристаллов с ростом концентрации основания и интенсивности перемешивания, скорость фильтрования осадков гидроксидов не снижается. Температура практически не влияет на процесс ГК.

1. С.В. Чижевская, А.М. Чекмарев, А.В. Жуков и др. *Тез. докл. VI Межд. научн. конф. Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при фазообразовании*, 2010, 19-20.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КВАРЦА В PULVERISETTE-5 НА ЕГО ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Жуков А.В., Чижевская С.В., Клименко О.М., Поленов Г.Д., Бочарова С.А.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
chizh@rctu.ru

При изучении процесса твердофазного взаимодействия обедненного тетрафторида урана с различными формами кремнезема нами было сделано предположение [1], что высокая реакционная способность механоактивированного в Pulverisette-5 кварца, соизмеримая с реакционной способностью рентгеноаморфного кремнезема, обусловлена механостимулированным переходом α -кварца в метастабильный β -кристобалит. Полиморфные превращения SiO_2 , не подвергавшегося механической активации, осуществляются по схеме:

573 °C 870 °C 1470 °C

α -кварц $\rightarrow$ β -кварц $\rightarrow$ β -тридимит $\rightarrow$ β -кристобалит, тогда как механоактивированный α -кварц превращается не в его высокотемпературную форму (β -кварц), а в β -кристобалит, но при существенно меньшей температуре (1100-1200°C) [2]. Скорость кварцево-кристобалитного превращения определяется глубиной структурных нарушений в кварце, которая зависит от типа аппарата, длительности механического воздействия, среды, материала и размеров мелющих тел, примесей, в том числе привносимых из материала размольной гарнитуры и др. Учитывая высокую абразивность кварца, его механоактивацию в Pulverisette-5 проводили с использованием размольной гарнитуры из частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ).

Как и ожидалось, глубина структурных нарушений в кварце и количество рентгеноаморфной фазы (метастабильного β -кристобалита) при механообработке в выбранном аппарате будет определяться в основном длительностью механообработки, размером шаров и соотношением массы кварца к массе шаров ($m_m, m_{ш}$). Нами установлено, что максимальное снижение степени кристалличности (степень аморфизации), механоактивированного в течение 60 мин при варьировании размера шаров в интервале от 5 до 15 мм и соотношения $m_m, m_{ш}$ в интервале 1:5÷1:20 составило 45%. Увеличение длительности механоактивации до 120 мин при прочих равных условиях повысило количество рентгеноаморфной фазы примерно до 70%. Сократить длительность механоактивации до 30 мин и обеспечить полноту перехода кварца в метастабильный β -кристобалит позволило введение небольшого количества так называемых стимулирующих добавок (СД). Однако, в присутствии СД между механоактивированным кварцем и тетрагональным диоксидом циркония, намототым из материала размольной гарнитуры, протекает механохимическая реакция с образованием циркона, на что указывает появление этой фазы при отжиге. В то же время, наличие небольшого количества намола $t-ZrO_2$ (до 2%) не влияло на последующее взаимодействие механоактивированного кварца с обедненным тетрафторидом урана.

1. С.В. Чижевская, Э.П. Магомедбеков, А.В. Жуков и др. *Огнеупоры и техническая керамика*, 2012. **10**, 24-31.
2. У. Штайнике. *Изв. Сиб отд-я АН СССР, серия хим. наук*, 1985. **3**, 40-47.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА

Краев А.С., Редозубов А.А., Давыдова О.И., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, ул. Академическая, д.1, Россия.
e-mail: ask@isc-rac.ru

В последнее время золь-гель технология получения ультрадисперсных порошков находит широкое применение благодаря возможности получения высокочистых продуктов с заданным распределением частиц, с различным сочетанием компонентов. Золь-гель технология основана на превращениях, происходящих в последовательности: гидролиз $\rightarrow$ полимеризация $\rightarrow$ нуклеация $\rightarrow$ рост частиц $\rightarrow$ формирование золя $\rightarrow$ гель. Гидролиз является наиболее важной стадией золь-гель процесса. На качество материала влияет катализатор гидролиза, pH, количество воды, тип алкильной группы алкоксида, вид растворителя,

температура. Экспериментально установлено, что гомогенная поликонденсация, фазообразование, и рост частиц, происходящие на различных стадиях гидролиза, приводят к формированию золя и геля. При этом рост температуры и pH являются факторами, увеличивающими скорость различных стадий гидролиза и роста частиц, управляющими их размерами и степенью кристалличности материалов.

Целью данного исследования являлось выявление закономерностей влияния pH среды на структурные и физико-химические особенности наночастиц диоксида титана получаемого золь-гель методом в водной среде. Отношение концентрации изопропилата титана к концентрации воды в процессе синтеза 1/673. Кристалличность диоксида титана регулировалась различным значением pH раствора во время синтеза. Физико-химические свойства полученных материалов исследовались методами рентгено-фазового анализа, ИК – спектроскопии, термического анализа, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до 10^5 Гц измеряли с помощью RCL - метра E7-20 при комнатной температуре.

По данным рентгенофазового анализа образцы, полученные при различных pH существенно различаются по кристалличности. При этом наблюдается переход от хорошо окристаллизованных структур в фазе анатаза, полученных при pH 4 и 7 к аморфным порошкам, получаемым при pH 11. Размеры частиц, полученных порошков так же зависят от pH синтеза и составили: 230 нм (pH 4), 206 нм (pH 7), 97 нм (pH 11). По данным термогравиметрического анализа полученные материалы содержат различное количество воды: 5,35% (pH 4), 16,62% (pH 7), 29,79% (pH 11). Проведен анализ спектров диэлектрической релаксации полученных материалов, установлено, что диэлектрическая релаксация материалов зависит от особенностей их строения. При этом скорость процесса Максвелл-Вагнеровской поляризации в суспензиях порошков синтезированных материалов в силиконовом масле зависит от степени кристалличности диоксида титана.

ОРГАНИЗАЦИЯ МИКРОСТРУКТУР СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Ni-Al, ПОЛУЧАЕМЫХ ДИФфуЗИОННОЙ СВАРКОЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Карпов М.И., Коржов В.П., Кийко В.М.

Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

kiiko@issp.ac.ru

Широко применяемые в настоящее жаропрочные суперсплавы на основе интерметаллида Ni_3Al имеют практический температурный потолок, не превышающий 1100 – 1150°C. Повысить температуру использования никелевых сплавов возможно за счет использования в качестве компонента их структуры интерметаллида NiAl, имеющего более высокую температуру плавления в сравнении с Ni_3Al и более низкую плотность [1]. Одним из вариантов формирования структуры материалов такого типа является диффузионная сварка пакета алюминиевых и никелевых фольг под давлением [2].

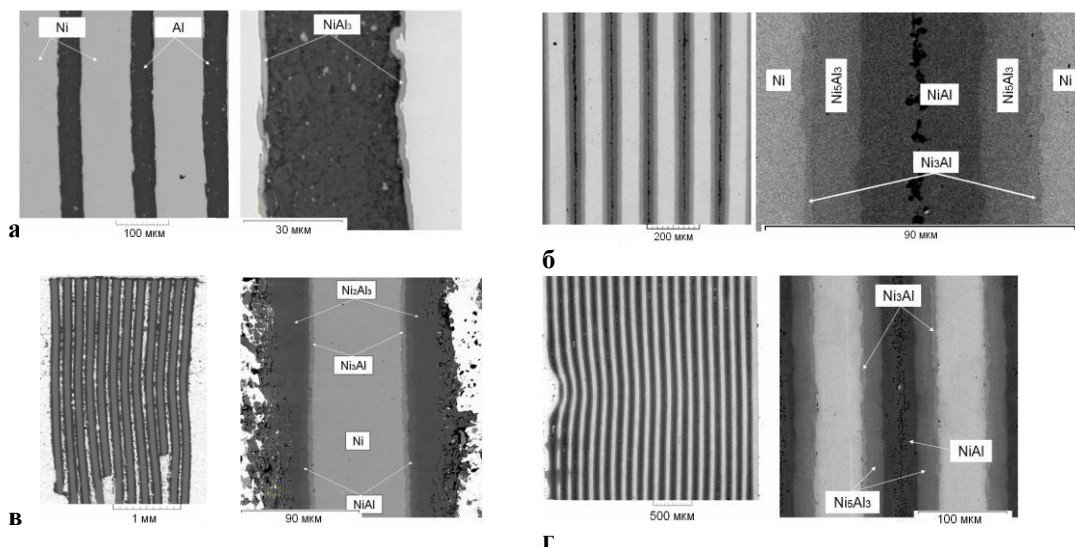


Рис.1. Структуры слоистых Ni-Al композитов (Ni:Al~2:1), полученных методом диффузионной сварки в режимах: а - 600°C – 1 час – 20 МПа, б - (460°C – 1 час – 15 МПа) + (1000°C – 1 час – 0.7 МПа), в - 800°C – 1 час – 0 МПа, г – (600°C – 1 час – 0.7 МПа) + (950°C – 5 час – 0.7 МПа).

Примеры получения структур диффузионной сваркой в различных режимах диффузионной сварки приведены на рис. 1. Они подтверждают возможность получения структур, в которых хрупкие, прочные с высоким сопротивлением ползучести фазы интерметаллидов чередуются с пластичными областями твердых растворов алюминия в никеле, что потенциально способно обеспечить получение конструкционных материалов с заданными механическими свойствами.

1. Б.А. Гринберг, М.А. Иванов. *Интерметаллиды Ni_3Al и $TiAl$: микроструктура, деформационное поведение*. Екатеринбург, УрО РАН, 2002, 360 с.
2. В.П. Коржов, В.М. Кийко Т.С. М.И. Карпов. *Материаловедение*, 2011, **12**, 34-37.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СУСПЕНЗИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

Редозубов А.А., Краев А.С., Агафонов А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

e-mail: ask@isc-rac.ru

Электрореологический эффект представляет собой быстрое обратимое изменение вязкости дисперсий порошков электрореологически активных материалов в диэлектрических жидкостях при наложении внешних электрических полей. Благодаря многообещающим перспективам практического применения в разнообразных электроуправляемых устройствах – демпферах, клапанах, жидкостных муфтах сцепления и многих других, осуществляющих регулируемое сопротивление приложенной силе, электрореологический эффект интенсивно исследуется. В последние несколько лет, для получения высоко активных электрореологических жидкостей, синтезируются и изучаются различные системы, включая полупроводниковые полимеры, частицы, построенные по типу ядро - оболочка, нанокомпозиты и т.д.

Целью данного исследования являлось выявление закономерностей влияния структуры диоксида титана на величину электрореологического эффекта – изменения вязкопластических характеристик суспензий поляризуемых частиц в диэлектрической жидкости под воздействием электрического поля. Для получения диоксида титана использовали золь-гель метод. Структура получаемых порошков диоксида титана регулировалась различным значением pH раствора и соотношением концентрации воды и изопропилата титана во время синтеза. Для измерения электрореологической активности суспензий на основе полученных материалов использовали установку для растяжения-сжатия в условиях постоянного электрического поля. Диэлектрические спектры суспензий полученных материалов в интервале частот от 25 Гц до 10^5 Гц измеряли с помощью RCL - метра E7-20 при комнатной температуре.

Получены характеристики электрореологического эффекта: напряжения при растяжении-сжатии в условиях постоянного электрического поля для диоксида титана с различной кристаллическостью при напряженности поля до 5 кВ/мм. Показано, что по влиянию на предел текучести электрореологической жидкости в поле исследуемые системы можно расположить в ряд в зависимости от pH синтеза порошков: TiO_2 (pH 11) > TiO_2 (pH 7) > TiO_2 (pH 4). Проведен анализ спектров диэлектрической релаксации материалов. Установлено, что диэлектрическая релаксация в системах, полученных при различных значениях pH, значительно различается по положению максимума диэлектрических потерь в зависимости от частоты. Установлена взаимосвязь скорости поляризации наночастиц диоксида титана, полученных при различных pH и величиной электрореологического эффекта. Показано, что наибольшими значениями электрореологического отклика обладают системы с медленной диэлектрической релаксацией.

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ СУСПЕНЗИИ TiO_2 -ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН НА ЕЁ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Давыдова О.И., Агафонов А.В., Краев А.С.

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

olgaivdav@mail.ru

Электрореологические жидкости (ЭРЖ) – новый класс уникальных материалов, реологические свойства которых направленно изменяются посредством внешних электрических воздействий. В отсутствии электрического поля электрореологические жидкости, как большинство суспензий, при течении проявляют ньютоновские или слабо псевдопластические свойства, а при наложении электрического поля напряженностью порядка 1 кВ/мм ЭРЖ в течение миллисекунд совершают обратимый фазовый переход

от жидкого состояния к твердому. Данная работа посвящена исследованию влияния реологических характеристик дисперсионной среды-полидиметилсилоксановой жидкости (ПМС) с кинематической вязкостью в широком интервале значений от 5 до 300 сСт на электрореологические свойства суспензий на основе наноразмерного диоксида титана, полученного по золь-гель методу. Исследования влияния вязкости силиконового масла на величину электрореологического эффекта ЭРЖ проведены в широком интервале концентраций суспензий от 30 до 60 масс.% (от 15 до 38 об.%) дисперсной фазы. Оценку электрореологических эффектов ЭРЖ проводили по деформационным напряжениям растяжения суспензии в присутствии внешнего электрического поля на специально сконструированной установке. Из кривых растяжения суспензий во внешнем электрическом поле были определены значения предельных текучестей ЭРЖ. На основании зависимости предельных значений текучести суспензий TiO_2 в ПМС различной вязкости от напряженности приложенного электрического поля конкретизируется роль дисперсионной среды в двухфазных дисперсных системах в формировании структур дисперсной фазы в присутствии электрического поля. В результате работы показано, что природа и реологические свойства дисперсионной среды играют существенную роль в формировании величины электрореологического эффекта ЭРЖ. Предложено использовать ПМС20 в качестве наиболее перспективной и эффективной дисперсионной среды для электрореологической жидкости на основе диоксида титана.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ТОЛСТЫХ ПЛЁНОК ZnO МЕТОДОМ ЗАРАЩЕНИЯ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO В ПАРАХ ЦИНКА

Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е.

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
г. Черноголовка, Московская обл., Россия
ryzhova@iptm.ru*

В настоящее время широкозонные полупроводниковые материалы применяются для производства оптоэлектронных устройств, газочувствительных сенсоров, в качестве буферных слоёв для солнечных элементов. Одним из наиболее перспективных широкозонных материалов для применений в оптоэлектронике является оксид цинка, благодаря большой ширине запрещённой зоны ($E_g=3.37$ эВ) и высокой энергии связи экситона (~ 62 мэВ). Для создания новых поколений устройств на основе ZnO нужны высококачественные наноструктуры и плёнки с низким уровнем дефектов. Для получения плёнок и поликристаллических слоёв с совершенной кристаллической структурой наилучшим образом подходит метод газофазного химического осаждения (CVD). Однако из-за склонности оксида цинка к анизотропному росту кристаллов, получить сплошную толстую плёнку ZnO этим методом достаточно трудно. В работе продемонстрирована возможность получения высококачественных плёнок методом отжига в парах Zn массивов наностержней оксида цинка. Массивы наностержней ZnO были выращены при помощи осаждения из газовой фазы на различных подложках (кремний, кварц, стекло) [1]. Найдены условия обработки, при которых происходит равномерное зарастание пространства между стержнями с образованием плёнки с кусочно-гладкой поверхностью (Рис.1). Полученные образцы были исследованы методами растровой электронной микроскопии, катодоллюминесценции, рентгеновской дифракции и КР спектроскопии. Спектры катодоллюминесценции показали наличие интенсивного экситонного пика в ближней УФ области, а также небольшое свечение в зелёной области спектра, обычно связываемое с собственными дефектами ZnO . Интенсивность краевого свечения оксида цинка, выращенного методом осаждения из газовой фазы, была существенно выше, чем у поликристаллических плёнок, полученных методом магнетронного напыления. В работе предложен механизм латерального роста наностержней ZnO , приводящий к образованию сплошной плёнки. Одним из достоинств разработанного метода является то, что качественные плёнки ZnO могут быть получены как на монокристаллических подложках (кремний), так и на прозрачных аморфных подложках (кварц, стекло). Показано, что полученные материалы обладают высоким уровнем кристалличности, имеют хороший уровень воспроизведения и обладают высоким потенциалом для изготовления на их основе перспективных оптоэлектронных устройств.

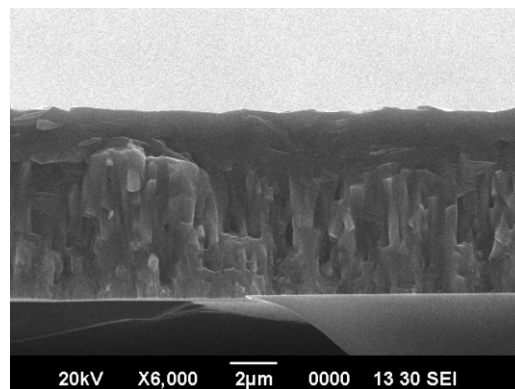


Рис.1 – РЭМ изображение поперечного скола толстой плёнки ZnO

1. А.Н. Редькин и соавт. Неорган. материалы, 2011, 47, № 7, 825–830.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТАНТАЛА НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА (НИТИНОЛА)

Маренкова Е.А., Дубровский А.Р., Макарова О.В., Кузнецов С.А.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
marenkova1911@gmail.com

В настоящее время Ni-Ti сплавы широко используются как биоматериалы для медицинских имплантатов вследствие их уникальных свойств, таких как эффект запоминания формы, эластичность и биосовместимость. Никель-титановые сплавы широко используются в медицине в виде проволоки, фиксационных пластин, гвоздей, шурупов и т.д. Однако опасным для здоровья является попадание в организм ионов никеля, обладающих аллергическим, токсическим действием и способствующих возникновению раковых опухолей. В свою очередь тантал, также успешно применяющийся в виде проволоки или листов в костной и пластической хирургии при скреплении костей, совершенно не раздражает живую ткань и не вредит жизнедеятельности организма. Но из-за высокого удельного веса тантала целесообразнее использовать не компактный металл, а его покрытия на различных материалах. Целью работы является создание композиционных материалов медицинского назначения с защитными беспористыми покрытиями из тантала, обеспечивающими надёжную защиту материалов от коррозии в организме человека.

Методами гальваностатического, импульсного и реверсивного электролиза в расплаве NaCl-KCl-K₂TaF₇(10 мас.%) - NaF(10 мас.%) при температуре 1023 К были получены покрытия тантала на подложке из никелида титана. Для определения оптимальных условий получения гладких танталовых покрытий при гальваностатическом режиме использовалась катодная плотность тока от 0,005 до 0,1 А/см², а время выдержки образцов в расплаве составляло от 18 до 90 мин. При импульсном электролизе варьировались плотность тока ($i_k = 0,05 - 0,1$ А/см²) и время импульсов ($t_{эл} = 0,5 - 5$ с) и пауз ($t_n = 1 - 2$ с).

При реверсивном режиме электролиза менялась катодная плотность тока ($i_k = 0,01 - 0,05$ А/см²) при времени электроосаждения ($t_{эл} = 7,5 - 12,5$ с) и анодная плотность тока ($i_a = 0,03 - 0,10$ А/см²) при времени растворения ($t_p = 0,8 - 1,5$ с).

Изучена морфология и шероховатость электролитических покрытий тантала на никелиде титана. Установлено, что покрытия с наименьшим уровнем шероховатости при описанных выше условиях получены при использовании реверсивного тока. Пористость танталовых покрытий была исследована методом Эрхарда, основанном на измерении тока растворения при определённом потенциале, при котором растворяется материал подложки, а покрытие остается пассивным.

Проведено исследование интерметаллических слоёв, образующихся между никелидом титана и танталом в процессе электроосаждения.

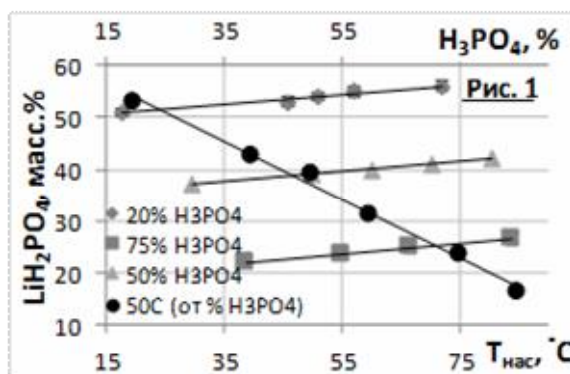
Коррозионной стойкость была изучена в концентрированных и разбавленных растворах минеральных кислот, а также в физиологическом солевом растворе. В данных средах образцы с защитным покрытием из тантала показали значительное увеличение коррозионной стойкости.

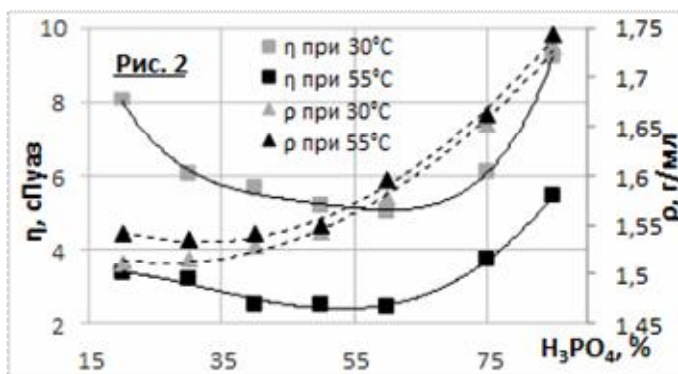
ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИГИДРОФОСФАТА ЛИТИЯ ИЗ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Юрченко А.Н., Воронов А.П., Бабенко Г.Н.

Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины, Харьков, Украина
ant0n.yur4enko@gmail.com

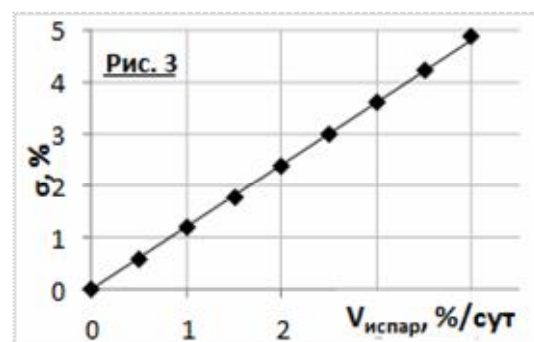
Монокристаллы дигидрофосфата лития LiH₂PO₄ (LDP) относятся к группе кристаллов типа KDP. Т.к. изотоп ⁶Li обладает большим сечением захвата тепловых нейтронов, его наличие в кристаллической решетке LDP может быть использовано для создания сцинтилляционных детекторов тепловых нейтронов на основе активированных монокристаллов LDP. От кристаллов типа KDP LiH₂PO₄ отличается как кристаллической структурой (орторомбическая сингония), так и условиями кристаллизации (инконгруэнтное растворение выше 20°C: LiH₂PO₄ в растворе и Li₃PO₄ в осадке) [1]. Для обеспечения конгруэнтной растворимости LDP





растворов LDP от концентрации H_3PO_4 . Установлено, что методом испарения растворителя из раствора можно получить наибольший выход кристаллического вещества. При испарении растворителя из раствора, в основном, будет испаряться вода, т.к. упругость паров воды намного выше, чем кислоты и LDP. При этом будут изменяться одновременно и объём растворителя, и концентрация кислоты в растворе.

Была проведена оценка влияния скорости испарения воды на изменение пересыщения, создаваемого в растворе. Представленная на Рис. 3 зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией на данном участке, и позволяет рассчитать программу выращивания монокристаллов LDP. Была подобрана программа с максимальной скоростью принудительного испарения 0.52% H_2O в сутки без потери стабильности раствора. При этом пересыщение составило порядка 0.6%.



1. Л.В. Соболева, И.Л. Смольский. *Кристаллография*, 1997, **42**, №4, 762-764.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТА В ЭПОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Рожкова Е.П., Венедиктов Е.А.

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

Металлизированные благородными металлами эпоксидные смолы представляют интерес для создания функциональных материалов нового поколения для электротехники, электроники и других отраслей промышленности.

В настоящем докладе обсуждается кристаллизация золота вследствие действия эпоксидных олигомеров на золотохлористоводородную кислоту $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1].

Это явление сопровождается окрашиванием эпоксидных олигомеров, что обусловлено появлением полосы поглощения, связанной с поверхностным плазмонным резонансом (ППР) электронов проводимости частиц металла в поле световой волны. Частота резонанса зависит от природы эпоксидного олигомера, времени синтеза и температуры. В эпоксидной смоле ЭД-20 этот резонанс наблюдается на длине волны около 550 нм.

Параметры полосы ППР связаны с размером частиц золота. Используя оптические свойства, был исследован диаметр синтезированных частиц металла. Для этого был проведен анализ зависимости длины волны ППР от диаметра частиц золота путем обработки литературных данных. Согласно полученному корреляционному уравнению, средний диаметр синтезированных частиц золота в ЭД-20 не превышает 93 нм.

Исследование размера синтезированных кристаллов золота было проведено также методом динамического рассеяния света. Измерено распределение частиц по размерам, из которого определен их средний гидродинамический диаметр. В ЭД-20 он составил около 91 нм.

Изучение эпоксидных смол различной природы показывает, что восстановление $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в таких средах обусловлено свойствами эпоксидных групп. Обсуждается гипотетический механизм и основные закономерности кристаллизации.

1. Е.А. Венедиктов, Е.П. Рожкова. *Ж. прикл. химии*, 2012, **85**, 1388-1390.

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА И ФОРМИАТА ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАРАМИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Гегель Н.О., Шиповская А.Б.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов

E-mail: Gegelno@yandex.ru

Ранее сообщалось о формировании в системе хитозан–муравьиная кислота (МК) текстур «отпечатков пальцев» [1]. В данной работе исследовали оптическую активность пленок ХТЗ: исходных, полученных из растворов в МК, и модифицированных в сорбционной среде, образованной парами этой же кислоты. Объекты исследования – образцы тонких (10–25 мкм) пленок ХТЗ в солевой (формиат-) и основной формах. Пленки получали поливом 2%-ных ($\overline{M}_3 = 700$ кДа) и 5%-ных ($\overline{M}_3 = 200$ кДа) растворов полимера в 4%-ной МК. Для перевода ХТЗ в пленке из полисоли в полиоснование использовали 1 М NaOH (модуль ванны 1:10). Модификацию проводили в паровой среде, образованной парами 56%-ной МК, с последующей десорбцией поглощенных паров из тонкого слоя набухшего образца, помещенного между двумя предметными стеклами. Удельное оптическое вращение $[\alpha]$ определяли на спектрополяриметре PolAaг 3001 при $\lambda = 589$ нм. Морфологию пленок анализировали на поляризационном микроскопе ЛабОпол-2.

Установлено, что все образцы исходных пленок ХТЗ характеризуются положительными значениями $[\alpha]$, зависящими от $\overline{M}_3$ и химической формы полимера. Для пленок формиата ХТЗ с увеличением $\overline{M}_3$ значение $[\alpha]$ уменьшается. Для образцов с одинаковой $\overline{M}_3$ при проведении реакции полисоль→полиоснование наблюдается увеличение значений $[\alpha]$. Анализ индикатрис удельного оптического вращение – функции $[\alpha]$ от угла ориентации (θ) образцов относительно направления вектора поляризации падающего луча света в плоскости, перпендикулярной данному лучу, – показал независимость $[\alpha]$ от θ для пленок в форме полисоли и нерегулярный характер $[\alpha] = f(\theta)$ для пленок в форме полиоснования. В поляризованном свете пленки формиата ХТЗ темные, пленки ХТЗ в основной форме имеют светлые участки, интенсивность свечения которых не угасает при повороте предметного столика микроскопа.

Выявлено, что модификация пленок ХТЗ обеих $\overline{M}_3$ и химических форм парами МК приводит к существенному повышению значений $[\alpha]$. Индикатриса $[\alpha] = f(\theta)$ приобретает синусоидальный характер: для одного и того же пленочного образца знак $[\alpha]$ может быть как положительным, так и отрицательным. Показано, что для модифицированных пленок в поляризованном свете наблюдается радужное свечение во всем объеме образца. Анизотропные структуры подвижны и имеют угол угасания 60–80°.

Полученные результаты позволяют предположить инициирование ориентационных процессов в исследуемых системах, сопровождающихся кристаллизацией ХТЗ в пленке в процессе перевода протонированной полисоли в полиоснование и, вероятно, ЖК-упорядочением при модификации пленок в парах МК.

1. Гегель Н.О., Шиповская А.Б. // Тез. докл. VIII Всероссийск. школы-конф. мол. уч. «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем – Крестовские чтения». Иваново. 2013. С.41.

МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОЕ СКАНИРОВАНИЕ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИК СИСТЕМЫ $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

Титов С.В., Павленко А.В., Алешин В.А., Шабанов В.М., Вербенко И.А., Титов В.В., Резниченко Л.А.

НИИ физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

sytitov@sfedu.ru

Стремление к универсальности и удешевлению научно-технической продукции требует совмещения в одной композиции различных функциональных возможностей. Это стимулирует разработку материалов на основе сложных многокомпонентных систем. Нами проведены исследования керамик твердых растворов (ТР) мультиферроиков $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ для $0 < x < 1$. Наряду с перспективами достижения уникального сочетания сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и магнитных свойств известна их чрезвычайно высокая чувствительность к флуктуациям состава и изменениям условий получения. При малых x доминирует влияние BiFeO_3 , критическая зависимость структуры которого от условий получения увеличивает электропроводность и температурную нестабильность диэлектрических свойств. Рост x приводит к их стабилизации и повышению электросопротивления. При этом усложняется фазовая картина системы и усиливается неоднородность состава из-за конкуренции в расположении в А- и

В- позициях перовскитной ячейки разных (в том числе, и разновалентных) катионов. Мультифрактальные параметры зеренной структуры (микроструктуры) являются чувствительным индикатором изменений кристаллической структуры ТР и мезоструктурного порядка, существенным образом влияющих на их макротоплики. В настоящем исследовании была применена методика выявления пространственного распределения неоднородностей микроструктуры - мультифрактальное сканирование. Мультифрактальные параметры (размерности $D_0 - D_{40}$, параметры однородности f_∞ и упорядоченности Δ_∞ по [1]) последовательно рассчитывались для участков микроструктуры размером $\sim 100 \times 100$ мкм и изучалось их распределение по области, содержащей ~ 50 таких участков. Значения параметров участков распределялись на 3 группы. Визуализация производилась в виде цветовых схем (рис.1).

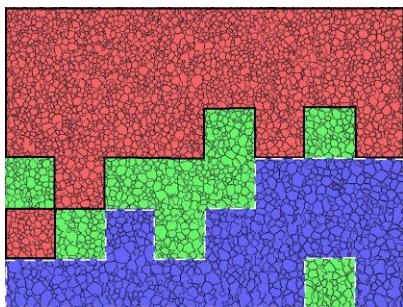


Рис.1 Схема, показывающая разделение области микроструктуры на два поля с низкой и высокой фрактальной размерностью D_0 в керамике ТР $0,5\text{BiFeO}_3-0,5\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$. Цветом и обводкой выделены области с высокими (черная сплошная обводка), средними, и низкими (белая пунктирная обводка) относительными значениями параметра.

Методика позволяет оперативно выявлять тенденции структурообразования и оптимизировать технологию получения керамик. В системе выделена область составов, которые обладают одновременно сегнетоэлектрическим и антиферромагнитным упорядочениями и характеризуются устойчивым пьезоактивным состоянием, что представляет наибольший интерес для возможного практического приложения.

1. Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 116с. (2001)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СОСТАВ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ, МАГНИТНЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА: MTiO_2 , MO/TiO_2 (М: Co, Fe)

Герасимова Т.В., Агафонов А.В.

Институт химии растворов РАН, 153045 г. Иваново, ул. Академическая д. 1, Россия

t.v.gerasimova@mail.ru

В последние годы материалы на основе диоксида титана привлекают особое внимание благодаря набору уникальных физико-химических характеристик. В настоящее время наибольший интерес вызывают наноматериалы на основе титанатов кобальта и железа, которые проявляют уникальные фотохимические, магнитные и электрические свойств. Область применения материалов, полученных на основе таких систем, необычайно широка. Известны работы по их применению при разработке газовых сенсоров, магнитных записывающих устройств, (фото)-катализаторов и др. Кроме того, материалы на основе TiO_2 , обладающие высокоразвитой поверхностью и узким распределением пор по размеру находят широкое применение в различных высокоинтеллектуальных областях жизнедеятельности человека, таких как преобразование солнечной энергии, в качестве multifunctional и фотоэлектрохромных покрытий, материалов спинтроники, фотокатализе, и терапии злокачественных опухолей. Среди современных методов получения данных систем, золь-гель синтез обладает несомненными преимуществами благодаря возможности точного контроля стехиометрии, низкой температуры синтеза, высокой чистоты материалов и т.д.

Целью работы являлась разработка методики синтеза гетероструктур на основе диоксида титана, а также осуществление подбора условий, при которых кристаллические фазы формируются непосредственно в процессе синтеза.

В процессе исследования был разработан новый способ получения кристаллитов псевдобрукита, ильменита и кристаллических структур CoO/TiO_2 и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, обладающих магнитными и фотоактивными, в видимой области спектра. При данном подходе формирование наноконкомпозита происходит вследствие глубокого взаимного проникновения дисперсных фаз на наноуровне во время протекания реакций золь-гель процесса. Явная новизна данного метода заключается в том, что данные материалы были получены при температуре, близкой к комнатной, без использования стадии прокаливания.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой образованных наночастиц. Сравнительный анализ спектров поглощения показал проявление синергетического эффекта смещения полосы поглощения псевдобрукита в красную область. Кривые намагничивания материалов в виде пленок были получены с помощью вибрационного магнетометра при комнатной температуре. Проведены измерения фотокаталитического разложения органического красителя – метилового оранжевого. Фотокатализ проводился при использовании суспензий порошков $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, которые в свою очередь подвергались воздействию ультрафиолетового света.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 11-03-12063, 11-03-00639, 12-03-97511, 12-03-97538.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{S}_5$

Бурханова Т.М.¹, Соловьёва А.В.²

¹Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

²ОАО «Сибирский научно-исследовательский институт нефтяной промышленности»
burhanova-t@mail.ru

В системе BaS – FeS при соотношении 3 BaS : 2 FeS образуется соединение $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{S}_5$. Соединение получали различными методами: сплавлением сульфидов в установке токов высокой частоты; спеканием с последующим отжигом; сульфидированием шихты, полученной разложением водного раствора смеси нитратов бария и железа. Образцы изучены методами: растровой электронной микроскопии, рентгенофазового и микроструктурного анализов.

По данным рентгенофазового и микроструктурного анализов образец, полученный кристаллизацией из расплава, трехфазный, присутствуют фазы: BaS, BaFeS_2 и $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{S}_5$. Образцы, отожженные при 770 К, 1070 К, по результатам микроструктурного и рентгенофазового анализов являются гомогенными.

Соединение $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{S}_5$ плавится incongruently, получение гомогенных образцов требует длительного отжига, который может приводить к загрязнению продукта кварцем. Поэтому был применен метод сульфидирования смеси мелкодисперсных порошков оксидов бария и железа, полученной при разложении раствора смеси нитратов. После синтеза в потоке сульфидирующих газов на дифрактограмме образца присутствуют рефлексы только соединения $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{S}_5$.

Проведен рентгеноспектральный микроанализ поверхности пробы образца, синтезированного из смеси оксидов, на растровом электронном микроскопе JSM-6510LV. По результатам рентгеноспектрального анализа в пробе не обнаружено примесных атомов (рис. 1). Соотношение элементов в образце соответствует составу $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{S}_5$.

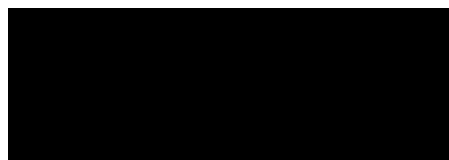
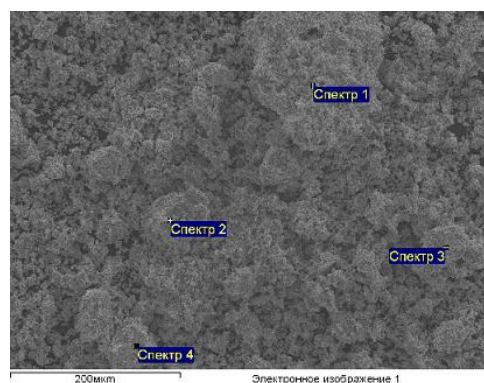


Рис. 1. Снимок частиц порошка $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{S}_5$ во вторичных электронах и результаты рентгено-спектрального микроанализа распределения элементов на поверхности образца

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ MnLn_2S_4 И MnLn_4S_7 (Ln = Er, Tm, Yb)

Монина Л.Н.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
monina83@yandex.ru

В работах [1, 2] проведено исследование фазовых равновесий в системах $\text{MnS-Ln}_2\text{S}_3$ (Ln = Er, Tm, Yb). При согласовании с литературными данными французских исследователей 60-х гг. 20 в. [3] установлено, что фаза MnEr_2S_4 ромбической сингонии, MnTm_2S_4 имеет 2 полиморфные модификации – высокотемпературная кубическая и низкотемпературная ромбическая, MnYb_2S_4 – кубической сингонии.

Фаза MnEr_2S_4 (ромбической сингонии) получена быстрой кристаллизацией из расплава шихты состава 1:1. При отжиге образца при 1670 К и 1170 К структура соединения не изменяется, рентгенограммы образцов качественно подобны между собой. Высокотемпературная модификация фазы MnTm_2S_4 кубической структуры получена быстрой кристаллизацией из расплава шихты. Отжиг образца при 1670 К (1 час) не приводит к смене структуры соединения, рентгенограммы качественно подобны между собой (структурный тип шпинели). При отжиге образца (2000 ч) и последующей закалки от 1170 К получена фаза MnTm_2S_4 ромбической структуры. Уменьшение симметрии кристалла связано с общими закономерностями, заключающимися в существовании полиморфной модификации более низкой сингонии при низких температурах. У фазы MnYb_2S_4 не наблюдается полиморфизма в изученном температурном интервале свыше 1000 К – кристаллизуется из расплава и устойчива кубическая структура. Соединения MnLn_2S_4 плавятся конгруэнтно. Фазы MnLn_4S_7 ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) изоморфны друг другу, плавятся конгруэнтно. При охлаждении из расплава кристаллизуются в моноклинной сингонии, которая сохраняется в изученном интервале свыше 1000 К и

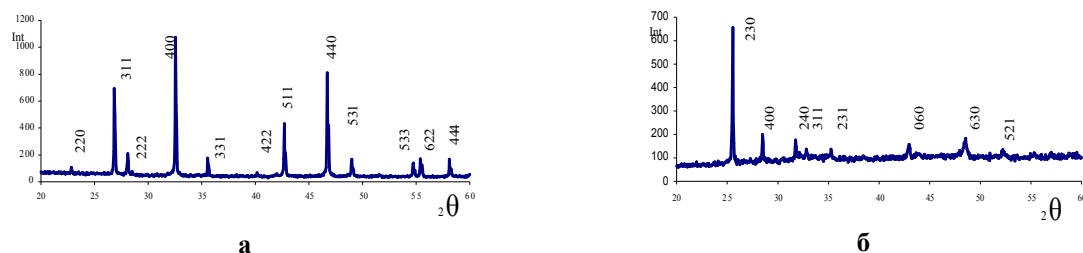


Рис. 3.38. Дифрактограммы образцов системы $\text{MnS-Tm}_2\text{S}_3$. а – 50 мол.% Tm_2S_3 (образец из расплава); б – 50 мол.% Tm_2S_3 (отжиг 1170 К). Анод: CuK_α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания оказания услуг НИР 3.3763.2011 (1-14).

1. Л.Н. Мони́на Фазовые равновесия в системах $\text{MnS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$), термохимические характеристики фазовых превращений: Автореф. дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04. – Тюмень, 2010. – 24 с.
2. L.N. Monina, O.V. Andreev. *Book of abstracts «2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes»*, Miskolc-Lillafured, Hungary, 2012, P. 166.
3. J. Flahaut. *Progress in science and technology of rare earths*, 1968, **V.3**, P.149-208.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ R_2O_3 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Lu}$) С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Дулина Н.А., Толмачев А.В.

Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина
dulina_nadiia@rambler.ru

Одним из наиболее перспективных способов получения нанопорошков ОПЗМ R_2O_3 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Lu}$) для оптических керамик является низкотемпературная кристаллизация полупродукта, полученного методом гетерогенного осаждения. К особенностям метода относится наличие значительных локальных пресыщений в реакционной смеси, состоящей из соли РЗМ ($\text{R}(\text{NO}_3)_3$) и осадителя (NH_4HCO_3), а также наличие избытка одного из реагентов. Влияние указанных условий на энергетический профиль реакции образования поверхности новой фазы полупродукта предсказуемо приводит к формированию большого числа первичных наночастиц. Такие частицы для компенсации избыточной поверхностной энергии системы будут проявлять тенденцию к агрегации уже на стадии синтеза из раствора. В случае формирования полупродукта с аморфной структурой - управлять агрегацией не представляется возможным, частицы будут присоединяться друг к другу во всех направлениях, формируя многоуровневые агрегаты. В случае же формирования полупродукта с кристаллическим строением, первичные частицы будут подстраиваться друг к другу, ориентируясь вдоль кристаллографических осей вещества, демонстрируя характерные кристаллографические очертания полупродукта определенного состава. Таким образом, первичные частицы полупродукта будут заключены в «темплату» - агрегат контролируемой морфологии, что позволит первичным частицам сохранить свои морфологические свойства до момента термического отжига, в процессе которого термоактивируемые процессы массопереноса будут направлены на снижение суммарной энергии системы посредством уменьшения количества межфазных областей и зеренных границ, т.е. формированию слабоагрегированного нанопорошка.

Вопросы формирования и область существования такого кристаллического полупродукта легли в основу оригинальной методики получения порошков из монокристаллических слабоагломерированных наночастиц $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$.

При помощи варьирования степени пресыщения осадителя NH_4HCO_3 осуществлено управление химическим и фазовым составом полупродукта оксида лютеция, а также размером и морфологией его частиц. Определены и отработаны технологические условия получения кристаллического прекурсора, как исходного материала для получения изометрических монокристаллических слабоагломерированных наночастиц $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$. При создании неравновесных условий в реакционной среде (степень пресыщения 27-32 отн. ед.) получены сферолиты $\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{OH})(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, состоящие из пластинчатых индивидов с кристаллитами вытянутой формы. При отжиге $T=800^\circ\text{C}$ в процессе формирования оксидной фазы пластинчатые индивиды теряют свою механическую устойчивость и фрагментируют по границам кристаллитов. Причиной фрагментации является снижение поверхностной энергии системой в случае, когда один из линейных размеров (l), (h) первичной частицы предшественника превышает другой. По своим характеристикам – стабильность фазового состава, средний диаметр 25-30 нм, дисперсия по размерам $\leq 15\%$ и слабая агломерированность, образованные монокристаллические частицы $(\text{Lu}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ отвечают требованиям условий низкотемпературного спекания оптической керамики.

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ЧАСТИЦ НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Лучинина М.А.¹, Агафонов А.В.²

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

² *Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
lychinina.m@gmail.com

Наноразмерный диоксид титана в форме анатаза является одним из наиболее перспективных материалов для экологического фотокатализа. Облучение ультрафиолетовым светом суспензий наночастиц диоксида титана в растворах, содержащих органические загрязнители, приводит к их быстрому разложению в результате фотохимических процессов, протекающих на поверхности диоксида титана и формирования радикальных форм кислорода и гидроксила. На эффективность фотокаталитического разложения поллютантов влияют многие факторы, такие как pH среды, температура, концентрация кислорода. Вместе с тем определяющее влияние на кинетику фотодеструкции органических молекул в присутствии диоксида титана вносит структура материала. Фотокаталитический эффект при этом зависит размера частиц диоксида титана, их пористости, от размера, формы и числа первичных образований в структуре материала. В данной работе впервые проведен сравнительный анализ влияния формы наночастиц диоксида титана на скорость фотокаталитической деструкции органических загрязнений на примере разложения красителя метилового оранжевого.

С этой целью были синтезированы стержнеобразные наночастицы гликолята титана. Для их получения был проведен полиольный синтез, в котором в этиленгликоль последовательно были добавлены поливинилпирролидон и изобутоксид титана в соотношении 100:1:1. Полученные стержневидные наночастицы имели средние размеры: длина 150 нм, толщина 20 нм. После чего они были отожжены при температуре 500°C в течение 2 часов. Они были охарактеризованы методами термического анализа, РФА, ИК спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

По данным РФА синтезированные наностержни гликолята титана имели рентгеноаморфную структуру, а после обжига формировались наночастицы диоксида титана в фазе анатаза. По данным низкотемпературной адсорбции азота поверхность наночастиц диоксида титана мезопористая, по форме петли гистерезиса установлено, что преобладают щелевидные поры.

Фотокаталитическую активность образцов оценивали в реакции разложения метилоранжа в водных растворах. Прежде чем начать облучение, образцы перемешивали в темноте в течение получаса. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт с максимумом излучения при 365 нм.

Проведено сопоставление удельных характеристик фотокаталитической активности синтезированных наностержней диоксида титана и Hombikat. Показано, что фотокаталитическая активность наностержней диоксида титана, рассчитанная на единицу площади поверхности, выше, чем наноразмерных порошков Hombikat.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОНТМОРИЛЛОНИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СВИНЦА (II) И МЕДИ (II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Дякина М.П., Быкова М.А., Голубева О.Ю.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
mariadyakina@gmail.com

Высокая токсичность тяжелых металлов в водной среде приводит к проблемам, связанным непосредственно со здоровьем человека. Поэтому столь быстро растет количество научных публикаций, посвященных изучению сорбционных свойств различных материалов, в том числе и синтетических.

Направленный синтез позволяет получать сорбенты заданной структуры, морфологии, определенного фазового и химического состава. Это позволяет четко регулировать сорбционные и другие характеристики синтетических материалов, что дает им преимущество над природными сорбентами. Глинистые минералы, в частности монтмориллонит, являются хорошими сорбентами благодаря их структурным особенностям. Уникальные текстурные и физико-химические свойства этих материалов, такие как развитая удельная поверхность, регулярное распределение микропор, термическая стабильность и наличие активных центров различной природы, открывают широкие возможности для их применения в адсорбционных процессах. В тоже время природные минералы отличаются различным химическим и минералогическим составом, зависящим от месторождения, что сказывается на постоянстве таких характеристик как поверхностный заряд, катионно-обменная емкость (КОЕ), структурные и микроструктурные характеристики, что сказывается на процессе адсорбции.

В лаборатории исследования наноструктур ИХС РАН был успешно разработан метод гидротермального синтеза для получения соединений со структурой монтмориллонита, с идеальной формулой конечного продукта, имеющей следующий вид $\text{Na}_x(\text{Al,Mg})_{2-3}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Дефицит поверхностного заряда x варьировали от 0 до 1.9.

Исследована сорбция ионов свинца синтетическими алюмосиликатами из модельных растворов нитрата свинца (II) и меди (II), с концентрациями от 50 до 300 мг/л. Полученные результаты свидетельствуют о том, что синтезированные образцы являются высокоэффективными регенерируемыми сорбентами ионов свинца и меди из водных растворов в рабочем диапазоне концентраций свинца — до 300 мг/л, и до 200 мг/л для ионов меди. Проведено исследование по десорбции ионов свинца и меди из исследуемого монтмориллонита различными регенерирующими агентами (10% раствором NaCl, 10% раствором Na_2CO_3 , раствором ЭДТА 0,01 моль/л. В результате практически полная десорбция происходит только при обработке адсорбента раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Таким образом, показана перспективность разработки новых эффективных сорбентов на основе синтетических алюмосиликатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-00235 А

ПРОЛОНГИРОВАННОЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ БИОСОВМЕСТИМОЙ АЛЮМООКСИДНОЙ МАТРИЦЫ

Володина К.В.¹, Комова Я.М.¹, Виноградов В.В.²

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

² *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
volodina.k.v@mail.ru

Несмотря на широкое биомедицинское использование золь-гель кремнезёма в качестве матрицы для ранозаживляющих материалов, он всё ещё не имеет одобрения ведущих медицинских агентств Европы и Америки для введения в кровеносную систему организма человека.

В данной работе мы смещаем вектор развития данной науки от золь-гель кремнезёма, в сторону биосовместимой гидроксоформы оксида алюминия- бемита (AlOOH). Бемит является единственным керамическим оксидом имеющим одобрение соответствующих агентств для введения в организм человека. Он широко используется в качестве адьюванта при изготовлении большинства современных вакцин.

В качестве лекарственных веществ, входящих в состав композита были использованы: никотинамид (тканеобразующий компонент), лидокаин (обезболивающее средство), хлоргексидин (бактерицидный компонент) и химоотрипсин (протеолитический компонент).

Свойства полученных композитов исследовались методами — дифракции рентгеновских лучей, ДСК, электронной микроскопии, инфракрасной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Изучено высвобождение лекарственных препаратов из матрицы. Полученные гели были протестированы *in vivo* на крысах в сравнении с лучшими российскими аналогами.

Показано, что заживление ран на крысах, не обработанных изучаемыми системами, протекает с явно выраженным нагноением и образованием стягивающего рубца, что практически не отмечалось на алюмооксидных препаратах.

САМООРГАНИЗАЦИЯ СНИЗУ-ВВЕРХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ДИССИПАТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР

Якунин А.Н.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия
yakunin@cc.nifhi.ac.ru

Ж.-М. Лен предлагал различать самоорганизацию низкомолекулярных веществ, которая происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, и макромолекул, где центры молекулярного распознавания (ЦМР) могут находиться на основной цепи или на боковых ответвлениях. В исследованиях самоорганизующихся снизу-вверх диссипативных полимерных наноструктур, образованных линейными гибкоцепными макромолекулами, произошел большой прогресс, так как было установлено, что концы цепей являются как раз именно теми ЦМР, что позволило объяснить степенные зависимости вязкости и коэффициента самодиффузии от молекулярной массы полимеров. В 2012 году автору удалось теоретически внести флуктуационные поправки к термодинамическим величинам линейного полиэтилена (ПЭ). Это дало возможность связать молекулярную вероятность столкновения концов цепи вследствие их флуктуационного притяжения по механизму де Жена и Гроссберга – Хохлова с отношением макроскопической диссипирующей энергии в шейке и при разрыве, а также с толщиной аморфных нанослоев в исходном изотропном материале. Чуть ранее автор предположил, что набухший в хорошем растворителе полимер имеет форму сплюснутого эллипсоида инерции из-за взаимодействия концов цепи. Это позволило рассчитать критические показатели с достаточной точностью без разложения по так называемой константе связи. В 2014 году автор показал, что 1) аморфные области частично кристаллических полимеров состоят из фрагментов набухших цепей, 2) критические показатели оценены вплоть до 4-ого знака после запятой и обнаруживают совпадение с показателями, полученными методами теории поля, 3) увеличение кратности вытяжки при повышении температуры до $\square$ – релаксационного перехода в линейном ПЭ может быть связано с изменением числа компонент поля упорядочения от 0 до 2, причем число этих компонент должно быть всегда четным.

Полимер-коллоидные комплексы [1], дендроны на основе галловой и бензолсульфоновой кислот самоорганизуются не только за счет межмолекулярных взаимодействий алифатических фрагментов и бензольных колец, но и за счет ионных сил, присутствия воды. В соединениях 2,3,4-трис(додесилюксил)бензолсульфоната щелочных металлов многообразие фазовых переходов зависит от размера катионов, которые определяют форму молекул [2]. То есть катионы являются ЦМР. Конусообразные соединения лития, натрия и калия могут формировать кубические фазы различной симметрии при повышенных температурах, тогда как клиновидная секторообразная соль цезия образует в основном гексагональную фазу (ГФ), причем при комнатной температуре упорядоченная (трехмерно внутри каждой из колонн) ГФ сосуществует с неупорядоченной ГФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 14-03-00975-а).

1. А.Н. Якунин. *Высокомолек. Соед., сер. А*, 2014, принята к печати.
2. M.A. Shcherbina, A.V. Bakirov, A.N. Yakunin, U. Beginn, L. Yan, M. Möller, S.N. Chvalun. *Soft Matter*, 2014, **10**, 1746-1757.

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ ДЛЯ ВЫБОРА ОПТИМАЛЬНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК-ПОЛУПРОВОДНИК

Левашов С.А., Левашова А.И., Буров А.В.

Фрязинский филиал ИПЭ им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия
gvc@ms.ire.mssi.ru

Экспресс контроль качества изготавливаемых структур является необходимым требованием для создания микроэлектронных изделий различного применения.

С этой целью создана экспериментальная установка, состоящая из LCR-метра Agilent E4980A, персонального компьютера и камеры для крепления образца и предназначенная для измерения емкости, полной проводимости и тангенс угла диэлектрических потерь. Стенд позволяет проводить измерения при

изменяющемся напряжении смещения от -40 В до $+40$ В в диапазонах частот 10 кГц – 2 МГц и температур $0 - 300$ °С. Для автоматизации установки разработано программное обеспечение (ПО) в среде разработчика LabView 2011 с использованием стандартных библиотек NiVisa и драйверов для Agilent E4980A под операционную систему Windows. ПО позволяет не только записывать измеряемые величины, но и в режиме реального времени выводить на экран экспериментальные данные, и они одновременно визуализируются в виде графиков, т.е. в виде зависимости напряжения смещения от одного из трех измеряемых параметров.

Разработанный автоматизированный экспериментальный стенд для экспресс анализа был апробирован на 7 образцах, которые представляли собой структуры металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) на основе сегнетоэлектрических пленок состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ [1]. Сегнетоэлектрические пленки формировались методом высокочастотного распыления на кремниевые подложки. Электроды из золота наносились на пленку через теневую маску методом электронно-лучевого распыления. МДП-структуры были получены при различных технологических режимах, отличающихся мощностью разряда и температурой подложки в процессе напыления [2].

Результаты проведенных измерений показали, что оптимальными технологическими режимами напыления сегнетоэлектрических пленок состава $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ на кремниевые подложки являются: мощность разряда 230 ± 10 Вт, температура подложки 595 ± 10 °С.

Работа выполнена при частичной поддержке проектов РФФИ № 12-07-00662-а, № 13-07-00782-а и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

1. М.С. Афанасьев, А.Ю. Митягин, Г.В. Чучева. *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика*, 2013, Т. 13, № 1, С. 7-9.

2. М.С. Афанасьев, А.И. Левашова, С.А. Левашов, В.Г. Нарышкина, Г.В. Чучева, А.Э. Набиев. *Труды XV международной конференции «Современные информационные и электронные технологии – 2014»*, 26-30 мая 2014г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА В МНОГОСЛОЙНЫХ Si/Ge СИСТЕМАХ

Серегин А.Ю.¹, Якунин С.Н.², Терещенко Е.Ю.¹, Бурбаев Т.М.³, Гордеев М.Н.³, Роддатис В.В.⁴, Васильев А.Л.²

¹ *Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия*

² *Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», Москва, Россия*

³ *Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

⁴ *Исследовательский центр CIC energiGUNE, Алава, Испания*

seregin.a83@gmail.com

Большой интерес к квантовым структурам на основе традиционных материалов Si и Ge вызван возможностью создания на их основе новой элементной базы для СВЧ-электроники гигагерцового и терагерцового диапазонов, оптоэлектронных устройств, и квантовой вычислительной техники. В связи с этим приобретает особую актуальность поиск путей получения наноструктур с ультратонкими (<5 нм) квантовыми точками Ge в Si.

Механизм начальной стадии самоформирования и упорядочения ансамблей нанокластеров при высокотемпературной ($500-700$ °С) гетероэпитаксии германия на кремнии достаточно хорошо изучен и представлен в большом количестве работ. Представляет интерес рост при низких температурах ($250-350$ °С) когда можно ожидать формирование структур с новыми характеристиками из-за низкой подвижности атомов и подавления взаимной диффузии германия и кремния.

В данной работе представлены результаты исследования изменения характера границ раздела в многослойных периодических Si/Ge системах, выращенных методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии, при увеличении толщины слоев Ge [1]. Исследование проводилось методами рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения на синхротронной станции “Ленгмюр” НИЦ «Курчатовский институт» и методами электронной микроскопии. Для серии из шести многослойных Si/Ge пленок, отличающихся друг от друга толщиной слоев Ge, были определены профили распределения электронной плотности и профили распределения атомов Ge по глубине, получены изображения поперечных срезов. Изученные образцы представляли собой структуру из четырех слоев германия, разделенных слоями кремния, на буферном слое Si (100) толщиной 0.2 мкм. Толщина слоев Si составляла 10 нм, толщина слоев германия составляла: 2, 3, 5, 7, 10, 12 монослоев. Толщина одного монослоя Ge составляет 0.14 нм. Рост слоев Ge проходил при 300 °С, слои Si растили в две стадии: 300 °С первые 2 нм и 450 °С оставшиеся 7 нм.

Установлено, что при увеличении толщины слоев Ge от 2 до 10 монослоев их поверхность характеризуются гладким рельефом. При увеличении толщины слоев Ge от 10 до 12 монослоев разность

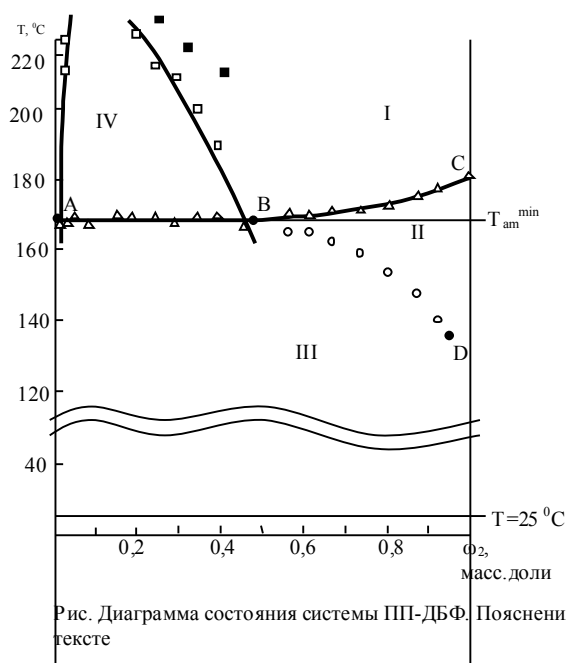
параметров кристаллических решеток кремния и германия изменяет характер роста последующих слоев кремния, что выражается в значительной неоднородности верхней относительно подложки границы слоев Si. При этом наблюдается островковый характер обращенной к подложке границе раздела слоев Ge.

V.V. Roddatis, S.N. Yakunin, A.L. Vasiliev, M.V. Kovalchuk, A.Y. Seregin, T.M. Burbaev, M.N. Gordeev. *Journal of Materials Research*, 2013, **28**, 1432-144

К ВОПРОСУ О ТРАКТОВКЕ ЛИНИИ ЛИКВИДУСА НА ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕР - ЖИДКОСТЬ

Лебедева Т.Н., Голованов Р.Ю., Антина Л.А., Почивалов К.В., Мизеровский Л.Н.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
pkv@isc-ras.ru

В соответствии с концепцией, сформулированной в работе [1], частично кристаллические (ЧК) полимеры по фазовому состоянию являются внутренне напряженными (метастабильными) пространственно структурированными жидкостями с узлами сетки в виде кристаллитов. В рамках этой концепции в докладе обсуждается впервые полученная полная диаграмма состояния системы изотактический полипропилен – дибутилфталат (рис.).



Область I - молекулярная смесь полимера и жидкости, являющаяся раствором жидкости в расплаве полимера при $\omega_2 > \omega_{2,B}$ и раствором полимера в жидкости при $\omega_2 < \omega_{2,B}$.
Область II - однофазная микрогетерогенная система (раствор жидкости в аморфных микрообластях полимера), являющаяся по физическому состоянию гелем с узлами пространственной сетки в виде кристаллитов.
Область III - двухфазная система, в которой сосуществуют раствор жидкости в частично кристаллическом полимере (гель) и чистый растворитель (раствор в растворителе низкомолекулярных фракций полимера, не входящих в кристаллиты).
Область IV - двухфазная система: раствор жидкости в расплаве полимера + раствор полимера в жидкости.

Рис. Диаграмма состояния системы ПП-ДФ. Пояснения в тексте

Эта диаграмма отличается от традиционных диаграмм для подобных систем, содержащих фрагмент линии ликвидуса и бинадаль жидкостного равновесия, наличием еще одной пограничной кривой (BD), характеризующей температурную зависимость растворимости жидкости в аморфных областях полимера. Существование этой кривой позволяет дать совершенно иную трактовку фазового состояния системы в двух областях (II и III), расположенных под линией ABC (см. подписи к рис.) и термодинамического смысла линии ликвидуса. Согласно этой трактовке, линия ликвидуса (BC) характеризует переход в жидкое агрегатное состояние (плавление) не системы в целом, а лишь малой части элементарных звеньев высокомолекулярного компонента, образующих кристаллиты, не связанные между собой проходными цепями. По отношению к этим звеньям процесс протекает как фазовый переход первого рода.

1. Мизеровский Л.Н., Почивалов К.В., Афанасьева В.В. Частично кристаллический полимер как метастабильная микрогетерогенная жидкость// Высокомолекулярные соединения. 2010. Т52. №10. С.1715-1727.

О ПСЕВДОЭВТЕКТИКЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ – 1,2,4,5-ТЕТРАХЛОРБЕНЗОЛ

Лебедева Т.Н., Голованов Р.Ю., Лутовац М., Почивалов К.В., Мизеровский Л.Н.,
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
pkv@isc-ras.ru

Принято считать, что специфической особенностью диаграммы состояния системы частично кристаллический (ЧК) полимер – низкомолекулярное кристаллическое вещество, является наличие на ней точки эвтектики.

Цель работы – показать на примере диаграммы состояния системы полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) – 1,2,4,5 – тетрахлорбензол (ТХБ), что данная точка не является эвтектической в классическом понимании этого термина.

Диаграмма состояния указанной системы (рис.) была получена с помощью разработанной нами оптической методики [1]. В строгом термодинамическом смысле эта диаграмма отражает точку зрения [2], согласно которой ЧК полимеры по фазовому состоянию являются метастабильными, микрогетерогенными, трехмерноструктурированными жидкостями с узлами сетки в виде кристаллитов. В рамках такого подхода эта диаграмма трактуется следующим образом.

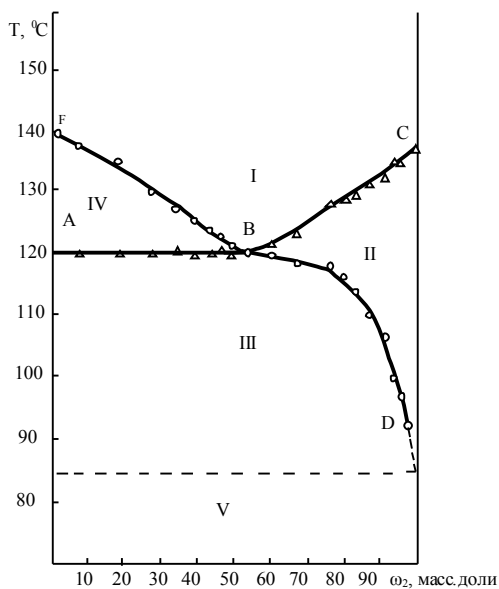


Рис. Диаграмма состояния системы ПЭВП – ТХБ.

Область I – однофазная система: растворы кристаллов низкомолекулярного вещества (НМВ) в расплаве полимера.

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

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

Область IV – двухфазная система: раствор кристаллов НМВ в расплаве полимера, состав которого соответствует точке В, и кристаллы НМВ.

Область V: двухфазная система: ЧК полимер и кристаллы НМВ.

Из такой трактовки диаграммы следует, что как и в системах ЧК полимер – жидкость, точка В является фигуративной точкой, отвечающей составу системы, при котором полное растворение НМВ в полимере сопровождается полной его аморфизацией.

1. Почивалов К.В., Вялова А.Н., Голованов Р.Ю., Мизеровский Л.Н. К методике построения диаграмм состояния систем частично кристаллический полимер – жидкость// Прикладная химия, 2012, т.85, №1, с.160-162.
2. Мизеровский Л.Н., Почивалов К.В., Афанасьева В.В. Частично кристаллический полимер как метастабильная микрогетерогенная жидкость// Высокомолекулярные соединения. 2010. Т52. №10. С.1715-1727.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

Афанасьев Д.А.¹, Герасимова Т.В.², Агафонов А.В.²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

² Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: AfanasyevDmitry-A@yandex.ru

К наноструктурированным материалам на основе диоксида титана в настоящее время, а именно системам диоксид титана – оксид железа, проявляется большой интерес в различных областях науки и техники. Данные материалы перспективны для применения в качестве: магнитных, магнитно-оптических

полупроводников, фотокатализаторов, элементов солнечных батарей и т.д. Данные материалы обладают высокой фотокаталитической активностью, не токсичны и стабильны.

Целью данного исследования являлась разработка нового подхода для получения нанокомпозитов на основе диоксида титана, которые были получены при взаимодействии ультрадисперсных частиц оксида железа с продуктами гидролиза изопропилата титана. Нами разработан новый подход к получению полупроводников с широкой запрещенной зоной системы диоксида титана - оксида железа с применением низкотемпературного золь-гель синтеза. Подход основывается на золь-гель превращениях и взаимодействии многофазной коллоидной системы

Данная методика позволяет создавать высококачественные покрытия способные с значительной эффективностью поглощать ультрафиолетовый и видимый солнечный спектр. Предложенный вариант золь-гель синтеза дает возможность пленочного нанесения композита на термически не стойкий материал, способствует получению композитов в полимерной матрице. В рамках данного подхода нами получены наноструктуры с различным соотношением Fe/Ti типа Fe_2TiO_5 и $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, а так же наночастицы $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ со структурой ядро-оболочка. Для синтеза частиц построенных по типу ядро-оболочка использовались: золи диоксида титана и магнетита, при этом поверхность частиц магнетита была модифицирована при помощи цитрата натрия, который служит в качестве спейсера, связывающего наночастицы диоксида титана с поверхностью наночастиц магнетита. Золи были смешаны и подвержены ультразвуковой обработке.

Физико-химические свойства полученных материалов были исследованы, методами динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, при помощи термического анализа, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Проведены измерения фотокаталитического разложения органических красителей – метилового оранжевого и родамина В. Фотокатализ проводился при использовании суспензий порошков полученных материалов, которые в свою очередь подвергались воздействию ультрафиолетового света.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА 4-(3-ГИДРОКСИ)-ПРОПИЛОКСИ-4'-ФОРМИЛАЗОБЕНЗОЛА И β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Уколова Д.А.¹, Кураева Ю.Г.¹, Бурматнова Т.С.¹, Онучак Л.А.¹, Кувшинова С.А.²

¹ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет», Самара, Россия

²ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
onuchak@samsu.ru

Поиск универсальных высокоселективных сорбентов для газо-жидкостной хроматографии остается актуальным и на сегодняшний день. Жидкокристаллические (ЖК) неподвижные фазы хорошо зарекомендовали себя при разделении структурных изомеров, что обусловлено высокой ориентационной упорядоченностью мезофазы. Интересными объектами являются так называемые супрамолекулярные жидкие кристаллы, у которых носителем мезогенности являются не индивидуальные молекулы, а супрамолекулы, представляющие собой ассоциаты из двух и более молекул. Из большого числа известных хиральных селекторов наиболее широкое применение в хроматографии получили фазы на основе циклодекстринов. Одним из способов получения универсального сорбента с высокой структурной и энантиоселективностью является внесение в жидкокристаллическую систему добавок циклодекстринов.

В данной работе методом обращенной газовой хроматографии изучены сорбционные и селективные свойства композиционного сорбента на основе супрамолекулярного жидкого кристалла 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ) и добавки β -циклодекстрина.

Методом термополяризационной микроскопии установлено, что внесение β -циклодекстрина в супрамолекулярный ЖК не приводит к изменению типа мезофазы (S_A), однако простая всеерная текстура ГПОФАБ переходит в полигональную для системы «ГПОФАБ – β -ЦД» вследствие искажения слоистой структуры смектики А и изменения размеров доменов в ЖК структуре.

Методом обращенной газо-жидкостной хроматографии определены термодинамические характеристики сорбции летучих немезоморфных органических соединений разных классов, в том числе оптически. Для растворов сорбатов в смешанном растворителе «ГПОФАБ – β -ЦД» обнаружены сильные положительные

отклонения от закона Рауля ($\gamma_i^\infty > 1$). Изменения энтальпии $\Delta(\Delta_{sp} \bar{H}_i^0)$ и энтропии $\Delta(\Delta_{sp} \bar{S}_i^0)$ за счет внесения циклодекстрина в ГПОФАБ для большинства исследованных сорбатов имеют отрицательный знак, что косвенно свидетельствует об образовании кавитатов «сорбат – макроцикл».

Для исследованного композиционного сорбента обнаружены высокие значения *пара-мета*-селективности (1,195 при 80°C, 1,143 при 90°C), причем разделение *пара*-, *мета*- изомеров происходит во всем исследованном температурном интервале, включая изотропную фазу, что говорит о сохранении ассоциированной структуры при падении параметра порядка до нуля.

Наличие в составе композиционного сорбента хирального макроцикла обуславливает различие в удерживании энантиомеров. Однако проявлению высокой энантиоселективности, по-видимому, препятствуют специфические взаимодействия "ГПОФАБ – β-ЦД", которые ограничивают доступ молекул сорбатов к гидроксильным группам и полости макроцикла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта № 13-03-01197\13

КИНЕТИКА НУКЛЕАЦИИ КРИСТАЛЛОВ 2-1 СОЛЕЙ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Рожков А.Ф.¹, Кидяров Б.И.²

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, РФ

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, РФ

a_rozhkov@igm.nsc.ru

Электролиты 2-1 солей переходных элементов меди, никеля и кобальта широко используются в гидрометаллургии этих металлов. Здесь изложены результаты статистического изучения кинетики образования кристаллического зародыша в пределах от I-й до II-й границы устойчивости метастабильного состояния переохлажденных водных растворов следующих 2-1 солей: ЦС солей меди: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P_{12}/c_1), соли кобальта: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P_{12}/a_1 , C_{12}/m_1), $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (P_{12}/a_1), CoCl_2 ($R \bar{3} H$, C_{12}/m_1), $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($R \bar{3} H$, C_{12}/m); соли никеля – $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P_{12}/a_1), $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (P_{12}/a_1), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_{12}/m_1), $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P_{12}/a_1); [66, 69]. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (P_{12}/c_1), $P \bar{1}$), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_1 , $P \bar{1}$); $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (C_{12}/c_1); $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_{12}/c_1). Кристаллогидраты солей переходных металлов содержат 2 - 9 молекул воды. Кристаллы этих солей в основном имеют ромбическую, или моноклинную структуру потенциального сегнетоэластика. Все полученные кривые зависимости температур начала кристаллизации t_c растворов от их предварительного перегрева (T^+), $t_c = f(T^+)$ являются немонотонными, и в основном убывающими. Однако часть функций $t_c = f(T^+)$ на большом интервале температур являются возрастающими ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или в среднем постоянными ($\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Разброс температур « t_c » между началом кристаллизации первой средней, предпоследней и последней пробы (кривые 1-4) составляет от 3 до 50 °C. Для примера здесь представлены данные по кристаллизации растворов $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На Рис. линия 5 обозначает перитектическую дегидратацию $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T_d = 28.8$ °C), а линия 6 - перитектическую дегидратацию $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T_d = 64.3$ °C). Исходный раствор $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет $t_0 = 41$ °C, следовательно все пробы (кривые 1-4) ниже 22 °C кристаллизуются с образованием $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однако на первом этапе нуклеации при $T^+ = 43 \div 64.3$ °C возможно образуется $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а при $T^+ > 64.3$ °C – $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

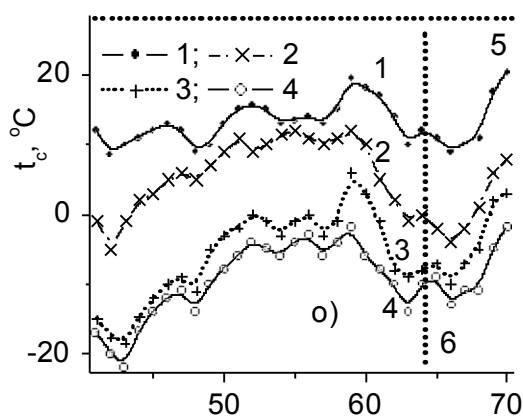


Рис. Зависимость $t_c = f(T^+)$ для растворов $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Соответственно, функции $t_c = f(T^+)$ имеет минимум -22 °C при $T^+ = 43$ °C ($\Delta T_m = 63$ °C), а при $T^+ > 43$ °C переохлаждение « ΔT » падает до 46 °C ($T^+ = 59$ °C). Далее, « ΔT » снова возрастает до 55 °C вблизи линии 6, и опять падает до 44 °C при $T^+ = 70$ °C. Этот пример иллюстрируют эффект длительной «памяти» в кинетике нуклеации солей из растворов, а также определенную взаимосвязь границы метастабильности с диаграммами растворимости, и с фазовыми превращениями в системе «соль - вода» [1].

[1] АН. Киргинцев, М.И. Трушников, В.Г. Лаврентьева. *Растворимость неорганических веществ в воде* / Л.: Химия. – 1972.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НУКЛЕАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ НАТРИЯ

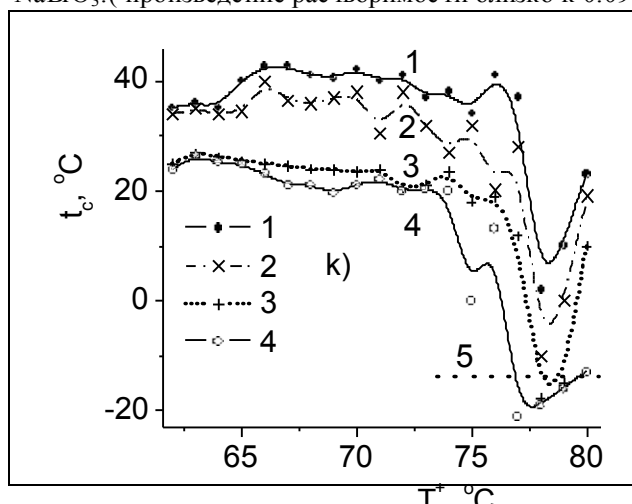
Рожков А.Ф.¹, Кидяров Б.И.²

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, РФ

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, РФ

a_rozhkov@igm.nsc.ru

Статистическим методом многих проб исследована кинетика нуклеации из водных растворов солей натрия. На Рис. построены для примера немонотонные убывающие зависимости $T_c = f(T^+)$ первой, средней, предпоследней и последней кристаллизующейся пробы (1—4) для растворов NaBrO_3 . Линия 5 - соответствует эвтонике. При этом образуются кубические пьезоэлектрические кристаллы, T , $P2_13$, а растворы достигают максимального переохлаждения, $\Delta T_m = 83^\circ\text{C}$. Высокое переохлаждение и средняя растворимость NaBrO_3 (произведение растворимости близко к 0.09) способствуют росту совершенных кристаллов.



Другие растворы солей натрия марки ХЧ, или ОСЧ кристаллизуются в интервале $\Delta T_m = 22.4 - 86.2^\circ\text{C}$: $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, ромбические кристаллы, D_{2h} , $Pbca$, $\Delta T_m = 30.5^\circ\text{C}$; $\text{NaBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, моноклинные кристаллы C_{2h} , $P12_1/c1$, кубические кристаллы, NaBr , $Fm\ 3\ m$, $\Delta T_m = 58.8^\circ\text{C}$; $\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, триклинные кристаллы, C_1 , $P-1$, NaI , кубические кристаллы, $Fm\ 3\ m$, $\Delta T_m = \text{NaNO}_2$, ромбические кристаллы, C_{2v} , $Im2m$, $\Delta T_m = 86.2^\circ\text{C}$; NaCOOH , ромбические кристаллы, C_{2v} , $\Delta T_m = 59.9^\circ\text{C}$; NaNO_3 , тригональные кристаллы, нитронатрит, D_{3d} , $R\ 3c$, $\Delta T_m = 37^\circ\text{C}$; NaClO_3 , кубические кристаллы, T , $P2_13$, $\Delta T_m = 82^\circ\text{C}$; $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, моноклинные кристаллы C_{2h} , $C12/c1$, и NaClO_4 , ромбические кристаллы, D_{2h} , $Cmcm$, $\Delta T_m = 66^\circ\text{C}$; NaCNS (ХЧ), моноклинные кристаллы C_{2h} , $C1\ 2/c1$, $\Delta T_m = 82^\circ\text{C}$; $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaCH_3COO , $\Delta T_m = 46.8^\circ\text{C}$; NaIO_3 , ромбические кристаллы, $Pbn2_1$, $\Delta T_m = 84^\circ\text{C}$; $\text{NaIO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, C_{2h} , NaReO_4 , тетрагональные кристаллы, $I\ 4_1/a$, $\Delta T_m = 28.2^\circ\text{C}$. При этом учтены известные и оцененные нами данные по переохлаждению растворов других солей натрия: NaCl (галит, O_h), $\text{NaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (гидрогалит, $P2_1/a$, C_{2h}), $\Delta T_m = 75^\circ\text{C}$, NaIO_4 , $4_1/a$, $\Delta T_m > 80^\circ\text{C}$.

Наименьшие ΔT_m , а также слабо возрастающие, или в среднем постоянные в заметных интервалах перегрева растворов T^+ немонотонные зависимости $T_c = f(T^+)$ наблюдаются при кристаллизации растворов солей $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также NaReO_4 . Показано, что растворимость (ПР) и предельное переохлаждение (ΔT_m) растворов солей натрия в среднем соизмеримы с ПР и ΔT_m солей лития, калия, и аммония [1- 4]. Однако кристаллизационные характеристики каждой из равно-анионных солей из отмеченной совокупности четко имеют другие уровни достигаемых переохлаждений ΔT_m и температурные зависимости $T_c = f(T^+)$.

к кристаллы C_{2h} , $C1\ 2/c1$, $\Delta T_m = 82^\circ\text{C}$; $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaCH_3COO , $\Delta T_m = 46.8^\circ\text{C}$; NaIO_3 , ромбические кристаллы, $Pbn2_1$, $\Delta T_m = 84^\circ\text{C}$; $\text{NaIO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, C_{2h} , NaReO_4 , тетрагональные кристаллы, $I\ 4_1/a$, $\Delta T_m = 28.2^\circ\text{C}$. При этом учтены известные и оцененные нами данные по переохлаждению растворов других солей натрия: NaCl (галит, O_h), $\text{NaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (гидрогалит, $P2_1/a$, C_{2h}), $\Delta T_m = 75^\circ\text{C}$, NaIO_4 , $4_1/a$, $\Delta T_m > 80^\circ\text{C}$.

[1] Б.И. Кидяров, О.В. Дроздова // Журн. физ. химии. – 1992. - Т.66, № 12. - С.3119 – 3123

[2] Б.И. Кидяров. // Сибирский хим. журнал. - 1993. - № 2. - С.5 -14.

[3] Б.И. Кидяров. // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии: материалы совещания (Сыктывкар, 22 -24 июня 2005 г.) / Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт. – 2005. - С.373-375.

ЭФФЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И САМОСБОРКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОР СОЛИ МЕТАЛЛА - ГАЗООБРАЗНЫЙ РЕАГЕНТ И ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОТРУБОК НА ИХ ОСНОВЕ

Толстой В.П., Гулина Л.Б.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

vpitol@yandex.ru

Как известно, при взаимодействии на границе раздела раствор-газ газообразного реагента и растворенного вещества создаются уникальные условия для синтеза нанокристаллов широкого круга неорганических и гибридных неорганических и органических соединений.

В настоящем сообщении на примере синтеза нанокристаллов и слоев на их основе впервые систематически рассматриваются условия синтеза нанокристаллов ряда оксидов, гидроксидов, фторидов,

и т.д. металлов. Для изучения данных процессов экспериментально варьировали широкий круг условий синтеза, включая концентрацию и pH растворов реагентов, их состав, время обработки и т.д. Исследование синтезированных веществ проводили методами СЭМ, оптической микроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального анализа и ИК-Фурье спектроскопии.

Полученные результаты дали возможность определить для каждого из составов круг условий синтеза, при которых на границе раздела происходит образование слоя ориентированных нанокристаллов с плотностью, которая изменяется в направлении перпендикулярно границе раздела. Причем нанокристаллы имеют, как правило, морфологию “нанолиستков” с толщиной нанолиста от 3 до 15 нм. Среди таких соединений были получены слои $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$ [1], As_2S_3 [2, 3], Bi_2S_3 , SnS , $LaF_3 \cdot nH_2O$ [4] и для ряда из них на рис. 1 приводятся электронные микрофотографии.

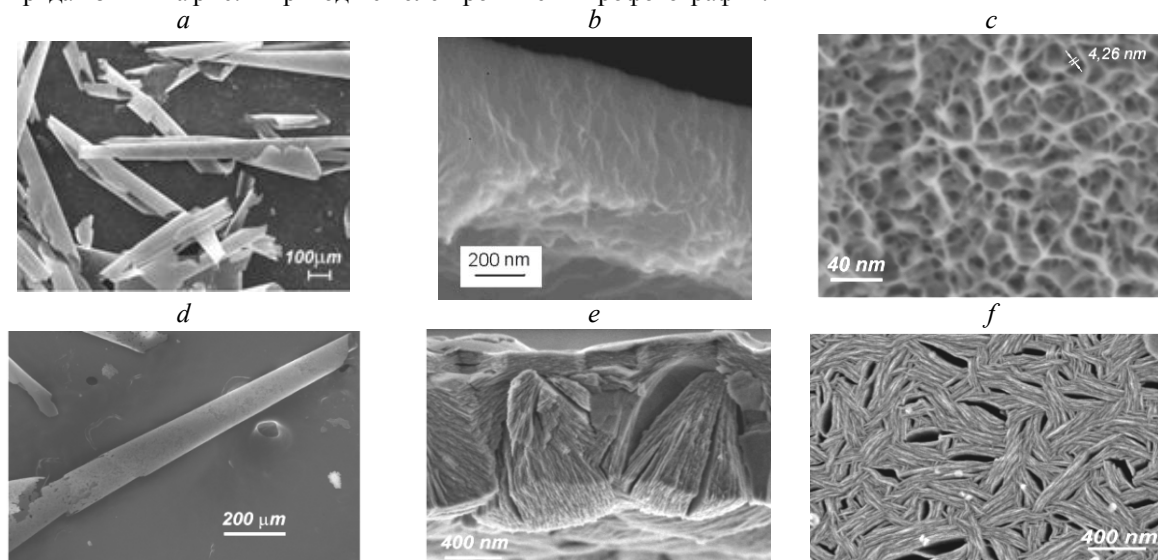


Fig. 1. Электронные микрофотографии образцов микротрубок: (a) общий вид микротрубок $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$; (b) вид сбоку стенки $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$; (c) вид стенки микротрубки $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$ изнутри; (d) общий вид микротрубок $LaF_3 \cdot nH_2O$; (e) вид сбоку стенки $LaF_3 \cdot nH_2O$; (f) вид стенки микротрубки $LaF_3 \cdot nH_2O$ изнутри.

На основе данных результатов был предложен новый метод получения микротрубок неорганических веществ, основанный на “скручивании” синтезированных на границе раздела слоев в ходе их высушивания на воздухе. В докладе приводятся экспериментальные данные и методики получения микротрубок $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$, As_2S_3 , Bi_2S_3 , SnS , $LaF_3 \cdot nH_2O$ с толщинами стенок от 0,2 до 3,0 мкм, диаметром от 10 до 100 мкм и длиной от 0,5 до 19 мм. В качестве рабочей гипотезы, объясняющей образование микро튜브лярных структур, высказано предположение, что основными силами, задающими искажение планарной геометрии исходного слоя, являются водородные связи между отдельными нанолистами, которые возникают после частичного удаления из пористой структуры слоя жидкой воды и приводят к уменьшению градиента плотности слоя.

Работа выполнена в соответствии с грантом РФФИ № 12-03-00805-а

1. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina // *Russian Journal of General Chemistry* **2013**. Vol. 83, № 9, pp. 1635–1639.
2. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina // *Journal of Nano- and Electronic Physics* **2013**. Vol. 5, No. 1, p. 01003 (3pp).
3. L.B. Gulina, V.P. Tolstoy // *Proceedings of the 2-nd International Conference “Nanomaterials: Applications and properties”*, Alushta, Crimea, **2012**. Vol. 2, № 1, P. 01001.
4. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina // *Russian Journal of General Chemistry* **2014**. In press.

НАНОКРИСТАЛЛЫ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ $Ni_2Al(OH)_7 \cdot x(NO_3)_x \cdot nH_2O$ И $Co_2Al(OH)_7 \cdot x(NO_3)_x \cdot nH_2O$, СИНТЕЗИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ

Лобинский А.А., Толстой В.П.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

vpitol@yandex.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), как известно, являются сравнительно многочисленным классом соединений со слоистой кристаллической структурой, состоящей из положительно заряженных “нанолистов” с общей формулой $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_y]$, где M^{2+} , например Mg^{2+} , Co^{2+} или Ni^{2+} , а M^{3+} - Al^{3+} , Cr^{3+} или Fe^{3+} , разделенных отрицательно заряженными анионами, в частности, CO_3^{2-} или SO_4^{2-} и

молекулами воды. Они находят применение как эффективные ионообменные, сорбционные, оптические и магнитные материалы, катализаторы, компоненты электродов для химических источников тока и сенсоров, носители для доставки лекарств и т.д.

В этой работе на примере $\text{Ni}_2\text{Al}(\text{OH})_{7-x}(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}_2\text{Al}(\text{OH})_{7-x}(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ мы сообщаем о новом простом маршруте их синтеза методом ионного наслаивания (ИН) [1] с использованием растворов солей никеля или кобальта и алюминия. Этот метод позволяет наносить на поверхность подложки широкий круг неорганических и “гибридных” неорганических и органических соединений и сравнительно прецизионно задавать их толщину.

Синтезированные слои были охарактеризованы методами СЭМ, РД, РСМА, ИК и РФЭ спектроскопии. Как следует из результатов СЭМ (рис. 1) синтезированные слои образованы совокупностью наночастиц с морфологией нанолитков толщиной 3-4 нм. Исследование методом РД дает возможность идентифицировать кристаллическую структуру таких нанолитков и отнести ее гидроталькиту. Результаты РД подтверждаются данными ИКС, РСМА и РФЭС, благодаря которым общую формулу полученных соединений можно записать как $\text{Ni}_2\text{Al}(\text{OH})_{7-x}(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}_2\text{Al}(\text{OH})_{7-x}(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

На основе полученных результатов построены модели химических процессов, протекающих на поверхности подложки в процессе синтеза методом ИН.

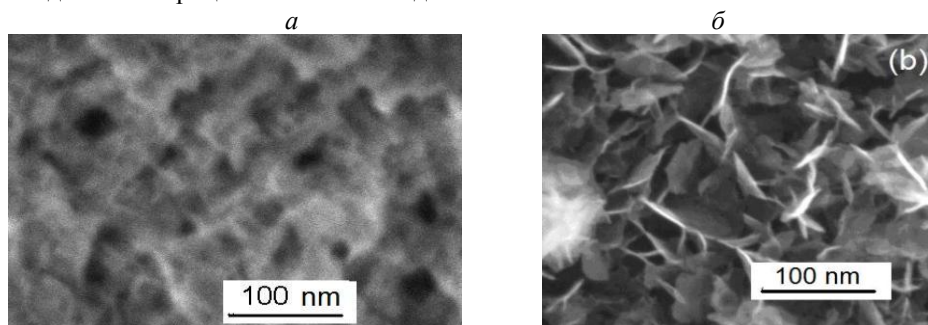


Рис. 1. Электронные микрофотографии нанокристаллов $\text{Ni}_2\text{Al}(\text{OH})_{7-x}(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Co}_2\text{Al}(\text{OH})_{7-x}(\text{NO}_3)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (б), синтезированных в результате 50 циклов ИН.

Таким образом, впервые найдены условия послойного синтеза на поверхности подложки нанослоев СДГ, состоящих из кристаллов с морфологией нанолитков толщиной 3-4 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ № 12.38.259.2014.

1. В.П. Толстой. *Успехи химии*, 2006, 75, 2, 183-199.

ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ ИТТРИЯ В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКИ

Япрынцев А.Д.¹, Иванов В.К.², Баранчиков А.Е.²

¹Факультет наук о материалах МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Лаборатория методов получения и диагностики наноматериалов ИОНХ РАН

yaprynsev@yandex.ru

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) относятся к классу анионных глин и по своему строению и свойствам во многом аналогичны слоистым двойным гидроксидам (СДГ). Общий состав СГ РЗЭ может быть описан химической формулой $\text{M}_2(\text{OH})_5\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где М – ион редкоземельного элемента, X – анион. Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных слоев, между которыми находятся отрицательно заряженные анионы, которые могут быть достаточно легко замещены на ионы различных органических и неорганических кислот.

В основе известных методов синтеза СГ РЗЭ лежат два основных метода: метод гомогенного гидролиза и метод осаждения с последующей гидротермальной обработкой. Основным недостатком указанных методов является большая продолжительность синтеза СГ РЗЭ. Связана она с тем, что синтез ведется при низких температурах (100-160 °С) и относительно низких скоростях нагрева реакционной смеси. Использование гидротермально-микроволновой обработки позволяет значительно увеличить скорость нагрева (~100 раз) и за счет этого снизить продолжительность синтеза СГ РЗЭ. Однако при этом образуется сильно агрегированный продукт, что ограничивает область его дальнейшего применения.

Целью данной работы является изучение формирования слоистых гидроксосоединений иттрия при гидролизе соответствующих солей в условиях гидротермально-микроволновой (ГМТВ) обработки в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА).

Синтез слоистых гидроксосоединений РЗЭ проводили следующим образом. К водному раствору $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}$) различной концентрации прибавляли водный раствор NaNO_3 и заданное количество ГМТА. Полученную смесь подвергали ГТМВ обработке при температурах 140–220 °С и в течение 1–120 мин. Результаты рентгенофазового анализа показали, что большинство полученных образцов представляют собой хорошо закристаллизованные слоистые гидроксонитраты иттрия или гадолиния, при этом даже в образцах, полученных в результате ГТМВ обработки в течение 1 мин, отсутствовали заметные количества рентгеноаморфных фаз. Снижение концентрации NaNO_3 в исходной реакционной смеси при синтезе гидроксонитратов иттрия приводило к формированию двухфазной смеси слоистых гидроксонитратов иттрия, различающихся межплоскостным расстоянием в направлении [001]. По результатам РЭМ показано, что в результате высокотемпературной ГТМВ обработки (> 180 °С) СГ РЗЭ образуются в виде структур, представляющих собой гексагональные пластинки с латеральным размером ~2 мкм и толщиной 10–100 нм, сросшиеся в шарообразные агрегаты размером до ~10 мкм. Наибольшее влияние на морфологию полученных соединений оказала скорость нагрева и концентрация ГМТА и солей в реакционной смеси. Так в случае гидроксосоединений иттрия увеличение общей концентрации реакционной смеси привело к увеличению не только размеров отдельных пластинок, но и степени их упаковки в шарообразных агрегатах. Также путем варьирования скорости нагрева и температуры выдержки нам удалось выявить диапазоны условий синтеза, в котором происходит формирование практически неагрегированных пластинчатых гидроксосоединений Y и Gd.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№14-03-00907).

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ЛЕНТ AL-NI-Y ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИПДК

Стерхова И.В.¹, Мухгалин В.В.¹, Печина Е.А.¹, Иванов С.М.¹, Ладынов В.И.¹,
Носенко В.К.², Назаренко А.А.², Меньшикова С.Г.¹

¹Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия las@ftiudm.ru

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

Аморфные сплавы Al-PM-РЗМ проявляют высокие прочностные свойства в сочетании с хорошей пластичностью, повышение которых возможно за счет формирования нанокристаллической структуры. Перспективным направлением в этой области является применение интенсивной пластической деформации, в частности кручение под высоким давлением. При этом большое внимание уделяется исследованию механизмов нанокристаллизации, стимулированной деформацией и их влияние на эволюцию оставшейся аморфной матрицы при последующем нагреве. В связи с этим в работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа проведено исследование влияния интенсивной пластической деформации кручением в наковальнях Бриджмена при комнатной температуре и давлении 3 ГПа с вращением от 0 до 12 оборотов на кристаллизацию быстроокаленных лент сплавов $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ и $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$.

Проведенные исследования показали, что при увеличении числа оборотов наблюдается изменение структурно-фазового состояния быстроокаленных лент. В условиях небольших деформаций кручением до $\varepsilon = 3,3$ (1/4 об.) наблюдается размытие пиков соответствующих присутствующим в аморфно-кристаллической ленте $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ кристаллическим фазам ($\alpha\text{-Al}$ и Al_4Y), связанное с их измельчением. При $\varepsilon = 4$ (1/2 об.) Al_4Y полностью переходит в аморфную матрицу. Дальнейшее увеличение степени деформации сопровождается зарождением кристаллов Al_4Y при $\varepsilon = 4,7$ (после 1 об.) и Al_2Y при $\varepsilon = 6$ (после 4 об.), причем формирование последней не наблюдается при непрерывном нагреве ленты. При этом сохраняется определенная доля аморфной фазы, кристаллизация которой при последующем нагреве сопровождается ростом сформированных под действием ИПДК кристаллических фаз Al , Al_4Y и распадом Al_2Y при нагреве до 300 °С. Выше 300 °С метастабильная фаза Al_4Y распадается с образованием равновесного Al_3Y . Под воздействием ИПДК аморфная лента $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$ начинает кристаллизоваться при $\varepsilon = 4,3$ (после 1 об.) с выделением нанокристаллов $\alpha\text{-Al}$, которое соответствует начальной стадии кристаллизации исходной ленты при термическом воздействии. Дальнейшее увеличение степени деформации сопровождается только незначительным увеличением их доли. Последующий нагрев деформированных образцов показал, что при небольших степенях деформации до $\varepsilon = 4,3$ (до 1 об.) характер кристаллизации совпадает с кристаллизацией исходной аморфной ленты. Однако с повышением степени деформации наблюдается снижение температуры образования $\text{Al}_{19}\text{Ni}_5\text{Y}_3$ из аморфной матрицы до 330 °С. Для деформированных образцов с $\varepsilon > 4,3$ (более 1 об.) кристаллизация при последующем термическом воздействии начинается с распада пересыщенного твердого раствора $\alpha\text{-Al}$, сформировавшегося под действием ИПДК.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект №12-П-2-1044

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ АЛКОКСИ(ХЛОР)ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

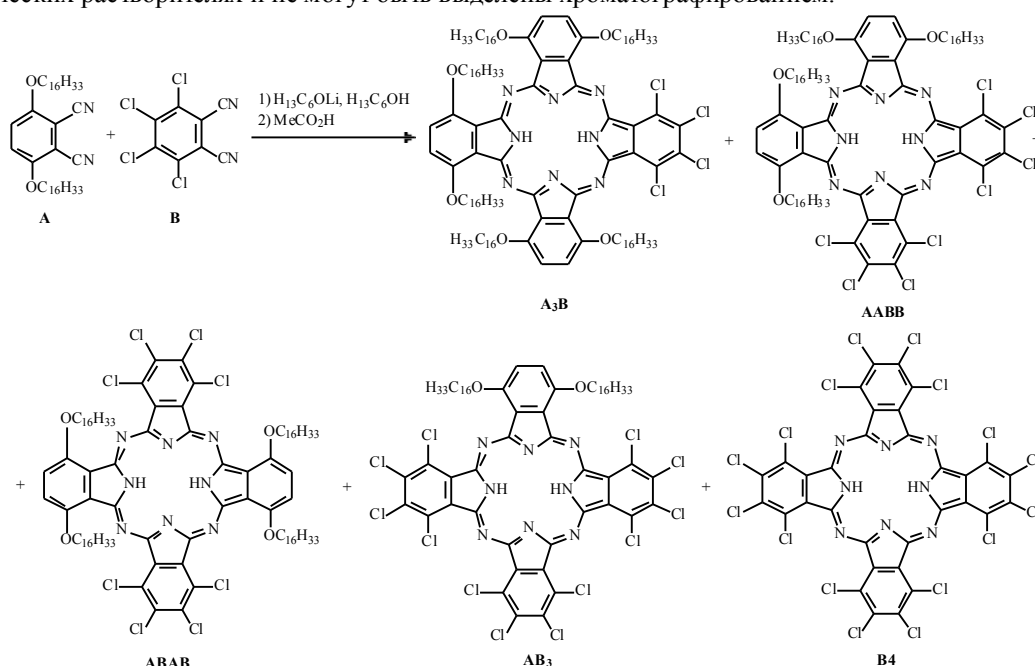
Корельчук М.В.¹, Галанин Н.Е.¹, Шапошников Г.П.¹, Смирнова А.И.², Усольцева Н.В.²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

² НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

nik-galanin@yandex.ru, nv_usoltseva@mail.ru

С целью установления влияния протяженности алкильного заместителя на физико-химические и мезоморфные свойства смешанно-замещенных производных фталоцианина проведена статистическая конденсация 3,6-ди(гексадецилокси)фталонитрила (компонент **A**) с 3,4,5,6-тетрахлорфталонитрилом (компонент **B**). Полученные в ходе реакции фталоцианины типа **A₃B**, **ABAB** и **AABB** были разделены методом колоночной хроматографии. Фталоцианины **AB₃** и **B₄** обладают низкой растворимостью в органических растворителях и не могут быть выделены хроматографированием.



Идентификация полученных соединений осуществлена методами элементного анализа, ¹H ЯМР, колебательной, UV VIS- и масс-спектропии. Методом поляризационной микроскопии исследован мезоморфизм и проанализировано влияние протяженности алкильного заместителя на жидкокристаллические свойства синтезированных соединений.

Финансовая поддержка Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания ИвГУ на выполнение научно-исследовательских работ на 2014-2016 гг. и гранта РФФИ № 13-03-00481а.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛКИЛ-ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНАЗОЛА И ИХ СМЕСЕЙ

Москвин Д.О.¹, Соцкий В.В.¹, Данилова Е.А.², Кудаярова Т.В.², Смирнова А.И.¹, Усольцева Н.В.¹

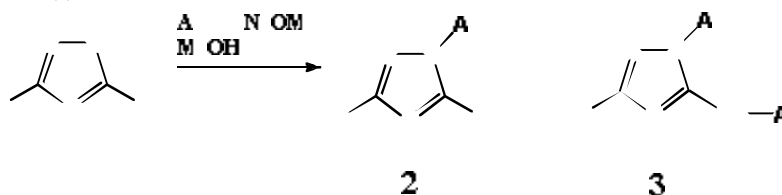
¹ НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

² Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

nv_usoltseva@mail.ru

3,5-Диамино-1H-1,2,4-триазол (гуаназол) (**1**) широко используется в качестве исходного материала в синтезе макроциклических соединений. Производные гуаназола применяются в различных отраслях экономики в качестве гербицидов, лекарственных препаратов, стабилизаторов фотоэмульсий, катионных красителей и др. Алкилированные производные гуаназола растворимы в органических растворителях и вследствие этого приобретают широкий потенциал для практического использования. Методика синтеза алкилированных производных 3,5-диамино-1H-1,2,4-триазола хорошо описана. Но наиболее трудоемким и требующим больших временных затрат этапом синтеза является выделение и очистка целевого алкилированного продукта.

Поэтому разработка приемлемого метода выделения индивидуальных алкилтриазолов (**2**, **3**) является важной и актуальной задачей.



Ранее нами было обнаружено, что алкилированные триазолы проявляют мезоморфные свойства. Так, например, додецилзамещенный продукт формирует две мезофазы: низкотемпературную мезофазу неустановленного типа и SmA фазу при более высоких температурах. Детальное изучение структуры данного алкилированного триазола показало, что в действительности образец представляет собой смесь моно- (**2**) и диалкил (**3**) замещенных продуктов с молярным соотношением компонентов 1 : 0.75.

Параллельно с экспериментальной работой по выделению отдельных компонентов нами было проведено компьютерное моделирование полученной смеси с целью априорного определения компонента, который может быть ответственен за проявление жидкокристаллических свойств. Моделирование проводилось методом молекулярной динамики на графических контролерах (GPU) с помощью разработанной нами программы MDSimGrid, позволяющей осуществлять расчеты для многоатомных молекул и получать данные о пространственной структуре и фазовом состоянии мезогенных соединений. Было установлено, что за проявление мезоморфных свойств у исследуемой смеси ответственно диалкилированное производное триазола, в то время как моноалкилированное производное мезоморфизмом не обладает. Следует отметить, что к моменту написания данных тезисов разделение бинарной смеси на индивидуальные компоненты еще не было осуществлено.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ на 2014-2016 гг.

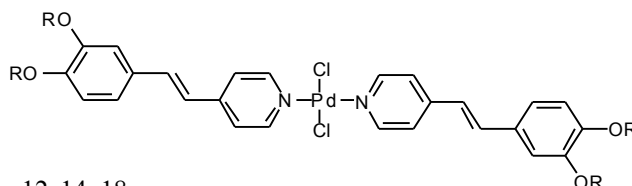
SOLVENT-INDUCED MESOMORPHISM OF PALLADIUM (II) COMPLEXES OF 3,4-DIALKOXYSTILBAZOLE

Smirnova A.I.^{1,2}, Bruce D.W.²

¹ Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University, 153025, Ivanovo, Russia

² Department of Chemistry, University of York, YORK, YO10 5DD, UK antonia_smirnova@mail.ru

The present study has been done in order to extent our knowledge about solvent-dependent behaviour we have found in series of silver (I) alkoxyatylbazole polycatenar mesogens [1, 2] to other materials, namely tetracatenar Pd-complexes:



R = C_nH_{2n+1}; n = 12, 14, 18

Thermotropic mesomorphism of tetracatenar Pd-complexes of 3,4-dialkoxytilbazole have been studied very precisely [3-5]. For these complexes, the homologues with $n \leq 12$, shows a SmC phase, while that with $n = 18$ shows a Col_h phase [4]. However, for $n = 14$ X-ray diffraction showed a lamellar pattern, but the optical texture was very similar to the typical fan-like texture of columnar hexagonal phase. More careful studies suggested that the mesophase was lamello-columnar [4]. These Pd-complexes are not ionic (in contrast to the analogous silver(I) complexes) and, so do not have an anion, which played an important role in the mesomorphism of the silver complexes [3-5]. Moreover, the lateral chloride ligands are thought to prevent close association of the molecules. Contact preparations between the Pd-complex with $n = 12$ (SmC thermotropically) and apolar solvents such as alkanes and cyclodecane, led to the induction of a Col_h phase.

The possibility of induction of lamellar phase will also be discussed.

We are grateful to the EU Marie Curie Programme and the program of The Ministry of Education and Science of the Russian Federation for Ivanovo State University to perform the research work on the 2014-2016 years for the financial support of this work.

[1] Smirnova A.I. and Bruce D.W. // *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4299.

[2] Smirnova A.I. and Bruce D.W. // *Chem. Commun.*, 2002, 176.

[3] Donnio B. and Bruce D.W. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2745.

[4] Fazio D., Mongin C., Donnio B., et al. // *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2852.

[5] Donnio B. and Bruce D.W. // *New J. Chem.*, 1999, 275.

ДВУХСТАДИЙНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ LiCoPO_4 И ЧАСТИЦ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$

Яковлев П.П.¹, Плешаков Е.А.¹, Стрелецкий А.Н.², Мудрецова С.Н.¹, Алешин В.А.¹

¹ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

² Институт химической физики им. Н.Н.Семенова, Косыгина ул., 4, 119991 Москва, Россия

E-mail: pashayakovlev93@gmail.com

Сложные фосфаты LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) находят применение в качестве катодного материала литий-ионных аккумуляторов. Размер и форма частиц оказывают существенное влияние на их рабочие характеристики. Распространённые приёмы механического измельчения позволяет только уменьшать размеры частиц до заданного размера, для управления формой кристалла более подходят растворные методы. Методом кристаллизации из раствора можно вначале получить кристаллиты фосфата металла M в виде аммонийфосфата, а затем, без изменения размера и формы частиц трансформировать в LiMPO_4 .

Получение частиц твердых растворов фосфатов заданного размера и формы, например, железа и марганца, представляет собой трудноразрешимую задачу. В данной работе для получения частиц твердых растворов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ заданного размера и формы использован метод двухступенчатого синтеза, включающий осаждение из раствора твердых растворов $\text{NH}_4\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ с последующий замещением аммонийной группы на литий.

Для определения состава, размера, формы, и термической устойчивости полученных соединений применяли методы рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрического анализа (TG-DSC-MS), масс-спектрометрии на индуктивно-связанной плазме (ICP-MS), растровой электронной микроскопии (РЭМ). Операции по синтезу твердых растворов велись в инертной атмосфере, так как наличие следовых количеств кислорода ведет к окислению двухвалентных солей железа и марганца.

В работе использовали следующий метод получения твердых растворов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$: формирование частиц $\text{NH}_4\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ на предварительно полученной взвеси гидроксидов соответствующих металлов в инертной атмосфере с последующим спеканием с карбонатом лития. Получены твердые растворы с $x = 0.25, 0.5$ и 0.75 в виде тонких пластинок. Изменение параметров элементарных ячеек при замещении железа на марганец подчинялось правилу Вегарда. Самые маленькие частицы размером порядка нескольких десятков микрометров были получены для $x = 0.5$. Химических состав полученных соединений подтвержден ICP-MS и классическими методами анализа.

Для выявления механизма твердофазного взаимодействия ($\text{NH}_4\text{MPO}_4 + 0.5\text{Li}_2\text{CO}_3$) и доказательства неизменности морфологии частиц в процессе синтеза проводились комбинированные исследования с использованием рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, термогравиметрического анализа. Показано, что при разложения аммонийных солей выделения паров воды происходит параллельно с выделением аммиака. При этом общие очертания кристалла остаются неизменными.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-08-01258-а.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Куликов Л.А.¹, Метихов И.В.¹, Перфильев Ю.Д.¹, Паль А.Ф.², Перетяшко П.И.³, Гудошников С.А.⁴, Усов Н.А.⁴

¹ Химфак МГУ, Москва; ² НИИЯФ МГУ, Москва; ³ ГНЦ ТРИНИТИ, Троицк, Москва;

⁴ ИЗМИРАН, Троицк, Москва

E-mail: perf@radio.chem.msu.ru

Работа посвящена разработке нового термохимического метода получения магнитных нано- и субмикронных частиц оксидов железа. В основе метода лежит осуществление сильнонеравновесных окислительно-восстановительных процессов во фронте самораспространяющейся высокотемпературной твердофазной реакции. В частности, методами мёсбауэровской спектроскопии было продемонстрировано получение частиц магнетита Fe_3O_4 при использовании порошка гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в качестве наполнителя в исходной гетерогенной термитной смеси. Так как размер частиц Fe_3O_4 коррелирует с размерами исходных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, предложенный метод позволяет получать магнитные частицы оксидов железа в заданном диапазоне размеров, дисперсности, а также с определенным видом магнитного упорядочения.

Особый интерес представляет полученный в результате самораспространяющейся высокотемпературной реакции композитный порошок, включающий в себя магнитные частицы оксидов железа и углерод. Указанные композитные порошки с содержанием 10, 16 и 35 % Fe_3O_4 исследовались методами

рентгеноспектрального анализа и электронной микроскопии. Визуализация композитных частиц сканирующим электронным микроскопом показала их высокую открытую микропористость структуры. С помощью вибромагнитометра снимались также магнитные характеристики образцов композита. Намагниченность композитного порошка (при 35 % Fe_3O_4) в полях до $\pm 5,5$ кЭ достигала 9 ед/г. Эксперименты с указанным порошком, с плотностью $0,7 - 0,8$ г/см³ при сохраненной пористости, показали его высокую олеофильность. При этом не применялись никакие методы функционализации поверхности композитных частиц.

Таким образом, высокая удельная поверхность композитного порошка, олеофильность, магнитные характеристики, а также высокая производительность метода его получения при низких затратах и возможность масштабирования до тоннажного производства позволяет предложить рассматриваемый композит в качестве магнитного сорбента, например, для ликвидации последствий морских разливов нефти.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КУПРАТО-МАНГАНИТА $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$

Касенов Б.К.¹, Касенова Ш.Б.¹, Куанышбеков Е.Е.¹, Сейсенова А.А.¹, Сагинтаева Ж.И.¹, Ермаганбетов К.Т.²

¹Химико-металлургический институт им. Ж.Н. Абишева, Караганда, Казахстан

²КапГУ им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

kasenov1946@mail.ru

Купраты и манганиты редкоземельных элементов, легированных оксидами щелочноземельных обладают уникальными свойствами, как сверхпроводимыми, так и колоссальным магнитным сопротивлением [1]. Определенный интерес представляет синтез и исследование физико-химических свойств соединений, в состав которых входят как купраты, так и манганиты. В связи с этим нами впервые из CuO , Mn_2O_3 , Nd_2O_3 и CaCO_3 методом керамической технологии получен купрато-манганит $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$ и его наноструктурированные частицы, размер которых колеблется от 26 до 78 нм. Методом РФА

установлено, что данное соединение кристаллизуется в кубической сингонии: $a=15,516\pm 0,04$ Å, $V=3735,42\pm 0,12$ Å³, $Z=4$, $V_{\text{эл.яч}}^{\circ}=935,86$ Å³, $\rho_{\text{рент}}=3,81$, $\rho_{\text{пикн}}=3,77\pm 0,05$ г/см³.

Теплоемкость наноструктурированного $\text{NdCa}_2\text{CuMnO}_6$ в интервале 298,15-673 К исследовали на калориметре ИТ-С-400. Установлено, что при 348 К данное соединение претерпевает фазовый переход II-рода. С учетом $T_{\text{пр}}$ выведены уравнения зависимости $C_p^{\circ} \sim f(T)$ [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^{\circ}(1) = -(1053\pm 98) + (3921,7\pm 256,4) \cdot 10^{-3}T - (503,4\pm 32,9) \cdot 10^{-5}T^2, \quad (298,15-348 \text{ К})$$

$$C_p^{\circ}(1) = (510\pm 33) - (669,7\pm 43,8) \cdot 10^{-3}T, \quad (348-448 \text{ К})$$

$$C_p^{\circ}(1) = -(960\pm 63) + (1752,0\pm 114,6) \cdot 10^{-3}T - (773,6\pm 50,6) \cdot 10^{-5}T^2. \quad (448-673 \text{ К})$$

Методом ионных инкрементов вычислена $S^{\circ}(298,15)$. Далее с учетом $C_p^{\circ}(T)$ и $S^{\circ}(298,15)$ рассчитаны термодинамические функции $S^{\circ}(T)$, $H^{\circ}(T)-H^{\circ}(298,15)$ и $\Phi^{\text{xx}}(T)$. Ниже в таблице приведены результаты вычисления термодинамических функций.

T, К	$C_p^{\circ}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^{\circ}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^{\circ}(T)-H^{\circ}(298,15) \pm \Delta$, Дж/(моль)	$\Phi^{\text{xx}}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	233±15	254±8	-	254±8
300	233±15	255±24	460±30	254±24
350	281±18	294±28	13020±850	257±28
400	243±16	328±31	25990±1700	263±31
450	209±14	355±34	37280±2440	272±34
500	226±15	378±36	48100±3150	282±36
550	260±17	401±38	60160±3930	291±38
600	306±20	425±41	74260±4860	302±41
650	362±24	452±43	90940±5950	312±43

Примечание: Δ – случайная составляющая погрешности.

1. Ю.Д. Третьяков, О.А. Брылев. Журн. РХО им. Д.И. Менделеева, 2000, **45**, 10-16.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАНГАНИТО-ФЕРРИТА $\text{NdCa}_{1,5}\text{MnFeO}_6$

Касенов Б.К.¹, Касенова Ш.Б.¹, Бектурганов Н.С.², Ермагамбет Б.Т.³, Куанышбеков Е.Е.¹, Сейсенова А.А.¹

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

²АО «Научно-технологический холдинг «Парасат», Астана, Казахстан

³Институт химии и технологии угля, Астана, Казахстан

kasenov1946@mail.ru

Манганиты редкоземельных элементов, допированные оксидами щелочноземельных металлов обладают эффектом колоссального магнитного сопротивления [1]. Нам представляется, если ввести в их состав оксид железа (III), то полученное соединение может также обладать очень перспективными свойствами. В связи с вышеизложенными нами впервые методом керамической технологии из оксидов неодима (III), марганца (III), железа (III) и карбоната кальция синтезирован манганито-феррит $\text{NdCa}_{1,5}\text{MnFeO}_6$. На вибрационной мельнице «Retsch» (Германия) получены его наночастицы от 47 до 60 нм, размеры которых определены на электронном микроскопе «TESCAN». Индицированием его рентгенограммы установлено, что он кристаллизуется в структурном типе перовскита в кубической сингонии.

Изобарную теплоемкость наноструктурированного $\text{NdCa}_{1,5}\text{MnFeO}_6$ исследовали в интервале 298,15-673 К на калориметре ИТ-С-400. Для усредненных значений удельных теплоемкостей рассчитаны их среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности (Δ). Установлено, что на кривой зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ исследуемый манганито-феррит при 448 К претерпевает фазовый переход II-рода, связанный с изменениями физических и физико-химических свойств или с наличием особых характеристик при точке фазового перехода. С учетом $T_{\text{пр}}$ выведены уравнения зависимости $C_p^0 \sim f(T)$, которые описываются следующими уравнениями [Дж/(моль·К)]:

$$C_{p(1)}^0 = (573 \pm 31) - (54,3 \pm 3,0) \cdot 10^{-3}T + (283,5 \pm 15,5) \cdot 10^5 T^{-2}, (298,15-448 \text{ K})$$

$$C_{p(2)}^0 = (1999 \pm 109) - (3554,0 \pm 194,7) \cdot 10^{-3}T, (448-473 \text{ K})$$

$$C_{p(3)}^0 = (945 \pm 52) - (23,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}T + (1426,8 \pm 78,2) \cdot 10^5 T^{-2}. (473-673 \text{ K})$$

В связи с техническими возможностями калориметра расчетным способом вычислили $S^0(298,15)$, используя метод ионных инкрементов [2]. На основании опытных данных по C_p^0 и расчетного значения $S^0(298,15)$ $\text{NdCa}_{1,5}\text{MnFeO}_6$ в интервале 298,15-675 К вычислены функции $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$ и $\Phi^{\text{xx}}(T)$.

1. Ю.Д. Третьяков, О.А. Брылев. *Журн. РХО им. Д.И. Менделеева*, 2000, **45**, 10-16.

2. В.Н. Кумок. *Сб. Прямые и обратные задачи химической термодинамики*. Новосибирск, Наука, 1987, 108-123.

ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Опарин Р.Д., Платов А.О., Крестьянинов М.А., Киселев М.Г.
 Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
mgk@isc-ras.ru

Методом ИК-спектроскопии и компьютерного моделирования проведено исследование равновесия кристаллической фазы биологически активных соединений, содержащей различные полиморфные модификации с его раствором в сверхкритическом диоксиде углерода. Анализ полос ИК-спектров позволил определить распределение конформаций и связанных с ними полиморфов донной фазы.

Лекарственное соединение помещалось на дно высокотемпературной ИК-ячейки высокого давления, ячейка заполнялась диоксидом углерода до достижения давления, соответствующего плотности CO_2 равной $1,35\rho_c$. Спектры регистрировались в условиях нагрева при температурах 70, 90, 110, 130, 150, 170, 175, 180°C , после чего система постепенно охлаждалась. В процессе охлаждения производилась регистрация спектров при тех же температурах. Далее следовало охлаждение ячейки до комнатной температуры с последующим выдерживанием в течении нескольких часов. Последовательно было проведено три цикла нагрева-охлаждения с параллельной регистрацией спектров. При каждой исследуемой температуре регистрация спектров осуществлялась непрерывно до достижения равновесной концентрации парацетамола, мониторинг которой проводился по изменению его характеристической линии ($\delta_{\text{CNH}} + \nu_{\text{Ph}}$). Проведенный анализ спектров парацетамола в фазе сверхкритического диоксида углерода в области волновых чисел $1260\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ выявил заметные различия спектральных полос, полученных в интервале температур $70\text{--}130^\circ\text{C}$ в условиях нагрева при первом цикле нагрева-охлаждения и вторым и третьим циклах. Данные различия связаны с существованием различных конформационных форм молекул парацетамола, растворенных в scCO_2 . Взаимосвязь между существованием различных конформеров парацетамола в фазе растворителя и полиморфным составом донной фазы парацетамола была подтверждена на основании анализа кривых ДСК, которые хорошо согласуются с данными представленными в работе [2].

ДСК-исследование образцов донной фазы исходного парацетамола и парацетамола, подвергнутого перекристаллизации в изохорных условиях показали, что исходная донная фаза содержит парацетамол только первой полиморфной формы, что подтверждается формой профиля плавления, который представляет собой узкий пик с резким подъемом и относительно плавным спадом и имеет максимум при температуре $\sim 172^\circ\text{C}$. После перекристаллизации пик плавления приобретает заметный пологий подъем, начинающийся при температуре $158\text{--}160^\circ\text{C}$, при этом его спад аналогичен имеющему место в случае исходной донной фазы. Максимум данного пика расположен при температуре $\sim 171^\circ\text{C}$. Подобная форма профиля плавления свидетельствует о существовании в донной фазе смеси двух полиморфных форм парацетамола, одна из которых орторомбическая (форма II)

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СОЗДАНИЯ ЛЕЧЕБНЫХ ДЕПО-МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ГИДРОГЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ СТРУКТУРИРОВАННОСТИ

Олтаржевская Н.Д.¹, Кричевский Г.Е.²

¹ ООО «Колетекс», Москва, Россия

² Московский государственный университет технологий и управления имени К.Г. Разумовского, Москва, Россия
gek20003@gmail.com

Разработаны теоретические основы (условия самоорганизации, степень структурированности, морфология и архитектура гидрогелей, кинетика высвобождения лекарств из лечебного депо и их направленная доставки к патологическим органам и тканям) создания лечебных депо-материалов на основе биополимеров растительного и животного происхождения [1, 2].

Организовано отечественное производство широкого ассортимента лечебных депо-материалов в трех выпускных формах (лечебные повязки «Колетекс», лечебные гели «Колегель» и лечебные «Колегель-диски»), прошедших клинические испытания и получивших разрешение Минздрава РФ для использования в различных областях медицины (онкология, хирургия, гинекология, стоматология, урология и др.). В настоящее время эти отечественные лечебные депо-материалы постоянно используются в лечебных учреждениях 38 регионов РФ. Цикл этих работ в данном направлении

выполнялся по ФЦП «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года и дальнейшую перспективу».

1. Направленная доставка лекарственных препаратов при лечении онкологических больных / Под ред. Бойко А.В., Корытовой Л.И., Олтаржевской Н.Д. – М.: МК, 2013. – 200с.
2. Кричевский Г.Е. Нано-, био-, химические технологии и производство нового поколения волокон, текстиля и одежды. – М.: Известия, 2011. – 528с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОАКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ХИТОЗАНОВЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Липатова И.М., Юсова А.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1
E-mail: aay@isc-ras.ru*

Перспективным материалом для получения систем чрезкожной и чрезслизистой доставки лекарственных препаратов является хитозан - биологически активный полисахарид природного происхождения. Этот полимер является биосовместимым, биodeградируемым, нетоксичным, обладает антимикробными и гемостатическими свойствами, поэтому гидрогели и набухающие пленки на его основе представляют интерес для использования в качестве раневых покрытий и аппликаций с контролируемым выделением лекарственных соединений.

Сорбционные и транспортные свойства хитозановых матриц определяются в первую очередь надмолекулярной структурой полимера, которая закладывается еще на стадии получения исходного раствора. Одним из эффективных способов целенаправленного влияния на процессы структурообразования в растворах природных полисахаридов является гидроакустическое воздействие, реализуемое в роторно-импульсных аппаратах (РИА). Использование механической обработки в РИА растворов хитозана и суспензий на его основе обеспечивает высокий уровень структурной однородности растворов за счет механического разрушения частиц микрогелевой фракции и устойчивых ассоциатов макромолекул. Изменяя параметры механического воздействия, можно целенаправленно изменять структурно зависимые свойства растворов и, соответственно, транспортные свойства формируемых из них пленок. Кроме того, при использовании РИА может быть решена задача тонкого диспергирования труднорастворимых препаратов в хитозановой матрице.

Впервые путем механической активации растворов хитозана с низкой степенью деацетилирования в условиях комбинированного воздействия ультразвука и высоких напряжений сдвига, реализуемых в роторно-импульсном аппарате, получены физические гидрогели с гидрофобными ассоциатами в узлах пространственной полимерной сетки. Получаемые гидрогели в отличие от известных ковалентно-сшитых и ионно-структурированных гидрогелей не содержат химических реагентов и способны после высушивания и повторного набухания удерживать до 5000% воды без растворения, поэтому они представляют большой интерес для использования в медицине и биотехнологиях. На примере анестезирующих препаратов показана возможность целенаправленного регулирования транспортных свойств таких гидрогелей за счет варьирования параметров механического воздействия и концентрации полимера.

ЛАЗЕРНАЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ ЛОКАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ В ОБРАЗЦАХ КРОВИ И ПЛАЗМЫ КРОВИ, ВЫСОХШИХ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Зажогин А.П.¹, Чинь Н.Х.¹, Пашковская И.Д.², Нечипуренко Н.И.², Булойчик Ж.И.¹, Маслова Г.Т.¹

¹Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

²РНПЦ неврологии и нейрохирургии, г. Минск, Беларусь

zajogin_an@mail.ru

Относительно недавно в медицинской диагностике нашел применение метод клиновидной дегидратации. Метод позволяет на основании визуального анализа структур, образовавшихся при высыхании капли биологической жидкости (БЖ), выявлять различные заболевания человека на доклинической стадии. Механизмы переноса коллоидных частиц в высыхающих каплях в настоящее время достаточно

хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально. Однако влияние диффузии на перемещение внутри капли молекул малого размера (соли) изучено еще недостаточно.

В настоящей работе анализируется пространственное распределение ионов кальция по диаметру при высыхании капли крови и плазмы крови человека на твердой поверхности (органическое стекло - ПММА).

Для оценки локального пространственного распределения кальция использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Снимки высохших капель плазмы крови пациента с диагнозом менингиома до операции и после операции приведены на рисунке 1. Для получения снимков использовался микроскоп Биолам 2 со светодиодной подсветкой. Ввод изображений в компьютер осуществлялся через стандартный интерфейс USB-2 с помощью видеонасадки. Здесь же представлены интенсивности линии Ca II (393,239 нм) в спектрах высушенных капель крови и плазмы пациента до (пд) и после (пп) операции.

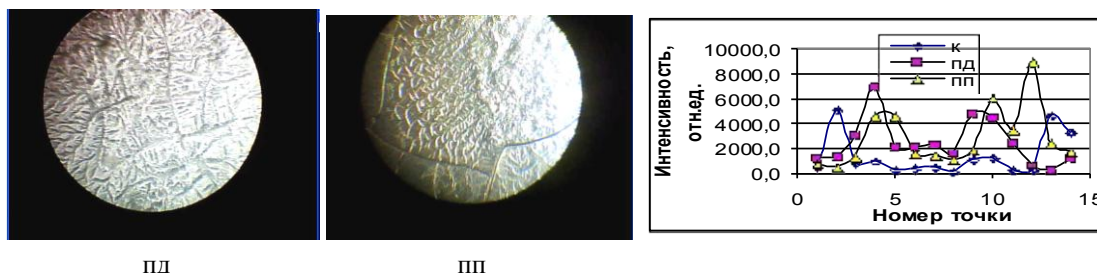


Рисунок 1 - Снимки высохших капель плазмы крови пациента до операции (пд) и после операции (пп) и зависимость интенсивности линии кальция от положения точки.

Метод диагностики на основе дегидратации капли крови и плазмы (БЖ) состоит в том, что в норме они имеют однородную структуру, и при дегидратации возникают регулярные и однородные структуры (радиальное растрескивание). При малейшем нарушении структуры белков начинаются процессы агрегации молекул белков, которые существенным образом изменяют вид структур, возникают аномальные и нерегулярные структуры, что и видно при анализе снимков. Микро нарушения белков на молекулярном уровне вызывают нарушение структур на макроуровне. Если в норме всего 2% белков имеют нарушения в структуре (третичной или четвертичной), то при патологии до 50% белков имеют нарушения в структуре. Последнее будет отражаться в свою очередь на распределении кальция, так как эти ионы преимущественно связаны с белками.

Полученная таким методом информация носит оперативный характер и позволяет судить об изменениях, происходящих в организме при патологии.

АДАПТОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ БИОКРИСТАЛЛОМИКИ

Мартусевич А.К.¹, Ковалева Л.К.², Симонова Ж.Г.², Перетягин С.П.¹, Шубина О.И.²

¹ФГБУ «ННИИТО» Минздрава России

²ГБОУ ВПО Кировская ГМА Минздрава России

cryst-mart@yandex.ru

В настоящее время абсолютное большинство исследований, посвященных проблемам кристаллизации (дегидратационной структуризации) биологических жидкостей, ориентированы на рассмотрение ее как основы для разработки диагностических методов и алгоритмов в отношении конкретных заболеваний и патологических состояний. В то же время физиологической значимости оценки кристаллогенных свойств жидких биосубстратов уделяется внимание только в единичных работах (Обухова Л.М., 2010). Важно также подчеркнуть, что в современной литературе отсутствуют данные об общих закономерностях трансформации кристаллогенной активности биосред при различных физиологических и патологических состояниях. В связи с этим, целью работы служило формирование интегративной концепции адаптивности кристаллостаза биологических жидкостей организма человека и животных.

Нами на протяжении последних лет предложена и обосновывается точка зрения на процессы дегидратационной структуризации биологических жидкостей как на индикатор нового параметра гомеостаза – кристаллостаза, трактуемого как способность биосред к поддержанию собственной кристаллогенной активности на постоянном уровне. На этом основании появляется возможность рассмотрения сдвигов кристаллостаза при физиологических и патологических состояниях с позиций адаптологии. Эта концепция была реализована нами как относительно лабораторных животных, так и для человека. Проведенные исследования позволили установить, что, несмотря на наличие выраженных видовых особенностей кристаллостаза сыворотки крови человека и крыс, физиологические стрессоры, в

том числе физическая нагрузка, приводят у них к однотипным изменениям кристаллогенных свойств биожидкости, проявляющимся в умеренной активации кристаллогенеза, с одновременным упрощением формирующихся элементов и нарастанием деструктивных нарушений в них. Важно, что после периода отдыха данные сдвиги полностью нивелируются, что указывает на их метаболическую сопряженность с физической нагрузкой.

Также проведен сравнительный анализ особенностей дегидратационной структуризации сыворотки крови пациентов с ожогами и крыс с экспериментальной термической травмой. Установлено, что указанный патологический стрессор и в этом случае обуславливает некоторые типовые изменения характера свободной и инициированной кристаллизации биологической жидкости, включающие тенденцию к ингибированию структуризации, упрощению формирующихся структурных элементов фазии, резком нарастании степени деструкции последней и выраженном сужении краевой белковой зоны микропрепарата.

Заключение. Таким образом, на примере различных физиологических и патологических состояний удалось показать адаптивность реакции кристаллогенных свойств биологической жидкости (ее кристаллостаз) на воздействие стрессирующих факторов. Это позволяет рассматривать сдвиги кристаллостаза, индуцированные последними, как компонент общего адаптационного синдрома.

КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ФЕЛОДИПИНА В ДМСО-Н₂O

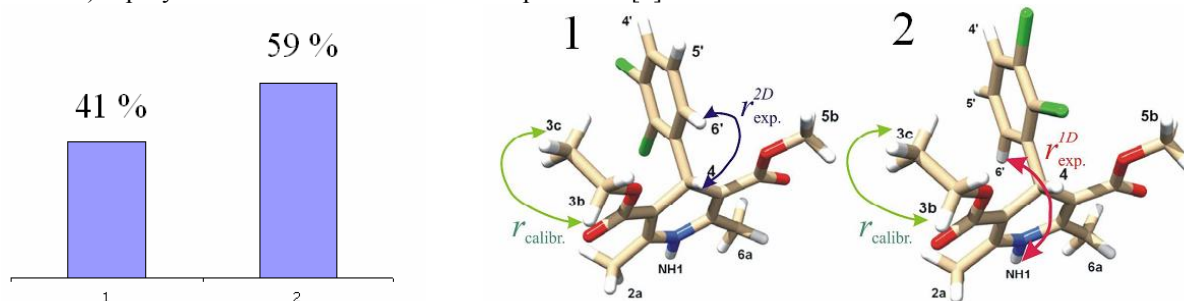
Ходов И.А.¹, Киселев М.Г.¹, Ефимов С.В.², Клочков В.В.²

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

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

iakh@isc-ras.ru

Определение населенности конформационных состояний малых биологически активных молекул в растворах является приоритетной задачей в изучении процессов кристаллизации лекарственных соединений из насыщенных растворов. Существует два известных подхода к решению такого рода задачи. Первый основан на анализе остаточного диполь-дипольного взаимодействия между магнитными ядрами ¹³C и ¹H [1] в частично ориентированных в лиотропных жидкокристаллических системах. Второй подход основывается на согласованном анализе данных двумерной спектроскопии ЯМР (2D NOESY) и результатов квантово-химических расчетов [2].



С целью проверки соответствия результатов двух различных подходов были проведены эксперименты 2D NOESY в системе ДМСО-Н₂O (основа для лиотропных жидкокристаллических систем). Концентрация протонов в Н₂O много выше чем в дейтерозамещенном D₂O (110 М). Динамический диапазон сигнала спектра такого образца превышает 100000:1, что делает невозможным обнаружения сигнала исследуемого образца. Поэтому становится необходимым проведение экспериментов NOESY с использованием специальной импульсной последовательности, которая включает биномиальный фазовый набор для подавления сигнала растворителя (WATERGATE).

На основе анализа результатов двумерной спектроскопии ЯМР (2D WATERGATE NOESY) найдены доли конформеров фелодипина в смешанном растворителе близком к насыщению DMSO-Н₂O (см. рисунок).

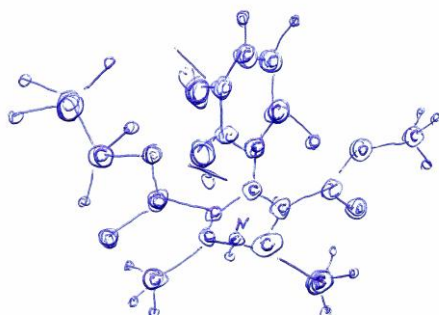
Благодарности: Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (грант № 12-03-00775-а и 13-03-97041 р_поволжье а), а также международного гранта Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme PIRSES-GA-2009-247500. ЯМР исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

1. V.V. Klochkov, A.V. Klochkov, C.M. Thiele, S. Berger. J. Magn. Res., 2006, **179**, 58–63.
2. I.A. Khodov, S.V. Efimov, M.Yu. Nikiforov, V.V. Klochkov, Nikolaj Georgi. J. Pharm. Sci., 2014, **103**, 392–394.

ИНВЕРСИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФОРМЕРОВ ФЕЛОДИПИНА В ДМСО

Ходов И.А.¹, Ефимов С.В.², Клочков В.В.², Альпер Г.А.¹¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россияiakh@isc-ras.ru

Определение конформационного распределения малых биологически активных молекул в растворах является одной из важнейших задач кристаллизации лекарственных соединений. Накопление и обобщение данных о конформационном распределении молекул в растворе дает возможность подойти к пониманию процессов нуклеации кристаллов данных соединений из их насыщенных растворов. Малые биологически активные молекулы входят в состав большого числа лекарственных средств, активно используемых в медицине. Так, рассмотренный в данной работе фелодипин (3D структура изображена на рисунке) получил широкое распространение благодаря своим антигипертензивным и антиангиальным свойствам.



На основе согласованного анализа результатов одно- и двумерной спектроскопии ЯМР (1D/2D NOESY, T-ROESY) найдены доли конформеров фелодипина в растворах DMSO (в разбавленном растворе 0.077 г/литр и в состоянии раствора, близком к насыщению). Проанализировано влияние спиновой диффузии на точность определения населенностей конформационных состояний при малой концентрации и в насыщенных растворах.

Различие экспериментальных значений населенности конформеров при малой концентрации (0.077 г/литр) и в насыщенном растворе связано, как мы предполагаем, с инверсией конформационного состояния за счет стерических затруднений, возникающих в насыщенном растворе.

Основные выводы и результаты представленной работы были опубликованы [1].

Благодарности: Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (грант № 12-03-00775-а и 13-03-97041 р. поволжье а), а также международного гранта Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme PIRSES-GA-2009-247500. ЯМР исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

- 1 I.A. Khodov, S.V. Efimov, M.Yu. Nikiforov, V.V. Klochkov, Nikolaj Georgi. J. Pharm. Sci., 2014, **103**, 392–394.

СКРИНИНГ СОКРИСТАЛЛОВ 4-АМИНОБЕНЗАМИДА

Манин А.Н., Воронин А.П.

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

anm@isc-ras.ru

В последнее время все больший интерес со стороны фармацевтической промышленности приобретает метод улучшения растворимости лекарственных соединений (ЛС) путем образования их сокристаллических форм. Сокристаллы состоят из двух или более нейтральных молекул, взаимодействующих друг с другом посредством нековалентных сил. Кроме возможности повышения растворимости, синтез сокристалла ЛС может привести к улучшению других физико-химических свойств: химическая, физическая стабильность и другие. Вариация интересующих свойств ведется подбором второго компонента сокристалла. Несмотря на то, что как класс, сокристаллы известны достаточно давно, изучены они ещё не достаточно хорошо. До сих пор не предложено универсальной методики скрининга сокристаллов, нет четко изложенных принципов дизайна сокристаллических форм ЛС. В связи с этим очевидно, что разработка методов скрининга и получения сокристаллов основе известных ЛС является актуальной задачей.

Цель нашей работы – оценить влияние размера и положения заместителей АФИ и коформеров и их физико-химических свойств на способность образовывать сокристалл. В работе Тотхади и Десираджу [1] рассматривалась модульность синтонов в сокристаллах 4-гидроксибензамида с дикарбоновыми кислотами. Мы решили продолжить эти исследования, рассмотрев сокристаллизацию дикарбоновых кислот с 4-аминобензамидом. Выбор объектов исследования обусловлен наличием амидной (у производных бензамида) и кислотной (у дикарбоновых кислот) функциональными группами, которые способны формировать сильные межмолекулярные водородные связи, за счет которых, обычно,

происходит образование сокристаллов. Кроме того, интересно было оценить влияние длины цепочки и кислотности дикарбоновых кислот на способность образовывать сокристаллы. В качестве основного метода скрининга сокристаллов была выбрана дифференциально сканирующая калориметрия физических смесей объектов исследования. Кроме этого, для получения и подтверждения образования сокристаллов использовались метод тонкой перемолки, метод перемолки с добавлением растворителя, метод медленной выкристаллизации из раствора, микроскопия, рентгеноструктурный анализ поликристаллов и монокристаллов.

В результате скрининга были обнаружено несколько перспективные двойных систем, для двух из которых выращены монокристаллы и полностью расшифрованы кристаллические структуры. Проведена оценка влияния разницы в рКа компонентов и их структурных особенностей на способность образовывать сокристаллы. На примере полученных соединений показаны структурные преимущества сокристаллов относительно солей. Разобрано влияние температур плавления на применимость ДСК метода скрининга. Кроме этого, нами были выращены монокристаллы и уточнены параметры кристаллической решетки 4-аминобензамида.

Работа поддержана проектом BioSol (2010-1.1-234-069) и грантом президента Российской Федерации (МК-2309.2013.3)

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

ВЛИЯНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ЭМУЛЬСИЙ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СТРУКТУРУ БИСЛОЯ ЛИПОСОМ

Алексеева О.М., Кривандин А.В., Шаталова О.В., Шибряева Л.С., Кременцова А.В., Голощапов А.Н.
Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля, РАН Москва, Россия
olgavek@yandex.ru

При воздействии биологически активных веществ (БАВ) первичными мишенями являются мембраны клеток. С помощью метода дифференциальной адиабатной сканирующей микрокалориметрии исследовали действие 3-х видов БАВ на модельные фосфолипидные мембраны. В качестве модели были использованы многослойные липосомы из фосфолипидов, для которых определялись термодинамические параметры плавления липидов. Измерения проводили в присутствии БАВ: 2-х гидрофильных веществ: регулятора роста растений мелафена и антиоксиданта и адаптогена феноксана, а также 4-х гидрофобизованных производных фенозана – гибридных антиоксидантов ИХФАНов (С-8, С-10, С-12, С16). Растворы и эмульсии БАВ применялись в широком диапазоне концентраций (10^{-21} – 10^{-3} М). БАВ могут оказывать существенное влияние на липидный бислой, изменяя параметры фазовых переходов липидов, что указывает на локализацию БАВ в бислое, и позволяет предположить механизмы взаимодействия с липидами. В качестве вещества для формирования липосом был выбран синтетический индивидуальный глицерофосфолипид димиристоилфосфатидилхолин (ДМФХ). Его углеводородные цепи - это два остатка насыщенной миристиновой кислоты. Молекулы ДМФХ имеют форму цилиндра. Размер фосфатной головки небольшой, поэтому из такого фосфолипида возможно сформировать бислойные липосомы с небольшой кривизной мембраны [1]. При плавлении липосом ДМФХ выявляют 2 термоиндуцированных эндотермических перехода. Первый - предпереход при 14-15°C, перестраивающий упорядоченную упаковку фосфолипидов в «гельфазе» в «рипл-фазу». Второй - основной эндотермический переход при 24,3°C в менее упорядоченное состояние «жидкого кристалла». Применив разную скорость подачи тепла (1 град/мин; 0,5 град/мин; 0,25 град/мин; 0,125 град/мин) к ячейкам ДАСМ-4 с образцами ДМФХ+ БАВ, а также многократное последовательное нагревание и охлаждения при скоростях 1 град/мин и 0,125 град/мин, получили регистрируемые изменения термодинамических параметров микродоменов в бислоях ДМФХ. Протестированные БАВ проявляют свойства веществ, которые как в больших концентрациях (10^{-4} - 10^{-6} М), так в малых (10^{-13} - 10^{-14} М) и сверхмалых дозах (10^{-18} М), вызывают полиморфные изменения микродоменной структуры бислоев ДМФХ.

Для исследования действия мелафена на фосфолипидные мембраны, состоящие из природных липидов фосфатидилэтаноламина и фосфатидилхолина, был использован один из методов рентгено дифракционного анализа – малоугловое рентгеновское рассеяние. Проанализировав измеренную интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния суспензией многослойных липосом, получили информацию о неизменности пространственной структуры липидных мембран и характера их взаимного расположения (укладке) в мультислойных липосомах в присутствии мелафена. Известно, что фенозан и его гидрофобизованные производные нарушают пространственную структуру и укладку природных липидных мембран.

1. Ю.С Тараховский, Ю.А Ким, Б.С. Абдрашилов, Е.Н. Музафаров. *Флавоноиды: биохимия, биофизика медицина*, 2013. Synchrobook, Пущино. 308 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ФТОРЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
chemi4@rambler.ru*

В настоящее время для лечения различных воспалительных заболеваний кожи, мягких тканей и слизистых оболочек наряду с лекарственными препаратами системного действия часто используют средства для местного применения. При этом их использование в ряде случаев является более предпочтительным, поскольку вероятность проявления побочных действий уменьшается.

Одним из показателей эффективности действия лекарственных средств для местного применения является транскутанная (чрескожная) активность – способность вещества проникать через неповрежденную кожу и/или способствовать (усиливать) проникновению в нее других действующих веществ, как правило, лекарственных [1].

В связи с отсутствием единой терминологии относительно проницаемости кожи используют различные термины: трансдермальная проводимость (transdermal conductivity), проникновение (penetration), чрескожная абсорбция (percutaneous absorption). Относительно проницаемости через слизистую оболочку используют термин трансмукозная активность.

В работе были изучены трансмукозная активность фторзамещенного ГАП – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ различной степени дисперсности (порошок, коллоидный раствор) – и влияние на нее транскутанных проводников, в частности, глицеролатов кремния состава $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, для оценки эффективности применения фторзамещенного ГАП в качестве компонента фармацевтических композиций для местного применения. Степень проницаемости образца оценивали по содержанию кальция в процентах к его исходной массе.

Установлено, что биологическая активность как стехиометрического, так и фторзамещенного ГАП проявляется тем больше, чем выше дисперсность вещества. Проведенные исследования показали, что коллоидные формы обладают более высокой проникающей способностью по сравнению с кристаллическими формами.

Проницаемость кристаллического ГАП снижается с увеличением содержания фтора в структуре, что объясняется меньшей растворимостью фторзамещенного ГАП. Проницаемость коллоидного раствора фторзамещенного ГАП также обратно пропорциональна степени замещения. Наибольшую степень диффузии коллоидного раствора фторзамещенного ГАП обеспечивают глицеролаты кремния. В то же время концентрация кальция, прошедшего через слизистую, как у кристаллического, так и у коллоидного стехиометрического ГАП в присутствии глицеролатов кремния ниже, чем у фторзамещенных форм, что свидетельствует о проникновении ГАП в слизистую.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума УрО РАН (проект № 12-П-3-1003).

1 Ф.И. Колпаков. *Проницаемость кожи*. Москва: Медицина, 1973, 208 с.

СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ ЦВИТТЕР-ИОНА ВАЛИНА В ВОДЕ ПО ДАНЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И МЕТОДА ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ

Федотова М.В.^{1,2}, Дмитриева О.А.², Чуев Г.Н.³, Гаврилова Е.Л.⁴

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

³Институт теоретической и экспериментальной биологии Российской академии наук, Пущино, Россия

⁴Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

hebrus@mail.ru

В докладе представлены результаты продолжающегося исследования гидратации аминокислот в воде и водно-солевых растворах биологической важности и посвящены структурным особенностям гидратации валина (Val) в воде. Валин относится к классу алифатических α -аминокислот и является одной из незаменимых кодируемых аминокислот, входящей в состав практически всех белков. Несмотря на биологическую важность валина, структурные исследования его водных растворов, необходимые для понимания гидратации биомолекул на молекулярном уровне и механизмов различных биохимических процессов в живых организмах, на сегодняшний день практически отсутствуют. Как известно, в водной

среде и в твердой фазе аминокислоты находятся в форме цвиттер-ионов (ZW). Согласно экспериментальным данным [1, 2], в кристаллическом состоянии Val-ZW может существовать в виде трех изомеров (транс, цис I и цис II). Для установления типа изомера Val-ZW в воде и геометрических параметров его структуры (длины связей, углы между связями) были проведены *ab initio* квантово-химические расчеты. Последние были выполнены с использованием континуальной модели сольватации C-PCM [3, 4] и теории функционала плотности с B3LYP функционалом и CC-PVTZ базисным набором. Согласно полученным данным, наиболее устойчивым конформером Val-ZW в воде является цис II. Структурные параметры гидратации Val-ZW были рассчитаны методом 1D-RISM (Reference Interaction Site Model) интегральных уравнений. Как следует из полученных данных, в ближнем окружении $-\text{NH}_3^+$ группы находятся ~4.6 молекул воды на расстоянии ~0.29 нм. Установлено, что атом азота не участвует в H-связывании с молекулами растворителя, а общее количество H-связей, образуемых атомами водорода $-\text{NH}_3^+$ группы с молекулами воды на расстоянии 0.17-0.18 нм, составляет ~1.8. Группа $-\text{COO}^-$ формирует с молекулами воды ~3.9 H-связей на расстоянии 0.16 нм. Вокруг групп $-\text{CH}_3$, в среднем, находятся ~9 молекул воды на расстоянии 0.35 нм и ~7.4 молекул воды на расстоянии 0.34 нм. Результаты расчетов не показывают наличия структурированности вблизи фрагментов $-\text{CH}$ гидрофобной части Val-ZW.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97508-р_центр_а) и частичной финансовой поддержке программы Евросоюза FP7-PEOPLE-2009-IRSES «Мария Кюри» грант № 247500

1. K. Torii, Y. Iitaka. *Acta Cryst.*, 1970, **B 26**, 1317-1322.
2. M. Mallikarjunan, S. Thyagaraja Rao. *Acta Cryst.*, 1969, **B 25**, 296-303.
3. V. Barone, M. Cossi. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 1995-2001.
4. M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone. *J. Comp. Chem.*, 2003, **24**, 669-681.

ЭНТАЛЬПИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ L-АЛАНИНА С CaCl_2 И MgCl_2 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Антонова О.А., Королев В.П., Федотова М.В.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

hebrus@mail.ru

Известно, что электролиты могут разрушать или упрочнять структуру воды. Это свойство позволяет изучать их влияние на структуру и функции белков в водной среде. В то же время, водно-солевые растворы белков в силу своей сложности – трудные для исследования объекты. Поэтому для изучения термодинамического поведения белков в водных растворах, в частности, их термодинамического поведения, в качестве модельных соединений часто используют аминокислоты. Цель данной работы – на основе энтальпий растворения исследовать особенности взаимодействий L-аланина (Ala) с CaCl_2 и MgCl_2 в водном растворе при различных температурах.

Энтальпии растворения Ala в смесях воды с CaCl_2 и MgCl_2 ($m \leq 2.5$ моль/кг) при 288, 298 и 313 К были измерены с помощью изопериболического калориметра [1]. Концентрация Ala составляла 0.01-0.03 моль/кг. Из экспериментальных и стандартных значений энтальпий растворения получены стандартные энтальпии переноса Ala из воды в водные растворы CaCl_2 и MgCl_2 . Для количественной оценки характера взаимодействия Ala с электролитами были рассчитаны энтальпийные параметры парного (h_{AE}) и тройного (h_{AEE}) взаимодействий Ala с CaCl_2 и MgCl_2 в рамках формализма МакМиллана-Майера:

$$\Delta_r H^0(W \rightarrow W+E) = 2 h_{\text{AE}} m_{\text{E}} + 3 h_{\text{AEE}} m_{\text{E}}^2.$$

Получены общие уравнения зависимости энтальпий переноса Ala от концентрации электролита и температуры, позволяющие предсказать величины энтальпий переноса Ala из воды в водные растворы CaCl_2 или MgCl_2 в интервале температур 273-323 К. Определены парциальные молярные теплоемкости Ala в водно-солевых растворах.

Таблица. Энтальпийные параметры парного (h_{AE} , Дж кг/моль²) и тройного (h_{AEE} , Дж кг²/моль³) взаимодействия L-аланина с CaCl_2 и MgCl_2 в водном растворе.

T, K	W – CaCl_2		W – MgCl_2	
	h_{GE}	h_{AEE}	h_{AE}	h_{AEE}
288.15	-456 ± 51	-27.6 ± 13.4	454 ± 38	-61.6 ± 10.0
298.15	186 ± 28	-171.2 ± 7.4	740 ± 33	-105.1 ± 8.5
313.15	1103 ± 31	-378.4 ± 8.0	1212 ± 66	-183.6 ± 17.2

По полученным данным рассчитаны изменения приведенной энтальпии, энергии Гиббса и энтропии переноса при повышении температуры от 273 до 323 К. Рассчитанные данные показывают, что имеет место энтропийно-энтальпийная компенсация, известная, как правило Барклая-Батлера [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-97508-р_центр_а).

- 1 А.В. Кустов, А.А. Емельянов, А.Ф. Сыщенко, М.А. Крестьянинов, Н.И. Железняк, В.П. Королев. *Журн. физ. химии*, 2006, 80, 1724-1728.
- 2 I.M. Barclay, J.A.V. Butler. *Trans. Faraday Soc.*, 1938, **34**, 1445-1454.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИОЖИДКОСТЕЙ В ТОНКОМ СЛОЕ

Краева С.А., Колтова Н.А.
«РТ-Биотехпром», Москва. ЦКБ №1, Москва
koltovoi@mail.ru

Рассматривается вопрос кристаллизации биожидкости в тонком слое между двумя стеклами. Толщина слоя жидкости составляет 30 мкм. Исследовался процесс кристаллизации сыворотки крови и тестовых биожидкостей. В качестве тестовых использовались растворы альбумина, хлористого натрия, глюкозы, мочевины в воде. Так же исследовались процессы кристаллизации тройных растворов их этих компонент при различных соотношениях концентраций. Показана существенная зависимость количества, формы и размеров образующихся кристаллов от взаимных концентраций компонент. Существенным является вывод о том, что при кристаллизации в тонком слое происходит образование двумерных кристаллов. Например, при кристаллизации NaCl в зависимости от концентрации и вязкости раствора образуются следующие двумерные кристаллы: плоские квадратные пластинки, дендриты из больших пластинок, двумерные правильные скелетные кристаллы в виде прямоугольных дендритов, двумерные неправильные скелетные кристаллы в виде изогнутых дендритов. При наличии градиента плотности и вязкости среды удалось наблюдать плавный переход типов кристаллизации из одной формы в другую. Получено объяснение процессу образования скелетного типа кристаллизации при пересыщенности раствора. Обосновывается общий принцип кристаллизации для различных веществ: (правильный кристалл) → (скелетный кристалл) → (сферолит), в зависимости от условий кристаллизации (скорость кристаллизации и вязкость раствора).

Исследовались особенности кристаллизации высокомолекулярных соединений, белков и липидов. Анализировался процесс образования жидкокристаллических фаз и процесс расслоения различных фаз в растворе.

С помощью поляризационной спектроскопии анализировался процесс возникновения и релаксации напряжений при затвердевании.

Исследовались особенности стеклования аморфных полимерообразных компонент. Анализировался процесс образования трещин и антитрещин. Описаны условия образования трещин и антитрещин, и способ наблюдения трещин и антитрещин различными оптическими методами.

Краева С.А. Колтова Н.А. Диагностика по капле крови. Кристаллизация биожидкостей. Москва. 2013.

Книга 1. Обзор литературы по кристаллизации биожидкостей.

Книга 2. Кристаллизация сыворотки крови методом открытой капли (угловая дегидратация). Часть 1. Процессы, происходящие при дегидратации.

Книга 3. Кристаллизация сыворотки крови методом открытой капли (угловая дегидратация). Часть 2. Выбор оптимальных условий дегидратации.

Книга 4. Кристаллизация сыворотки крови методом закрытой капли (краевая дегидратация).

Книга 5. Тезисы. Кристаллизация тестовых растворов.

Книга 6. Кристаллизация различных биожидкостей.

Книга 7. Кристаллизация мочи.

Книга 8. Воздействие различных факторов на биожидкости.

ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАПЛИ БИОЖИДКОСТИ

Краева С.А., Колтова Н.А.
«РТ-Биотехпром», Москва. ЦКБ №1, Москва
koltovoi@mail.ru

Рассматриваются процессы, происходящие при кристаллизации капли сыворотки крови. Кристаллизация биожидкостей представляет собой очень сложный процесс, из-за многокомпонентного состава биожидкостей. Кристаллизация компонент сыворотки крови описывается различными моделями:

-кристаллизация неорганических компонент – кристаллизация истинных растворов, кристаллизация соли NaCl,

-кристаллизация глобулярных белков – кристаллизация коллоидных растворов, образование коллоидных кристаллов,

-кристаллизация фибриллярных белков – затвердевание полимерных растворов, разделение раствора полимера на две фазы,
-стеклование – затвердевание аморфной фазы,
-образование жидкокристаллических структур – кристаллизация липидов, образование термотропных жидких кристаллов.

Исследуется два метода кристаллизации капли сыворотки крови:

-метод открытой капли, когда капля сыворотки крови наносится на стекло и высушивается,
-метод закрытой капли, когда кристаллизация капли происходит между двумя стеклами.

При кристаллизации методом открытой капли можно выделить три основных этапа: испарение свободной воды, фазовый переход, движение фронта фазового перехода, кристаллизация компонент.

При кристаллизации методом закрытой капли имеется две основных особенности процесса кристаллизации: кристаллизация в тонком слое и кристаллизация в вязкой среде (геле). При кристаллизации в тонком слое происходит образование трех основных типов кристаллов: пластинчатые, дендриты и сферолиты. При этом образуются плоские (двумерные) кристаллы.

Краева С.А. Колтова Н.А. Диагностика по капле крови. Кристаллизация биожидкостей. Москва. 2013.

Книга 1. Обзор литературы по кристаллизации биожидкостей.

Книга 2. Кристаллизация сыворотки крови методом открытой капли (угловая дегидратация). Часть 1. Процессы, происходящие при дегидратации.

Книга 3. Кристаллизация сыворотки крови методом открытой капли (угловая дегидратация). Часть 2. Выбор оптимальных условий дегидратации.

Книга 4. Кристаллизация сыворотки крови методом закрытой капли (краевая дегидратация).

Книга 5. Тезисы. Кристаллизация тестовых растворов.

Книга 6. Кристаллизация различных биожидкостей.

Книга 7. Кристаллизация мочи.

Книга 8. Воздействие различных факторов на биожидкости.

Книга 9. Гемосканирование – микроскопия капли живой крови.

Книга 10. Микроскопия прозрачных объектов.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ МИКРОЭМУЛЬГИРОВАННЫЕ И МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫЕ ЖИДКОФАЗНЫЕ ГОТОВЫЕ ФОРМЫ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

Гордиенко Е.А., Таран Ю.А., Таран А.Л.

*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия
alkemistgog@gmail.com*

В докладе представлено исследование по разработке новых ресурсосберегающих и экологически безопасных микроэмульгированных и микрокапсулированных жидкофазных готовых форм средств защиты растений.

В настоящий момент наиболее распространенной препаративной формой средств защиты растений является концентрат эмульсии (КЭ). Несмотря на то, что данный тип препаративной формы содержит большое количество органического растворителя, а во многих случаях его количество заведомо больше, чем необходимо для растворения активного компонента и используется только для получения заданной концентрации активного компонента, производство этой препаративной формы встречается часто.

Микроэмульгированные препараты имеют ряд преимуществ перед КЭ:

- они полностью или частично освобождены от органического растворителя (основным растворителем является вода);
- снижается экологическая нагрузка;
- препарат не является ЛВЖ в отличие от КЭ
- рабочие растворы таких препаратов всегда более стабильны во времени;
- во многих случаях повышается общая биологическая эффективность, что в итоге позволяет снизить норму расхода активного вещества на гектар и тем самым снизить экологическую нагрузку применения препарата.

Иными словами переход от одной препаративной формы к другой, без замены активного вещества, может привести к существенному снижению себестоимости обработки одного гектара, и полностью отказаться от применения органических растворителей или сильно снизить их использование.

В ходе экспериментов был получен ряд микроэмульсионных препаратов, ранее не выпускаемых в данном типе готовых форм. Работы велись с некоторыми гербицидами: галаксифоп-П-метилом,

квизалофоп-П-тефурилом, этилгексильным эфиром 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, а также с некоторыми фунгицидными протравителями семян: тебуконазолом, дифеноконазолом, ципроконазолом. Биологические испытания показали существенный рост активности препаратов, по сравнению с общепринятыми готовыми формами. Так эффективность протравителей семян возросла на 25-35%, активность гербицидов выросла на 10-15%.

Вторым направлением исследования является разработка микрокапсулированных жидкофазных готовых форм средств защиты растений.

Покрывание активного субстрата полимерной пленкой решает сразу ряд проблем.

Во-первых, препарат становится более безопасным для персонала. Во-вторых, действие препарата становится более пролонгированным, снижается частота обработки защищаемых объектов.

Изложенный подход перспективен с экологической, экономической и технологической точек зрения.

МИКРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЛЮНЫ КАК СПОСОБ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ОЦЕНКИ БИОХИМИЧЕСКИХ НАРУШЕНИЙ В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

Бельская Л.В., Сарф Е.А., Бердников В.И.

¹ Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

ludab2005@mail.ru

Методом клиновидной дегидратации исследована слюна 75 здоровых взрослых среднестатистических людей, 250 пациентов клинического онкологического, а также 100 пациентов с сердечно-сосудистой патологией. Параллельно у включенных в исследование людей проводили полный биохимический анализ слюны по 35 показателям. Целью исследования являлось определение возможности применения микрокристаллизации слюны для интегральной оценки биохимических нарушений в организме человека. Показано, что микрокристаллограммы во всех исследуемых группах отличаются по соотношению площади, занятой белковой зоной, и зоны кристаллизации. Так площадь зоны кристаллизации контрольной группы составляет $54,8 \pm 3,6$ %, тогда как в группе пациентов онкологического профиля увеличивается до $58,2 \pm 3,6$ %, а в группе пациентов с сердечно-сосудистой патологией уменьшается до $51,4 \pm 5,6$ %. В то же время сами рисунки микрокристаллизации в каждой группе имеют свои характерные особенности (рис.1-4).

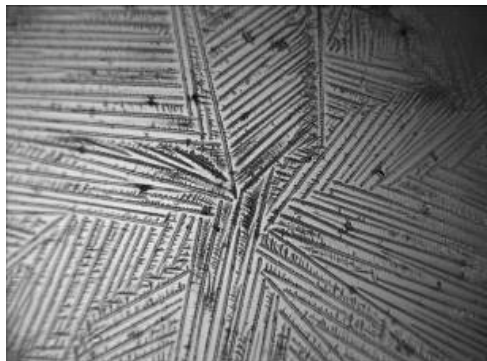


Рис.1. «Норма»

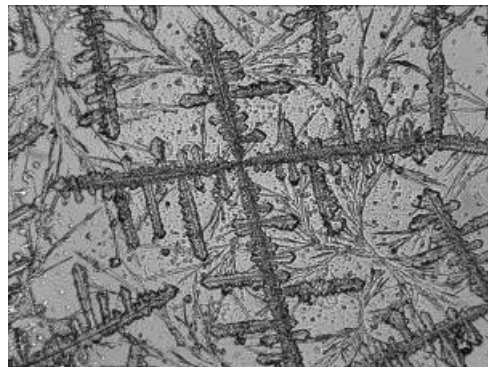


Рис.2. Онкологическая патология



Рис.3. МКС при ишемической болезни сердца



Рис.4. МКС при артериальной гипертензии

При одновременном определении комплекса биохимических параметров в слюне выявлены существенные отличия между группами, подтверждающими наличие патологических изменений в организме. Однако для интегральной оценки возможно применение метода микрокристаллизации.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ХАРАКТЕРА МИКРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЛЮНЫ ЧЕЛОВЕКА

Бельская Л.В., Сарф Е.А., Бердников В.И.

¹ Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия
ludab2005@mail.ru

Методом клиновидной дегидратации исследована слюна 75 здоровых взрослых среднестатистических людей. Целью исследования являлось установление взаимосвязи вида кристаллограмм и биохимических параметров слюны человека.

В фациях (сухие пленки, образующиеся в результате дегидратации капель смешанной слюны) всех пациентов наблюдали четкое системное структуропостроение с разделением на две зоны: краевой аморфной и центральной кристаллической. Были установлены три типа фаций слюны, которые отличались между собой кристаллами солей и аморфными структурами. Первый тип фаций слюны имел наибольшую площадь, занятую кристаллами солей на 70 – 75 %, второй тип характеризовался площадью, занятой кристаллами солей на 30 – 35 %, третий – на 8 – 10 %. (рис.1).



Рис.1. Примеры кристаллограмм слюны

Для выявления возможных причин подобной вариабельности кристаллограмм слюны человека была рассчитана площадь, занятая белковой зоной (по краям капли), и площадь зоны кристаллизации (в центре капли). Показано, что для группы здоровых людей площадь белковой зоны составляет 46.5 ± 9.1 и 47.9 ± 13.4 для женщин и мужчин соответственно. Далее для каждой пробы по стандартным методикам (Камышников, 2009) определяли 20 показателей белкового, углеводного, липидного и минерального обмена, в том числе активность ряда ферментов, затем оценивали корреляцию между площадью белковой зоны капли и результатами биохимического анализа. С помощью критерия Спирмена (Statistica, StatSoft) установлена взаимосвязь между площадью белковой зоны и содержанием в слюне органических веществ, а именно: белка, мочевой кислоты, холестерина, триглицеридов, фермента амилазы. Таким образом, подтверждается высказанное ранее предположение, что при высыхании капли жидкости происходит перераспределение органического и минерального вещества, при этом в центре капли кристаллизуются минеральные компоненты слюны, а по периметру образуется так называемый белковый валик (Яхно, 2004). При увеличении содержания органической фазы в слюне наблюдается характерное изменение вида кристаллограмм, дополнительное влияние на этот процесс оказывает сопутствующее повышение вязкости и поверхностного натяжения биологической жидкости.

НОВЫЕ СПИРОТИАЗИНЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ НЕЙРОПРОТЕКТОРЫ: БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И МЕМБРАННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Блохина С.В., Шарапова А.В., Ольхович М.В., Волкова Т.В., Перлович Г.Л.

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

Цель настоящего исследования заключалась в изучении способности синтезированных спиротиазинов ингибировать глутамат-зависимый захват ионов кальция и поиске корреляций биологической активности веществ со структурой, липофильностью и мембранной проницаемостью.

Синтезированы новые спиропроизводные 1,3-тиазина как потенциальные нейропротекторы. Установлено, что полученные соединения обладают биологической активностью и способны блокировать глутамат-индуцированный захват ионов кальция в синапсомы коры мозга крыс. Показано, что ингибирующая активность тестируемых веществ зависит от химической природы и структуры заместителей при экзоциклическом атоме азота. К группе неактивных спиротиазинов относятся вещества с атомами галогенов, кислорода и азота в составе заместителей, а также неарильные производные. Для

группы активных спироазинов характерно наличие в *орто*- и *пара*-положении бензольного кольца алкильных заместителей. Среди изученных спироазинов соединениями-лидерами с высокой ингибирующей способностью являются производные с этил- и изопропил-радикалами в арильной части молекул.

Прохождение drug-like соединений через защитные барьеры организма исследовалось на основе коэффициентов распределения веществ в системах октанол/буфер и гексан/буфер. Анализ полученных данных показал, что величины $\text{LogD}_{\text{O/B}}$ спиропроизводных находятся в интервале от 1 до 3. Поэтому можно заключить, что исследуемые спироазины имеют сбалансированные показатели по растворимости и проницаемости путем пассивной диффузии и как следствие обладают высокой абсорбцией. Определено, что значения $\text{LogD}_{\text{H/B}}$ изученных веществ меньше 1.9. Полученные данные свидетельствуют, что все спиро-производные будут предпочитать липофильные пути доставки для преодоления гематоэнцефалического барьера.

Для описания нелинейных соотношений липофильность – активность спироазинов с высокой блокирующей способностью была использована параболическая модель. Экспериментально подтверждены классические представления, что лидерные соединения должны иметь сбалансированные показатели по липофильности/гидрофобности. Получено уравнение второй степени, дающее возможность количественной оценки ингибирующей активности спироазинов с гидрофобными заместителями на основе данных по липофильности.

Изучена проницаемость соединений через фосфолипидные мембраны. Сделано заключение, что высокая ингибирующая способность соединений-лидеров обеспечивается оптимальным сочетанием липофильности, проницаемости через мембраны и взаимодействием с рецепторами.

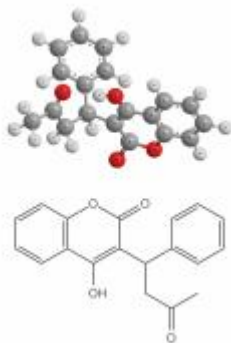
Установлено, что способность исследуемых спиро-производных к специфическим взаимодействиям оказывает значительное влияние на проявление ими биологической активности. Предложено корреляционное уравнение, описывающее зависимость данного вида активности в ряду изученных спироазинов от дескрипторов, характеризующих их донорно-акцепторные свойства.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 12-03-00019-а).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ МЕЗОПОРИСТЫХ ДИОКСИДОВ КРЕМНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВАРФАРИНУ С ЦЕЛЬЮ РАЗРАБОТКИ НОВОЙ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ АНТИКОАГУЛЯНТА

Алёшина Н. А., Парфенюк Е. В.

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



Разработка новых систем доставки лекарственных препаратов, которые уже применяются клинически, позволяет улучшить их фармакологические и потребительские свойства. Варфарин – антикоагулянт непрямого действия, широко применяющийся во всем мире для лечения заболеваний, связанных с повышенной свертываемостью крови, которые часто, к сожалению, приводят к летальному исходу. Этот недорогостоящий препарат имеет высокую биодоступность, доказанную эффективность, и в отличие от других антикоагулянтов имеет антидот. Однако в то же время варфарин обладает рядом серьезных недостатков: 1) очень узкое терапевтическое окно; 2) концентрация варфарина в плазме зависит от многих факторов и, прежде всего, от его взаимодействия с другими медикаментами или питательными веществами, поступающими в кровь; 3) его антикоагуляционный эффект наступает с задержкой в несколько дней. Все это вызывает значительные флуктуации концентрации препарата в плазме, которые могут привести к угрожающему жизни побочным эффектам: к кровотечениям или наоборот к тромбообразованию.

В литературе опубликованы исследования, направленные на преодоление существующих недостатков варфарина, которые посвящены созданию новых систем его доставки. Для этой цели в качестве носителей препарата исследуются полимеры (M.Zacchigna et al. Eur. J. Pharm. Sci., 2004, 23, 379-384; US Patent 7,323,191 Jan, 29 2008), гидроксипатиты (E.R. Tarr, A. Lasserre, U.Szimulowicz, P.K.Bajpai. Biomed. Sci. Instrum., 1997, 33, 143-148). В данной работе предлагается иммобилизовать варфарин в пористые частицы аморфного диоксида кремния. Материалы аморфного диоксида кремния, как известно, являются биосовместимыми, биodeградируемыми, устойчивыми к микробным атакам, обладают большими возможностями варьирования их свойств (параметров пористой структуры, морфологии частиц, химических свойств поверхности и пр.). С этой целью золь-гель методом с использованием сахаров в качестве темплатов синтезирован ряд мезопористых материалов диоксида кремния с различными

поверхностными группами (гидроксильными, аминопропильными, фенильными, меркаптопропильными). Материалы охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Изучена способность материалов к «загрузке» варфарина методом адсорбции из раствора. На основе полученных данных сделан выбор наиболее перспективных для дальнейшей разработки материалов дмоксида кремния.

Работа поддержана грантом РФФИ 14-03-00022-а

THE EFFECT OF COCRYSTAL FORMER ON DISSOLUTION PROPERTIES OF DRUGS

Volkova T.V.¹, Perlovich G.L.¹, Bauer-Brandle A.²

¹*Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia*

²*University of Southern Denmark, DK-5230, Campusvej 55, Odense M, Denmark
e-mail: vtv@isc-ras.ru*

Development of new and improvement of existing on the pharmaceutical market drugs involves numerous and highly expensive *in vivo* testings. The reasonable way to a cut in expenditure of *in vivo* tests is beforehand excluding the drug candidates with poor transport properties by the preclinical *in vitro* experiments. The conception of *in vitro-in vivo* correlation has been taken on a special significance now. Within the bounds of the conception the search of the correlation between *in vitro* drug release and *in vivo* drug profiles for the compounds of different classes have a particular place and allow reducing the drug development period.

The solubility/dissolution rate parameters are very important for the correct classification of the drug compound according the Biopharmaceutical Classification System (BCS) and, correspondingly, the bioavailability definition. The alternative parameter for the solubility assessment is the intrinsic dissolution test, where the solubility class of a drug is determined by the value of the intrinsic dissolution rate (IDR). The intrinsic dissolution rate, implying the dissolution rate of the pure substance under the constant temperature, pH, and surface area of the sample correlates better with the *in vivo* dissolution dynamics than the thermodynamic solubility. Among the advantages of the dissolution test there are: a small amount of the investigated substance and an opportunity of estimating the changes in the crystal structure and the salt formation by the presence of the bends on the dissolution curve.

Taking into account that for a long time on the pharmaceutical market the pellets have a leader position, the dissolution rate parameter assumes ever greater importance during the drug design. This parameter helps to chose an optimal drug formulation, to evaluate the biopharmaceutical properties of the drug forms with modified and controlled release and the stability, to check up the quality of the finished formulation both during the production and for the present quality control of pellets and also in order to reveal the falsified formulations.

The aim of this study was to investigate the intrinsic dissolution rates of three active pharmaceutical ingredients: caffeine, theophylline and theobromine in phosphate buffer solutions pH7.4 individually and also in the presence of the potential cocrystal formers: saccharine, glutaric acid, salicylic acid and nicotinamide. Intrinsic dissolution rate was obtained using a standard stationary rotating disk dissolution procedure. The analysis on the structure and properties influence on the intrinsic dissolution rate parameter was carried out. It was shown that the presence of saccharine, salicylic acid (up to the definite concentration) and glutaric acid increases caffeine dissolution rate. In contrary, neither of the conformers influences essentially theophylline and theobromine dissolution rate values. Moreover, in consideration of the experimental results, the most promising in terms of increasing the caffeine dissolution rate the coformer - glutaric acid was suggested.

The present research has been supported by EU-research BIOSOL project (№ 2010-1.1-234-069) (Support for training and career development of researches, Marie Curie).

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ЦЕПИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ И РАЗМЕР АССОЦИАТОВ ТЕТРАКАРБОКСИПОРФИРИНАТА КОБАЛЬТА С АКСИАЛЬНОЙ КООРДИНАЦИЕЙ NO И N-МЕТИЛИМИДАЗОЛА НА ЦЕНТРАЛЬНОМ КАТИОНЕ

Волкова Т.В., Мамардашвили Г.М.

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

Поведение синтетических металлопорфиринов в средах, моделирующих кровеносную систему, способствует пониманию процессов, происходящих с молекулами гемоглобина в биологических системах, в том числе аксиальной координации органических и неорганических лигандов, растворения, агрегации. Известно, что параметр растворимости для соединений, имеющих перспективы использования в качестве лекарственных препаратов, является одним из определяющих в плане оценки биодоступности. В связи с этим особый интерес представляет исследование порфиринов, обладающих

низкой растворимостью в водных растворах и разработка методик повышения их растворимости. Как один из вариантов, в качестве солюбилизирующих агентов для гидрофобных молекул могут быть предложены полиэтиленгликоли (ПЭГ). Полиэтиленгликоли, являющиеся биосовместимыми полимерами, в минимальной степени проявляют нежелательные взаимодействия с протеинами и клеточными системами организма. Кроме этого молекулы ПЭГ являются перспективными в плане образования ассоциатов с молекулами порфиринов в растворах. А возможность модификации длины цепи полиэтиленгликоля является удобным инструментом варьирования размеров ассоциатов. Более того, наличие гидрофильных частей этиленгликолей в ассоциатах способствует постепенному взаимодействию с компонентами кровеносной среды и тем самым увеличивает время циркуляции в кровотоке.

Объектом настоящего исследования является 5,10,15,20-тетракис(4-карбоксифенил) порфиринат Co(II) , который образует достаточно прочный аксиальный комплекс с NO и N-имидазолом. На базе синтезированных аксиальных комплексов с использованием полиэтиленгликолей с различными длинами цепей в качестве стабилизаторов были получены коллоидные порфириновые наноассоциаты. Размеры наноассоциатов были охарактеризованы методом динамического светорассеяния. Выявлены закономерности изменения размеров с учетом особенностей строения аксиальных комплексов порфиринов и полиэтиленгликолей. Исследовано влияние присутствия в растворах ПЭГ с различными длинами цепей на растворимость порфирина и его аксиальных комплексов.

Работа проводилась при поддержке Программы Президиума РАН № 24 "Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов", III - «Нанобиотехнологии».

НОВЫЕ СПИРОПРОИЗВОДНЫЕ 1,3-СЕЛЕНАЗИНА С НЕЙРОПРОТЕКТОРНЫМИ И АНТИОКСИДАНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЧЕРЕЗ ИСКУССТВЕННУЮ МЕМБРАНУ

Волкова Т.В., Шарапова А.В., Ольхович М.В., Степанян С.Г., Скворцов И.А.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия, 153045, ул. Академическая, 1,
e-mail: vtv@isc-ras.ru*

Окислительный стресс и дисбаланс внутриклеточного процесса окисления является одной из основных причин возникновения нейродегенеративных заболеваний. Известно, что селеномочевинны проявляют эффективные антиоксидантные свойства, а придание нейропротекторным препаратам антиоксидантного действия является новым направлением разработки многофункциональных соединений, причем наличие атома селена определяет способность соединения подавлять перекисное окисление липидов.

Синтезированы 3 новых бициклических неароматических производных 2-амино-1,3-селеназинового темплата: фенил-(1-селена-3-азаспиро[5.5]ундец-2-ен-2-ил)амин, 4-фторфенил-(1-селена-3-азаспиро[5.5]ундец-2-ен-2-ил)амин, 4-изопропилфенил-(1-селена-3-азаспиро[5.5]ундец-2-ен-2-ил)амин. Измерены коэффициенты распределения соединений в системах: буферный раствор pH2.0/октанол и pH2.0/гексан. Показано, что для системы с гексаном величины коэффициентов распределения располагаются в ряд: 4-изопропилфенил- $\leq$ фенил- $<$ 4-фторфенил-производное. При этом соединения преимущественно распределяются в водную фазу. В системе с октанолом наблюдается иная последовательность: изопропилфенил- $>$ 4-фторфенил- $\geq$ фенил-производное. В этом случае распределение сдвигается в фазу октанола. Изучено влияние концентрации раствора на величины коэффициентов распределения. Выявлено отсутствие концентрационной зависимости коэффициентов распределения pH2.0/октанол, что свидетельствует об отсутствии ассоциативных процессов в системе.

Получены температурные зависимости коэффициентов распределения в интервале температур 20 – 40 °C и рассчитаны термодинамические функции процессов в буферно-октанольных и буферно-гексановых системах. Анализ термодинамических функций распределения показал определяющий вклад энтропийной составляющей энергии Гиббса на процессы распределения, что свидетельствует о преобладающей роли подвижности частиц вещества по сравнению с эффектом их взаимодействия с растворителем.

Изучена мембранная проницаемость синтезированных соединений при 25°C в буфере pH7.4 и рассчитаны кажущиеся значения коэффициентов проницаемости. Показано, что для селенопроизводных наличие как изопропил-, так и фтор-радикала в некоторой степени увеличивает проницаемость по сравнению с проницаемостью соединения с незамещенной фенильной группой. В соответствии с классификацией по биофармацевтической классификационной системе все соединения относятся к веществам с высокой проницаемостью ($\text{Papp} > 0.9 \cdot 10^{-6}$ см/сек), что соответствует высокой абсорбции при оральном применении.

Работа проводилась при поддержке гранта №13-03 00348 фонда РФФИ.

РАСТВОРИМОСТЬ НОВЫХ СЕЛЕНАЗИНОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ НЕЙРОПРОТЕКТОРОВ В МОДЕЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Шарапова А.В., Волкова Т.В., Ольхович М.В., Степанян С.Г., Скворцов И.А.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
avs@isc-ras.ru

В последнее время химия селеноорганических соединений является одним из интенсивно развивающихся направлений биоорганической и медицинской химии, благодаря широкому спектру их биологической активности [1]. Ключевой характеристикой при разработке и использовании лекарственных соединений является растворимость органических соединений в биологически значимых средах. Именно растворимость определяет такие процессы в организме, как абсорбция, распределение и мембранная проницаемость.

Объектами данного исследования являлись гетероциклические спиропроизводные 1,3-селеназина, в которых общий структурный фрагмент молекул связан с заместителями через вторичную амино-группу. Исследуемые «drug-like» соединения находились в виде бромистоводородных солей, что способствует повышению растворимости в водных средах и термодинамической стабильности кристаллов при хранении.

Целью настоящей работы было исследование взаимосвязи молекулярной структуры бициклических неароматических производных 2-амино-1,3-селеназина с растворимостью в модельных биологических растворителях (буферы pH 2.0, pH 7.4; октанол, гексан).

Методом изотермического насыщения измерена растворимость исследуемых соединений в интервале температур 298 – 318 К. На основе полученных данных можно сделать следующие заключения: а) все изученные соединения имеют низкую растворимость в буфере pH 7.4 и гексане $\sim 10^{-5}$ моль/л; б) растворимость веществ в буфере pH 2 и октаноле значительно выше и составляет $\sim 10^{-2}$ и $\sim 10^{-1}$ соответственно; в) в исследованных растворителях наблюдаются следующие тенденции понижения растворимости селеназинов: буфере pH 7.4 и гексане I>II>III, буфере pH 2.0 - I>III>II, октаноле - II>I>III; г) растворимость селеназинов в гексане и буфере pH 7.4 понижается при увеличении температур плавления веществ. На основании значений рКа были выполнены расчеты содержания ионизированных и неионизированных форм молекул соединений в зависимости от pH раствора. Сделано заключение, что с ростом количества протонированных форм растворимость селеназинов в водных средах увеличивается. С использованием экспериментальными зависимостями растворимости соединений от обратной температуры рассчитаны термодинамические функции растворения веществ в указанных растворителях. Для всех систем с преобладающим энтальпийным вкладом в энергию Гиббса наблюдается тенденция возрастания растворимости селеназинов с увеличением межмолекулярного взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Для систем с энтропийно контролируемым процессом растворения рост упорядоченности ведет к понижению растворимости. Полученные данные по растворимости биологически активных селеназинов будут полезны при рациональном синтезе и разработке лекарственных препаратов данной группы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-03-00348-а.

1 C. W. Nogueira, G. Zeni, J. B. T. Rocha. *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 6255-6285.

КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ НОВЫХ ЦИТОТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С 2-ГИДРОКСИПРОПИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ: РАСТВОРИМОСТЬ, СТАБИЛЬНОСТЬ И IN VIVO ИССЛЕДОВАНИЯ

Шарапова А.В., Ольхович М.В., Блохина С.В., Перлович Г.Л.
Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
avs@isc-ras.ru

В последние годы внимание исследователей привлекают соединения, содержащие в структуре фрагмент трифенилметана, проявляющие высокую цитотоксическую активность, в том числе, и в отношении культур клеток метастатической меланомы, резистентных к химиотерапевтическому воздействию, что свидетельствует о перспективности применения их в качестве противоопухолевых агентов. Основной проблемой доклинического применения данных соединений является их низкая растворимость и плохая биодоступность. Одним из направлений повышения биодоступности и расширения возможности создания парентеральных и жидких пероральных лекарственных форм является создание супрамолекулярных комплексов на основе циклодекстрина. Из многочисленных производных циклодекстринов 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин (2HP- β -CD) имеет наибольшую растворимость в

воде и наименее токсичен, благодаря чему широко используется для повышения растворимости труднорастворимых лекарственных соединений.

Целью данной работы являлось получение устойчивых комплексов включения лекарственных соединений трис(1-пентил-1Н-индол-3-ил)метанол (I) и хлорид трис(1-пентилиндо-3-ил)метилия (II) с 2НР-β-CD с улучшенной растворимостью, изучение термодинамики процесса комплексообразования и исследование их противоопухолевой активности.

Методом УФ-спектроскопии были построены фазовые диаграммы растворимости изученных соединений в буферном растворе, содержащем различные концентрации 2НР-β-CD. Для всех полученных комплексов включения наблюдалось линейное увеличение растворимости соединений с возрастанием концентрации циклодекстрина, поэтому полученные фазовые диаграммы могут быть рассмотрены как диаграммы A_L-типа. Линейность данных зависимостей свидетельствует об образовании комплексов состава 1:1 между исследуемыми соединениями и 2НР-β-CD. Установлено, что растворимость соединения I при концентрации циклодекстрина 0.179 моль/л увеличивается в 37 раз и составляет $2.47 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворимость соединения II в растворе с 2НР-β-CD (0.051 моль/л) равна $2.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что превышает растворимость индивидуального соединения в 137 раз. Исследования кинетики растворения показали, что полученный комплекс 2НР-β-CD-соединение II в фосфатно-буферном растворе является нестабильным. Для устойчивого комплекса включения с соединением I были рассчитаны константы устойчивости и термодинамические параметры комплексообразования. Сделан вывод, что процесс образования супрамолекулярного комплекса I – 2НР-β-CD является экзотермическим и энтальпийно определяемым.

In vivo исследования, проведенные на мышах с перевиваемыми злокачественными опухолями, показали, что фармацевтическая композиция, содержащая комплекс включения 2НР-β-CD – соединение I обладает выраженной противоопухолевой активностью в отношении меланомы B-16.

ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСИЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯМИ

Герасимов А.В., Горбачук В.В., Зиганшин М.А., Усманова Л.С.
 Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
 Alexander.Gerasimov@kpfu.ru

Одним из определяющих факторов при использовании твердых форм лекарственных препаратов является их поглощение в желудочно-кишечном тракте, которое в значительной степени определяется растворимостью препарата в воде. Плохорастворимые лекарственные препараты медленно всасываются по сравнению с веществами с высокой растворимостью, что определяет меньшую эффективность их действия.

Многие применяемые на сегодняшний день фармацевтические средства не обладают достаточной эффективностью ввиду низкой адресности их действия и недостаточной растворимости, что влечет за собой увеличение дозировок и, как следствие, рост числа побочных эффектов.

Одним из путей решения этой проблемы является создание твердых дисперсий лекарственных препаратов, сочетающих в себе пролонгированность действия и необходимую гидрофильность, что позволит значительно уменьшить дозировку, сократить число побочных эффектов и увеличить эффективность самого препарата.

Методом низкотемпературной дифференциальной сканирующей калориметрии была показана возможность получения твердых дисперсий фенаcetина, сульфаниламида и лидокаина с биосовместимыми полимерами – полиэтиленгликолями различной молекулярной массы (ПЭГ-1000 и ПЭГ-1400). Установлены оптимальные соотношения полимер-лекарственный препарат при которых кристаллическая фаза лекарственного препарата не фиксируется, фармакологический компонент не проявляет свойства отдельной фазы и образует твердой дисперсии. Для некоторых смесей ПЭГ-1000 с изученными препаратами на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии второго нагрева наблюдаются экзо эффекты, которые связаны с холодной кристаллизацией полимера. Оптимальное соотношение полимер-лекарственный препарат составляет 5-6:1.

Установлено, что предварительное растворение и осушка механических смесей в большинстве случаев не приводит к значительному изменению теплофизических характеристик, но открывает возможность к более легкому и равномерному введению в состав твердых дисперсий различных наполнителей, в том числе и магнитоактивных.

Температура плавления твердых дисперсий на основе ПЭГ-1000 не превышает 35,2°C, что позволяет использовать их как в составе капсульных лекарственных препаратов, так и в виде мазей и суппозиторияв.

Методом УФ-спектрофотометрии была показано, что совместное растворение фенаcetина, сульфаниламида и лидокаина с ПЭГ-1000 и ПЭГ-1400 приводит к увеличению содержания лекарственного препарата в воде, по сравнению с раствором индивидуальных биологически-активных компонентов.

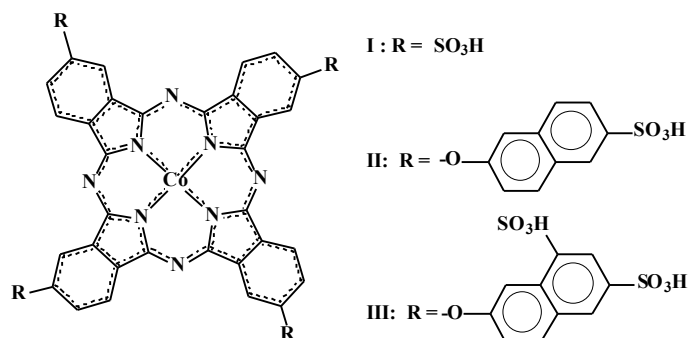
AGGREGATION AND COORDINATION PROPERTIES OF SULPHONATED Co(II) PHTHALOCYANINES

Kuzmin I.A., Voronina A.A., Razumov M.I., Vashurin A.S., Futerman N.A., Litova N.A., Pukhovskaya S.G., Shaposhnikov G.P.

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia
wonderful_37@list.ru*

At present the selective oxidation of hydrocarbons and sulfur-containing compounds with molecular oxygen as the oxidant into the target products is a priority area of catalysis and assumes the use of metal-complex catalysts. One of the rapidly developing areas of research in this area is the catalysis by coordination compounds simulating the action of enzymes. From this point of view, complexes of water-soluble phthalocyanines are the promising compounds. Association of coordination compounds in the water solutions of phthalocyanines creates certain problems when they are used as catalysts. It has been found that metal complexes of phthalocyanine in solutions are able to form dimers and associates of various types.

Aggregation significantly reduces their catalytic activity, because the reaction center closes. The state of di- and tetrasulpho-substituted phthalocyanines of cobalt(II) in water and water-pyridine solutions has been studied in the present work.



Dissolution of investigated metal phthalocyanines in slightly alkaline solution (pH 8) occurs due to the formation of the salts. It has been found that sulphonated phthalocyanine derivatives in concentration range from $2 \cdot 10^{-7}$ to $2 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ in the aqueous solutions are a mixture of monomer and associated forms, dimers and higher order associates being present in the solution. It is also found that the dimer forms absorb in the

range of 615 - 630 nm, while monomer – ones at 670 - 675 nm. In terms of the structure of the investigated compounds we can assume preferential formation of π - π -dimers or μ -oxo-dimers. To determine the type of aggregation of compounds (I - III), we investigated the temperature dependence of the UV-Vis spectra of the solutions and the processes of their molecular complexation with pyridine.

Thus, it has been found out that: 1) sulphonate phthalocyanines in a solution form dimers predominantly of π - π type; 2) removal of sulphonate groups from the dual macro ring and the increase in their number promote dissociation of the π - π dimer of sulpho-substituted cobalt phthalocyanine; 3) addition of small amounts of strong bases, such as pyridine, promotes destruction of Co-phthalocyanine dimers and the shift of the equilibrium towards the monomeric form.

The reported study was partially supported by RFBR, research project No. 13-03-00615-a.

НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Голубчиков О.А.¹, Горнухина О.В.¹, Вершинина И.А.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

golubch@isuct.ru

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

В докладе описаны методы поверхностной модификации полипропиленовых и лавсановых пленок и нетканых материалов лекарственными препаратами, порфиринами и металлопорфиринами.

Для закрепления биологически активных соединений на полимерах требуется предварительная активация поверхности. Для этих целей нами использованы разнообразные методы химического воздействия, плазмохимическая и растворо-плазмохимическая обработка. Исследования выполнены с использованием нетканых материалов, а также полимерных пленок более удобных в эксперименте.

Активированные материалы далее обрабатывали растворами биологически активных соединений, которые иммобилизуются при этом как за счет образования ковалентных связей за счет активных функциональных групп на поверхности полимера, так и за счет нековалентных взаимодействий. Слабо связанные вещества удаляли, промывая материалы теми или иными растворителями.

Полученные материалы далее исследовали на предмет микоцидной и бактериоцидной активности. Показано, что ряд тетрапиррольных соединений способен уничтожать болезнетворные бактерии и грибки либо препятствовать их размножению.

С использованием описанного методологического подхода получены гибридные материалы с противовоспалительным эффектом.

РАСТВОРИМОСТЬ НОВЫХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ФОСФАТНОМ БУФЕРЕ

Ольхович М.В., Шарапова А.В., Блохина С.В., Волкова Т.В., Перлов Г.Л.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

omv@isc-ras.ru

Болезнь Альцгеймера - широко распространенное нейродегенеративное заболевание наиболее трудно поддающееся терапии. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют об эффективности бициклических гетероциклических соединений для лечения данного вида заболеваний. Определение растворимости биологически активных соединений является первой стадией скрининга, предваряющей дорогостоящие *in vivo* испытания с целью сокращения расходов на разработку препарата. Одним из методов изменения растворимости веществ является структурная модификация молекул.

Цель работы заключалась в установлении закономерностей влияния молекулярной структуры, липофильности и донорно-акцепторных свойств новых бициклических производных на их растворимость в буферном растворе pH 7.4, моделирующем среду кровеносной системы организма.

В настоящей работе были исследованы 11 новых бициклических соединений -перспективных кандидатов для лечения нейродегенеративных заболеваний. Все изученные соединения имеют общий бициклический фрагмент с различными по химической природе (алкил-, галоген, карбонил-, циан-) и структуре арильными заместителями. Растворимости синтезированных веществ в фосфатном буфере были измерены в области температур 293 – 315 К методом изотермического насыщения с использованием спектрофотометрического анализа. Проведенные исследования показали, что растворимость изученных веществ изменяется в интервале от $9.02 \cdot 10^{-5}$ до $1.05 \cdot 10^{-4}$ моль/литр. Выполненный анализ взаимосвязи структуры с растворимостью показал, что наиболее низкую растворимость имеет дихлор-производное, а наиболее высокую – соединение с атомом фтора.

Для сравнительной оценки влияния природы введенных в бициклы заместителей на растворимость были применены физико-химические дескрипторы HUBOT, характеризующие донорно-акцепторные свойства веществ. Установлены корреляции величин растворимости алкил- и галоген-производных с использованными дескрипторами. Полученные данные показывают, что введение в структуру бицикла заместителей обуславливает различия в донорно-акцепторных свойствах молекул, что приводит к соответствующим изменениям растворимости. В ряду алкил- и галоген-производных с увеличением дескрипторов $\Sigma E_{ad}/\alpha$ логарифм растворимости линейно увеличивается.

На основании температурных зависимостей растворимости рассчитаны термодинамические функции процесса растворения соединений. К характерным особенностям бициклических производных относятся высокая эндотермичность и отрицательные энтропии растворения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 12-03-00019-а).

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ АППЛИКАЦИОННЫХ ХИТОЗАН-ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мезина Е.А., Юсова А.А., Липатова И.М.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1

E-mail: aay@isc-ras.ru

В последнее время возрос интерес к использованию хитозана в качестве связующего-пролонгатора для иммобилизации на текстильных материалах лекарственных препаратов при получении изделий медицинского назначения. Этот интерес обусловлен абсолютной нетоксичностью и биосовместимостью этого природного полисахарида. Аппликации на основе нетканого материала с иммобилизованными на

нем биологически активными веществами предназначены для лечения местных поражений кожи, а также для трансдермального введения лекарственных препаратов.

Способность полимерных пленок высвобождать введенные низкомолекулярные вещества, в частности лекарственные препараты, определяется их надмолекулярной структурой, которая закладывается уже на стадии приготовления формовочного раствора. К факторам, определяющим структуру хитозановых пленок, относится степень деацетилирования (СД) хитозана, численно равная доле глюкозаминных звеньев в макромолекулах. В настоящей работе использованы образцы хитозана с различной степенью деацетилирования (0,82 и 0,60). Кроме того, структуру пленок можно существенно изменить, подвергнув исходные растворы хитозана интенсивным механическим воздействиям. В данной работе для механической активации растворов хитозана использовали роторно-импульсный аппарат.

На основе механически активированных растворов хитозана и нетканых текстильных подложек были получены аппликации методом поверхностного нанесения или пропитки. Эффект пролонгации оценивали по времени высвобождения 85% лекарственного препарата, нанесенного на материал. Эффект механической активации по-разному проявляется для высоко- и низкодеацетилированных хитозанов. В случае хитозанов с высокой степенью деацетилирования механическая обработка вызывает усиление эффекта пролонгации, т.е. замедление процесса высвобождения растворимого лекарственного препарата из пленки аппрата. Это связано с тем, что повышение структурной однородности раствора в результате его механической активации создает условия для более плотной упаковки макромолекул в пленке, образующейся из него при высыхании. В случае хитозана с низкой степенью деацетилирования механическая активация инициирует образование трехмерной сетки физического гидрогеля. Гелеобразование обусловлено механоиницированными гидрофобными взаимодействиями между остаточными хитиновыми фрагментами полимера. При высушивании гидрогеля образуется более рыхлая полимерная сетка, что является причиной увеличения скорости десорбции введенного препарата.

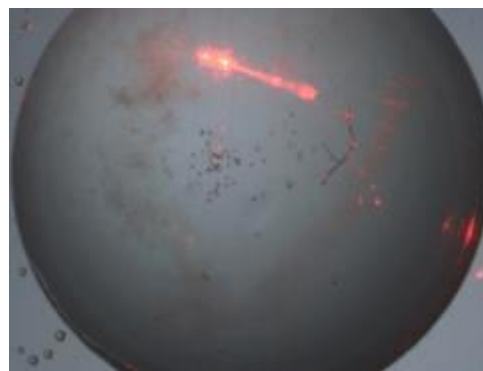
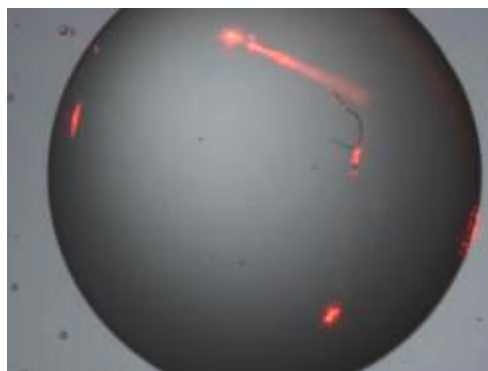
Продемонстрирована возможность целенаправленного изменения транспортных свойств пленочных хитозановых носителей путем варьирования условий механической активации формовочных растворов.

МЕТОД DLS ДЛЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ УРИДИНФОСФОРИЛАЗЫ ИЗ *SALMONELLA* *TYPHIMURIUM*

Сотниченко С.Е., Лашков А.А., Габдулхаков А.Г., Михайлов А.М.
Институт кристаллографии Российской академии наук, Москва, Россия
sombrios@mail.ru

Метод динамического светорассеяния (DLS) широко используется для определения размера агрегатов молекул белков и скорости агрегации в растворе. С совершенствованием приборной базы появилась возможность использования DLS для контроля параметров кристаллизации на начальных стадиях. Введение инструмента динамического светорассеяния в механизм обратной связи роботизированных кристаллизационных установок, позволяет проводить скрининг условий кристаллизации в автоматическом режиме.

Была проведена кристаллизация комплекса УФазы из *Samonella typhimurium* с тимидином, используя роботизированную установку с DLS контролем – Xtall-controller (Гамбург, Германия). Анализ результатов показал, что DLS является подходящим методом для быстрого проведения предварительного скрининга условий кристаллизации белков (начало эксперимента — левая картинка, конец - правая).



Итоговые условия кристаллизации: противораствор – 40% полиэтиленгликоля 3350, 0.1 М буфера Трис-малеат–NaOH pH 5.5. Кристаллизационная капля содержала 2 мл раствора УФазы (11.3 мг/мл белка и 10 mM трис–HCl буфера pH 7.3), 0.3 мл 2-пропанола, 2 мл 100 mM раствора тимидина и 1.3 мл противораствора. Кристаллы (0.07 Å 0.3 Å 0.5 mm) выросли спустя 1-2 недель, пригодными для

рентгеновского эксперимента. Съёмка набора дифракционных данных была проведена при температуре 100K на станции 14.2, синхротрона BESSY II, Берлин.

Исходный набор фаз структурных факторов для решения пространственной структуры комплекса УФазы с тимидином получен методом молекулярного замещения в программе Phaser. В качестве стартовой атомной модели использовалась В-субъединица структуры комплекса УФазы с 2,2'-ангидроуридином (при разрешении 1.86 Å, ID PDB: 3FWP). Уточнение структуры комплекса УФазы с тимидином проводили в программном комплексе Phenix. Структура комплекса депонирована в Protein Data Bank, PDB ID: 4OGK.

DLS-метод позволяет отслеживать процесс кристаллизации в режиме реального времени, что даёт возможность тонко регулировать состав кристаллизационной капли. Кроме того, нет необходимости в дополнительном пипетировании для проведения измерений.

КОНКУРЕНТНЫЕ МЕХАНИЗМЫ КРИОСИНТЕЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОФОРМ

Морозов Ю.Н., Утехина А.Ю., Сергеев Г.Б.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

yunmor@mail.ru

Разработана и запатентована криохимическая технология получения лекарственных наночастиц, основанная на оригинальных способах перевода исходного соединения в газовую фазу и создании управляемого потока молекул к холодной поверхности [1].

Реализованы два варианта технологии, отличающиеся механизмами зародышеобразования и роста частиц:

- подвод молекул к холодной поверхности в условиях исключаяющих их столкновение в газовой фазе. Способ ведет к гетерогенному формированию наночастиц на поверхности. Проведен анализ влияния на зародышеобразование и рост частиц процессов отражения, аккомодации, поверхностной миграции и агрегации;

- подвод молекул к холодной поверхности направленным потоком нагретого газа – носителя. Возникающий в потоке газа – носителя градиент температур приводит к пересыщению газовой фазы относительно исходных паров вещества, что обеспечивает эффективное гомогенное зародышеобразование и последующий рост наночастиц. Детально проанализированы особенности процессов зародышеобразования и роста частиц по гомогенному механизму и возможности его перехода в гетерогенный.

Проведено модельное рассмотрение влияния экспериментальных параметров на конкуренцию механизмов. Выводы модели сопоставлены с данными по криосинтезу наночастиц феназепам [2], дегидроэпиандростерона [3], 5-андростендиола-3β,17β [4].

- 1 Ю.Н. Морозов, А.Ю. Утехина, В.П. Шабатин, В.В. Чернышев, Г.Б. Сергеев, *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*, 2012, **57**, № 5-6, 43 – 52.
- 2 G.B. Sergeev, B.M. Sergeev, Yu.N. Morosov and V. V. Chernyshev, *Acta Cryst.*, 2010, **E66**, o2623.
- 3 Ю.Н. Морозов, А.Ю. Утехина, Г.Б. Сергеев, В.В. Чернышев, В.В. Чистяков, Н.П. Гончаров, Заявка на патент РФ № 2013114149 от 23.03.2013.
- 4 А.Ю. Утехина, А.А. Москова, Ю.Н. Морозов, П.Н. Колотилова, Б.М. Сергеев, Г.Б. Сергеев, *Бутлеровские сообщения*, 2011, **25**, № 6, 71 – 76.

ОБРАЗОВАНИЕ ДКФД В ПРИСУТСТВИИ ХИТОЗАНА И АМИНОКИСЛОТ

Баринов С.М., Фадеева И.В., Петракова Н.В., Фомин А.С., Гольдберг М.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

fadeeva_inna@mail.ru

Применение фосфатов кальция (ФК) в остеопластической хирургии связано с их основным преимуществом – химическим и структурным подобием костной ткани. Композиционные материалы, содержащие наряду с ФК биополимеры, эластичны, что позволяет заполнять костные дефекты любой формы, близки по структуре к костной ткани [1]. Хитозан обладает биосовместимостью, иммуностимулирующим действием, антибактериальной активностью, высокой скоростью биорезорбции, отсутствием химической токсичности и эластичностью. Введение кислых двухосновных аминокислот в

хитозан позволяет перевести последний в водорастворимую форму за счет образования ионного соединения, содержащего полимерный катион хитозония.

Изучено образование ФК в растворах хитозана в присутствии аспарагиновой (Asp) и глутаминовой (Glu) аминокислот. Полученные материалы исследованы методами ИК спектроскопии, СЭМ, ПЭМ (рис.1, 2). На основании ИК спектроскопических исследований сделано предположение, что в присутствии аминокислот происходит протонирование аминогруппы хитозана, а карбоксильная группа аминокислоты является мостиком, связывающим полимерную молекулу хитозана с фосфатом кальция.

Полученные композиты могут применяться для получения матриц, используемых в остеопластической хирургии.

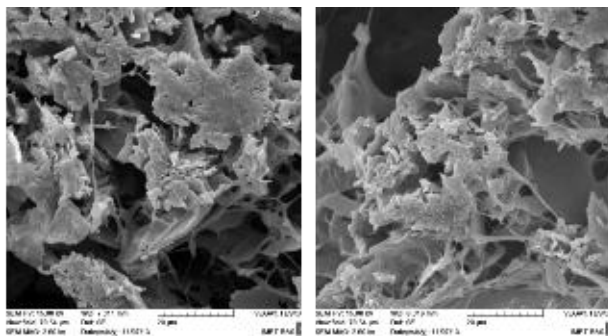


Рис.1. Микрофотографии композиционных соединений ДКФД-хитозан: а – с 5% растворами хитозана и глутаминовой кислоты; б - с 5% растворами хитозана и аспарагиновой кислоты.

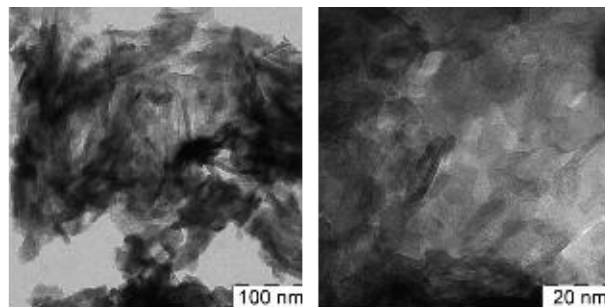


Рис.2. Данные ПЭМ композиционных соединений ДКФД-хитозан: а – с 5% растворами хитозана и глутаминовой кислоты

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН П24

1. Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. 2010. Т.79. С.15-32.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ В ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА

Никонорова Н.И.¹, Фадеева И.В.², Трофимчук Е.С.¹, Мальцев Д.К.¹, Баринов С.М.²

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

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

e-mail: fadееva_inna@mail.ru

В настоящее время интенсивно ведутся исследования, связанные с возможностью синтеза искусственных аналогов компонентов зубной и костной ткани на основе гидроксифосфатов кальция, например, гидроксиапатита, с общей формулой $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2$, где $0 \leq x \leq 1$. В организме костная ткань представляет собой композиционный материал, состоящий из коллагена и пластинчатых кристаллов гидроксиапатита размером 20-50 нм. Поэтому изучение наноконпозиционных материалов полимер-фосфаты кальция является перспективным направлением исследований.

В настоящей работе синтез фосфатов кальция осуществляли в объеме пор полимерных матриц на основе промышленных пленок полиэтилена высокой плотности ($M_w=2 \times 10^5$, $h=75$ мкм, $\alpha=70\%$, $T_{пл}=130^\circ\text{C}$), изотактического полипропилена ($M_w=3 \times 10^5$, $h=140$ мкм, $\alpha=65\%$, $T_{пл}=165^\circ\text{C}$) и поли-L-лактида ($M_w=2 \times 10^5$, $h=300$ мкм, $T_g=60^\circ\text{C}$), пористая структура которых была сформирована по механизму крейзинга в жидких адсорбционно-активных средах (этанол, изопропанол). Крейзинг – это один из видов неупругой деформации аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров, в результате которого полимер приобретает ориентированную фибриллярно-пористую структуру с диаметром пор и фибрилл около 10 нм и эффективной объемной пористостью до 40-60 об.%. Фосфаты кальция получали по реакции обмена между водными растворами нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, используя метод противоточной диффузии.

В результате синтеза были получены пленочные композиты белого цвета. Содержание второго компонента после проведения реакции в течение 1-3 суток составило 20-30 мас.%. Методами электронной микроскопии было обнаружено, что образующиеся в полимерной пленке частицы наполнителя имеют размер 10-40 нм и локализуются только в крейзах. Использование пористых матриц различной структуры позволяет получать композиты разной морфологии.

Обнаружено, что при удалении полимерной матрицы путем ее выжигания при 700°C остаются игольчатые кристаллы карбонатапатита длиной 100-150 нм и диаметром около 10 нм. В ряде случаев остаток после прокаливания получали в виде пористой пластины толщиной 15-20 мкм, состоящей из сферических частиц диаметром 50-90 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 13-03-00652) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-1683.2014.3).

1. Баринов С.М. // Успехи химии. 2010. Т.79. С.15-32.
2. Н.Ф. Бакеев, А.Л. Волынский, Н.И. Никонорова, С.С. Абрамчук, Е.С. Трофимчук, И.В. Фадеева, С.М. Баринов // ДАН. 2009. Т.426. С.63-65.

SIZE-CONTROLLED SYNTHESIS OF VATERITE POLYCRYSTALS

Trushina D.B.^{1,2,3}, Bukreeva T.V.^{3,4}, Antipina M.N.²

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,

²Institute of Materials Research and Engineering, Singapore,

³Shubnikov Institute of Crystallography RAS, Moscow, Russia

⁴National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

trushina.d@mail.ru

Calcium carbonate (CaCO_3) attracted a lot of attention in biomedical research and personal care applications as a material with excellent biocompatibility, physical stability and mild conditions of decomposition [1, 2]. Among the polymorph modifications of CaCO_3 , spherical vaterite polycrystals are exceptionally favorable due to mechanical properties, porous structure, ability to absorb, deliver and release a variety of biomacromolecules [1, 3]. The simplest common synthesis method allows particles with the size ranging from 5 μm to 15 μm [1], while in vivo and intracellular delivery applications require drug carriers small enough to penetrate the blood capillaries and somatic cells. So the size of CaCO_3 has to be reduced and the main goal of the research is to develop a synthesis method that allows sub-micron CaCO_3 vaterite polycrystals in controlled manner.

To achieve sub-micron sized particles, ethylene glycol (EG) and glycerol were used in our protocol as additives to the aqueous medium. These alcohols are known to promote vaterite polymorph formation also influencing the particle size and preventing the recrystallization process [4]. Stable vaterite particles with controlled morphology and size ranging from 4 μm to 0.3 μm were synthesized by changing the salt:additive ratio, salt concentration and temperature. Fig.1 reflects the size of the particles synthesized under several conditions of the used proving the major impact of the alcohol additives.

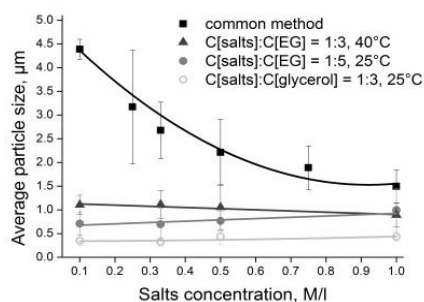


Fig.1 Average particle size dependence on the precipitation conditions

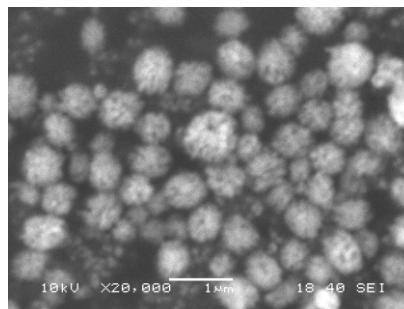


Fig.2 SEM-image of the small spherical vaterite polycrystals

Increase the additive:salts ratio and using less concentrated salts solutions contribute to the formation of sub-micron (down to 300 nm – 400 nm) particles. The smallest obtained vaterite polycrystalline spheres are shown in Fig.2.

1. G.B. Sukhorukov, D.V. Volodkin, A.M. Gunther et al. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 2073–2081,
 2. Y. Ueno, H. Futagawa, Y. Takagi, A. Ueno, Y. Mizushima. *J. Control. Release*, 2005, **103**, 93–98,
 3. Z. She, C.X. Wang, J. Li, G.B. Sukhorukov, M.N. Antipina. *Biomacromolecules*, 2012, **13**, 2174–2180,
 4. E.M. Flaten, M. Seiersten, J.-P. Andreassen. *J. Cryst. Growth*. 2009, **311**, 3533–3538.
- Daria Trushina thanks RFBR (Russia, Grant № 14-03-31889), A*Star Graduate Academy (Singapore) for funds support.

СИНТЕЗ СУБМИКРОННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Гопин А.В., Николаев А.Л.

*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия
gopin@radio.chem.msu.ru*

В работе рассмотрен вариант синтеза субмикронных сферических частиц карбоната кальция. Потребность синтеза таких частиц определяется возможностью их использования в ультразвуковой терапии онкологических заболеваний. В основе этой терапии лежит эффект твердофазной соносенсибилизации, суть которого состоит в том, что при наложении акустического поля на гидрогелевую среду интенсивность тепловых и кавитационных эффектов существенно повышается, если эта среда содержит кристаллы определенных веществ – соносенсибилизаторов.

Кристаллы соносенсибилизаторов могут быть как введены системно в виде уже готовых частиц, так и синтезированы непосредственно в опухоли из нетоксичных нелекарственных прекурсоров. Возможность такого синтеза объясняется особыми условиями в опухолевой ткани (пониженное значение pH, повышенное содержание ионов кальция в межклеточной жидкости). Таким образом, используя эти отличия можно добиться избирательности образования и накопления наночастиц и их агрегатов преимущественно в опухоли. Однако скорость образования кристаллов и их количество может оказаться недостаточным для выраженного противоопухолевого эффекта, поэтому использование уже готовых твердых соносенсибилизаторов окажется предпочтительным.

Также особые условия в опухоли могут оказывать воздействие на частицы соносенсибилизатора. Так эти частицы могут растворяться в кислых условиях опухолевой ткани с выбросом лекарственного вещества. Примером могут быть нанокристаллы и агрегаты нанокристаллов карбоната кальция. Во-первых, они сами по себе обеспечивают сонодинамический эффект. Во-вторых, при растворении в кислых условиях опухоли могут выделять предварительно сорбированное лекарственное средство и понижать кавитационную прочность среды за счет насыщения растворенным углекислым газом, дополнительно усиливая терапевтический эффект.

В рамках данной работы методом пиролиза аэрозолей водных растворов кальциевых солей были синтезированы субмикронные сферические частицы карбоната кальция. В качестве прекурсоров были выбраны ацетат и формиат кальция. Также было исследовано влияние введения добавок полностью разлагающегося при пиролизе вещества – нитрата аммония – в исходные растворы. В результате установлено, что такое введение оказывает существенное влияние на размеры и морфологию синтезированных частиц.

Была оценена стабильность синтезированных образцов в водных растворах. Показана существенная зависимость динамики изменения сфероидов карбоната кальция от состава этих растворов. Все полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. По результатам микроскопических исследований определены функции распределения сферических частиц карбоната кальция по размерам.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности синтеза сферических частиц карбоната кальция заданного размера. Также оценена возможность стабилизации этих частиц в водных растворах для их дальнейшего применения в сонодинамической терапии онкологических заболеваний.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРОКАТЕХИНА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ

Горбачевич Г.И.¹, Логинова Н.В.¹, Ковальчук Т.В.¹, Осипович Н.П.¹, Полозов Г.И.¹

¹*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь
ktv-chem@mail.ru*

Результаты исследования комплексов металлов с производными пирокатехина показали их перспективность как потенциальных антимикробных и противовирусных агентов [1]. В связи с этим направленное модифицирование таких лигандов и синтез на их основе биоактивных металлокомплексов представляет значительный интерес для расширения области поиска новых эффективных химиотерапевтических агентов.

Нами была разработана оригинальная методика синтеза комплексов серебра с *o*-дифенольными производными тиогликолевой кислоты 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфинил)уксусной кислоты, 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфинил)уксусной кислоты и 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфинил)пропионовой кислоты, позволяющая регулировать

геометрические и электронные параметры комплексов Ag(I), и таким образом получать биоактивные соединения с заданными характеристиками.

Для серосодержащих *o*-дифенолов установлено образование комплексов Ag(I) с мольным отношением Ag(I)/лиганд=1:2, которые в водно-этанольной среде формируют плохо закристаллизованные или аморфные осадки с сохранением стехиометрии. Установлено, что для получения стабильных комплексов Ag(I) в твердом состоянии обязательно выполнение следующих условий: 1) участие в координационном взаимодействии карбоксильной группы лиганда; 2) малая растворимость комплексов в реакционной среде; 3) устойчивость лигандов к окислению в присутствии ионов Ag(I). Однако эти комплексы практически невозможно получить в виде хорошо оформленных поли- или монокристаллов, пригодных для полного структурного анализа, поскольку координированные лиганды имеют несколько заместителей, создающих пространственные затруднения, в том числе для строго упорядоченной кристаллизации твердой фазы.

По результатам термогравиметрического исследования было установлено, что синтезированные комплексы Ag(I) термически устойчивы до 150 °С и не содержат молекул растворителя. Геометрические и электронные параметры комплексов определены на основании данных ИК-, УФ-спектроскопии и квантово-химических расчетов. Параметры спектров ЭПР комплексов (синглет, $g=2,0039$), а также слабая люминесценция в области 550–575 нм и полоса 270–290 нм в спектрах возбуждения комплексов позволяют предположить образование комплексов с частичным переносом заряда между орбиталями Ag(I) и лиганда, что приводит к появлению высокой восстановительной способности у синтезированных соединений. Особенность комплексов этого типа – активное участие редокс-орбиталей лиганда в химических и физических превращениях, обусловленных взаимодействием неспаренных электронов. Координация такого неинноцентного лиганда в зависимости от условий может осуществляться в различных редокс-формах, причем возможно одновременное присутствие в комплексе различных редокс-изомеров.

1. N.V. Loginova, T.V. Koval'chuk, G.I. Polozov, N.P. Osipovich, A.A. Chernyavskaya, V.L. Sorokin, O.I. Shadyro. Redox-active antimicrobial metal complexes with sterically hindered *o*-diphenol and *o*-aminophenol derivatives. In: *Biometals: Molecular Structures, Binding Properties*, eds. G. Blanc, D. Moreau. Hauppauge, New York: Nova Science Publisher's. **2010**, 59–90.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРЕНИЯ β -АЛАНИНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЯХ

Смирнов В.И., Баделин В.Г.

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

E-mail: vis@isc-ras.ru

Методом калориметрии впервые измерены энтальпии растворения β -аланина (β -Ala) в водных растворах ацетонитрила (AN), ацетона (AC), формамида (FA), N-метилформамида (MFA), N,N-диметилформамида (DMF), N,N-диметилацетамида (DMA) и N,N-диметилсульфоксида (DMSO) при концентрации амидов $x_2 = 0 - 0.3$ м.д. и $T=298,15$ К. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения и переноса β -Ala из воды в смешанный растворитель, а также энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий, h_{xy} , β -Ala с молекулами органических растворителей. Рассмотрено влияние состава водно-органической смеси на энтальпийные характеристики β -Ala и показана взаимосвязь со структурой органических растворителей. Дан сравнительный анализ термодинамических характеристик растворения β -Ala и D,L- α -аланином в одноимённых смесях. С помощью четырёхпараметрового корреляционного уравнения Камлета-Тафта (1) проведена количественная оценка вкладов в энергетику парных взаимодействий β -Ala – органический растворитель, обусловленных полярностью/поляризуемостью, кислотностью и основностью органического растворителя.

$$h_{xy} = A_0 + A_1(\delta^2_1/1000)(V_2/100) + A_2(\pi_1^* \pi_2^*) + A_3(\alpha_1 \beta_2) + A_4(\beta_1 \alpha_2), \quad (1)$$

Увеличение молярного объема и кислотности органического растворителя будут ослаблять энергетику парных взаимодействий β -Ala – органический растворитель, а увеличение полярности, поляризуемости и основности растворителя будут способствовать парным взаимодействиям. Энергия межмолекулярных взаимодействий β -аланина с молекулами органических растворителей в водном растворе будет зависеть не только от состава смеси и структуры органического растворителя, но и от их физико-химических свойств. Изменения энтальпий растворения и переноса α - и β -изомеров аланина при концентрации органических растворителей $x_2 < 0.15$ имеют сходный характер в аналогичных водно-органических смесях. Здесь β -аланин сольватируется сильнее, чем D,L- α -аланин. Заметное различие в динамике изменения энтальпий переноса α - и β -аланинов наблюдается только с увеличением концентрации органического растворителя в смеси при $x_2 > 0.2$, а D,L- α -аланин сольватируется сильнее, β -аланина в большинстве смешанных растворителей.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА БИНАРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ВОДА+ДИМЕТИЛФОРМАМИД НА ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ L-ПРОЛИНА

Смирнов В. И., Баделин В. Г.

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

vis@isc-ras.ru

Водно-органические смеси, в частности – водные растворы алифатических амидов, являются объектами многих научных исследований. Они часто используются для изучения взаимосвязи между растворимостью лекарственных препаратов, на основе аминокислот и различными физико-химическими свойствами органических со-растворителей. Кроме того, амиды используются в качестве простых образцовых веществ при изучении пептид-пептид взаимодействия в водных растворах, так как их молекула содержит фрагмент белковых молекул – пептидную (-CONH)-группу. В настоящей работе мы исследовали процессы растворения L-пролина в водном растворе диметилформамида в диапазоне температур 293.15÷308.15K и его концентрации $x_2=0\div0.3$ м.д. В качестве объекта исследования нами выбрана гетероциклическая аминокислота L-пролин. Это одна из важнейших аминокислот, входящих в состав белков практически всех организмов. В результате проведенного эксперимента были получены стандартные значения энтальпий растворения и переноса L-пролина, а также рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий с молекулами диметилформамида. Проведён сравнительный анализ полученных термодинамических характеристик растворения L-пролина с аналогичными характеристиками других аминокислот, как ароматических (L-фенилаланин, L-триптофан), так и алифатических (глицин, аланин, L-треонин, L-метионин) при 298.15K. Установлено, что увеличение температуры смеси вода+диметилформамид на каждые пять градусов 293.15 K, 298.15K, 303.15K, 308.15K увеличивает эндотермичность растворения L-пролина практически на одну и ту же величину при каждом составе смешанного растворителя. Зависимости $\Delta_{tr}H^\circ = f(x_2)$ имеют одинаковую форму при каждой температуре во всём изученном диапазоне концентраций диметилформамида в смеси. Это свидетельствует о том, что при изменении температуры смеси вода+диметилформамид характер сольватации L-пролина не изменяется. Увеличение концентрации диметилформамида в смеси приводит к монотонному увеличению эндотермичности растворения L-пролина вплоть до $x_2=0.3$ м.д. Это связано с усилением парных взаимодействий между молекулами воды и молекулами диметилформамида и доминированием, в общем эффекте взаимодействия, процессов связанных с дегидратацией взаимодействующих молекул над эффектами прямых взаимодействий между ними. Сравнение аналогичных термодинамических характеристик процессов растворения L-пролина в смеси вода+диметилформамид с другими (алифатическими и ароматическими) аминокислотами показало, что важную роль в межмолекулярных взаимодействиях аминокислота-диметилформамид играет наличие в её молекуле гидрофобных и гидрофильных заместителей и способность образовывать водородные связи с молекулами диметилформамида.

УФ-СПЕКТРОСКОПИЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНОКИСЛОТЫ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г., Тарасова Г.Н., Межевой И.Н.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

tey@isc-ras.ru

Ароматические и гетероциклические соединения, включая аминокислоты, витамины, пиримидиновые основания, играют важную роль во многих химических и биохимических процессах, присутствуют в живых клетках, входят в состав нуклеотидов и рибонуклеиновых кислот, множества фармацевтических препаратов. В настоящее время недостаточно сведений об особенностях взаимодействия молекул рассматриваемых соединений в условиях, моделирующих их окружение в живом организме. В представленной работе проведено УФ-спектроскопическое исследование взаимодействия ароматических аминокислот (L-фенилаланина, L-триптофана) с кислотным (никотиновая кислота) и основным (урацил) лигандами в буферных растворах с pH 7.35.

УФ-спектры поглощения исследуемых систем регистрировались в интервале длин волн от 200 до 400 нм при комнатной температуре (296.15 K) на спектрофотометре Specord M-40 в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 0.1см относительно воды. Комплексообразование аминокислот с лигандами при pH 7.3 изучали на максимуме длины поглощения лигандов при постоянной концентрации Phe и Trp ($c=2,5\cdot10^{-4}$ моль/л) и варьируемой концентрации лиганда (от $c=2,5\cdot10^{-4}$ моль/л до $2,0\cdot10^{-2}$ моль/л).

Характер зависимости изменения оптических плотностей от концентрации никотиновой кислоты или урацила свидетельствует о наличии взаимодействия в рассматриваемых системах. С использованием закона Бугера–Ламберта–Бера определены молярные коэффициенты экстинкции L-фенилаланина ($\varepsilon^{261,258}=280$), L-триптофана ($\varepsilon^{261}=5160$), ($\varepsilon^{258}=4000$), никотиновой кислоты ($\varepsilon^{261}=3880$) и урацила ($\varepsilon^{258}=9400$). Вычислена оптическая плотность максимума полосы поглощения (ΔA) комплекса в каждом из растворов, учитывая поглощение исходных компонентов. На основе полученных данных (ΔA) с использованием компьютерной программы AFTMT [1] рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексов и их стехиометрия. При проведении расчетов учитывали различные стехиометрические схемы взаимодействия реагентов. Показано, что ароматические аминокислоты Phe и Trp образуют с никотиновой кислотой и урацилом молекулярные комплексы состава 1:2, имеющие константы связывания средней силы. Выявлено, что более стабильный комплекс образуется при взаимодействии L-фенилаланина и L-триптофана с урацилом (основным лигандом), чем с никотиновой кислотой (кислотным лигандом).

Полученные результаты будут способствовать углублению понимания природы этих взаимодействий в указанных условиях и могут быть полезны при изучении процесса конъюгации белка с лекарственными препаратами, приводящего к образованию более гидрофильных и менее токсичных метаболитов.

1. В.А. Бородин, В.П. Васильев, Е.В. Козловский. В сб.: *Математические задачи химической термодинамики*. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219-226.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФУЗИОННОГО МЕТОДА КНУДСЕНА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭНТАЛЬПИЙ СУБЛИМАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

Тюнина Е.Ю.¹, Баделин В.Г.¹, Тюнина В.В.², Краснов А.В.², Гиричев Г.В.²

¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
tey@isc-ras.ru

Энтальпия сублимации является важнейшей термодинамической характеристикой органических кристаллов, знание которой необходимо для определения энтальпии сольватации веществ в жидких средах, энтальпии образования в газовой фазе, для оценки молекулярной упаковки в кристаллах и реализации алгоритма теоретического расчета энергии кристаллической решетки биологически активных соединений. Экспериментальное определение энтальпий сублимации аминокислот, структурных единиц белковых молекул, затруднено вследствие их низкой термостабильности и невысоких значений давления паров. Для восполнения имеющегося пробела в термодинамических данных испарения низколетучих органических соединений проведено исследование сублимации ароматических аминокислот (L-фенилаланина, L-тирозина, L-триптофана) эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара. Для этой цели использован магнитный масс-спектрометр МИ 1201 (90°, $r=200$ нм) с электронной ионизацией, адаптированный для эффузионных экспериментов в интервале температур 273-1500 К. Инструментальная чувствительность позволяла определять массу ионов с точностью до ± 2 а.е.м. в интервале масс 2-800 а.е.м. при ускоряющем напряжении 5 кВ. Образцы помещались в молибденовую эффузионную ячейку, для которой отношение между площадью испарения и эффузионной щели составляло 1000. Температура нагревания ячейки фиксировалась WRe-5/20 термопарой. Энергия ионизирующих электронов составляла 50 эВ. Все эксперименты проводились под вакуумом. Установлено, что в полученных масс-спектрах паров указанных соединений во всем температурном интервале их существования отсутствуют ионы с массой, превышающей массу молекулярного иона. Обсуждается характер фрагментации ароматических аминокислот при ионизации электронами.

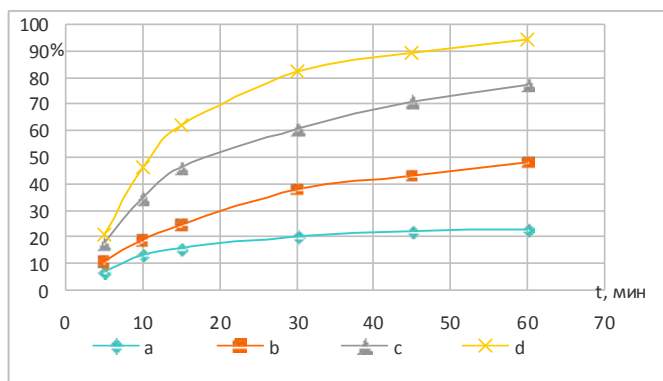
Показано, что температурные зависимости ионных токов $\ln(IT)=f(1/T)$ для исследуемых соединений носят линейный характер, явление гистерезиса не наблюдается. Экспериментальные данные успешно описаны с помощью уравнения Клаузиуса-Клапейрона, что позволило определить молярные энтальпии сублимации ароматических аминокислот при средней температуре эксперимента ($\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(T_m)$). Полученные значения приведены к стандартным величинам $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ(298.15\text{K})$ на основе использования изобарных стандартных молярных теплоемкостей в газовом и кристаллическом состояниях при $T=298.15$ К. Определены энтальпии сольватации L-фенилаланина, L-тирозина и L-триптофана в водных растворах, исходя из энтальпий их растворения и энтальпий сублимации. Обсуждены корреляции между энтальпиями сублимации / сольватации и некоторыми молекулярными дескрипторами ароматических аминокислот.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ ПОВЫШЕНИЯ БИОДОСТУПНОСТИ ПЛОХО РАСТВОРИМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В СОСТАВЕ ТВЕРДЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Закалюкина Е.В., Таран Ю.А., Таран А.Л.

*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова,
Москва, Россия
vaevik@bk.ru*

В настоящее время существует несколько подходов к решению проблемы повышения биодоступности практически нерастворимых в воде фармацевтических субстанций лекарственных веществ (ЛВ), входящих в состав твердых лекарственных форм. [1] Микронизация ЛВ, так же как и создание твердых дисперсий, не всегда позволяют достичь требуемых значений растворения и, следовательно, биодоступности. В ряде случаев решить проблему позволяет лишь комплексное использование нескольких методов. [2] Целью работы было создание низко дозированной лекарственной формы (ЛФ) с ЛВ бензодиазепинового ряда. Размер частиц исходной субстанции составлял не более 700 мкм для 90 % частиц и не более 350 мкм для 50 % частиц ЛВ. В качестве наполнителей использовали крахмал, моногидрат лактозы и маннит. Связующим был водный раствор поливинилпирролидона среднемолекулярного, а дезинтегрантом – кросповидон. Доля активного вещества составила менее 2 % от массы таблетки.



В случае стандартного изготовления таблетки по разработанной рецептуре методом влажного гранулирования без предварительной обработки исходных компонентов было достигнуто значение показателя «Растворение» равное 23 % (рис.1, а). Время проведения теста составило 60 мин. В качестве среды растворения использовали дегазированную очищенную воду температурой 37 °С. Анализ проводился на приборе ERWEKA DT 700 с использованием лопастных мешалок с частотой вращения 100 об/мин.

Рис.1 Сравнительная кинетика растворения таблеток.

При использовании микронизированной субстанции ЛВ результат теста «Растворение» возрос до 48 % (рис.1, b). Лучшие результаты получены брикетированием с последующим размолем и повторной грануляцией (рис. 1, c, d)

Т.о., комплексный подход с получением микронизированной твердой дисперсии увеличил растворение ЛВ на 71 %.

1. И.И. Краснюк. *Повышение биодоступности лекарственных форм с применением твердых дисперсий*: дис. д-ра фармацевтич. наук, Москва, 2010, 298 с.
2. А.Л. Таран. *Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков*: дис. д-ра технич. наук, Москва, 2001, 524 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГРАНУЛЯТА НА ЕГО КАЧЕСТВЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРИ ВЫПУСКЕ ТАБЛЕТИРОВАННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

Закалюкина Е.В., Таран Ю.А., Таран А.Л.

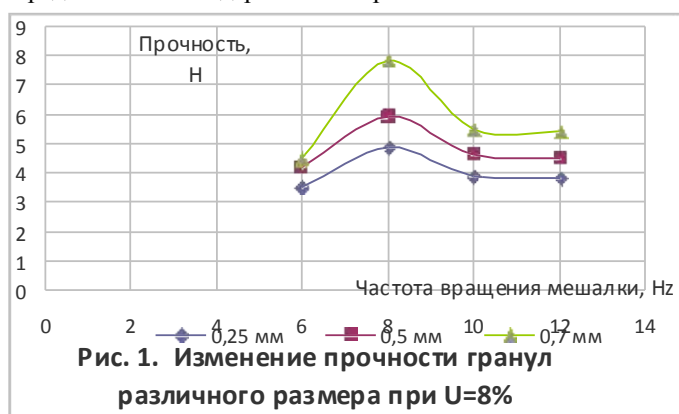
*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия
vaevik@bk.ru*

Процесс приготовления гранулята на производстве проводится, исходя из опытных наработок по конкретному гранулируемому порошку и выбранному связующему. Требуется масштабирование перехода от лабораторных к промышленным установкам. [1] В работе анализировали влияние двух параметров на качество гранулята: количества связующего и частоты вращения перемешивающего устройства. Качество гранулята оценивали по величине статической прочности.

Процесс получения микрогранул модельного вещества методом агломерации проводили в турболопастном грануляторе ТЛ-020. Зарождение и рост гранул обеспечивался за счет распыления связующего и ударно-деформационного взаимодействия частиц порошка друг с другом и внутренними поверхностями аппарата.

Исходный продукт представлял собой порошкообразный материал с величиной частиц от 40 до 60 мкм. В качестве связующего использовали дистиллированную воду. Массу навески порошка варьировали в зависимости от влажности. Гранулируемую субстанцию засыпали в камеру турболопастного гранулятора. Угол наклона камеры гранулятора и частоту ее вращения в ходе экспериментов не меняли. Изменяли частоту вращения лопастей ротора с помощью частотного регулятора в диапазоне частот $6 \div 12$ Гц. Время проведения гранулирования варьировалось $0,5 \div 50$ мин.

Исследовано гранулообразование субстанции с влажностью $U = 8, 10, 12$ масс%. В процессе гранулообразования определяли скорость зарождения центров превращения, строя по результатам 20 опытов зависимость эмпирической функции ожидания появления первого зародыша от времени. [1] После завершения процесса микрогранулирования, влажные гранулы выгружали из гранулятора, просушивали и использовали в дальнейших экспериментах. Высушенные гранулы взвешивали. Методом ситового анализа определяли степень превращения. Гранулометрический состав микрогранулята определяли на стандартном наборе сит



Качество микрогранулята определяли для трёх фракций $\approx 0,25$; $0,5$ и $0,7$ мм. Статическую прочность определяли на приборе ИПГ – 1М в диапазоне $2 \div 50$ Н с погрешностью $\pm 1\%$ с вероятностью 95 %. (рис. 1). Гранулы, полученные при частоте вращения ротора 8 Гц, имели максимальную прочность. С уменьшением влажности гранулируемой субстанции прочность гранул уменьшается. Максимум прочности при частоте вращения ротора 8 Гц указывает на достижение наилучших условий для плотной упаковки частиц порошка в грануле.

1. А.Л. Таран. *Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков*: дис. д-ра техн. наук, Москва, 2001, 524 с.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ САМООРГАНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ

Марченкова М.А.¹, Дьякова Ю.А.¹, Серегин А.Ю.¹, Просеков П.А.¹, Рогачев А.В.², Орехов А.С.¹, Якунин С.Н.², Ключковская В.В.¹, Терещенко Е.Ю.¹

¹Институт Кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия

²Курчатовский институт (Национальный исследовательский центр), Москва, Россия
margaritkaepf@gmail.com

Органические планарные системы широко применяются для решения фундаментальных, прикладных задач биологии, медицины, физики, а также используются в современном материаловедении. На основе органических материалов создаются различные сенсоры, а также идет разработка электроники (элементы, входящие в состав солнечных батарей, дисплеи и др.). Также они являются модельными объектами при исследовании биологических систем (моделирование мембран, их взаимодействие с белками, лекарственными препаратами). Одна из ключевых задач в таких разработках – проведение структурных исследований. В частности, изучение изменения структуры с течением времени или под воздействием внешних факторов органических систем на поверхности жидкости и на твердых подложках.

В работе приведены результаты исследования структурной организации модельных липидных систем на поверхности жидкости и твердых подложках. Для наблюдения модификаций структуры изученных систем применяли следующий комплекс методов: ленгмюровские методики исследования монослоев (изотермы сжатия, изобары релаксации), брюстеровская микроскопия, метод стоячих рентгеновских волн, рентгеновская рефлектометрия, электронная дифрактометрия.

При изучении монослоев солей стеарата цинка на поверхности воды выявлена начальная стадия коллапса монослоя при поверхностном давлении, соответствующему жидкой фазе: по изменению положения

атомов цинка в пленке с течением времени было обнаружено формирование трехмерных кластеров. Для многослойных пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе солей стеаратов свинца и цинка проведены исследования процессов интердиффузии атомов металлов и изменений структурной организации пленок под действием температуры. Нагрев (при различных режимах) пленок стеарата свинца в интервале температур 20–100°C показал, что: 1) последовательный отжиг образцов при температурах 60, 80 и 100°C не приводит к изменению первоначальной слоистой структуры; 2) последовательный ступенчатый отжиг при 80 и 100°C приводит к частичному нарушению слоистой структуры; 3) одноэтапный нагрев до 100°C вызвал значительное нарушение слоистости [1].

Анализ изменения в многокомпонентных пленках на основе солей стеаратов металлов профиля распределения электронной плотности и профилей распределения атомов Pb и Zn по глубине системы при поэтапном нагреве позволил получить детальную информацию о процессах деградации упорядоченной слоистой структуры.

1. М.А. Марченкова, Ю.А. Дьякова, А.Ю. Серегин, А.С. Орехов, В.В. Ключевская, Л.Р. Имамова, Е.Ю. Терещенко. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2013, №11, с. 14-19.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА МАТРИЦЫ МЕЗОПОРИСТЫХ ДИОКСИДОВ КРЕМНИЯ НА ФОТОУСТОЙЧИВОСТЬ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА МОЛСИДОМИН

Долинина Е.С., Романова Н.С., Парфенюк Е.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
terrakott37@mail.ru

В настоящее время пористые материалы диоксида кремния широко предлагаются для создания различных материалов медицинского назначения. Одним из направлений в этой области является разработка носителей для лекарственных веществ, которые позволяют преодолеть недостатки и неудобства, связанные с применением традиционных лекарственных препаратов.

Молсидомин – фармакологически активное вещество, обладающее сосудорасширяющим и антитромбоцитарным эффектами. Оно является активным веществом сердечнососудистых препаратов, применяющихся клинически («Сиднофарм», «Диласидом», «Корватон»). Химически молсидомин ((N-этоксикарбонил-3-(4-морфолиносиднонимин)) принадлежит к классу сиднониминов, которые очень чувствительны к действию света. Разложение молсидомина при облучении искусственным или естественным светом приводит к значительному понижению его терапевтического действия за счет уменьшения количества вещества в дозе. Кроме того, фоторазложение молсидомина приводит к образованию токсичных продуктов [1]. В то же время иммобилизация фоточувствительного вещества в матрицу пористого носителя способна стабилизировать это вещество и уменьшить влияние на него излучения [2]. Цель данной работы заключалась в исследовании кинетики фоторазложения свободного молсидомина и его композитов с мезопористыми диоксидами кремния, различающимися химическими свойствами поверхности (немодифицированный и фенилмодифицированный диоксиды кремния). Немодифицированный диоксид (НМДК) кремния был получен золь-гель методом с использованием глюкозы в качестве темплата. Фенилмодифицированный диоксид кремния (ФМДК) был получен «прививкой» фенильных групп на НМДК. Синтезированные носители охарактеризованы методами ИК-Фурье спектроскопии, элементного анализа, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Композиты молсидомина с НМДК и ФМДК были получены методом адсорбции из раствора. Количество лекарственного вещества в композите рассчитано из данных по адсорбции и результатов термогравиметрического анализа. Образцы облучались люминесцентной лампой FLU 10 T8 G13 (Feron) УФ-светом (320-400 нм, $\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм) мощностью 18 W и со световым потоком 1010 люменов. Количество неразложившегося молсидомина после облучения образцов в течение определенных промежутков времени определялось спектрофотометрически по интенсивности характеристических полос поглощения молсидомина в суспензиях композитов в воде.

Сравнение кинетических кривых фоторазложения свободного молсидомина и в составе композитов с НМДК и ФМДК позволило ответить на вопрос, способны ли исследуемые мезопористые матрицы диоксида кремния уменьшить разложение молсидомина под действием облучения и какая из матриц оказывает наибольший эффект.

1. W. Aman, K. Thoma. *Pharmazie*, 2003, 58, 645-650 [2] T. López, P. Quintana, J.M. Martínez, D. Esquivel. *J. Non-Crystal. Solids*, 2007, 353, 987–989

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АДсорбЕНТА И АДсорБАТА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДсорБЦИИ МОЛСИДОМИНА НА МЕЗОПОРИСТЫХ ДИОКСИДАХ КРЕМНИЯ

Долинина Е.С., Власенкова М.И., Парфенюк Е.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
terrakott37@mail.ru

Адсорбция является наиболее простым методом получения композиционных материалов медицинского назначения, к которым относятся композиты лекарственных веществ с матрицами пористых материалов. Синтез и исследование таких композитов представляет интерес для разработки новых лекарственных средств с улучшенными фармакологическими и потребительскими свойствами.

Молсидомин является активным веществом известных лекарственных препаратов «Сиднофарм», «Диласидом», «Корватон», применяемых клинически для лечения сердечнососудистых заболеваний. Мы предположили, что иммобилизация молсидомина в матрицу мезопористого диоксида кремния может способствовать созданию препарата пролонгированного действия, что позволит преодолеть неудобства и недостатки, которые имеют место при использовании указанных лекарственных препаратов. В наших предыдущих работах (N.A. Alyoshina, E.V.Parfenyuk. J.Solid State Chem., 2013, 205, 211-216; E.S. Dolinina, E.V.Parfenyuk. J.Solid State Chem., 2014, 209, 105-112) мы исследовали влияние химической природы поверхности мезопористых диоксидов кремния и pH среды на адсорбционную емкость материалов, энергию взаимодействия адсорбат-адсорбент и кинетику адсорбции молсидомина на указанных пористых диоксидах кремния. С целью определения оптимальных условий получения композитов молсидомина с мезопористыми матрицами в данной работе изучено влияние концентрации адсорбентов и начальной концентрации растворов молсидомина на кинетические параметры его адсорбции на немодифицированном (НМДК) и фенилмодифицированном (ФМДК) мезопористых диоксидах кремния. Модифицированный образец был получен «прививкой» фенильных групп к поверхности НМДК.

Экспериментальные кинетические кривые адсорбции были получены путем добавления одинаковых навесок адсорбента к серии растворов молсидомина определенной концентрации ($V_{\text{раст-ра}} = \text{const}$). Образцы отбирались через фиксированные промежутки времени. Количество адсорбированного вещества определялось спектрофотометрическим методом как разница между концентрациями молсидомина в растворе до и после адсорбции.

Были исследованы эффекты концентрации мезопористых материалов (22.3, 44.6, 89.2 мг/л) и начальной концентрации молсидомина ($0.7 \cdot 10^{-4}$, $1.15 \cdot 10^{-4}$ моль/л) на адсорбционную емкость ($q_{\text{равн}}$) диоксидов кремния и константу скорости адсорбции (k_2), рассчитанную по модели псевдотортого порядка. Указанные исследования были проведены при pH 4.8, так как, согласно ранее полученным результатам, было установлено, что наиболее эффективная адсорбция наблюдается при этом значении pH. Полученные результаты показали одинаковую тенденцию изменения адсорбционной емкости НМДК и ФМДК с ростом концентрации адсорбента при обеих исследуемых концентрациях молсидомина.

МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ КОМПЛЕКСОНОВ

Копич Н.И., Михайловская Т.В., Никольский В.М.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия
small_light69@mail.ru

Тверской госуниверситет является участником экологической платформы "Технологии экологического развития" в секторе экологически чистых и безопасных технологий. Наше участие в реализации указанной платформы состоит в создании и применении новых экологически безопасных хелатных соединений. Их синтез заключается в присоединении к малеиновой кислоте различных аминокислотных соединений в растворе с последующей кристаллизацией подкислением раствора или высаживанием в органическом растворителе.

Соединения 3d-металлов с созданными в Тверском государственном университете комплексами, производными янтарной кислоты (КПЯК), являются экологически безопасными физиологически активными веществами, которые используются для ростостимулирующей деятельности, профилактики и лечения заболеваний растений или животных, вызванных недостатком микроэлементов и железа. Например, важнейшей особенностью комплексов, производных янтарной кислоты, является не только способность транспортировать в биологические объекты микроэлементы в усвояемом виде, но и их склонность к разрушению под действием этих биологических объектов (растений или животных) с

переходом металлов в метаболиты тканей и усвоением продуктов распада самих комплексонов, основная доля которых приходится на незаменимые аминокислоты.

КПЯК зарекомендовали себя как стимуляторы роста и прекрасные антианемические препараты в животноводстве. Эффективность кормов для животных в большой степени зависит от сбалансированности кормов. Обычно, для подкормки животных чаще всего применяют не отдельные биологически активные вещества, а комплекс веществ, состоящий из макро- и микроэлементов, витаминов, аминокислот. Созданные нами комплексоны металлов на основе комплексонов, производных янтарной кислоты, обеспечивают условия совместимости и сохранности металлов, аминокислот и витаминов в едином комплексе. Комплексы металлов с комплексонами, производными янтарной кислоты, показали свою эффективность в животноводстве и звероводстве в качестве добавок в корм норок, кур, овец, молодняка крупного рогатого скота и поросят. Предлагаемые нами соединения устраняют дефицит микро- и макроэлементов в организме животных и способствуют нормализации обмена веществ. У них нормализуется эритропоэз, и увеличивается энергия роста животных.

В медицине комплексоны нашли применение для борьбы с токсическим действием тяжелых металлов, для предотвращения свертывания крови, растворения почечных камней, лечения помутнения роговицы, атеросклероза, склеродермии, порфирии, для избирательной локализации излучателя в определенной ткани с целью радиодиагностики и радиотерапии; меченные по металлу хелаты служат для изучения почечного клиренса, диагностики анемии; хелаты платины эффективны в терапии злокачественных опухолей; наконец, механизм действия большинства лекарств основан на принципе комплексообразования. В связи с этим применение в медицинских целях созданных в Тверском государственном университете экологически безопасных комплексонов вместо традиционных имеет широкое будущее.

SALT COMPOSITION FOR THERAPEUTIC BATHS WITH AN EXTRACT OF JUNIPER BERRIES AND COORDINATION COMPOUNDS OF IRON

Ismatov A.¹, Faizullaev E.¹, Boboev M.¹, Kudratulloev E.¹, Bobonazarov M.S.¹,
Sultonov B.², Sobirov S.², Shukurova N.Y.², Shukurov F.A.²

¹*Tajik National University,*

²*Tajik State Medical University Abu Ali ibn Sino, Dushanbe, Tajikistan*

muboshira09@mail.ru

Evergreen tree - Juniper for its medicinal properties have long been famous. More Abu Ali ibn Sina called mountain juniper and cypress noted that it helps to break the muscles, chest pain, cough, diseases of the female reproductive system, opens up the blockage in the stomach and liver. And today this plant treat many skin diseases, tuberculosis, asthma. Juniper berries and its calming effect on the nervous system, relieve stress, because contain essential oil with a resin, tart, smoky flavor, which has analgesic, invigorating, purifying, warming and restorative properties. Juniper, especially its globular berry 6-10 mm in diameter, help with colic, constipation, dermatitis and toothache, improve cardiac function, normalize blood circulation, blood pressure, eliminate inflammation of the lung and bronchial tissue. According to its bactericidal properties of juniper needles and berries are the leaders of all the plants, and nowadays medicine uses them as a means of cellulite. Unique medicinal properties of juniper berries and related to their elemental composition. Using atomic-emission spectral analysis to determine the content of elements in 39 berries. Juniper berries contain no heavy elements, which affect residents of megacities. Usually observed in humans excess heavy metals such as lead, arsenic, cadmium and mercury. It's no secret that the heavy metals are dangerous to health, especially the accumulation of such treacherous elements in the body is seamless, without showing any specific, distinct symptoms.

Juniper berries may be a source of macro and microelements, because the maximum phosphorus content accounted for and barium, iron, potassium, magnesium and then further silicon, calcium, zinc, gold, and even silver. These elements are actively involved in all the redox processes, increase the intensity of respiration, thereby increasing protein synthesis and carbohydrate metabolism, have a stabilizing effect on the protein colloidal substances that make up the protoplasm of cells, increasing its viscosity and reducing permeability. Some of these elements are involved in hematopoiesis, the functions of the central nervous system and liver, gonads, enzymatic reactions, they affect growth, stimulate the antioxidants. Furthermore, these elements are part of various vitamins are involved in the process of accumulation.

We have proposed to use the extract of juniper berries as additives to salt compositions for therapeutic baths, since the use of a salt reduces the physiologically important intracellular ratio of the elements K^+/Na^+ and reduces the total concentration of other, equally important ions (Ca^{2+} , Mg^{2+}). Furthermore, the composition includes a salt of a bioactive therapeutic heterovalent coordination compound of iron acetate ions, promoting oxygen transport and redox reactions, and improves the efficiency of treatment and preventive system components.

SALT COMPOSITION FOR THERAPEUTIC BATHS WITH AN EXTRACT OF PEPPERMINT AND COORDINATION COMPOUNDS OF IRON

Rahimova M.M.¹, Yusufov N.Z.¹, Ismatov A.¹, Nurmatov T.M.¹,

Shukurova N.Y.², Tabarov M.S.², Sobirov S.², Sultonov B.²

¹Research Institute of the Tajik National University,

²Tajik State Medical University Abu Ali ibn Sino, Dushanbe, Tajikistan,

muboshira09@mail.ru

Recent years to relieve fatigue, stress, allergies, treatment of many diseases are widely used various therapeutic bath salts. Assortment salts great practical use sea salt, various mineral salts sources and iodized sodium chloride. As flavorings use essential oils rose, tea tree oil, soy, hazelnut, juniper, pine, all citrus crops.

Effectiveness of water treatment depends on the composition and water conditions, as well as the interaction of living cells with it. Using a salt (NaCl) reduces physiologically important intracellular ratio of the elements K^+/Na^+ and reduces the total concentration of other, equally important ions (Ca^{2+} , Mg^{2+}), disrupting the functioning of cellular systems. Therefore salt compositions for baths with additives of various extracts of plant and animal origin are usually more effective.

The main component of our proposed composition is iodized salt deposits Hissar of the Republic of Tajikistan. In addition, the salt composition comprises an extract of peppermint, which is unique because it is rich in essential oils, tannins and minerals, glycosides, volatile production, vegetable fats and simple sugars. Its essential oil is rich in aromatic volatile substances.

The element composition of peppermint using atomic emission spectral analysis showed that it contains all the necessary for the normal functioning of the human body macro-and micronutrients: sodium, potassium, phosphorus, barium, zinc, copper, manganese and iron, etc. Why is it so important mineral elements for our body, and what explains their effectiveness even microscopic amounts? Minerals with water ensure consistency osmotic pressure, acid-base balance, processes of absorption, secretion, blood, bone formation, blood clotting, and without them would be impossible to function in muscle contraction, nerve conduction, intracellular respiration. Trace elements in the body operate by entering into a particular form and in small quantities to the structure of biologically active substances, especially enzymes (enzymes).

To improve the efficiency of treatment and prevention and strengthening the specific activity of the salt components were made biologically active additives coordination compound with iron succinate ions. Study of complex formation Fe (II) and Fe (III) using redox potential, as well as modeling processes revealed that iron forms with anions succinic dibasic acid complexes of the following composition: $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$, $[FeL(H_2O)_4]^+$, $[Fe_2L_2(OH)(H_2O)_6]^+$, $[FeL(H_2O)_4]^0$ and $[Fe^{III}Fe^{II}L_2OH]^0$. The most effective was heterovalent coordination compound (final compound) which was more stable ($\lg\beta = 9,0$).

ФАЗЫ В СИСТЕМЕ $CsHSO_4-CsH_2PO_4-H_2O$: РОСТ КРИСТАЛЛОВ, ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Гребенев В.В.¹, Зимина Г.В.², Коморников В.А.^{1,2}, Эйстрих В.Ю.^{1,2}

¹Учреждение Российской академии наук Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
119333, Москва, Россия

²Московский государственный университет тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова,
119571, Москва, Россия
v.a.kom@mail.ru

Ионные материалы являются неотъемлемой частью современной техники и технологии. Ионика твердого тела является относительно новым, стремительно развивающимся разделом наук о материалах. Вместе с ее развитием расширяется и круг материалов, обладающих ионной проводимостью.

Среди ионных проводников можно выделить подсемейство материалов, называемых суперпротониками, примером которых могут служить кристаллы семейства $Me_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot xH_2O$ ($Me = NH_4, K, Rb, Cs$; $A = S, Se, P, As$), чьи высокотемпературные фазы характеризуются значительной протонной проводимостью. Одними из этого семейства кристаллов являются соединения на основе кислых солей цезия, главным образом, гидрофосфаты и гидросульфаты. Впервые, А.И. Барановым, была обнаружена высокая протонная проводимость кристаллов $CsHSO_4$ [1], что послужило основой для дальнейшего исследования подобных соединений. Также в рамках поиска новых протонных электролитов, в разное время и разными авторами, были получены сложные гидрофосфатосульфаты: $Cs_2(HSO_4)(H_2PO_4)$ [2], α - $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$, β - $Cs_3(HSO_4)_2[H_{2-x}(P_{1-x}S_x)O_4](x \sim 0,5)$ [3] и $Cs_5(HSO_4)_3(H_2PO_4)_2$ [4]. Однако комплексного исследования системы $CsHSO_4 - CsH_2PO_4$ и определения областей и условий кристаллизации различных фаз не проводилось.

В настоящей работе представлены результаты синтеза сложных гидрофосфатосульфатов цезия. С целью изучения взаимодействия исходных компонентов (CsH_2PO_4 и CsHSO_4) методом изотермических сечений (при 25, 50 и 75⁰С) во всем интервале концентраций изучена тройная система $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. На основании проведенного исследования определены условия (мольные соотношения компонентов, температурный интервал, характер растворимости) получения сложных гидросульфатфосфатов цезия в виде монокристаллов и порошков. Получены крупные (до 3 см) монокристаллы соединений $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)$, $\text{Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ и впервые полученный монокристалл $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$. исследованы физико-химические свойства полученных монокристаллов и порошков (фазовые переходы, проводимость, термическая устойчивость высокотемпературных фаз). При проведении представленного исследования применяли широкий спектр методов физико-химических исследований, включающий в себя методы аналитической химии, энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDAX) монокристаллов, импедансную спектроскопию монокристаллов и порошков, термические методы анализа (ДСК/ТГА) и т.д.

Помимо исследования чистых соединений в системе $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{CsHSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ предложен способ получения композитных функциональных протонпроводящих материалов $\text{Cs}_4(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)$, и $\text{Cs}_6\text{H}(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Преимуществом предложенного способа является проведение синтеза сложного гидросульфатфосфата цезия и синтеза композита на основе него в одну стадию. Кроме того, метод позволяет получать образцы с заданной геометрией.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант офи_м 13-03-12216. В работе использовалось оборудование ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки.

1. А. И. Баранов, Л.А. Шувалов, Н.М. Щагина. Письма в ЖЭТФ. 1982. Т.36 (11). С. 381-384.
2. C.R.I. Chisholm, S.M. Haile. Acta Cryst. 1999. B55. P. 937-946
3. S.M. Haile, P.M. Calkins, D. Boysen. Journal of Solid State Chemistry. 1998. Vol.139. P. 373-387.
4. S.M. Haile, P.M. Calkins. Journal of Solid State Chemistry. 1998. Vol.140. P. 251-265.

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ L-ТРИПТОФАНА С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Егоркина В.С.¹, Баделин В.Г.², Тюнина Е.Ю.², Межевой И.Н.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
valentine-egorkina@mail.ru

В настоящее время аминокислоты и пептиды, являющиеся структурными элементами белков, находят широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве пищевых добавок, лекарственных средств, промежуточных компонентов органического синтеза. Гетероциклические соединения с ароматической π -системой играют важную роль во многих химических и биохимических процессах, входят в состав множества фармацевтических препаратов. К их числу относятся никотиновая кислота (НА) и урацил (У). Изучение их взаимодействий с биологически активными соединениями, включая аминокислоты и пептиды, в жидких средах становится одним из перспективных направлений при создании физико-химических основ моделирования процессов, происходящих *in vivo*. В представленной работе выбрана ароматическая аминокислота L-триптофан (Trp) в качестве объекта исследования при комплексообразовании с НА и У.

Методом калориметрии растворения исследовано взаимодействие L-триптофана с кислотным (никотиновой кислотой) и основным (урацилом) лигандами в жидких средах с pH 7.35 при T=298.15 K. В качестве буферного раствора использовалась смесь однозамещенного и двухзамещенного фосфата натрия, состав которой приближает среду к условиям реальных биологических систем. Построены диаграммы долевого распределения в водных растворах каждого из реагентов Trp, НА и У в зависимости от pH среды. Показано, что L-триптофан при фиксированном значении pH 7.35 находится в форме $\text{HL}^\pm$ (цивитериона), никотиновая кислота в форме А- (аниона), а урацил в молекулярной форме.

Получены экспериментальные данные по энтальпиям растворения аминокислоты в воде $\Delta_s\text{H}(\text{b})$, буферных растворах лиганда переменной концентрации $\Delta_s\text{H}(\text{b}+\text{y})$ и вычислены энтальпии переноса Trp из буферного в буферные растворы реагентов ($\Delta_{\text{tr}}\text{H}(\text{b} \rightarrow \text{b}+\text{y})$). На основе полученных значений $\Delta_{\text{tr}}\text{H}(\text{b} \rightarrow \text{b}+\text{y})$ проведен расчет констант связывания ($\lg K_c$) с помощью компьютерной программы HEAT. Рассчитаны термодинамические параметры процессов образования комплексов Trp с НА и У. Установлено, что образование комплексов L-триптофана с лигандами состава 1:2 контролируется энтропийной составляющей энергии Гиббса для никотиновой кислоты и энтальпийной составляющей в случае урацила. Выявлено, что более стабильный комплекс образуется при взаимодействии триптофана с урацилом (основным лигандом), чем с никотиновой кислотой (кислотным лигандом).

МОДИФИКАЦИЯ АНТИГЕЛЬМИНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНОЛОГИЙ DRUG DELIVERY

Халиков С.С.¹, Душкин А.В.², Евсеенко В.И.², Чистяченко Ю.С.², Архипов И.А.³

¹ *Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук -
119991, Москва, ул. Вавилова, 28. Россия*

² *Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук
630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18. Россия*

³ *Всероссийский научно-исследовательский институт гельминтологии им. К.И. Скрыбина
Российской академии сельскохозяйственных наук
117218, Москва, ул. Б. Черемушкинская, 28. Россия
salavatkhaliykov@mail.ru*

Современные методы лечения базируются на использовании широкого ассортимента лекарственных средств. Основная доля этих средств включают в свой состав субстанции, представляющие собой органические вещества плохо- или практически не растворимые в воде и физиологически активных средах живого организма. А это значит, что затрудняется целевая доставка препарата к месту его действия и эффективность препарата не достигает теоретически возможной. Нами была предложена технология увеличения растворимости субстанций бензимидазольного ряда. При этом водорастворимость ряда субстанций увеличивается в более чем 10 раз [1].

Гельминтозы животных относятся к одним из особо опасных паразитарных заболеваний и могут заразить и человека [2]. Кишечными гельминтами заражено более млрд человек и это заболевание занимает третье место в мире по случаям летальных исходов. Вряде случаев лечение при паразитарных болезнях недостаточно эффективно и приводит к тяжелым последствиям [3]. С целью улучшения эффективности известных антигельминтных препаратов (в частности, альбендазола), нами предлагается способ его механохимической активации с водорастворимыми полимерами. При этом наблюдается изменение физико-химических характеристик альбендазола и сохранение высокой эффективности препарата при кратном снижении дозы препарата [4].

В работе будет приведен обзор работ, включая собственный экспериментальный материал, и будут обсуждены тенденции развития и перспективы двух альтернативных подходов в разработке антигельминтных лекарственных препаратов – Drug Discovery и Drug Delivery.

1. Халиков С.С., Халиков М.С., Метелева Е.С., Гуськов С.А., Евсеенко В.И., Душкин А.В., Буранбаев В.С., Фазлаев Р.Г., Галимова В.З., Галиуллина А.М. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. - Т. 19, №6. - С.699-703.
2. Е.П. Шувалова. Инфекционные болезни. М.: Медицина, 2001, 1225 с.
3. Глаздин И.И., Архипов И.А., Одоевская И.М., Хилота Н.В., Халиков С.С., Чистяченко Ю.С., Душкин А.В. // Российский паразитологический журнал. 2013. №3. С.92-95.
4. V. Dushkin, T. G. Tolstikova and others, Complexes of Polysaccharides and Glycyrrhizic Acid with Drug Molecules – Mechanochemical Synthesis and Pharmacological Activity in "The Complex World of Polysaccharides", Chapter 22, Published: October 31, 2012, book ed. by Desiree Nedra Karunaratne, ISBN 978-953-51-0819-1, DOI: 10.5772/48182.

БИОКОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА И ГИДРОКСИАПАТИТА

Борисов С.В., Богданова Е.А., Широкова А.Г., Григоров И.Г., Сабирзянов Н.А.,
Шепатковский О.П., Кожевников В.Л.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
chemi4@rambler.ru*

Для решения задач в области челюстной и костной хирургии требуются биосовместимые прочные и доступные материалы. Перспективной является разработка композиционных материалов, имеющих прочный высокопористый биосовместимый каркас, заполненный биоактивным веществом. К композитам, структура которых представляет систему открытых, взаимосвязанных пор, обеспечивающую постоянный контакт биологических жидкостей с активным веществом, относится никелид титана, пропитанный гидроксиапатитом (ГАП). Никелид титана, обладающий хорошими пластическими и биоинертными свойствами, в качестве каркаса, повышает прочностные характеристики биокompозита, в то время как ГАП оказывает положительное влияние на процесс остеогенеза. Синтез высокопористого никелида титана осуществляли методом электродугового ионно-плазменного

напыления на установке ННВ 6.6 И1 путем взаимодействия осаждаемого титана с пористым никелем. Коллоидный ГАП получали осаждением из растворов гидроксида кальция и фосфорной кислоты. Поскольку осажженный ГАП частично разлагается уже при 800°C, авторами был предложен способ нанесения покрытия, исключающий нагрев и позволяющий сохранить фазовый состав и высокую биологическую активность ГАП. Заполнение пористого каркаса водной суспензией ГАП, обеспечивающее прирост массы образца ~45 мас.%, осуществляли методом вакуумной пропитки с последующей сушкой при комнатной температуре (рис.1а). Центрифугирование и термическая обработка материала (рис. 1б) в процессе пропитки положительного эффекта не дают (прирост массы – 43 мас.%). Ультразвуковая обработка (рис. 1в), способствующая быстрому увеличению массы на начальном этапе, при дальнейшем воздействии также не оказывает существенного влияния.

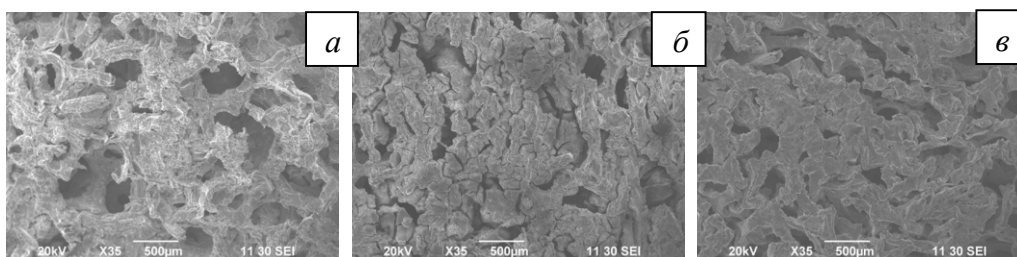


Рис. 1. СЭМ-фотографии биокомпозита, полученного методом вакуумной пропитки (а), с использованием центрифугирования (б), ультразвуковой обработкой (в).

Разработанная методика получения биокомпозита на основе высокопористого никелида титана позволяет дозировано и в широких пределах (1 – 45 мас.%) вести заполнение пор каркаса гидроксиапатитом, направленно формируя структуру и медикобиологические свойства биокомпозита.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программ фундаментальных исследований Президиума УрО РАН (проект № 12-П-3-1003) и инициативных фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-У-3-1008).

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА СТЕРИЛИЗАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Колаева А.В.^{1,2}, Олтаржевская Н.Д.², Коровина М.А.²

¹Московский государственный университет технологии и управления им. К.Г.Разумовского

²ООО «КОЛЕТЕКС»

В настоящее время вопросы транспорта и направленной доставки ЛП занимают лидирующее место в развитии многих отраслей медицины. Для создания таких систем доставки в ООО «Колетекс» были разработаны полимерные материалы «Колегель» с различными ЛП. В качестве основы в таких материалах используется, в основном, полимер-полисахарид альгинат натрия, получаемый из морских водорослей. Благодаря его способности к биodeградации он обладает кровоостанавливающими, сорбционными и лечебными свойствами. Однако альгинат натрия, как известно, является хорошим источником углерода и энергии для роста и размножения различных видов микроорганизмов и может явиться источником контаминации готовой продукции, изготовленная из него продукция подлежит микробиологическому контролю.

В соответствии с ГОСТ технология производства материалов «Колегель» на основе альгината натрия, вводимых в полости организма, контактирующих с поврежденными тканями, включает обязательную радиационную стерилизацию при дозе-6кГр на ускорителе электронов. Однако при проведении стерилизации материалов было выявлено ухудшение реологических свойств композиции: вязкость снижалась ~ в 3 раза (с 12 Па*с до 4 Па*с). Для сохранения необходимых по технологическим и медицинским требованиям характеристик, а также для уменьшения исходной обсемененности полимера, было предложено включить в технологический процесс стадию ультразвуковой обработки (УЗ) для предстерилизационной подготовки композиции. Экспериментально осуществлялся подбор оптимальных технологических характеристик УЗ-установки- частота, мощность и время обработки. В результате экспериментов было определено, что при проведении УЗ-обработки полимерной композиции (частота-22±2кГц, мощность-600Вт, время обработки-10 минут) обсемененность композиции уменьшается в 10⁴ раз при сохранение ее вязкостных характеристик. При дальнейшей стерилизации в дозе 6кГр на ускорителе электронов гидрогелевая композиция, обработанная УЗ, теряет вязкость в 2 раза больше, чем необработанная, что снижает целесообразность этой операции.

В целях поддержания необходимых реологических характеристик полимерной композиции также были проведены эксперименты по использованию на стадии стерилизации в дозе 6 кГр гамма-установки. Первые результаты показали, что при стерилизации композиции не происходит рост микрофлоры (в зависимости от выбора типа стерилизации - электронный ускоритель и гама-установка). Исследования образцов проводили по следующим микробиологическим показателям: количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, количество дрожжей и плесеней. После стерилизации на гамма-установке при дозе 6кГр вязкость гидрогелевой композиции больше в 2 раза, в сравнении с облучением на электронном ускорителе.

Еще один способ борьбы с ростом обсемененности композиции во времени - введение в нее стабилизирующих препаратов, являющихся консервантами. В качестве такого препарата использован низин, показавший хорошие результаты.

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ МАТРИЦ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Гусев И.В.¹, Липатова И.М.², Олтаржевская Н.Д.¹

¹ООО «Колетекс», Москва, Россия,

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

Создание новых полимерных носителей для местного пролонгированного высвобождения лекарственных препаратов остается актуальной задачей для исследований в области химии, медицины и фармакологии во всем мире. Особое значение системы направленной доставки лекарственных препаратов имеют для лечения онкологических заболеваний. Работа посвящена использованию для направленного введения ЛП гидрогелевых структурированных матриц, в которые они введены. Гидрогелевые матрицы (диски), которым за счет пространственного полимерного каркаса придана формоустойчивость, позволяют ограничить локализацию подведения лекарственного препарата зоной очага поражения и за счет этого снизить побочный токсический эффект. В настоящей работе для получения формоустойчивых гидрогелевых дисков использованы водорастворимые ионогенные полисахариды природного происхождения: альгинат натрия, пектин, гиалуронат натрия, сукцинат хитозана. Эти полисахариды в силу своей биологической активности обладают собственным фармакологическим действием, что позволяет ожидать комплексного действия как за счет самого гелеобразующего полимера, так и за счет лекарства, в него включенного. Формоустойчивые гидрогели получали введением в растворы полимеров катионов Ca^{+2} , которые выступают в качестве сшивающих агентов, взаимодействуя с карбоксильными группами молекул полисахарида. Исследовано влияние полимерного состава исходных водно-полимерных композиций на их реологические и гелеобразующие свойства, а также массоперенос лекарств из гидрогелевых дисков при различных рН среды. Полученные результаты доказывают пролонгированность действия формоустойчивых дисков. Оставаясь в зоне лечения у больного, располагаясь там мягким, не травмирующим слоем, набухая и биodeградируя, они продолжают направленно поставлять в зону поражения требуемое лекарство. Выбор концентрации лекарств, вводимых в формоустойчивые биополимерные диски, осуществлялся исходя из разрешенной по медицинским показаниям суточной дозы. Работа по рекомендации врачей проводилась с 5 препаратами: 5-фторурацил, дезоксирибонуклеат натрия, диоксидин, лидокаин, прополис и экстракт черники. Проведены успешные токсикологические испытания биополимерных дисков с 5-фторурацилом, прополисом и экстрактом черники. Проведены клинические испытания «МНИЮИ» имени П.А.Герцена, г. Москва – формоустойчивых дисков с 5-фторурацилом, в ФГБУ «РНЦРХТ» г. Санкт-Петербург – формоустойчивых дисков с прополисом, что подтвердило высокую эффективность их использования. Работа выполнена в рамках Федеральной Целевой Программы «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года и дальнейшую перспективу».

СПОСОБЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ СТЕРИЛЬНОСТИ ЛЕЧЕБНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАПРАВЛЕННОГО ДЕЙСТВИЯ «КОЛЕГЕЛЬ»

Быркина Т.С.¹, Олтаржевская Н.Д.², Колаева А.В.²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева

²ООО «КОЛЕТЕКС»

Один из способов целенаправленной доставки лекарственных веществ – иммобилизация их в структуре биodeградируемой полимерной матрицы. Согласно этому принципу созданы медицинские изделия «Колегель», представляющие собой вязкие композиции на основе природных биodeградируемых

полимеров - альгината натрия, сукцината хитозана, гиалуроновой кислоты с введенными в них различными лекарственными препаратами. Реологические свойства таких композиций, особенности набухания полимеров, на основе которых они созданы, позволяют создавать медицинские изделия с уникальными характеристиками, главные из которых пролонгированное действие и местная направленная доставка лекарственного вещества к очагу поражения. Согласно Государственной Фармакопии РФ материалы медицинского назначения, вводимые в полости организма и контактирующие с поврежденными тканями, должны быть стерильными, т.е. не содержать микроорганизмов.

Основной проблемой, возникающей при производстве продукции марки «Колегель», является высокая обсеменяемость альгината натрия и, как следствие, изготавливаемых из него изделий, что требует разработки способов уменьшения микробной обсемененности данной продукции. Необходимо оценить, на каких стадиях технологического процесса происходит наиболее значимое возрастание обсемененности, чтоб найти пути борьбы с этим явлением. Производство материала «Колегель», относящегося к медицинским изделиям (а не к фармацевтической продукции), возможно без соблюдения правил асептики, потому как оно предусматривает финишную $\square$ -стерилизацию в дозе 6 кГр. Увеличение стерилизационной дозы не желательно, т.к. может привести к изменению свойств геля, в частности, снижению его вязкости, а так же повлиять на лекарственную субстанцию.

В результате экспериментов нами была определена обсемененность исходного сырья (альгината натрия) $-1,11 \cdot 10^5$ КОЕ/г. Количественный учет осуществлялся чашечным агаровым методом на двух средах: среда Сабуро, L-агар. На стадии подготовки и фасовки снижение обсемененности возможно за счет повышения чистоты производства, контроля за используемой водой и, возможно, радиационной стерилизации альгината непосредственно перед использованием. Серия экспериментов по определению обсемененности изготовленных образцов «Колегель», хранившихся в течение 5 суток при различной температуре (22°C и 4°C) показала, что количество микроорганизмов в образце, хранившемся при температуре 22°C ($1,10 \cdot 10^4$) в 10^2 раза больше, чем в образце, хранившемся при температуре 4°C ($2,7 \cdot 10^2$). Это говорит в пользу хранения изготовленной продукции до стерилизации в холодильных камерах. Во время хранения образцов (1-10 сут.) до стерилизации увеличивается обсемененность, поэтому финишную стерилизацию желательно проводить в кратчайшие сроки. Рост микрофлоры можно подавить путем введения в продукт консервантов. Нами был исследован ряд консервантов, удовлетворяющих медицинским требованиям - сорбиновая кислота, ее соли, низин и др. и подобраны их оптимальные концентрации. Таким образом, борьба за снижение обсемененности продукции должна проводиться на каждом технологическом переходе, заканчиваясь стерилизацией созданной продукции $\square$ -облучением в дозе 6 КГр.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ФЕРМЕНТОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Писарев О.А.

*Федеральное бюджетное учреждение Институт высокомолекулярных соединений РАН,
В.О., Большой пр. 31, Санкт-Петербург, Россия
pisarev@imc.macro.ru*

Известные методы иммобилизации ферментов, использующие в качестве носителя полимеры, обладают общим недостатком. Полимерная матрица создает значительные стерические препятствия для диффузии субстрата к ферменту, при этом достигаемое при иммобилизации на полимерах повышение стабильности фермента сопровождается значительным понижением его каталитической активности. Это обстоятельство сдерживает широкое применение иммобилизованных ферментов в практической медицине. Поэтому очень перспективной представляется идея модификации ферментов наночастицами биогенных элементов, в частности, серебра и селена. Резкое увеличение удельной поверхности наночастиц (по сравнению с известными модификаторами) должно приводить, с одной стороны, к реализации многоточечного прочного взаимодействия фермента с наночастицей, с другой стороны – к улучшению кинетики адсорбции субстрата в активном центре фермента. Кроме того, если осуществлять иммобилизацию ферментов на наночастицах, обладающих собственной биологической активностью, то появляется возможность совмещения различных полезных биологических свойств в одном нанокompозите. Состав и количество компонентов в нанокompозите можно регулировать в зависимости от поставленных конкретных задач медицины или биотехнологии.

Разработаны методы синтеза наночастиц серебра и селена и нанокompлексов химо tripsин - селен и химо tripsин - серебро. Изучены условия образования стабильных растворимых комплексов химо tripsина с наночастицами, а также условия их самокристаллизации. Агрегативная стабильность нанокompлексов определялась условиями их получения, а также зависела от pH среды и

концентрационного соотношения наночастица:химотрипсин. Показано, что «защитное» действие химотрипсина связано с его гидрофобной адсорбцией на поверхности наночастиц и соответственно, гидрофилизацией их поверхности за счет ионизованных групп белка. Методами динамического и статического светорассеяния определены массовые и конформационные характеристики нанок комплексов ферментов в водных и солевых растворах в зависимости от способа модификации и физико-химических условий среды. Выявлена природа межмолекулярных и межфазовых взаимодействий наночастиц селена и серебра с химотрипсином. Разработаны методы определения гидролитической активности гибридных нанок комплексов ферментов. Определены оптимальные соотношения между количеством наночастиц и белка в поликомплексе, при которых наноструктурированная ферментативная система обладала повышенной гидролитической активностью (в сравнении со свободным ферментом). В результате установлены основные закономерности процессов самоорганизации и самокристаллизации гибридных наноструктур на основе химотрипсина. Это в дальнейшем позволит разработать пути целенаправленного синтеза полифункциональных гибридных наноматериалов для медицины, фармацевтики и биотехнологии.

СОЛЬВАТАЦИЯ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛЯРНОГО СОРАСТВОРИТЕЛЯ

Гурина Д.Л.¹, Петренко В.Е.¹, Антипова М.Л.¹, Одинцова Е.Г.²

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

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

gdl@isc-ras.ru

Известно, что сверхкритический диоксид углерода (СК CO₂) является нетоксичным, экологически безвредным, негорючим и недорогим растворителем с относительно низкими критическими параметрами. Несмотря на перечисленные преимущества СК CO₂ как растворитель имеет серьезный недостаток. Растворимость полярных органических соединений в чистом СК CO₂ довольно низка. Однако добавка небольших количеств полярных сорастворителей, таких как вода или спирты, позволяет существенно повысить растворимость веществ. На сегодняшний день проведено много экспериментальных исследований, посвященных изучению растворимости твердых органических соединений в сверхкритическом диоксиде углерода в присутствии полярных модификаторов. В частности, известно, что в присутствии ацетона, метанола и этанола, растворимость ацетилсалициловой кислоты (аспирина) увеличивается в 5-8 раз. Увеличение растворимости объясняется наличием специфических взаимодействий между растворенным веществом и сорастворителем, однако, подробной информации о межмолекулярных взаимодействиях не приводится. Поэтому данная работа направлена на изучение структурных особенностей сольватных комплексов, образуемых ацетилсалициловой кислотой в среде чистого и модифицированного метанолом диоксида углерода.

Моделирование проведено методом классической молекулярной динамики в программном пакете Gromacs-4.5.4 [3]. Рассчитывались кубические ячейки с периодическими граничными условиями. Первая содержала 4627 молекул диоксида углерода и одну молекулу ацетилсалициловой кислоты, вторая – 4627 молекул CO₂, 143 молекулы метанола (что соответствует 3.0 мол.%) и также 1 молекулу аспирина. Расчет был проведен при двух температурах 318 К и 328 К и плотности 0,8 г/см³.

Анализ рассчитанных функций радиального распределения и средних чисел водородной связи показал, что преимущественно молекулы сорастворителя локализуются вблизи карбоксильной группы ацетилсалициловой кислоты, образуя сильную водородную связь. Кроме того, зафиксировано увеличение локальной мольной доли метанола вблизи молекулы аспирина, что может являться основной причиной увеличения растворимости данного соединения в присутствии сорастворителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 14-03-00497-а).

1. E. Apol, R. Apostolov, H.J.C. Berendsen. GROMACS-4.5.4, Sweden, 2001-2010.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИМЕРА О-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Гурина Д.Л., Петренко В.Е., Антипова М.Л.

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

gdl@isc-ras.ru

Экспериментально доказано, что при добавлении полярных сорастворителей, растворимость салициловой кислоты в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO₂) значительно возрастает [1].

Однако причины увеличения растворимости остаются, в основном, на уровне предположений о наличии специфических взаимодействий между растворенным веществом и сорбентом. Для получения более детальной информации о характере взаимодействий в подобных системах необходимо проводить исследования на молекулярном уровне с использованием методов моделирования.

Кристаллическая структура салициловой кислоты (или о-гидроксibenзойной, о-ГБК) установлена еще в 1953 году [2] и затем не раз подтверждена экспериментально. Молекулы о-ГБК образуют циклические димеры посредством межмолекулярных водородных связей (ВС) через карбоксильные группы. В отличие от мета- и пара-гидроксibenзойной кислоты, в кристалле о-ГБК димеры не связаны между собой межмолекулярными ВС, так как гидроксильные группы вовлечены в образование внутримолекулярных водородных связей с карбонильными атомами кислорода. Таким образом, основным синтоном кристаллической структуры салициловой кислоты является циклический димер.

В работе было проведено классическое молекулярно-динамическое моделирование процесса диссоциации кристаллического димера о-ГБК в чистом СК CO_2 и модифицированном небольшими добавками полярных сорбентов (водой, метанолом и этанолом). Расчет осуществляли в программном пакете Gromacs-4.5.4 [3] в NVI-ансамбле в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Оптимальная геометрия димера о-ГБК получена с использованием *ab initio* расчетов на основе теории функционала плотности в программе CPMD-3.13.2 [4].

По результатам анализа полученных данных показано, что при добавлении полярного модификатора процесс распада димера происходит быстрее. Кроме того, в бинарных растворителях происходит увеличение локальной мольной доли сорбителя вблизи молекул салициловой кислоты до 0,12-0,17 м.д., в то время как мольная доля сорбителя в объеме не превышает 0,035 в случае метанола и этанола и 0,0079 – в случае воды. Эти данные находятся в хорошем согласии с экспериментальными, полученными для молекулы Phenol Blue, растворенной в СК CO_2 с ацетоном в качестве сорбителя [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 14-03-00497-а).

1. G.S. Gurdial et al *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, **32**, 1488-1497.
2. W. Cochran *Acta Crystallogr.* 1953, **6**, 260-268.
3. E. Apol, R. Apostolov, H.J.C. Berendsen, GROMACS-4.5.4, Sweden, 2001-2010.
4. J. Hutter, A. Alavi, T. Deutch, et al., *CPMD* (Max Plank Inst. fur Festkorperforschung and IBM Zurich Research Laboratory, Stuttgart, 1995–1999).
5. S. Kim, K. P. Johnston *AIChE J.* 1987, **33**, 1603.

СЕЛЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ЭФФЕРЕНТНЫХ МЕТОДОВ ДЕТОКСИКАЦИИ ОРГАНИЗМА

Полякова И.В., Лещинская А.П., Ежова Н.М., Грошикова А.Р., Сверлова Н.А., Писарев О.А., Панарин Е.Ф.
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: pol_irina_val@list.ru

В основе эфферентной терапии лежат основные физико-химические и структурные принципы естественных механизмов детоксикации, которые успешно реализуются в различных видах сорбционных устройств [1]. Проблемы, связанные с избирательностью сорбции целевого токсина при элиминации его из крови или плазмы при сохранении гемостаза, могут быть решены путем создания сорбционных материалов нового поколения – биогенных полимерных матриц, структурированных на наноуровне с образованием сорбционных сайтов с высоким сродством к целевому токсину.

Молекулярный импринтинг (*imprint* – отпечаток) – интенсивно развивающийся в последние десятилетия метод, при котором синтез сорбента осуществляется с участием целевой молекулы в качестве шаблона, которая удаляется из полимерной сетки по окончании полимеризации. В результате, в полимерной сетке формируются импринт-сайты с «молекулярной памятью» о целевой молекуле и способные к повторному аффинно подобному связыванию с ней [2].

Нами разработаны методы синтеза сорбентов, импринтированных молекулами мочевиной, холестерина и глюкозы, с целью коррекции гемостаза при гиперконцентрациях этих метаболитов в организме, способствующих тяжелым заболеваниям. Сравнительное исследование основных физико-химических и сорбционных параметров целевых молекул новыми МИПами и их неимпринтированными аналогами или контрольными полимерами (КП) показало большее сродство метаболитов к МИПам по сравнению с КП, обусловленное структурным различием импринтированных и контрольных матриц [3, 4].

Для эфферентной терапии перспективными представляются сетчатые полимеры, функционализированные слабоосновными активными группами с высоким сродством к целевому

физиологически активному компоненту. Нами были разработаны методы синтеза сетчатых слабоосновных матриц на основе глицидилметакрилата для селективной сорбции эндотоксинов – возбудителей сепсиса крови – термостабильных амфифильных липополисахаридов (ЛПС) наружной клеточной мембраны грамотрицательных бактерий [5]. Связывание ЛПС на анионитах обеспечивалось гидрофобными и обменными взаимодействиями и возрастало при дополнительной функционализации матрицы анионитов глюкозамином.

1. В.Д. Горчаков, В.И. Сергиенко, В.Г. Владимиров. Селективные гемосорбенты. М.: Медицина, 1989.
2. C.J. Allender. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2005, **57**, 1731–1732.
3. A.P. Leshchinskaya, A.R. Groshikova, I.V. Polyakova, O.A. Pisarev, E.F. Panarin. *Molecular imprinting*, 2012, **1**, 1–40.
4. O.A. Pisarev, I.V. Polyakova. *Trends in chromatography*, 2013, **7**, 85–106.
5. L. MacLean, M.B. Perry, L. Nossova, H. Kaplanb, E. Vinogradov. *Carbohydrate Research*, 2001, **342**, 2474–2480.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ 2,4,6,8-ТЕТРАМЕТИЛГЛИКОЛЬУРИЛА – ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА «МЕБИКАР»

Абросимов В.К.¹, Ефремова Л.С.¹, Жабанов Ю.А.², Иванов Е.В.¹, Петровская С.Г.¹

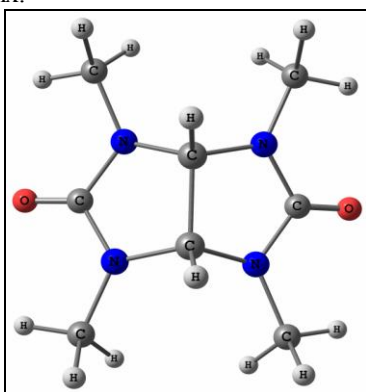
¹Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

vxa@isc-ras.ru

Химия бициклических бисмочевин (гликольурилов) является одной из перспективных и интенсивно развивающихся областей современной химии гетероциклических соединений и охватывает множество направлений. Одно из них связано с обнаружением у многих представителей данного класса соединений разнообразной биологической и фармакологической активности. В плане изыскания фармакологически активных веществ, и создания оригинальных биологически активных препаратов и лекарственных средств немаловажным является исследование, структуры и термодинамических свойств синтезированных бициклических бисмочевин октанового ряда или гликольурилов.

В настоящее время в медицинской и сельскохозяйственной практике успешно используется лекарственный препарат «Мебикар» – [2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион] или 2,4,6,8-тетраметилгликольурил (ТМГУ). Однако установление причин фармакологической активности ТМГУ и других гликольурилов затруднено отсутствием данных о детальной структуре их молекул и данных по термодинамическим свойствам этих веществ в кристаллическом и растворенном состояниях.



УГОЛ	$\angle_e /$ град	СВЯЗЬ	$r / \text{\AA}$
N4-C5-C1	103,4	C1—C5	1,561
C5-C1-N2	103,3	C5—N4	1,449
C5-N4-C3	111,9	C1—N2	1,439
C3-N2-C1	112,9	C10—N4	1,446
C5-N4-C10	122,7	C9—N2	1,443
C3-N4-C10	120,9	C3—N4	1,385
C1-N2-C9	124,4	C3—N2	1,378
C3-N2-C9	122,6	C=O	1,214
N4-C3-N2	107,8	C—H	1,087

В докладе сообщаются результаты квантово-химических расчетов геометрических параметров молекулы ТМГУ в газообразном состоянии и результаты измерения энтальпии сублимации кристаллического ТМГУ методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Квантово-химические расчеты выполнены с помощью современного высокоуровневого метода, основанного на применении теории функционала плотности (функционал 3LYP) в комбинации с валентно - четырехэкспонентным базисным набором **cc-pVQZ**. Установлено, что молекула ТМГУ обладает равновесной структурой симметрии C_2 . Результаты расчетов валентных углов и межъядерных расстояний приведены в таблице. На рисунке приведена молекулярная структура мебикара (вид перпендикулярно плоскости бицикла).

Энтальпия сублимации, рассчитанная по второму закону термодинамики на основании анализа температурной зависимости ионного потока, составила (108 ± 3) кДж/моль.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 13-03-00716-а.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ БИКАРЭТА (ТЕТРАЭТИЛГЛИКОЛЬУРИЛА) В ОБЫЧНОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЕ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 278 – 318 К

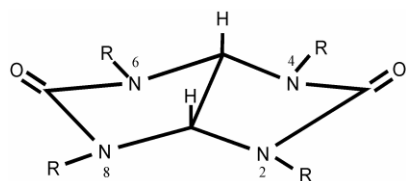
Лебедева Е.Ю.¹, Батов Д.В.¹, Баранов В.В.², Иванов Е.В.¹, Абросимов В.К.¹

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

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

eyl@isc-ras.ru

Исследование термодинамических характеристик растворения биоактивных соединений в обычной (H₂O) и тяжелой (D₂O) воде позволяет решить ряд проблем, связанных с изменением природы локальных структурных образований и взаимодействия растворитель ↔ растворенного вещества при переносе последнего из одной сольватирующей среды в другую. Это обусловлено тем, что H/D изотопное замещение в молекулах воды, будучи квантовым эффектом, влечет за собой изменение донорно-акцепторной способности водной среды и, как следствие, ее структурированности. Образующиеся при этом дейтериевые связи обладают как большей прочностью, так и более выраженной чувствительностью



R=CH₃(mebicar)

R=C₂H₅(bicaret)

к влиянию молекул растворенного вещества и температуры, по сравнению с противными связями. С этой точки зрения совместное использование методов H₂O→D₂O изотопного замещения и калориметрии растворения/разведения относится к наиболее востребованным экспериментальным подходам, позволяющим на фоне минимальных возмущений выявить роль водородных связей и гидрофобных эффектов в процессах структурообразования и сольватации молекул гетерофункционального биоактивного соединения. К такого рода соединениям относится, в частности, бикарэт или 2,4,6,8-тетраэтилгликольурил ↔ представитель класса бициклических бисмочевин октанового ряда (см. рис.), обладающих широким спектром биологической и фармакологической активности.

В докладе сообщаются результаты исследования энтальпийных эффектов растворения бикарэта и разведения его водных растворов в H₂O и D₂O при 278.15 ÷ 318.15 К и 0.1 МПа. Результаты представлены в таблице, где $\Delta_{\text{sol}} H_2^\infty$ / (кДж·моль⁻¹) - стандартная молярная энтальпия растворения бикарэта.

T/K	$\Delta_{\text{sol}} H_2^\infty$ в H ₂ O	$\Delta_{\text{sol}} H_2^\infty$ в D ₂ O	$\delta \Delta_{\text{sol}} H_2^\infty$ (H ₂ O→D ₂ O)
278.15	-15.66 ± 0.06	-16.67 ± 0.08	-1.01 ± 0.10
288.15	-11.20 ± 0.10	-12.13 ± 0.05	-0.93 ± 0.11
298.15	-6.83 ± 0.08	-7.68 ± 0.07	-0.85 ± 0.11
308.15	-2.33 ± 0.04	-3.08 ± 0.10	-0.75 ± 0.11
318.15	1.97 ± 0.09	1.33 ± 0.08	-0.64 ± 0.12

Из данных по энтальпиям разведения водных растворов бикарэта $\Delta_{\text{dil}} H_2^m$ / (Дж·кг⁻¹), рассчитаны энтальпийные параметры парных h_{22} . В H₂O $h_{22} = (1389 \pm 102)$ Дж·кг·моль⁻² и в D₂O $h_{22} = (1804 \pm 164)$ Дж·кг·моль⁻². Положительные по знаку значения h_{22} указывают на преимущественно гидрофобный характер гидратации данного гликольурила.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 13-03-00716-а.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Яковлев А.В., Голубева О.Ю., Андриянова А.Ю.

Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

Синтез наночастиц благородных металлов и их применение в областях физики, химии, биологии и медицины за последние десятилетия привлек большое количество исследователей из различных областей науки. Это связано с уникальными физико-химическими свойствами таких материалов, позволяющих решать широкий круг задач медицины, биологии, катализа, оптики и др. Использование серебра, как антибактериального агента, является достаточно известным фактом [1, 2, 3]. В тоже время, ионное

серебро, обладает высокой токсичностью по отношению к клеткам человека [4] и на данный момент его медицинское применение в таком виде крайне ограничено. Одним из путей решения этой проблемы является применение серебра не в виде ионов, а в виде наночастиц. Данный метод позволяет не только уйти от токсичности таких материалов, но и наделить их новыми уникальными свойствами, осуществлять как избирательное действие на микроорганизмы, так целевую доставку биологически активных веществ при помощи наночастиц носителей [5].

В объеме работы была оптимизирована методика синтеза серебряных наночастиц, покрытых биологической оболочкой. Синтез проводился в водном растворе нитрата серебра. В качестве восстановителя использовался борогидрид натрия. Роль биологически активной молекулы — покрывающего агента выполнял лизоцим. Полученные образцы исследовались методами динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и УФ-вид. спектроскопии. Установлены зависимости оптических параметров золя от соотношения реагентов. Получена зависимость параметров распределения частиц от температуры синтеза, соотношения реагентов и порядка смешения. Было найдено оптимальное массовое соотношение реагентов $\text{NaBH}_4 : \text{LYZ} : \text{AgNO}_3 = 0.22 : 0.77 : 1$, при котором образуется золь с частицами, средний диаметр которых 18 нм и толщина биологической оболочки 3.5 нм. Показана важность оптимизации синтеза и точный контроль его параметров.

Наши исследования продемонстрировали крайне высокую важность полного изучения условий синтеза наночастиц. Полученные на системе водных растворов $\text{NaBH}_4 : \text{LYZ} : \text{AgNO}_3$ данные свидетельствуют о том, что правильный подбор соотношения реагентов, температуры синтеза и скорости перемешивания позволяют добиться выдающихся результатов по таким качественным показателям как стабильность золя, средний размер частиц и ширина их распределения. В представленном исследовании авторам удалось установить основные закономерности синтеза, позволяющего получать гибридные материалы без дополнительной очистки и выделения необходимой дисперсной фракции частиц.

Интересной проблемой, требующей дальнейшего более глубокого изучения является состояние и строение молекулы лизоцима в оболочке, изучение возможности её дальнейшей функционализации для применение в биосенсорике и создания лекарственных препаратов нового поколения.

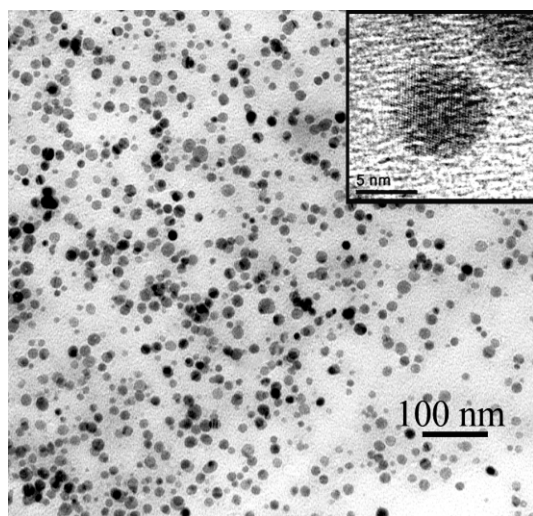


Рис.1: Микрофотография образца биоконъюгатов

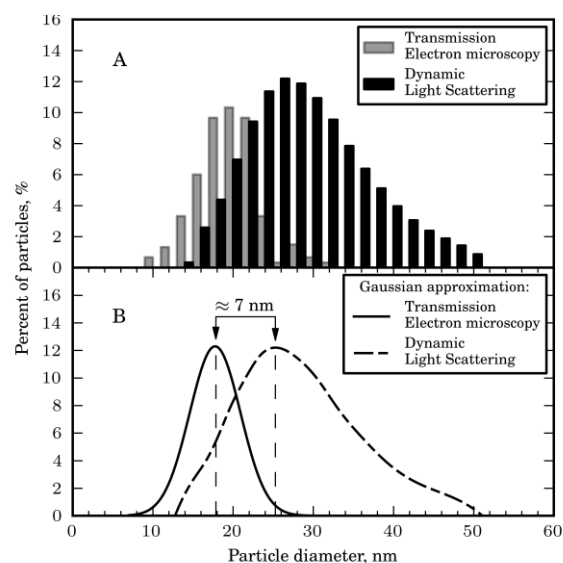


Рис.2: Сравнение распределения частиц по размерам полученных методиками динамического рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии

Работа выполнена при поддержке РФФИ 14-03-00626 А.

1. J. S. Kim, E. Kuk, K. N. Yu, J.-H. Kim, S. J. Park, H. J. Lee, S. H. Kim, Y. K. Park, Y. H. Park, C.-Y. Hwang, Y.-K. Kim, Y.-S. Lee, D. H. Jeong, M.-H. Cho, Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 3 (2007) 95 – 101.
2. Sondi, B. Salopek-Sondi, Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on e. coli as a model for gram-negative bacteria, *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 177 – 182.
3. S. Chernousova, M. Eppe, Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal, *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013) 1636–1653.
4. S. Chernousova, M. Eppe, Silver as antibacterial agent: Ion, nanoparticle, and metal, *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013) 1636–1653.
5. S. R. Mudshinge, A. B. Deore, S. Patil, C. M. Bhalgat, Nanoparticles: Emerging carriers for drug delivery, (2011) 129 – 141.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УРОЛОГИИ

Хлыстова Т.С.¹, Олтаржевская Н.Д.²
МГУТУ им. К.Г.Разумовского, Москва, Россия,
²ООО «Колетекс», Москва, Россия, koletex@list.ru

Решение вопросов, связанных с направленной доставкой лекарственных препаратов (ЛП) и биологически активных веществ к очагам поражения с целью повышения эффективности лечения и снижения его токсичности, занимают ученых не меньше, чем проблема создания новых ЛП. Одним из направлений является использование полимеров как основы композиций, осуществляющих транспорт введенных в них ЛП, в виде гелей различной степени структурированности. Такая система доставки и присущая ей выпускная форма позволяет подводить ЛП направленно и максимально приближено к очагу поражения, используя в зависимости от области введения различные медицинские приемы и инструменты (катетер, шприц, клизму и т.д.). В качестве объектов данного исследования, направленного на создание полимерной лечебной композиции пролонгированного действия, нами были выбраны биологически активные природные полимеры, разрешенные для использования в медицине: альгинат натрия – анионоактивный полисахарид, продукт переработки бурых морских водорослей, и гиалуронат натрия – мукополисахарид, компонент соединительной ткани млекопитающих.

Основной областью применения в медицинской практике создаваемых нами лечебных композиций с использованием указанных выше биополимеров являлась урология. Это объясняется тем, что гиалуроновая кислота является компонентом гликозамингликанового слоя, который располагается в субэпителиальном слое стенки мочевого пузыря. Этот слой является защитным (от токсического действия мочи) и снижение в нем при патологических процессах концентрации гиалуроновой кислоты приводит в свою очередь к его разрушению, замедлению регенерации эпителия и процесса выздоровления урологических больных. Именно поэтому для восстановления защитного слоя используют препараты на основе гиалуроновой кислоты, но они, являясь перспективным средством для лечения, быстро выводятся из мочевого пузыря, что требует постоянного их введения с помощью внутривезикулярных инстилляций, являющихся сложной медицинской процедурой. С целью увеличения пролонгации действия гиалуроновой кислоты нами изучена возможность введения в мочевой пузырь композиции на основе солей двух полимеров – альгината натрия и натриевой соли гиалуроновой кислоты, а так же рассмотрены варианты введения в эту композицию ЛП с целью получения дополнительного пролонгированного лечебного эффекта.

В работе были изучены реологические характеристики гидрогелевых композиций с различной концентрацией обоих биополимеров. Совместно с медиками установлено соотношение биополимеров в композиции, при котором достигается оптимальная (без болевых ощущений) для введения в мочевой пузырь вязкость и наблюдается терапевтический эффект. Показано, что изменение вязкостных характеристик и pH среды позволяет варьировать время пролонгации действия ЛП и самих полимеров в соответствии с медицинскими показаниями.

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДА НОВЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II), ОБЛАДАЮЩИХ СУПЕРОКСИДИСМУТАЗНОЙ И ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Ваулина Д.Д.¹, Мартинович Н.Н.¹, Еремин А.В.¹, Гуржий В.В.², Беляев А.Н.¹
¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ), Санкт-Петербург, Россия
² Санкт-Петербургский государственный университет), Санкт-Петербург, Россия
uplavice@gmail.com

В настоящее время одним из активно развивающихся направлений в современной неорганической химии является синтез и исследование биологических свойств иминных комплексов d-элементов [1], обладающих супероксиддисмутазной (СОД), и противоопухолевой активностью [1,2]. Наиболее интересными являются координационные соединения меди, которая, являясь одним из биогенных металлов, обуславливает активность многих металлоферментов, определяющих важнейшие для организма окислительно-восстановительные и гормонстимулирующие процессы [3]. В работах [2, 4] было показано, что комплекс $\text{Cu}[(\text{phen})_2]^{2+}$ (phen – 1,10-фенантролин) способен образовывать активные формы кислорода, что играет важную роль в процессе клеточного апоптоза, тем самым показывая высокую противоопухолевую активность *in vitro* на различных клеточных культурах. В то же время металлоферменты на основе меди(II) с помощью супероксиддисмутазы (Cu-SOD) способны катализировать «распад» высокотоксичных активных форм кислорода [5], в том числе супероксид-аниона, на молекулярный кислород и пероксид водорода. В данной работе были синтезированы и исследованы методами рентгеноструктурного анализа (РСА), УФ- и ИК-спектроскопии, элементного анализа новые комплексы

меди(II) с трифторацетатными лигандами – $[\text{Cu}(\text{phen-}k^2\text{N,N}')_2(\text{CF}_3\text{COO-}k\text{O})](\text{CF}_3\text{COO})\text{CF}_3\text{COONH}_2\text{O}$ (I) и $[\text{Cu}(\text{phen-}k^2\text{N,N}')_2(\text{CF}_3\text{COO-}k\text{O})](\text{CF}_3\text{COO})\text{CF}_3\text{COOH}$ (II) (dipy – 2,2' дипиридил).

По данным PCA комплекс I кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой P-2₁/c, с параметрами элементарной ячейки: a 8.83134(7) b 15.34908(12) c 22.16231(15) Å, β 94.5696(7)°, V 2994.62 Å³, Z: 4, R 3.6%, комплекс II – в триклинной сингонии с пространственной группой P-1, a 12.5776(6) b 15.0307(9) c 15.7418(11) Å, α 87.592(5) β 72.285(5) γ 88.739(4)°, V 2832.23 Å³, Z 2, R 3.71%.

В молекулярной структуре комплексов I и II ионы меди находятся в искаженном тригонально-бипирамидальном окружении CuN₄O, образованном атомами азота двух phen-лигандов и монодентатно координированного трифторацетатного иона. В кристаллической структуре комплекса отдельные ячейки объединены посредством стекингowych π-π взаимодействий между ароматическими системами иминных лигандов и широкой сети водородных связей.

Рентгеновские исследования проведены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгено-дифракционные методы исследования»

1. M. Devereux, D. O'Shea, M. O'Connor. *Polyhedron*, 2007, **26**, 4073–4084.
2. M. Devereux, D. O'Shea, A. Kellett. *J. of In. Biochem.*, 2007, **101**, 881–892.
3. Р. Чанг. *Физ. химия с приложениями к биологическим системам*, 1980, 164–165.
4. C. Deegan, B. Coyle, M. McCann. *Chem. Biol. Int.*, 2006, **164**, 115–125.
5. О.Н. Октябрьский. *Биохимия*, 2007, **72**, 158 – 174.

АНАЛИЗ КОНФОРМАЦИОННЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА

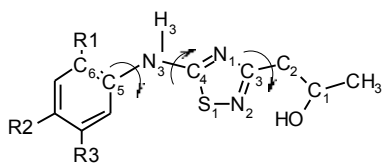
Буи К.Ч.^{1,2,3}, Суров А.О.²; Перлович Г.Л.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

³Институт химии природных соединений - Вьетнамская академия наук и технологии, Ханой, Вьетнам
buict@isc-ras.ru

Как известно биологическая активность лекарственного соединения в большой степени зависит от эффективности связывания молекулы со специфическим рецептором в организме. Данный процесс определяется не только химическим строением фармакофора, но и его конформационной подвижностью. В качестве объектов для исследования были выбраны синтезированные производные 1,2,4-тиадиазола (рис.1), которые являются важным классом гетероциклических соединений, вызывающие огромный интерес благодаря их биологической активности на типы рецепторов, контролирующих процессы работы памяти. Целью данной работы являлся расчет энергетических профилей вращения подвижных торсионных углов молекул 1,2,4-тиадиазолов, а также оценка их конформационных напряжений в кристалле. Для этой цели был проведен комплекс квантово-химических расчетов с помощью метода функционала плотности и получены энергетические профили вращения торсионных углов ($\tau_1 = \angle \text{C4-N3-C5-C6}$; $\tau_2 = \angle \text{S1-C4-N3-C5}$; $\tau_3 = \angle \text{C1-C2-C3-N2}$). Все расчеты были выполнены с использованием обобщенно градиентной



	R ₁	R ₂	R ₃
I	H	H	H
II	H	CH ₃	H
III	H	O-C ₂ H ₅	H
IV	H	CF ₃	H
V	H	F	H
VI	H		H
VII	H	O-CH ₃	H
VIII	H	CH ₃	Cl
IX	H	Cl	H
X	H	H	CH ₃
XI	H	H	Cl
XII	CH ₃	H	Cl

Рис. 1. Структурные формулы изучаемых соединений

аппроксимации (GGA) и комплексного функционала Беке–Ли–Янга–Пара (BLYP) с дважды поляризованным базисным набором функций (DNP).

Форма профиля вращения τ_1 и τ_2 схожа: два минимума при 0 и 180°. Однако высота энергетического барьера вращения τ_2 существенно выше аналогичного параметра для угла τ_1 . Следовательно, даже небольшое изменение геометрии тиadiaзольного кольца приводит к возникновению существенных конформационных напряжений в молекуле.

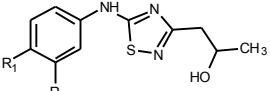
Для соединений **I**, **II**, **III**, **IV**, **VI**, **IX**, **XI** и **XII** конформация угла τ_3 , соответствующая минимуму электронной энергии совпадает с конформацией угла в кристалле. Анализ энергетических барьеров вращения показал, что наименее энергетически затратным изменением геометрии молекулы является вращение фенильного фрагмента (угол τ_1), которое в кристалле обеспечивается за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых сил. Тогда как изменение конформации углов τ_2 и τ_3 , соответствующей глобальному энергетическому минимуму, требуют большее количество энергии и обеспечивается за счет образования дополнительных водородных связей.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТИАДИАЗОЛА

Буи К.Ч.^{1,2,3}, Суров А.О.², Перлович Г.Л.²¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия²Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия³Институт химии природных соединений - Вьетнамская академия наук и технологии, Ханой, Вьетнам
buict@isc-ras.ru

Во всем мире огромный резонанс в последние годы вызывает количественный рост и развитие патологий нервной системы и расстройств психики. Среди широкого спектра различных нейродегенеративных заболеваний особое место по своему негативному значению для общества играет болезнь Альцгеймера. В качестве потенциальных препаратов для лечения болезни Альцгеймера в данной работе представлены вновь синтезированные производные 1,2,4-тиадиазола, которые являются важным классом гетероциклических соединений, вызывающие огромный интерес благодаря их биологической активности на типы рецепторов, контролирующих процессы работы памяти.

В кристаллах структурно подобных соединений, соотношение между различными видами



	R ₁	R ₂
I	H	H
II	CH ₃	H
III	O-C ₂ H ₅	H
IV	CF ₃	H
V	F	H
VI		H
VII	O-CH ₃	H
VIII	CH ₃	Cl
IX	Cl	H
X	H	CH ₃
XI	H	Cl

межмолекулярных взаимодействий (донорно-акцепторные, кулоновские, водородное связывание, ванн-дер-Ваальсовы) может существенно влиять на скорость растворения и равновесную растворимость, которые, в свою очередь, определяют биодоступность и эффективность лекарственных средств. В связи с этим, основной акцент работы был сделан на изучении кристаллического состояния производных 1,2,4-тиадиазола с использованием широкого набора экспериментальных методов. Для всех соединений были выращены монокристаллы и проведены рентгеноструктурные эксперименты с полной расшифровкой кристаллических структур. Проанализированы конформационные состояния молекул и сетки водородных связей, образующиеся в кристаллах, на основе теории топологических графов. Проведена классификация сеток согласно их пространственной иерархии. Показано, что конформационная подвижность отдельных фрагментов молекулы способствует образованию различных по структуре сеток водородных связей и, как следствие, влияет на распределение энергии межмолекулярных взаимодействий в кристалле и энергию кристаллической решетки в целом. Это, в свою очередь, находит отражение на термодинамических и термофизических характеристиках

молекулярных кристаллов, таких как температура, энтальпия плавления и энтальпия сублимации. Температура и энтальпия плавления производных 1,2,4-тиадиазола были определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Стандартные значения энтальпии сублимации были рассчитаны из температурных зависимостей давлений насыщенных паров. На основе полученных экспериментальных данных проанализировано влияние заместителей и структуры сеток водородных связей на термодинамические и термофизические характеристики кристаллов.

POLYMORPHISM OF FELODIPINE COCRYSTALS WITH 4,4'-BIPYRIDINE

Surov A.O., Perlovich G. L.

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

aos@isc-ras.ru

Polymorphism is defined as the ability of a substance to exist in two or more crystalline forms, with different arrangements and/or conformations of the molecule in the crystal lattice. Cocrystals, which are a solid phase that contains multiple chemical components, also show polymorphism, and examples of polymorphs of cocrystals have been published. However reports on cocrystals polymorphism investigations are still rare. In the present work we describe different cocrystals of the well known drug felodipine (Fel) and 4,4'-bipyridine (BP) cocrystal, namely, two polymorphs of [Fel-BP] cocrystal with 1:1 stoichiometry and [Fel-BP] with 1:0.5 ratio (Fig. 1). Felodipine is a calcium-channel blocking agent, widely used for treatment of hypertension and prevention of

angina. However, cocrystal formation for felodipine has not yet been systematically explored. The cocrystal are characterized by single-crystal X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and solution calorimetry. The felodipine cocrystal structures were confirmed by single crystal crystallography. All structures

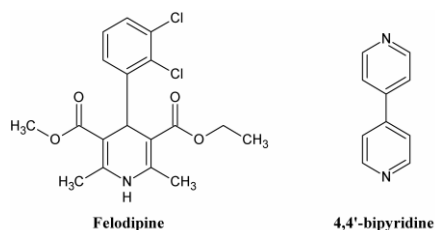


Fig. 1. Structure of felodipine and 4,4'-bipyridine molecules

contain N–H···N hydrogen bonds from the pyridyl N atom of felodipine molecule to the pyridine ring/rings of the 4,4'-bipyridine. It was found that the conformation of felodipine in the cocrystals does not change significantly, whereas 4,4'-bipyridine shows the diversity of the orientations. On the other hand, a search of the CSD for BP cocrystal crystal structures indicates that the “flat” conformation (dihedral angle equals 0.0°) of BP is the most frequent one.

DSC experiments show that polymorphs of [Fel-BP] 1:1 cocrystal melt without other phase transitions. The difference in melting temperature between two forms is *ca.* 3°C, whereas melting temperature of [Fel-BP] 1:0.5 cocrystal is found to be *ca.* 13°C lower. Interestingly, the melting temperature of form I of [Fel-BP] 1:1 cocrystal is rather close to that of pure felodipine (form I). We believe that this fact can be explained by the effective redistribution of intermolecular interactions in the cocrystal compared to pure felodipine. In case of polymorphs of [Fel-BP] 1:1 cocrystal, since both the melting temperature and the enthalpy of fusion of form II of [Fel-BP] 1:1 cocrystal are lower than that of form I, the latter polymorph is considered to be the thermodynamically most stable one. The largest thermodynamic stability of [Fel-BP] 1:1 cocrystal confirms by solution calorimetry experiments, which were carried out in order to compare the crystal lattice energies between [Fel-BP] cocrystal polymorphs and establish the thermodynamic characteristics for formation of the cocrystals. The crystal lattice energy of the form II of [Fel-BP] 1:1 cocrystal is found to be 2.3 ± 0.5 kJ·mol⁻¹ lower compared to that of form I. In addition, form I of [Fel-BP] 1:1 shows the largest enthalpies of formation, although the differences to the other cocrystals are small.

This work is supported a grant from the President of the RF, no. MK- 67.2014.3.

ДСК ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛЕНОК, ДОПИРОВАННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОМ

Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С.

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

e-mail: avn@isc-ras.ru

Создание композиционных материалов с регулируемыми свойствами - важная задача химии и физики высокомолекулярных соединений. Особый интерес исследователей вызывают закономерности изменения термодинамических параметров композитов: их знание позволяет целенаправленно влиять на фазовые переходы, термоустойчивость, физическую и химическую деструкцию полимера. С научной точки зрения и в плане практического использования перспективны пленочные материалы, содержащие неорганические частицы гидроксиапатита (ГАП) – минерала $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. В настоящей работе проведен морфологический анализ ГАП, получены пленочные композиты полистирол/гидроксиапатит и исследовано их термическое поведение. Методом лазерной дифракции установлено, что основную долю (~ 80 мас. %) ГАП составляют частицы с размерами 51-75 мкм. Для определения пористости материала был использован метод низкотемпературной сорбции-десорбции азота с привлечением для анализа изотерм моделей ВЕТ, ВНН и FHH. Получено, что удельная поверхность ГАП составляет 62.38 м²/г, полный удельный объем пор – 0.113 см³/г. Кроме того установлено, что 98.5 % азота абсорбировано в порах с диаметром меньше, чем 134.1 нм; средний размер пор - 7.22 нм; фрактальная размерность пористого материала - 2.73.

Исследованный гидроксиапатит, а также атактический полистирол ($M_n=1.4 \cdot 10^5$, полидисперность $M_w/M_n=1.64$), были использованы для получения пленочных композитов ПС/ГАП. Пленки готовили путем растворения навески полимера в о-ксилоле с последующим введением в эти растворы гидроксиапатита в требуемых пропорциях и поливом полученных смесей на стеклянную подложку.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что для всех изученных полимерных материалов с повышением температуры наблюдается обратимый фазовый переход из стеклообразного состояния в высокоэластичное, проявляющийся в виде излома на термограмме. Выявлено, что введение малых добавок гидроксиапатита снижает температуру стеклования композита по сравнению с исходной полимерной пленкой. Минимальное значение T_g наблюдается при концентрации в композите 0.1 мас. %. Такой ход зависимости свидетельствует о пластифицирующем действии небольших добавок $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. По-видимому, частицы ГАП встраиваются между полимерными цепями и ослабляют их взаимодействие, что приводит к увеличению сегментальной подвижности

макромолекулярных цепей и снижению T_g . Дальнейшее повышение концентрации гидроксиапатита в композите увеличивает температуру стеклования. Вероятно, это связано с агломерацией наночастиц наполнителя и уменьшением свободного объема. В результате снижается подвижность сегментов цепей ПС, что приводит к увеличению T_g .

Отметим, что аналогичные тенденции наблюдаются также и для характеристических температур начала и окончания фазового перехода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р-центр-а).

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ ПОЛИСТИРОЛА С ГИДРОКСИАПАТИТОМ

Алексеева О.В.¹, Багровская Н.А.¹, Ситникова О.Г.², Клычева М.М.², Назаров С.Б.²

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

e-mail: ova@isc-ras.ru

²*ФГБУ «Ивановский НИИ материнства и детства им. В.Н. Городкова» Минздрава России, Иваново,*

В последние годы в медицине находят широкое применение биоактивные композиты, основанные на полимерной матрице с наполнителем из гидроксиапатита (ГАП), которые используются для регенерации костных тканей и производства имплантатов нового поколения. Биологическая активность ГАП проявляется по отношению к мягким тканям, кожной и слизистой поверхностям. Обнаружены также трансмембранная активность, противовоспалительный и ранозаживляющий эффект различных форм ГАП. Однако, влияние гидроксиапатита на свободнорадикальные процессы окисления липидов в биологических жидкостях изучено недостаточно.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния полимерных композитов, содержащих ГАП, на процесс перекисного окисления липидов в сыворотке крови *in vitro*.

В работе использовали полистирол с $M=1,4 \cdot 10^5$ и полидисперсностью $M_w/M_n = 1,64$ и гидроксиапатит с размером частиц $d=50-75$ мкм. Полистирольные композиты с ГАП готовили путем растворения навески полимера в о-ксилоле с последующим введением в эти растворы ГАП. Содержание ГАП в композите варьировали от 0,03 до 0,5 мас. %.

Исследование влияние концентрации ГАП в композите на свободно-радикальные процессы в сыворотке крови проводили методами индуцированной хемилюминесценции (ХЛ) и электронной спектроскопии *in vitro*. В качестве индукторов ХЛ применяли перекись водорода с сульфатом железа $FeSO_4$. Регистрацию свечения проводили в течение 40 с на приборе БХЛ-06М. Количественно процесс ПОЛ характеризовали максимальной амплитудой свечения (I_{max}), тангенсом угла наклона кинетической кривой ХЛ (tga), светосуммой свечения (S), являющейся интегральным показателем интенсивности ХЛ и коэффициентом K ($K=I_{max}/S$). Контролем служила «сливная» сыворотка крови. Содержание малонового диальдегида (МДА), конечного продукта ПОЛ, определяли по реакции образования триметинового комплекса МДА с 2-тиобарбитуровой кислотой спектрофотометрическим методом при $\lambda=532$ нм на спектрофотометре СФ-46. Суммарную антиоксидантную активность (АОА) определяли путем измерения концентрации МДА до и после инкубации проб. Показатели «сливной» сыворотки (контроль) были приняты за 100%.

Выявлено, что полимерные композиты полистирола с ГАП способны повышать концентрацию свободных радикалов и активных форм кислорода, о чем свидетельствует достоверное повышение площади свечения S и величины быстрой вспышки хемилюминесценции. Увеличение тангенса угла наклона кривой ХЛ- tga позволяет судить о повышении антиоксидантной активности композитов с концентрацией ГАП 0,1 и 0,5% по сравнению с контролем. Методом электронной спектроскопии обнаружено достоверное увеличение АОА при воздействии на процесс ПОЛ композита, содержащего 0,5% ГАП.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97528-р_центр_а

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА ПАУЛИНГИТ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

Ульянова Н.Ю., Голубева О.Ю., Кабанова М.А.

*Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия*

Паулингит (Пау) - микропристый цеолит, обладающий сложной трехмерной каркасной структурой и большим свободным пространством, может широко применяться как высокоэффективный адсорбент, носитель для наночастиц и кластеров, а также в качестве катализатора для различных процессов.

В лабораторных условиях может быть получен аналог природного цеолита паулингит по запатентованному методу Vaughan D. E. W. в 1999 г., однако, он является длительным (более 20 суток) и плохо воспроизводимым [1]. В ИХС РАН была разработана и успешно реализована новая методика получения синтетического цеолита паулингит, Пат. RU2507000C1 [2], отличающаяся воспроизводимостью и простотой. Вместе с тем процесс кристаллизации паулингита является недостаточно хорошо изученным. В связи с этим, цель данной работы изучить влияние условий синтеза на фазовый состав и кристалличность конечного продукта. Кристалличность цеолита связана с его кислотностью, что определяет каталитическую активность. [3].

Синтез цеолита Пау проводился из алюмосиликатных гелей в гидротермальных условиях с использованием реакторной системы фирмы Premex. Полученные гели состава $0.4\text{K}_2\text{O}-0.6\text{Na}_2\text{O}-1.4(\text{TEA})_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-9\text{SiO}_2-0.3\text{Na}_2\text{SO}_4-140\text{H}_2\text{O}$ подвергали обработки в гидротермальных условиях в стальных автоклавах при перемешивании варьируя время и температуру синтеза. Полученные образцы центрировали и сушили. Степень кристалличности и фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского дифракционного анализа на порошковом дифрактометре D8-Advance (Bruker, CuK_α излучение). Фазовый анализ проведен с использованием международной базы данных ICDD-2006.

Известно, что паулингит обычно кристаллизуется совместно с нежелательными примесными фазами, такими как жогазит, шабазит, мерлиноит и бета. Установлено, что по предложенной нами методике цеолит кристаллизуется либо в виде однофазного продукта, соответствующего химической формуле паулингита: $(\text{Na}_{13}\text{Ca}_{36}\text{K}_{68}\text{Ba}_{15})\text{Al}_{152}\text{Si}_{570}\text{O}_{1344}\cdot 705\text{H}_2\text{O}$, либо совместно с фазой цеолита со структурой Beta. Установлено, что образцы различаются по степени кристалличности. На основании полученных экспериментальных данных были определены зависимости изменения содержания фаз и их кристалличности от температуры и времени синтеза.

Таким образом, в настоящем исследовании определены условия кристаллизации, при которых сохраняются высокие степень кристалличности и фазовая чистота цеолита паулингит.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00235 А.

1. Vaughan D. E. W., Strohmaier K. G. Synthesis of ECR-18 – a synthetic analog of paulingite // Microporous and Mesoporous Materials. 28 N.2 (1999) 233-239.
2. Пат. 2507000 Российская Федерация, МПК В01J 29/70 , С01В 39/04. Способ получения синтетического аналога цеолита паулингит. Голубева О.Ю., Терновая (Ульянова) Н.Ю., Яковлев А.В. заявка № 2012151418/04 от 30.11.12. опубл. 20.02.14- 5с.
3. Wanping Guo, Chunrong Xiong, Limin Huang, Quanzhi Li. Synthesis and characterization of composite molecular sieves comprising zeolite Beta with MCM-41 structures. J. Mater. Chem., 2001, 11, 1886–1890.

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПЛЕНОК ХИТОЗАНА ДВУХ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ

Шиповская А.Б., Руденко Д.А., Шмаков С.Л.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов,

E-mail: shipovskayaab@rambler.ru

Аминопполисахарид хитозан (ХТЗ) относится к классу оптически активных полимеров. Наличие в его макромолекулах хиральных центров (асимметрично замещенных атомов углерода) приводит к возникновению оптической активности звена и макромолекулы в целом. Однако исследований этого фундаментального свойства крайне мало, да и те затрагивают, в основном, оптическую активность растворов ХТЗ.

В работе представлены результаты исследования оптической активности тонких пленок ХТЗ двух химических форм: полисоль (С-) и полиоснование (О-).

Использовали ХТЗ с $\overline{M}_z = 87$ кДа, СД = 83.6 мольн.% производства ЗАО «Биопрогресс». Пленки получали поливом 2 мас.% растворов полимера в 2% уксусной кислоте на инертную подложку. Объектами исследования выбраны тонкие (40–90 мкм) пленки ХТЗ в С- (ацетат-) и О-формах: исходные и выдержанные во времени в комнатных условиях до 30 сут. Зависимости удельного оптического вращения $[\alpha]$ пленок снимали на спектрополяриметре PolAArg 3001 в диапазоне длины волны $\lambda = 365\text{--}589$ нм.

Впервые обнаружено, что $[\alpha]$ зависит от угла ориентации θ плёночного образца относительно направления вектора поляризации падающего луча света в плоскости, перпендикулярной данному лучу. Угловая зависимость (индикатриса) всех образцов имеет нерегулярный характер. Кроме того, для плёнок ХТЗ в С-форме знак $[\alpha]$ может быть как отрицательным, так и положительным. Для пленок ХТЗ в О-форме реализуются гигантские значения $-[\alpha]$, на порядок и более превосходящие по модулю значения $[\alpha]$ солевых пленок.

Алгоритм обработки индикатрис оптического вращения состоял в выделении из зависимости $[\alpha] = f(\theta)$ постоянного члена ($[\alpha]_0$) и четырех гармоник ($[\alpha]_i$, ряд Фурье), каждая из которых определяется элементом структуры с соответствующей симметрией: L_1 – структуры неправильной формы (например изогнутые); L_2 – палочкообразные структуры в плоскости пленки; L_3 – спиральные структуры ($\sim 3/1$), расположенные перпендикулярно плоскости образца, L_4 – кристаллические, ориентированные торцом к плоскости пленки.

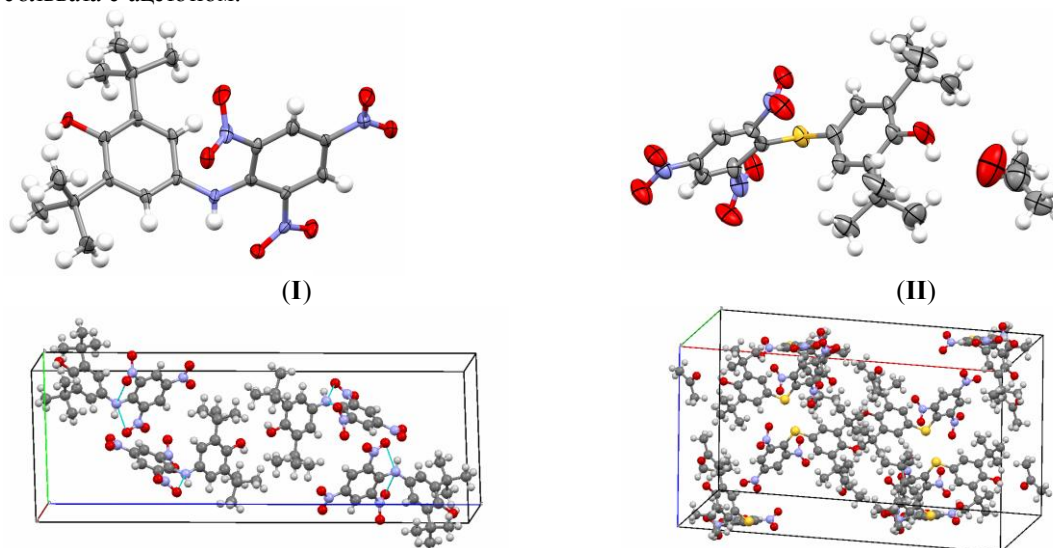
Численная обработка индикатрис показала, что оптическая активность анализируемых плёнок обусловлена не только хиральностью элементарных звеньев макромолекулярной цепи, но и существенным вкладом определенным образом ориентированных надмолекулярных структур полимера. Так, для плёнок ХТЗ в С-форме наибольшую амплитуду имеет вторая гармоника $[\alpha]_2$, вслед за ней идёт четвёртая $[\alpha]_4$. После хранения в течение 30 сут интенсивность $[\alpha]_2$ несколько падает, а $[\alpha]_4$ – возрастает в несколько раз, увеличивается также $[\alpha]_1$. При переводе полимера в плёнке в О-форму значения по модулю всех гармоник увеличиваются, $[\alpha]_4$ – в наибольшей степени. По-видимому, условия щелочной обработки благоприятствуют кристаллизации (появлению структур с осью симметрии L_4), хотя варьирование других гармоник указывает на несовершенство формирующихся кристаллитов. Со временем амплитуда кривых $[\alpha] = f(\lambda)$ возрастает, что может указывать на «вызревание» кристаллов. Установлено, что количественное описание индикатрис $[\alpha]$ находится в удовлетворительном согласии с данными прямых методов исследования надмолекулярной структуры плёнок ХТЗ в С- и О-формах (АСМ, рентгеноструктурный анализ).

СИНТЕЗ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПИКРИЛЬНОГО ТИПА С АНТИОКСИДАНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Михалёв О.В., Шпаковский Д.Б., Антоненко Т.А., Альбов Д.В., Милаева Е.Р.
МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, Россия
omihalev@mail.ru

Известно, что производные 2,6-ди-*трет*-бутилфенола широко применяются в качестве антиоксидантов [1]. Антиоксидантная активность зависит от природы и электронных эффектов заместителя в паре-положении к фенольной группе.

В настоящей работе синтезированы новые полифункциональные соединения, содержащие как сильноакцепторные нитрогруппы, так и группы 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, что позволило получить твердые, кристаллические глубокоокрашенные продукты - 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-N-2,4,6-тринитрофениланилин (I) и 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил-2,4,6-тринитрофенилсульфид (II). Полученные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов и элементарным анализом. По данным ИК – спектроскопии обнаружено, что (I) образует несколько полиморфных модификаций, а с помощью рентгеноструктурного анализа установлено строение и особенности кристаллической упаковки молекул (I) и (II). Так, для (II) доказано образование достаточно устойчивого сольвата с ацетоном.



Активность соединений (I) и (II) как ловушек свободных радикалов исследована в модельной реакции со стабильным свободным радикалом дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ-тест). Показана высокая антирадикальная активность соединений, сопоставимая с известным антиоксидантом тролоксом.

Таким образом, молекулы, содержащие донорно-акцепторные фрагменты, открывают возможность для поиска новых типов антиоксидантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 14-03-00611, 14-03-01101, 13-03-00513).

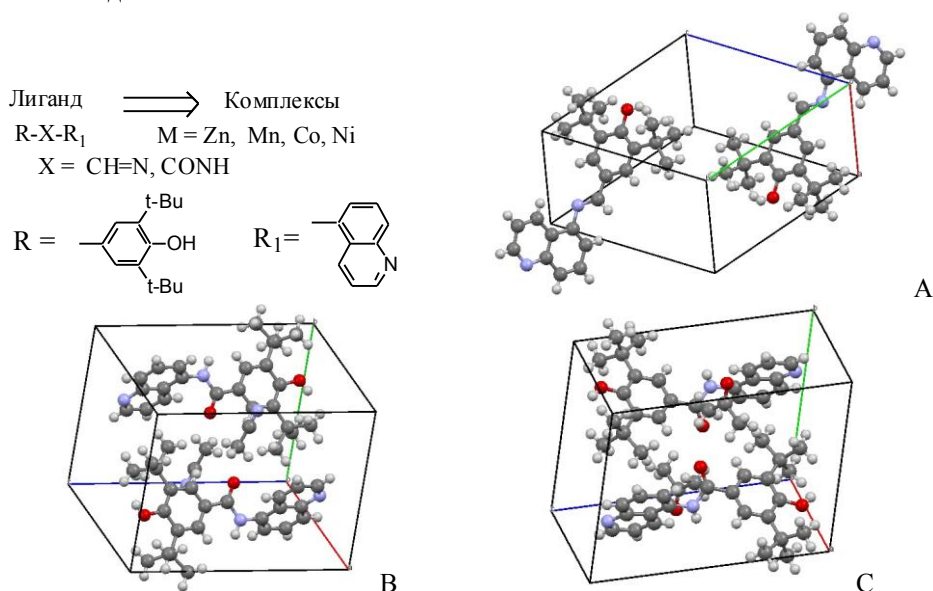
1. Milaeva E.R., Shpakovsky D.B., Gracheva Y.A., Orlova S.I., Maduar V.V., Tarasevich B.N., Meleshonkova N.N., Dubova L.G., Shevtsova E.F., Dalton Trans., 2013, v. 42, p. 6817-6828.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛАМИ

Михалёв О.В., Парулава М.Д., Шпаковский Д.Б., Грачева Ю.А., Альбов Д.В., Милаева Е.Р.
МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, Россия
mov@org.chem.msu.ru

Кристаллохимия органических и координационных металлорганических соединений открывает большие перспективы в области материаловедения, микроэлектроники и фармацевтики. Замещенные 2,6-ди-*трет*-бутилфенолы образуют стабильные радикалы, что может отразиться на физико-химических и фармакологических свойствах лигандов и их металлокомплексов.

В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы новые лиганды на основе 5-аминохинолина, содержащие фрагменты 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и их комплексы на основе Co, Ni, Mn, Zn. Полученные соединения охарактеризованы стандартным набором физико-химических методов, элементарным и рентгеноструктурным анализом (структуры A,B,C). Установлено, что N-(5-хинолил)-амид 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензойной кислоты образует устойчивые сольваты с ацетонитрилом (B) и ацетоном (C), которые были выделены.



Антирадикальная активность соединений исследована в модельной реакции со стабильным свободным радикалом дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ). Изученно влияние линкера, заместителя R_1 и природы металла на реакционную способность соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 14-03-00611, 14-03-01101).

СОКРИСТАЛЛЫ ФЕНАМАТОВ С 4,4'-БИПИРИДИНОМ: СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Симагина А.А.¹, Суров А.О.², Чураков А.В.³, Перлович Г.Л.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

³Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
aos@isc-ras.ru

Сокристаллы – это многокомпонентные супрамолекулярные системы, состоящие из двух или более соединений (кристаллических при нормальных условиях). В литературе описаны многочисленные примеры синтеза сокристаллов, изучения их кристаллической структуры и различных физико-химических свойств. Однако исследования фундаментальных термодинамических характеристик новых

сокристаллов, таких как энтальпия и/или энергия Гиббса образования, ограничиваются лишь несколькими примерами. Энтальпия и энергия Гиббса образования - ключевые параметры, позволяющие количественно охарактеризовать термодинамическую стабильность сокристаллов и оценить влияние различных факторов на процесс зародышеобразования и роста новых кристаллических фаз.

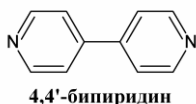
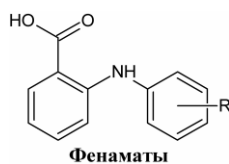


Рис. 1. Структурные формулы молекул фенаматов и 4,4'-бипиридина

Данная работа посвящена исследованию кристаллического строения и термодинамических аспектов образования сокристаллов лекарственных соединений группы фенаматов с 4,4'-бипиридином. Фенаматы (N-фенилантраниловая кислота, нифлумовая, флуфенамовая, толфенамовая и мефенамовая кислоты) принадлежат к группе нестероидных противовоспалительных средств и применяются для лечения воспалительных заболеваний и как легкие болеутоляющие. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и порошковой рентгеновской дифракции установлено, что фенаматы образуют сокристаллы с 4,4'-бипиридином состава 1:0.5. Также, для данных систем были выращены монокристаллы и проведены рентгеноструктурные эксперименты с полной расшифровкой кристаллических структур, проведен сравнительный анализ конформационного состояния молекул в сокристаллах и полиморфных формах исходных фенаматов. Исследование термофизических свойств новых материалов показывает, что температура

плавления сокристаллов линейно увеличивается с ростом температуры плавления фенаматов, тогда как энтальпия плавления не зависит от структуры основного компонента. Методом калориметрии растворения определены энтальпии образования сокристаллов фенаматов при 298K. Найдено, что наиболее термодинамически стабильными системами являются сокристаллы нифлумовой и флуфенамовой кислот. Энтальпии образования сокристаллов толфенамовой и мефенамовой кислот близки к нулю, что говорит о важной роли энтропийного фактора в стабилизации данных структур. При этом, сокристалл незамещенной N-фенилантраниловой кислоты занимает промежуточное место в ряду термодинамической стабильности.

Работа была выполнена при поддержке грантов Президента РФ МК-67.2014.3 и РФФИ мол_а № 14-03-31001.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ МОНТМОРИЛЛОНИТАМИ НА ПРИМЕРЕ ТИАМИНА ГИДРОХЛОРИДА

Павлова С.В., Голубева О.Ю.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: spav_isc@mail.ru

В настоящее время одной из наиболее важных проблем в медицине является целевая доставка лекарств с их последующим контролируемым высвобождением в организме. За последние годы выбор их носителей все чаще сводится к использованию слоистых силикатов со структурой монтмориллонита (ММТ). Были проведены многочисленные исследования по доставке противораковых, антимикробных, антигистаминных и др. препаратов с использованием природных ММТ. Целью данной работы являлось исследование возможности применения синтетических ММТ в качестве носителей лекарственных препаратов на примере тиамина гидрохлорида (витамина В₁).

В первой части работы была исследована сорбционная способность ММТ различного состава $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=1 \div 0.5$), в которых происходило стехиометрическое замещение атомов магния в октаэдрических позициях на атомы алюминия. В результате оптимальным составом оказался $\text{NaAlMgSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сорбирующий наибольшее количество витамина В₁ - 20-24 масс.% в диапазоне изменения pH от 3 до 8. Также было обнаружено, что характер адсорбции зависит от состава ММТ и мало зависит от pH среды.

Во второй части работы был исследован *in vitro* выход тиамина из матрицы ММТ в буферных растворах, имитирующих желудочную (pH=1.2) и кишечную среды (pH=7.4). Было выявлено, что чем выше концентрация интеркалированного витамина, тем ниже его выход, причем наибольшее количество тиамина выходит из состава $\text{NaAlMgSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и составляет 68% и 55% для каждой среды соответственно. Для сравнения также была проведена десорбция тиамина с использованием диализных мешков. Данная техника позволяет осуществить контролируемый выход витамина, но в меньшем количестве. Результаты данной работы позволили получить представление об оптимальных составах ММТ, которые будут использованы в дальнейших работах по доставке лекарств, в том числе противораковых препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Проект № 1403-00626А).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ СОКРИСТАЛЛА САЛИЦИЛАМИДА

Воронин А.П.¹, Венер М.В.²

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

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
flox-av@yandex.ru

Расчет энергии кристаллической решётки, E_{latt} , для многокомпонентных систем позволяет оценить возможность образования, устойчивость и относительное повышение растворимости многокомпонентного кристалла без проведения соответствующих экспериментов [1]. Это особенно востребовано при прогнозировании кристаллических форм лекарственных соединений с улучшенной растворимостью и биодоступностью.

В данной работе проводится расчёт энергии кристаллической решётки сокристалла [салициламид + 4-ацетамидобензойная кислота] (1:1) с оценкой вкладов водородных связей (Н-связи) и других межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий. Значение E_{latt} можно представить в виде суммы энергий Н-связей и нековалентных взаимодействий $E_{\text{int},j,i}$ между атомом i «выделенной» молекулы и атомом j соседней молекулы [2]:

$$E_{\text{latt}} = \sum_i \sum_{j \neq i} E_{\text{int},j,i} \quad (1)$$

Эта формула не требует учета суперпозиционной ошибки базисного набора. Значения $E_{\text{int},j,i}$ находились по эмпирической формуле, предложенной в [3], которая дает разумные величины энергий Н-связей и нековалентных взаимодействий в кристаллах [4, 5]:

$$E_{\text{int},j,i} = 0.429 \cdot G_b \text{ (a. e.)} \quad (2)$$

G_b – плотность потенциальной энергии электронов в критической точке типа (3,-1).

Расчеты сокристалла проводились методом Кона-Шема (B3LYP/6-31G**) с периодическими граничными условиями (CRYSTAL09). Оптимизированная структура использовалась при получении кристаллической волновой функции (CRYSTAL98), квантово-топологический анализ которой проводился по программе TOPOND.

При вычислении значения E_{latt} , см. формулу (1), предполагалось, что из сокристалла сначала «вырезается» гетеродимер салициламид–4-ацетамидобензойная кислота, а потом этот гетеродимер «распадается» на две молекулы.

Было установлено, что основной вклад в E_{latt} вносят внутрисинтонные водородные связи, суммарная энергия которых составляет 68 кДж/моль, а также взаимодействие салициламида с двумя соседними молекулами 4-ацетамидобензойной кислоты (62 кДж/моль), приводящее к образованию слоистой сотовой структуры. Взаимодействие между слоями осуществляется за счёт слабых С-Н...С контактов и нековалентных взаимодействий фенильных фрагментов молекул 4-ацетамидобензойной кислоты. Итоговое значение E_{latt} составило 156 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными эксперимента по сублимации (143 ± 4 кДж/моль).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-01031).

1. L.N. Kuleshova, D.W.M. Hofmann, R. Boese, *Chem. Phys. Letters*, 2013, **564**, 26-32.
2. A. Gavezzotti, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2002, **10**, R1-R29.
3. I. Mata, I. Alkorta, E. Espinosa, E. Molins, *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **507**, 185–189.
4. M.V. Vener, A.N. Egorova, A.V. Churakov et al., *J. Comp. Chem.*, 2012, **33**, 2303–2309.
5. A.V. Shishkina, V.V. Zhurov, A.I. Stash et al., *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 816-828.

APPLICABILITY OF THE CONCEPT OF A DIMERIC HETEROSYNTHON TO MOLECULES WITH THE MULTIPLE BINDING SITES. THE CASE OF UREA-H₂O₂

Medvedev A.G.¹, Churakov A.V.¹, Prihodchenko P.V.¹, Tripol'skaya T.A.¹, Lev O.², Vener M.V.³

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia

²The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel

³Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
mikhail.vener@gmail.com

In the context of crystal engineering, in particular, in the formation of pharmaceutical salts and cocrystals, the following question is meaningful. Given the molecular structure of the heterodimer, what is the structure of the two-component crystal, with the 1:1 ratio of its components? The key tool for creation of such crystals is the concept of a dimeric heterosynthon [1]. The active pharmaceutical ingredients are usually characterized by a

single binding site (e.g. the acid or amid group) [2]. Heterodimers, formed by these ingredients and a second component, do present a reasonable approximation to the two-component crystal [2].

To clarify the applicability of the concept of the dimeric heterosynthon to molecules with the multiple binding sites the crystalline urea- H_2O_2 was studied. Each molecule forms six hydrogen bonds (H-bonds) in this solvate [3]. The strongest are the O-H...O bonds which can be treated as primary interactions [4]. In so doing, the N-H...O bonds are secondary interactions. According to [5], the structure of the global-minimum gas-phase urea- H_2O_2 heterodimer has no any relation to the crystalline state. To reveal the environmental effects on the relative stability of different urea- H_2O_2 heterodimers, see Fig. 1 in Ref. 5, the DFT computations (PBE/6-311G**) coupled with the polarizable continuum model (PCM) were performed. The structure of the global-minimum heterodimer in polar solvent is characterized by the two N-H...O bonds. It has no any relation to the crystalline state. In solutions molecules recognize each other first through primary interactions [4]. It was assumed that a target heterosynthon has to include the O-H...O bonds. The two model complexes, urea-2(H_2O_2) and 2(urea)- H_2O_2 , were extracted from the crystalline urea- H_2O_2 . The DFT-PCM computations showed that the structure of the 2(urea)- H_2O_2 in polar solvent gives a reasonable description of the mutual orientations of the H_2O_2 and urea molecules in the crystalline state.

Obtained results highlight the limited applicability of the dimeric heterosynthon for prediction of the two-component crystal structure for molecules with the multiple binding sites. In this case the concept of a trimeric heterosynthon has to be explored [6]. For creation of such heterosynthon the combined approach should be used. It includes database analysis, high throughput crystallography and the DFT computations with the account of the environmental effects.

This study is supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants 14-03-00279, 14-03-01031).

1. G.R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 9952-9967.
2. C.C. Seaton, A. Parkin, *Cryst. Growth Des.* 2011, **11**, 1502 – 1511.
3. C.J. Fritchie, R. K. McMullan, *Acta Cryst. B*, 1981, **37** 1086-1091.
4. A. Mukherjee, G.R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* 2014, **14**, 1375 – 1385.
5. J.A. Dobado, J. Molina, D. Portal, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 778-784.
6. L.-L. Han, Z.-H. Li, J.-S. Chen et al., *Cryst. Growth Des.* 2014, **14**, 1221 – 1226.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ СИСТЕМ ПОЛИТИТАНАТ КАЛИЯ-СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД С ЦЕЛЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ ИХ В КАЧЕСТВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гороховский А.В., Никитюк Т.В., Третьяченко Е.В., Быков К. С., Качалина А.О.,
Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия
algo54@mail.ru

Полититанаты калия (ПТК) характеризуются широким спектром технологических свойств [1]. Их применяют в качестве антифрикционных компонентов для противоизносных смазок, сорбентов для утилизации растворов гальванических ванн никелирования и хромирования. ПТК представляют собой новый вид неорганических полимеров (с общей химической формулой $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$, где n изменяется в пределах от 2 до 6), имеющих чешуйчатую форму частиц с условным диаметром 200–800 нм и толщиной 20–50 нм. Слои ПТК сформированы полианионами (спаренными титан-кислородными октаэдрами), в пространстве между которыми расположены ионы калия, гидроксония, молекулы воды [2].

Способность ПТК к различным способам модификации дает возможность его применения в качестве носителя для других модификаторов, позволяющих варьировать эксплуатационные характеристики свойств композиционных материалов. Природные и синтетические слоистые гидроксиды (СДГ) представляют собой соединения состава $\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2[(\text{anion}^n)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$. Характерная для слоистых гидроксидов структура определяет особенности их сорбционных, трибологических свойств.

По подобию структуры частиц ПТК и СДГ, нами апробированы слоистые двойные гидроксиды на основе двух и трехвалентных металлов (Mg^{2+} , Al^{3+}) в качестве модификаторов, высаженных на ПТК, с целью получения композиционных материалов, обладающих сорбционными свойствами. Нами проведено непосредственное формирование наноструктур СДГ в объеме матрицы ПТК в процессе химической модификации последней. На суспензии полититаната калия (в массовом соотношении 1:1) проводили соосаждение СДГ из растворов солей (нитратов соответствующих металлов в молярном соотношении $\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}=3:1$, общая концентрация катионов – 1 моль/л) 3М раствором КОН при постоянной скорости прикапывания 2-5 мл/мин, поддерживая постоянную щелочную среду ($\text{pH}=9-9,5$). Полученный осадок оставляли в маточном растворе при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 часов, с последующем выдерживанием без перемешивания в течение 48 часов для формирования слоистой структуры СДГ. Отделенный осадок высушивали в течении 48 часов при температуре 60°C и перетирали в агатовой ступке до порошкообразного состояния.

Оценены трибологические параметры полученных образцов при добавлении их в смазочный материал Литол-24. По полученным данным можно предложить синтезированные образцы полититанатов калия, модифицированных СДГ, в качестве добавок в смазочные материалы с целью регулирования трибологических и эксплуатационных характеристик смазочных материалов в зависимости от назначения и условий эксплуатации.

1. В.В. Сафонов, А.В. Гороховский, А.Н.Палагин, А.С. Азаров, Д.В. Аристов, С.И. Хорюков. *Нанотехника*, 2009, 4(20), 94-95.
2. Е.В. Третьяченко, А.В. Гороховский, Г.Ю. Юрков, М.А. Викулова, Д.С. Ковалева, А.А. Манцуров. *Нанотехника*, 2012, 3, 56-59.

РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ СОРАСТВОРИТЕЛЕЙ НА РАСТВОРИМОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Фролов А.И., Раткова Е.Л., Киселев М.Г.

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

Одной из наиболее общих задач в области применения ск-СО₂ к получению новых лекарственных форм соединений является построение метода предсказания растворимости (а, следовательно, и свободной энергии сольватации) соединений разной природы в ск-СО₂ в зависимости от природы растворенного вещества и со-растворителя. Лекарственные соединения содержат большое число разнообразных функциональных групп и структурных элементов. Мы рассмотрели ряд соединений на основе монозамещенных углеводов, чтобы понять различие в характеристиках сольватации функциональных групп в среде ск-флюида. Были произведены расчеты методами Матубаяси¹ и Бенне² СЭС органических соединений в чистом ск-СО₂ и ск-СО₂ с добавкой 6 мольных процента со-растворителя, где в качестве со-растворителя выбраны: гексан, ацетон, этанол. Произведен анализ, как влияет добавка полярных (ацетон, этанол) и неполярного (гексан) со-растворителей на СЭС органических молекул в ск-СО₂. Дано объяснение изменения СЭС для изученных органических соединений при добавке того или иного со-растворителя на основе анализа роли различных взаимодействий: коротко-действующих дисперсионных, дальнедействующих электростатических и специфических (образование водородных связей) в наблюдаемых изменениях.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке: гранта REA - Research Executive Agency № 247500 "BioSol" (Программа: FP7-PEOPLE-2009-IRSES); гранта РФФИ 13-03-12041-офи-м; гранта РФФИ 12-03-31354.

1. a) N. Matubayasi, *Front Biosci (Landmark Ed)* **2009**, 14, 3536–3549; b) N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 6070–6081.
2. C. H. Bennett, *J. Comp. Phys.* **1976**, 22, 245–268.

КОМПЛЕКСЫ ПРОТИВООПУХОЛЕВОВОГО АНТИБИОТИКА ДАУНОМИЦИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНА

Титова А.В.¹, Боровикова Л.Н.¹, Писарев О.А.^{1,2}

¹*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия*
E-mail: anutta999@mail.ru

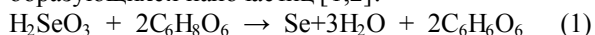
Одной из проблем использования антибиотиков антрациклинового ряда (дауномицин, доксорубин и т.д.) в клинических условиях являются нежелательные побочные эффекты, наиболее опасным из которых является дозозависимая кардиотоксичность. Поэтому наряду с проблемой повышения эффективности действия противоопухолевых препаратов в отношении резистентных к химиотерапии опухолевых клеток чрезвычайно актуальна и проблема снижения токсичности противоопухолевых препаратов.

Можно предположить, что если получить комплекс противоопухолевого препарата с наночастицами или биологически активными полимерами, обладающими собственной биологической и противоопухолевой активностью, то появляется возможность как снижения токсичности препарата, так и повышения его противоопухолевой эффективности за счет совмещения различных полезных свойств в одном наноконпозите.

Цель настоящей работы – исследование образования наноконплексов дауномицина с наночастицами нульвалентного селена. Селен и его комплексы с биологически активными веществами представляют

большой интерес в качестве лекарственных препаратов с антиоксидантной, противовоспалительной и антиканцерогенной активностью

Наночастицы селена различного размера были получены в результате реакции (1) между селенистой и аскорбиновой кислотами. Введение в реакцию полимеров или ферментов приводило к стабилизации образующихся наночастиц [1,2].



Гравиметрический анализ выхода наноселена селена показал, что реакция проходила на 97 ± 2 % в отсутствие дауномицина. Однако в его присутствии, выход селена снижался и составлял от 20 до 80 % от выхода в отсутствие антибиотика. При этом количество образующегося селена нелинейно зависело от концентрации антибиотика в реакционной смеси. Показано, что полному прохождению реакции препятствуют образующиеся комплексные соединения дауномицина с селенистой кислотой различной стехиометрии. Эти соединения образуются на начальной стадии реакции, что приводит к неполному образованию наноселена. Таким образом, для образования стабильных комплексов дауномицина необходима промежуточная стадия стабилизации антибиотика биологически активными полимерами.

1. Л.Н. Боровикова, А.В. Титова, Н.А. Матвеева, О.А. Писарев. *Журнал физической химии*, 2013, **87**, 1009-1012.
2. С. В. Валуева, А. И. Киппер, Л. Н. Боровикова, Н. А. Матвеева. *Журнал физической химии*, 2010, **84**, 2306-2311.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ РАЗВИТИЕ АТЕРОСКЛЕРОЗА В ОРГАНИЗМЕ ЧЕЛОВЕКА

Колесова О.В.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия
ola_kolesova@mail.ru*

Повреждение артериальной стенки является воспалительным процессом, который с течением времени непременно приводит к развитию атеросклероза и образованию нестабильной холестериновой бляшки. В ряде последних научных работ показано, что причиной разрыва атеросклеротической бляшки является кристаллизация холестерина внутри липидного ядра. Это обусловлено тем, что холестерин, переходя из жидкого в твердое кристаллическое состояние, расширяется и в конечном итоге является причиной разрыва интимы. Кроме того, высокая концентрация некоторых металлов, таких как Ca, Fe, Mn, Cu, K, и др. приводит к их кристаллизации на поверхности бляшки. Однако, процессы кристаллизации, сопровождающие развитие атеросклероза и образование холестериновых бляшек, изучены не до конца, хотя они значительно влияют на метаболические изменения в организме человека. Кроме того, для разрушения бляшек как химическими, так и физическими методами, необходимо знать состав отложения. Большинство исследований в этом направлении касается содержания кальция в стенке аорты. В связи с этим одной из задач исследования являлось изучение элементного состава атеросклеротической артериальной бляшки человека с целью определения концентраций и локализации различных химических элементов.

Элементный состав холестериновой бляшки изучали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения с рентгено-флуоресцентной приставкой 83400N «НІТАСНІ» (Япония). Было показано, что в элементный состав холестериновой бляшки неоднороден и концентрация различных элементов на поверхности и в ядре бляшки неодинаковы. Примерный состав ядра и поверхности атеросклеротической бляшки представлен в таблице.

Таблица. Элементный состав атеросклеротической бляшки

Элемент	Процентное содержание, %	
	Поверхность бляшки	Липидное ядро
Na	1,1 — 1,2	0,9 – 1,01
Si	0,15-0,50	0
Mg	0,3 - 0,50	0
Ca	1,1 — 2,03	0,29-0,63
K	0,85-1,13	0
S	0,35-0,44	35-0,57
P	0,3-0,7	0,31-0,62
Cl	0,9-1,12	0,91 — 1,36

Оценивая содержание химических элементов, главным образом металлов, в артериальной стенке больных атеросклерозом, можно заключить, что нарушение метаболических процессов, которые

происходят в стенке аорты и периферических сосудов при атеросклерозе, находят свое отражение в дисбалансе макро- и микроэлементов. Кроме того зная количественный и качественный состав, можно подобрать необходимые параметры для различных методов разрушения отложений холестерина в организме человека.

ВОЗМОЖНОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ДЕГИДРАТАЦИОННОЙ СТРУКТУРИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ПРАКТИЧЕСКОЙ ПАРАЗИТОЛОГИИ

Мартусевич А.К.¹, Жданова О.Б.², Ашихмин С.П.²

¹ФГБУ «ННИИТО» Минздрава России

²ГБОУ ВПО Кировская ГМА Минздрава России
cryst-mart@yandex.ru

Представляет интерес рассмотрение диагностической роли кристаллоскопии при патологических состояниях, общих для человека и животных, в частности, при альвеококкозе, в настоящее время определяемого преимущественно иммунологически [1], в связи с чем целью работы явилось исследование закономерностей свободного и инициированного кристаллогенеза при спонтанном и экспериментальном альвеококкозе у крыс и человека.

Материал и методы исследования. Нами производилось изучение фаций мочи 30 белых крыс, экспериментально зараженных альвеококком, и фаций слюны и мочи 8 пациентов, страдающих данным заболеванием. В качестве метода исследования была использована классическая кристаллоскопия (Мартусевич А.К., Гришина А.А. 2009). Интерпретация кристаллоскопических фаций производилась с помощью системы полуколичественных критериев. Статистическая обработка полученных данных производилась в среде электронных таблиц Microsoft Excel 2003.

Результаты. При изучении микропрепаратов биосубстрата крыс, зараженных эхинококкозом, обнаружено, что имеет место повышение «ассортимента» и количества кристаллических и аморфных образований высушенной биожидкости крыс, зараженных эхинококкозом. Этот факт может быть объяснен ростом ренального выделения минеральных веществ у больных животных. В образцах мочи больных крыс обнаружены все известные виды одиночных кристаллов. Дендритный компонент также включал различные поликристаллические морфотипы, не встречаемые в фациях мочи людей. При альвеококкозе у человека в фациях мочи обнаружено появление фигур типа «пирамида», сопровождающееся исчезновением «октаэдров». В дендритной картине наблюдается тенденция к уменьшению размеров структур, в аморфной – дробление элементов.

В образцах слюны пациентов с альвеококкозом по сравнению с практически здоровыми лицами установлено обеднение одиночно-кристаллического компонента за счет «призм» и «октаэдров», укрупнение дендритов при увеличении доли аморфных образований. При анализе дополнительных критериев обнаружено достоверное снижение равномерности распределения элементов по фации у больных крыс и людей по сравнению со здоровыми, сопровождаемое ростом степени деструкции фации ($p < 0,05$), что указывает на хаотизацию результата свободного кристаллогенеза. В образцах мочи и слюны пациентов наблюдается повышение содержания белковой составляющей.

Заключение. Установлено, что рассматриваемые биосреды человека при альвеококкозе (смешанная слюна, моча) обладают вариабельным модулирующим эффектом на изученные базисные вещества (инициаторный профиль). Присутствие в организме человека и крысы альвеококка способствует формированию специфических изменений свободного и инициированного кристаллогенеза слюны и мочи, а, следовательно, сдвигах физических свойств и химического состава последних.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФОРМАТИВНОСТИ ИЗУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОГЕННЫХ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭРАДИКАЦИОННОЙ ТЕРАПИИ

Симонова Ж.Г.¹, Мартусевич А.К.², Шубина О.И.¹

¹ ГБОУ ВПО Кировская ГМА Минздрава России

²ФГБУ «ННИИТО» Минздрава России
cryst-mart@yandex.ru

В конце XX – начале XXI века в зарубежной литературе появился ряд обзоров, обобщающих результаты применения эрадикационной терапии у больных кардиологического профиля. В то же время затруднительным является вопрос неинвазивного контроля эффективности эрадикации *Helicobacter pylori*, т. к. наиболее часто для этой цели в клинической практике применяется определение уровня антихеликобактерных антител, в то время как арсенал иных диагностических технологий включает лишь

быстрый уреазный тест и некоторые другие методы. В связи с этим, целью работы служило исследование преобразования характера дегидратационной структуризации слюны пациентов с ишемической болезнью сердца (ИБС) в сочетании с язвенной болезни (ЯБ) в динамике эрадикационной терапии.

Материалы и методы. Под наблюдением находились 112 больных ИБС с сочетанием ЯБ. Пациенты первой основной группы (n=81) получали стандартную антихелико-бактерную терапию первой линии в соответствии с Маастрихтским консенсусом-3 (2005) в течение 14 дней. Пациенты второй основной группы (n=31) получали только антисекреторную терапию (омез 20 мг 2 раза в день). Группу сравнения составили 20 практически здоровых людей. Изучение кристаллогенных свойств слюны осуществляли по методу тизиокристаллоскопии (Мартусевич А.К., Гришина А.А., 2009).

Статистическую обработку проводили с помощью пакета программ Statistica 6.0.

Результаты и обсуждение. Установлено, что проведение полноценной эрадикации способствовало нормализации кристаллогенной активности биожидкости, что нашло отражение в преобразованиях ее свободного кристаллогенеза, сопровождаясь нарастанием количества дендритных элементов и снижением степени деструкции структур слюны ($p < 0,05$ по всем основным показателям). Использование только антисекреторной терапии демонстрирует аналогичные, по менее выраженные тенденции, что подтверждает наличие лишь частичного восстановления состава биосубстрата при этом варианте лечения.

Аналогичные тенденции были выявлены и при исследовании иницированного 0,9% раствором хлорида натрия кристаллогенеза ротовой жидкости пациентов. Так, проведение только антисекреторной терапии способствовало лишь частичной нормализации инициаторного потенциала изучаемого биологического субстрата, тогда как осуществление полноценной эрадикационной терапии приводило к максимальной оптимизации тизиграмм слюны. Это наиболее четко просматривается в отношении тизиграфического индекса, кристалличности фации биосреды и степени деструкции формирующих ее структурных элементов.

Заключение. Таким образом, показана информативность кристалломониторинга при оценке эффективности медикаментозного лечения сочетанной патологии. Эта технология позволяет оптимизировать полноценность эрадикационной терапии, дополнительно обладая экспрессностью, простотой исполнения, экономичностью.

КРИСТАЛЛОГЕННЫЕ СВОЙСТВА И СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ЛИПОПЕРОКСИДАЦИИ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ КРЫС ПРИ ДЕЙСТВИИ ЭКЗОГЕННЫХ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА

Мартусевич А.К.¹, Соловьева А.Г.¹, Иванникова Е.В.², Бояринов Г.А.²

¹ФГБУ «ННИИТО» Минздрава России

²Нижегородская областная клиническая больница им. Н.И. Семашко
cryst-mart@yandex.ru

Несмотря на распространенные представления о возникновении только локальных эффектов при местных лечебных воздействиях, однако уже многими работами показано наличие системных сдвигов различных параметров гомеостаза при их применении. Известно, что системные эффекты последних целесообразно оценивать по состоянию про- и антиоксидантных систем, непосредственных «молекулярных мишеней» активных форм кислорода (АФК). В связи с этим, цель данного исследования – оценка структуризации и параметров липопероксидации сыворотки крови крыс при действии различных АФК.

Материалы и методы. В контрольную группу, которой не выполняли никаких манипуляций, было включено 20 крыс линии Вистар. Также сформированы 4 основных группы (по 10 крыс), причем животным первой группы подкожно вводили 1 мл кислорода, крысам второй группы осуществляли местную дарсонвализацию (4 мин.), третьей группы — введение 1 мл озono-кислородной смеси (3000 мкг/л озона), четвертой — воздействие дарсонвализации после предварительного введения кислорода (1 мл.).

В образцах крови животных методом Fe-индуцированной биохемилюминесценции определяли интенсивность перекисного окисления липидов и общую антиоксидантную активность плазмы. Содержание малонового диальдегида (МДА) оценивали по методу В.Г. Сидоркина, И.А. Чулошниковой (1993). Активность супероксиддисмутазы изучали по методике Т.В. Сирота (1999). Изучение кристаллогенных свойств сыворотки крови осуществляли по методу тизиокристаллоскопии (Мартусевич А.К., Гришина А.А., 2009). Полученные данные были обработаны в программном пакете Statistica 6.0.

Результаты. Установлено, что при местном введении кислорода интенсивность перекисного окисления липидов по сравнению с животными контрольной группы не изменяется ($p > 0,05$). Аналогичную

тенденцию наблюдали и в отношении местной дарсонвализации. Напротив, при озонировании участка кожи регистрировали умеренную активацию свободно-радикальных процессов в плазме крови крыс ($p < 0,05$). Менее выраженные, но значимые сдвиги уровня липопероксидации обнаруживали при сочетании оксигенации участка кожи и его последующей обработки полем Дарсонваля.

Отсутствие системных эффектов изолированного применения местной оксигенации и дарсонвализации проявляется в сохранности антиоксидантной активности сыворотки крови на уровне крыс интактной группы. В то же время при локальной озонотерапии и внутритканевой генерации АФК при сочетанном действии кислорода и поля Дарсонваля наблюдали значимую стимуляцию антиоксидантных систем по параметрам биохемилюминесценции и активности супероксиддисмутазы ($p < 0,05$).

Данные тенденции полностью сопоставляются с результатами изучения кристаллогенных свойств биологической жидкости: существенные сдвиги оценочных параметров были зарегистрированы только у животных, которым осуществляли введение озона или комбинировали оксигенацию участка кожи с его дарсонвализацией.

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА СТРОНЦЕВОБОРОСИЛКАТНЫХ СТЕКОЛ

Тюрнина Н.Г.¹, Тюрнина З.Г.¹, Артемов Д.С.², Кухтевич И.В.^{2,3}, Масленникова Т.П.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН

²Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

³Институт аналитического приборостроения РАН

turninanz@gmail.com

Возрастающий интерес к увеличению качества и продолжительности человеческой жизни как основной черте нового тысячелетия проявляется в активном развитии направления по созданию биоактивных материалов, одним из которых является биоактивное стекло. На данный момент, установлено, что биоактивное стекло стимулирует деятельность костных клеток, что приводит к образованию новых костных тканей и ускорению процесса выздоровления/регенерации. В наши дни биоактивное стекло получило широкое применение в эндопротезировании, стоматологии, челюстно-лицевой хирургии и косметологии. Установлено, что стронций - элемент, который находится в следовых количествах в крови человека, и играет особую роль в реконструкции кости, взаимодействуя, он стимулирует образование костной ткани и уменьшению резорбции в ней. Поэтому, модификация биоматериалов частичной и полной заменой стронция, по-видимому, может увеличить как их биоактивность, так и биосовместимость. Целью данной работы являлось изучение биоактивных свойств стекол системы $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в интервале концентраций 35-50 мол.% SrO . Для исследования биоактивных свойств образцы стекол в форме пластинок были помещены в раствор, имитирующий физиологическую жидкость (SBF) на 1, 2, 4, 7 и 14 суток при температуре 37°C и pH 7.4. Состав физиологической жидкости соответствовал по составу и ионной концентрации плазме крови человека. В результате взаимодействия стекла с физиологической жидкостью происходили физико-химические процессы, структурные и морфологические изменения, приводящие к образованию на поверхности стекла аморфной кальцийфосфатной фазы, после выдержке в течение 14 суток. Данный результат был подтвержден рентгенофазовым анализом, методами электронной и оптической микроскопии, методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

На рис. 1 (а) представлена микрофотография образца стекла состава $40\text{SrO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2$ (мол.%) после выдержке в физиологической жидкости в течение 14 суток, полученная с помощью электронного микроскопа и на рис. 1 (б) приведены данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для образца стекла состава $35\text{SrO}-32.5\text{B}_2\text{O}_3-32.5\text{SiO}_2$ (мол.%) после выдержке в физиологической жидкости в течение 14 суток.

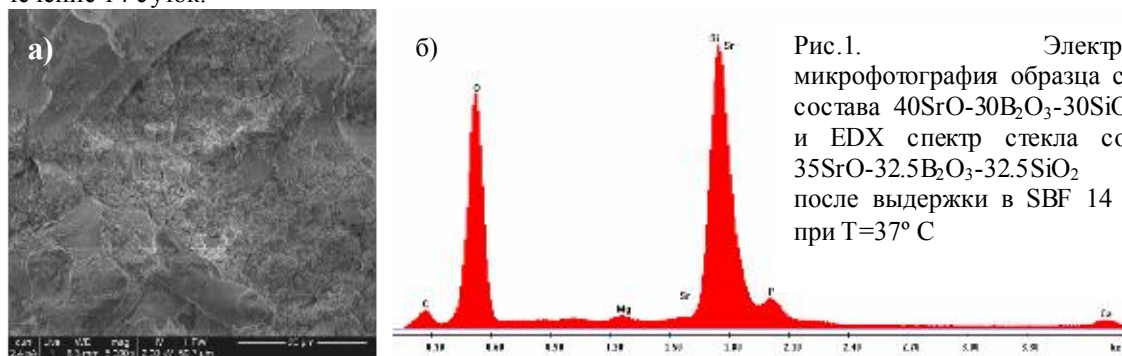


Рис.1. Электронная микрофотография образца стекла состава $40\text{SrO}-30\text{B}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2$ (а), и EDX спектр стекла состава $35\text{SrO}-32.5\text{B}_2\text{O}_3-32.5\text{SiO}_2$ (б) после выдержки в SBF 14 суток при $T=37^\circ\text{C}$

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРИЗАЦИИ ОЧИЩЕННОГО ПРЕПАРАТА ЛАКТАТДЕГИДРОГЕНАЗЫ В НАТИВНОМ СОСТОЯНИИ И ПРИ ТЕРМОМОДИФИКАЦИИ

Мартусевич А.К., Соловьева А.Г., Перетягин С.П.
ФГБУ «ННИИТО» Минздрава России
cryst-mart@yandex.ru

Первичным уровнем для изучения характера термического воздействия является молекулярный, в связи с чем представляло интерес оценить особенности изменения свойств отдельных биомакромолекул под влиянием значимого нарастания температуры макроокружения. В связи с этим, целью работы служила оценка характера структуризации лактатдегидрогеназы (ЛДГ) при термомодификации.

Материал и методы. Нами рассматривалось влияние на кристаллогенные и иницирующие свойства ЛДГ дозированного термостресса (30 минут; термостатирование при 60°C). Обнаруженные трансформации кристаллогенных свойств ЛДГ были верифицированы путем применения универсальных оценочных критериев, ранее используемых для биологических субстратов (Мартусевич А.К., 2008).

Результаты. Установлено, что по окончании термического воздействия по всем основным параметрам собственного кристаллогенеза препарата лактатдегидрогеназы наблюдаются статистически значимые разнонаправленные вариации ($p < 0,05$). В частности, к основным тенденциям изменения кристаллогенной активности образцов ЛДГ можно отнести резкое нарастание индекса структурности фации в сочетании с падением диаметра краевой зоны микропрепарата ($p < 0,05$). Эти изменения связаны с нарушением нативной структуры и свойств фермента, приводящих к частичной или полной невозможности его миграции к месту естественного дефинитивного расположения при кристаллизации (краевой зоне) и распределению по всей поверхности фации с формированием многочисленных центров кристаллизации. Трансформация нативной структуры энзима находит отражение также в нарушении «правильности» кристаллогенеза, что проявляется в значительном увеличении степени деструкции элементов образца ($p < 0,05$) и косвенно подтверждается снижением уровня равномерности распределения отдельных структур по текстуре микропрепарата ($p < 0,05$).

Аналогичная динамика выявлена в отношении инициированного кристаллогенеза лактатдегидрогеназы. По окончании длительного термического воздействия происходит резкое снижение ширины белковой зоны, а также преобразование строения центральной, образованной фрагментированными атипичными структурными элементами, со сглаживанием границы между областями микропрепарата и хаотизацией фации. Это обусловило динамику основного тизиграфического коэффициента, более чем в 2 раза нарастающего после термостресса ($p < 0,05$). В то же время происходит пропорциональное снижение толщины краевой зоны, в которой уменьшается количество нативных молекул фермента. Данные сдвиги сопровождаются сопоставленными изменениями степени деструкции фации и некоторым снижением равномерности распределения структур по текстуре микропрепарата ($p < 0,05$).

Заключение. Таким образом, методами биокристалломики установлено, что лишь незначительная доля фермента при 30-минутном термическом воздействии (в условиях термостата при 60°C) сохраняет нативную конфигурацию и физико-химические свойства.

РАСЧЕТ УВЕЛИЧЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ПРИ ДОБАВКЕ СОРАСТВОРИТЕЛЕЙ

Фролов А.И., Раткова Е.Л., Киселев М.Г.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

Одной из наиболее общих задач в области применения ск-СО₂ к получению новых лекарственных форм соединений является разработка метода предсказания растворимости (а, следовательно, и свободной энергии сольватации, СЭС) соединений различной химической природы в ск-СО₂, позволяющего исследовать поведение растворимости в зависимости от природы растворенного вещества и со-растворителя.

Лекарственные соединения, как правило, содержат несколько функциональных групп различной природы, а также многообразие структурных элементов. Мы рассмотрели ряд соединений на основе монозамещенных углеводов, чтобы понять различие в характеристиках сольватации функциональных групп в среде ск-флюида. Методами Матубаяси¹ и Бенне² были произведены расчеты СЭС органических соединений в чистом ск-СО₂ и с добавкой со-растворителя (гексан, ацетон, этанол). На основании полученных данных было оценено увеличение растворимости исследуемых соединений при добавке со-растворителя.

Произведен анализ того, как влияет добавка полярных (ацетон, этанол) и неполярного (гексан) со-растворителей на СЭС органических молекул в ск-СО₂. Дано объяснение изменения СЭС в зависимости

от природы со-растворителя на основе анализа различных типов взаимодействий в исследуемых системах: коротко-действующих дисперсионных, дальнедействующих электростатических и специфических взаимодействий (образование водородных связей).

Данная работа выполнена при финансовой поддержке: гранта REA - Research Executive Agency № 247500 "BioSol" (Программа: FP7-PEOPLE-2009-IRSES); гранта РФФИ 13-03-12041-офи-м; гранта РФФИ 12-03-31354.

1. a) N. Matubayasi, *Front Biosci (Landmark Ed)* **2009**, 14, 3536–3549; b) N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 6070–6081.
2. C. H. Bennett, *J. Comp. Phys.* **1976**, 22, 245–268.

УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ БИОСОВМЕСТИМОГО МАГНЕТИТА

Комова Я.М.,¹ Виноградов В.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

vvv@isc-ras.ru

Данная работа является продолжением и дополнением к ряду исследований, начатых ранее. Прошлые научные исследования были связаны с термостабилизацией ферментативных препаратов в матрице оксида алюминия. Оксид алюминия-оксид, имеющий одобрение соответствующих медицинских агентств Европы и Америки для внутривенного введения в организм человека. Несмотря на уникальную термическую стабильность белковых препаратов в алюмооксидной матрице, наблюдаемую нами ранее, существует мнение о том, что оксид алюминия и его ионы способствуют протеканию болезни Альцгеймера. В связи с этим, поиск новых матриц биосовместимых с организмом человека является актуальной задачей современной науки.

В данной работе магнетитовый золь был получен соосаждением из солей 2-х и 3-х валентного железа с последующей ультразвуковой обработкой.

Бычий сывороточный альбумин (БСА), ксилонанза, протеиназа, химотрипсин, яичный альбумин – препараты, используемые для введения в золь-гель матрицу.

Свойства полученных композитов исследовались методами – дифракции рентгеновских лучей, ДСК, атомно-силовой микроскопии, инфракрасной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

В результате ДСК анализа было установлено, что захват молекул ферментных препаратов в магнетитовую матрицу способствует повышению термостабильности со смещением температуры денатурации белков в сторону более высоких температур не менее 10°C.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА), ХИТОЗАНА И МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Иорданский А.Л.¹, Бычкова А.В.^{1,2}, Сорокина О.Н.², Коварский А.Л.², Филатова А.Н.¹, Зернова Ю.Н.¹, Роговина С.З.¹, Берлин А.А.¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия
aljordan08@gmail.com

Биоразлагаемые полимерные композиции находят широкое применение как в материаловедении, так и в биомедицине. Особый интерес представляет разработка композиционных материалов для адресной и пролонгированной доставки лекарственных веществ (ЛВ). С целью повышения терапевтической эффективности ЛВ авторами разработана методика их инкапсуляции в амфифильные композиции на основе поли(3-гидроксибутирата) (ПГБ) и хитозана (ХТ) [1]. Для контроля скорости высвобождения ЛВ предлагается вводить в полимерную матрицу наноразмерные частицы магнетита (Fe₃O₄), вид распределения которых в матрице можно регулировать магнитным полем [2,3]. Пленки биоразлагаемых нанокомпозитов общего состава $y\text{ХТ} + 0,2\text{ПГБ} + 0,05\text{ЛВ} + x\text{Fe}_3\text{O}_4$ ($y = 0,75; 0,72; 0,69; 0,67; 0,63; x = 0; 0,03; 0,06; 0,08; 0,12$) получали поливом их водно-органического раствора на стеклянную подложку, помещенную между полюсами постоянного магнита (напряженность поля ~ 2 кГс; диаметр МНЧ 35 нм). Методами ферромагнитного резонанса (ФМР) и СЭМ показано, что МНЧ выстраиваются в протяженные линейные агрегаты, ориентированные вдоль магнитного поля (длина 500 – 800 нм, ширина 80 – 100 нм). Доля МНЧ, входящих в линейные агрегаты, составила от 10 до 15 мас.%. При всех концентрациях МНЧ

скорость высвобождения ЛВ для магнитоанізотропных образцов оказалась выше, чем для образцов изотропной структуры. Таким образом, формирование с помощью внешних магнитных полей упорядоченных структур МНЧ – линейных агрегатов – позволяет варьировать кинетические профили высвобождения ЛВ [4].

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ-1 «Создание макромолекулярных структур новых поколений» и РФФИ (проект № 11-03-00405-а).

1. А.Л. Иорданский, С.З. Роговина, Р.Ю. Косенко, Е.Л. Иванцова, Э.В. Прут. Доклады Академии Наук, 2010, **431**, 500–502.
2. S.T. Tan, J.H. Wendorff, C. Pietzonka, Z.H. Jia, G.Q. Wang. *ChemPhysChem*, 2005, **6**, 1461-1465.
3. А.В. Бычкова, О.Н. Сорокина, М.А. Розенфельд, А.Л. Коварский. *Успехи химии*, 2012, **81**, 1026-1050.
4. А.Л. Иорданский, А.В. Бычкова, О.Н. Сорокина, А.Л. Коварский, Р.Ю. Косенко, В.С. Маркин, К.З. Гумаргалиева, С.З. Роговина, А.А. Берлин. Доклады Академии Наук, 2014, **455** (в печати).

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЛАВОНОИДОВ ПИНОЦЕМБРИНА, БРОМПРОИЗВОДНЫХ ПИНОЦЕМБРИНА И ПИНОСТРОБИНА

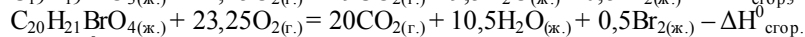
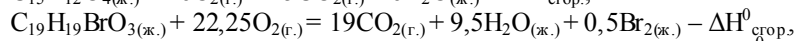
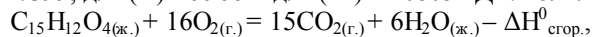
Касенова Ш.Б.¹, Мукушева Г.К.², Касенов Б.К.¹,
Адекенов С.М.², Сейсенова А.А.¹, Куанышбеков Е.Е.¹

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

²АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда, Казахстан
kasenov1946@mail.ru

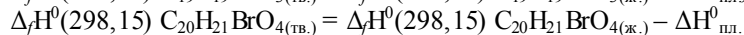
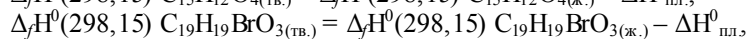
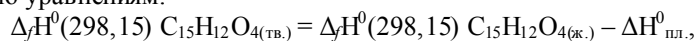
Одним из перспективных классов биологически активных веществ (БАВ), обладающих широким спектром фармакологических свойств, являются флавоноиды и их синтетические производные. Для их направленного синтеза, для стандартизации и сертификации лекарственных веществ на их основе, а также для выявления явления полиморфизма БАВ необходима знание их термодинамических характеристик. В связи с этим в данной работе проведены результаты оценки термодинамических свойств ряда флавоноидов, их производных: пиноцембрина $C_{15}H_{12}O_4$ (I), бромпроизводного пиноцембрина $C_{19}H_{19}BrO_3$ (II), бромпроизводного пиностробина $C_{20}H_{21}BrO_4$ (III).

Методами Караша и Фроста [1] рассчитаны энтальпии сгорания, усредненные значения которых равны для (I) – 7399, для (II) – 9966 и для (III) – 10805 кДж/моль. Исходя из реакций



вычислили $\Delta_f H^0(298,15)$ жидких (I), (II) и (III), равные соответственно – 223,8; – 233,0 и – 69,7 кДж/моль. Далее по эмпирическому уравнению [2], вычислили $\Delta_f H^0_{пл.}$ (I), (II) и (III), равные 66,2; 120,1 и 152,0 кДж/моль.

Далее по уравнениям:



вычислены $\Delta_f H^0(298,15)$ кристаллических модификаций (I), (II) и (III), равные соответственно – 289,9; – 353,1 и – 221,7 кДж/моль.

1. А.С. Казанская, В.А. Скобло. *Расчеты химических равновесий*. М., Высшая школа, 1974, 288 с.
2. В.В. Виктор. *Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты*. М., Химия, 1977, 360 с.

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ СОСТАВ ПЛАЗМЫ КРОВИ

Голованова О.А., Солодянкина А.А.

ФГБОУ ВПО « Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского»

Россия, 644077, Омск, проспект Мира 55-а

golovanoa2000@mail.ru

За последние годы увеличился процент патогенного минералообразования в кровеносных сосудах, сердечных клапанах. Это связано с целым рядом факторов, как экзогенного характера, так и эндогенного. Поэтому, изучение процессов кристаллизации малорастворимых соединений образующихся в организме человека с целью профилактики и предотвращения заболеваний является перспективным направлением исследований.

В данной работе приведены результаты исследования характера кристаллизации малорастворимых соединений из растворов, моделирующих состав плазмы крови человека, в условиях, близких к физиологическим.

Для изучения кристаллизации раствора, моделирующего состав плазмы крови, были приготовлены растворы, содержащие ионы, совместное присутствие которых не дает малорастворимых соединений. Корректировку pH до физиологического значения проводили путем добавления 30 %-ного раствора NaOH или HCl (конц.). После сливания эквивалентных объемов растворов определяли: периоды индукции, оптическую плотность, электропроводность, остаточную концентрацию ионов кальция.

На основании данных, полученных при определении периодов индукции, для кинетических исследований были выбраны следующие пересыщения: 5, 10, 20, 30, 40. В ходе последующих экспериментов варьировали pH от 7.0 до 8.0 с шагом в 0.1. Для определения периодов индукции был использован визуальный метод. Кинетику кристаллизации исследовали кондуктометрическим и фотометрическим методами. Все опыты проводили при одинаковой температуре, в отсутствии перемешивания. По окончании времени эксперимента твердые фазы отфильтровывали, высушивали и анализировали рентгенофазовым анализом. Морфологию осадков изучали с помощью микроскопа МБР-1.

Рассчитанный общий порядок реакции оказался дробным и равным 1.6. Установленное значение константы скорости составило 88.61. Известно, что значение порядка указывает на количество частиц, входящих в состав зародыша, а значение константы характеризует общее количество образовавшихся частиц.

На основании данных зависимости периодов индукции от пересыщения рассчитали удельную поверхностную энергию по теории Гиббса-Фольмера. Получено, что с увеличением пересыщения растет значение поверхностной энергии. Это говорит о том, что с ростом пересыщения наблюдается переход от гетерогенного механизма образования зародышей к гомогенному, что хорошо согласуется с ранее полученными данными. Для пяти выбранных пересыщений (5, 10, 20, 30, 40) был снят ряд кинетических кривых при варьировании pH раствора. Кинетические кривые были обработаны и, графическим методом определен порядок реакции роста кристаллитов. Наиболее адекватно описывает кинетику роста в изучаемой системе, уравнение для реакции второго порядка. Исходя, из этого были, рассчитаны константы скорости. Отмечена зависимость константы от pH, и величины пересыщения, но при этом порядок значений констант отличается не значительно. По нашему мнению зависимость констант от pH связана с формой нахождения фосфат-ионов в растворе, что подтверждает сложность протекающих процессов

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 13-05-90432-Укр_ф_а).

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ СОСТАВ РОТОВОЙ ПОЛОСТИ ЧЕЛОВЕКА

Голованова О.А., Чикановой Е.С.

ФГБОУ ВПО « Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского»

Россия, 644077, Омск, проспект Мира 55-а

golovanova2000@mail.ru

Сложность изучения кристаллизации МРС из модельных растворов биологических жидкостей состоит в том, что в их состав входит большое число компонентов, а также существует множество факторов, влияющих на возможность их кристаллизации. Кроме того, образование данных соединений происходит в неравновесных условиях и за их возникновение отвечают кинетические факторы.

Цель работы – изучение кинетических закономерностей кристаллизации из модельных растворов ротовой полости.

В качестве модельных растворов ротовой полости использовали значения диапазона концентраций основных неорганических компонентов и pH слюны и жидкой фазы зубного налета здорового взрослого среднестатистического человека.

Пересыщение создавалось за счет химической реакции (1), которая реализовалась при смешении в кристаллизаторе растворов легкорастворимых соединений хлорида кальция и гидрофосфатов аммония и калия. $\text{CaX}_2 + \text{M}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{MX}$ (1). В каждом производили корректировку значений pH до физиологического значения (6.93-7.00 $\pm$ 0.01) путем добавления 20 %-ого раствора NaOH (КОН) или HCl (конц.). При определении параметров нуклеации использовался визуальный метод определения периодов индукции, регулирование процесса зародышеобразования осуществлялось путем соблюдения постоянства условий смешивания, время помутнения растворов определялось по секундомеру, для каждой концентрации проводили 4-5 параллельных измерений.

Скорость кристаллизации оценивали различными методами (турбидиметрическим, потенциометрическим, дисперсионным анализом).

Для изучения частных зависимостей кинетики кристаллизации по осадкообразующим ионам (ионам кальция) был использован потенциометрический метод (иономер «И-150-МИ»). Дисперсионный анализ был проведен на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц ShimadzuSALD-2101. Рентгенофазовый анализ осадков проводился на дифрактометре ДРОН-3.

При исследовании стадии нуклеации: определены порядок и константы нуклеации: слюна $n_N = 4.5$, $k = 2,78 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \cdot \text{л}^n \cdot \text{моль}^{-n}$; ЖФЗН $n_N = 6.5$, $k = 7,26 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1} \cdot \text{л}^n \cdot \text{моль}^{-n}$, что соответствует двумерному росту кристаллов; установлено, что с увеличением пересыщения наблюдается переход от гетерогенного зарождения кристаллитов к гомогенному; оценен критический размер зародышей для обеих систем, он имеет величину 3-4 мкм.

При исследовании кинетики кристаллизации: определены порядок и константы кристаллизации, для обеих систем на стадии увеличении числа частиц и стадии их роста $n=0$. Константа на первой стадии больше, чем на второй: saliva $k(1) \cdot 10^3 = 16,5 \pm 3,0 \text{ с}^{-1}$, $k(2) \cdot 10^3 = 5,1 \pm 0,5 \text{ с}^{-1}$ и plaque fluid $k(1) \cdot 10^3 = 39,4 \pm 3,0 \text{ с}^{-1}$, $k(2) \cdot 10^3 = 6,5 \pm 0,6 \text{ с}^{-1}$ и от пересыщения в системе не зависит; установлено, что первая стадия протекает в области смешанной кинетики (62-68 кДж/моль), а вторая в диффузионной (14-18 кДж/моль); определены частный порядок и константа кристаллизации, для слюны $n < 1$ $\lg K = 0,2 - 1,5$ ($S = 30-35$); для ЖФЗН $n = 2-3$, $\lg K = 8,8 - 3,8$ ($S = 15 - 25$).

При исследовании кристаллизации дисперсионным анализом: выявлено, что кристаллизация в ЖФЗН протекает быстрее, ее состав благоприятен для роста небольших кристаллитов (52,6-26,1 мкм), в модельном растворе слюны условия обуславливают образованию более крупных кристаллов (198,4-41,8 мкм); установлено, что для систем слюна $S = 25-35$ и ЖФЗН $S = 15-20$ рост частиц осуществляется в результате оствальдовского созревания, а для системы ЖФЗН $S = 25$, в результате коагуляции.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гороховский А.В., Третьяченко Е.В., Шиндров А.А. Хорюков А.С.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Саратов, Россия
algo54@mail.ru

Некоторые сложные оксиды являются высокоэффективными высокотемпературными ионными проводниками, а при низких температурах имеют свойства полупроводников, ширина запрещенной зоны которых определяется их химическим составом. Примером таких соединений являются голландиты, имеющие общую формулу AB_8O_{16} , где А - моно- или двухвалентный металл, а В может быть комбинацией двух металлов, представленных в различных окислительных состояниях. Их высокой ионной проводимости способствует тунельная структура, сформированная полианионами, и высокая мобильность катионов A^{n+} .

Данная работа посвящена исследованию синтеза наночастиц, имеющих структуру голландита, на основе аморфных полититанатов калия модифицированных солями различных переходных металлов. Слоистые наночастицы исходного полититаната калия (ПТК) синтезировали в низкотемпературных расплавах системы $KOH-KNO_3$ (500 °C) при обработке порошков TiO_2 . Полученные порошки модифицировали в водных растворах различных солей Co, Ni, Fe(III), Cr, Cu, Mn, Zn при различных значениях pH.

Показано, что при термической обработке полититанатов калия, модифицированных в растворах солей переходных металлов, использованных в настоящей работе образуются композитные наночастицы, кристаллическая матрица которых имеет структуру близкую к структуре голландита ($K_{1,34}Ti_8O_{16}$) допированного соответствующим переходным металлом, атомы которого встраиваются в структуру голландита на место атомов Ti.

Данный вывод подтверждается тем, что, несмотря на то, что основная кристаллическая фаза, представленная на всех дифрактограммах одними и теми же пиками, цвет полученных порошков - резко отличается (ярко-желтый при модифицировании никелем, цвета хаки при модифицировании кобальтом, бурый при модифицировании медью, зеленый при модифицировании хромом, коричневый при модифицировании железом). Вторая фаза синтезированных нанопорошков в относительно небольшом количестве представлена наночастицами соответствующего металла (Ni, Cr) или его оксида (Cu_2O , Fe_3O_4 , CoO), располагающимися в пространстве основной матрицы голландита.

Таким образом, за счет модифицирования полититаната калия ионами различных переходных металлов и последующей термической обработки полученных продуктов можно синтезировать керамические

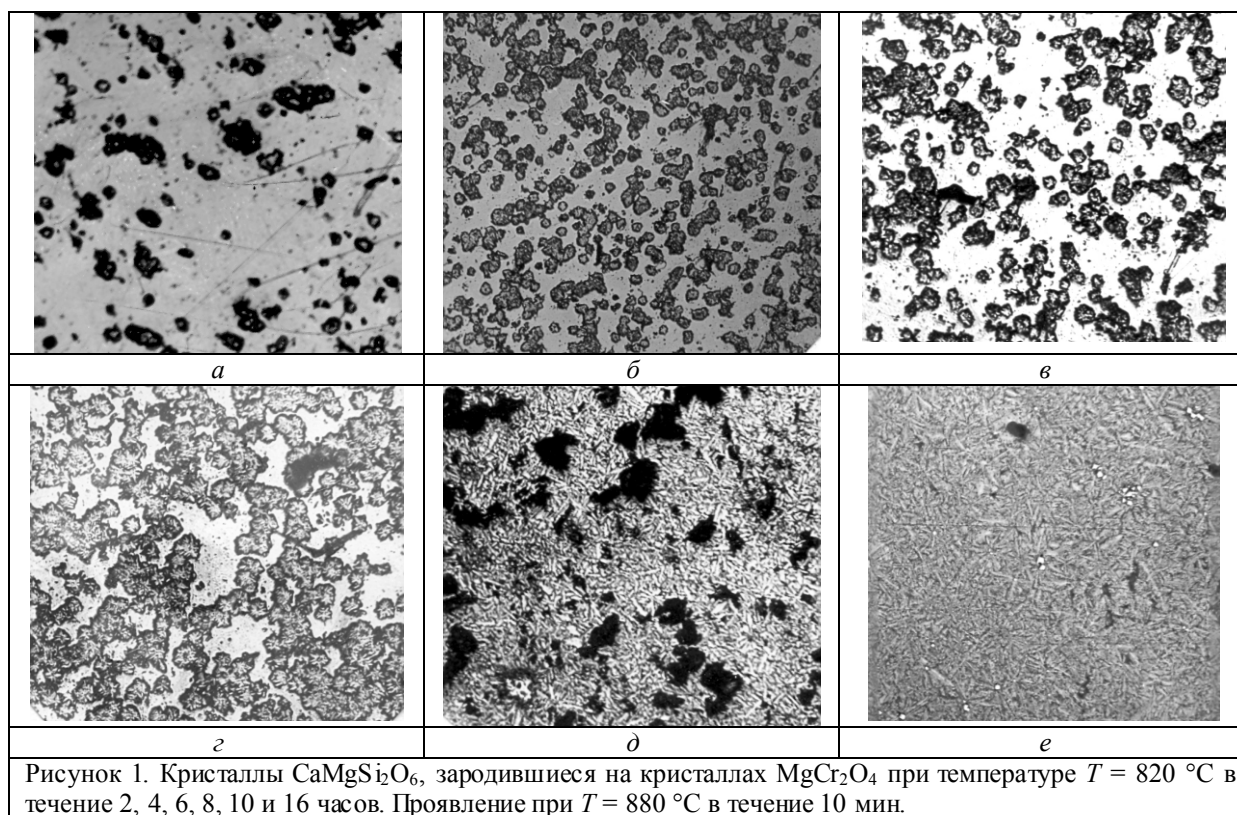
порошки, частиц которых являются высокотемпературными твердыми электролитами с широким спектром электрофизических свойств. В частности, проанализировано влияние типа допирующего переходного металла на электрофизические свойства компактированных порошков продуктов термической обработки полтитанатов калия, модифицированных в растворах различных солей.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ХРОМА НА ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ ДОМЕНННОГО ШЛАКА

Сычева Г. А.

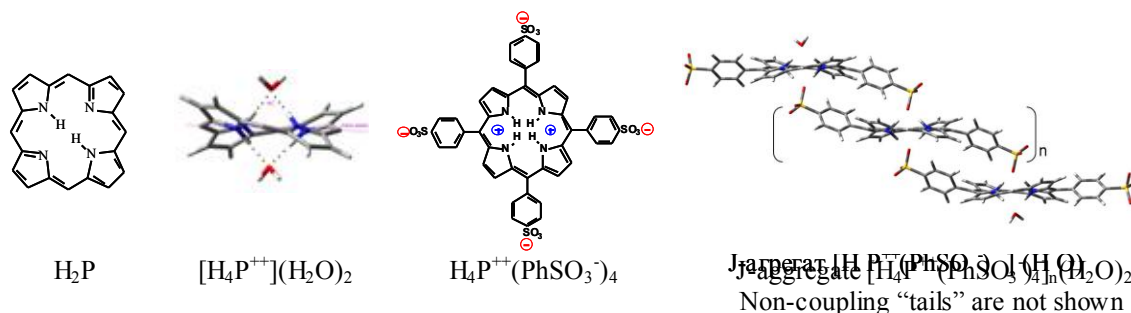
Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН,
Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия
e-mail sycheva_galina@mail.ru

Исследовано зарождение кристаллов в стеклах, полученных подшихтовкой диоксидом кремния реальных доменных шлаков. Выявлен тип кристаллизации (гомогенная или гетерогенная, объемная или поверхностная) для каждого из девяти составов синтезированных стекол. Показано, что в единственном объемно кристаллизующемся стекле первой кристаллической фазой является перовскит ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$), на котором затем происходит зарождение основной фазы – мелилита. В восьми оставшихся составах кристаллизация происходит только на поверхности стекол. Перевести поверхностную кристаллизацию в объемную удастся введением в составы стекол катализирующей добавки Sr_2O_3 . Определены фундаментальные характеристики гомогенной (для катализирующей фазы – магнезиохромита MgCr_2O_4) и гетерогенной (для катализируемой фазы – диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) кристаллизации: стационарная скорость зарождения $I_{\text{ст}}$, время нестационарного зарождения τ , скорость роста кристаллов U и энергии активации скорости зарождения и вязкого течения. Получены температурные зависимости этих параметров. Даны практические рекомендации для использования доменных шлаков в качестве сырья для синтеза стекол, и их дальнейшего использования.

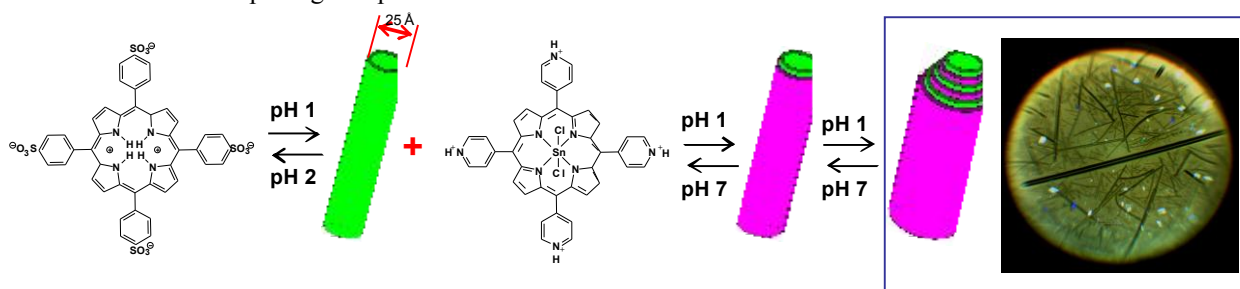


MECHANISM OF MONOLAYER AND MULTILAYER PORPHYRINIC NANOTUBES SELF-ASSEMBLY

Sheinin V. B.¹, Shabunin S. A.¹, Bobrickaya E. V.^{1,2}, Koifman O. I.^{1,2}
¹G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia
²Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia
vbs@isc-ras.ru, shas@isc-ras.ru



The porphyrinic platform H_2P is pH-controlled anion-molecular receptor-chromophore [1-3]. Active form of receptor is elastic 1,3-alternate, which is formed as a result of protonation of two endocyclic imine nitrogen atoms. The receptor H_4P^{2+} is pre-organized for coupling of 2 "guest" molecules by electrostatic interaction with double positive ring charge of aromatic system and by hydrogen coupling with two convergent NH-groups in both macrocycle sites. The diprotonation results in the formation of "double roost" type aquacomplexes $[\text{H}_4\text{P}^{2+}](\text{H}_2\text{O})_2$. The zwitterion $\text{H}_4\text{P}^{2+}(\text{PhSO}_3^-)_4$ is a tecton of supramolecular polymer self-assembly, which is called J-aggregate and organized by "head (H_4P^{2+}) to tail (PhSO_3^-)" brickwork principle ". The self-assembly is characterized by the second order by $[\text{H}_4\text{P}^{2+}(\text{PhSO}_3^-)_4](\text{H}_2\text{O})_2$ and is a result of successive substitution of hydrogen molecules by peripheral sulfonate groups of another zwitterions. The substitution of the first water molecule in aquacomplex $[\text{H}_4\text{P}^{2+}](\text{H}_2\text{O})_2$ weakens bonding with the second molecule and initiate double-way growth of polymeric chain. The J-aggregate molecules possess mobility relative to oxygen-oxygen axis. As a result in water solution amphiphilic J-aggregate forms solid porphyrinic nanotubes [4], which inside and outside surfaces are covered by hydrophilic sulfonate groups. The self-assembly mechanism of the tin complex of tetrapyrrolyl porphyrine second layer on the surface of monolayer porphyrinic nanotube resulted in the bilayer porphyrinic nanotube formation also is examined. The kinetic equation of this process corresponds to the second layer rise by coupling of pyridinic complex group with the surface sulfonate group of the initial porphyrinic nanotube. It was shown, that bilayer porphyrinic nanotubes thermodynamically unstable and spontaneously reorganized into multilayer porphyrinic nanotubes. Unlike monolayer, bilayer and multilayer porphyrinic nanotubes are stable in pH region up to 7.



The multilayer porphyrinic nanotubes are photoreactors-templates for obtaining metal nanowires and nanotubes from appropriate salts [4].

The study was supported by RF president grant MK-5844.2013.3 and by Program of fundamental research OCNM RAS "Chemistry and physico-chemistry of supramolecular systems and atomic clusters"

1. V.B. Sheinin, E.L. Ratkova, N. Zh. Mamardashvili. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2008, **12**, 1211-1219.
2. V.B. Sheinin, S.A. Shabunin, E.V. Bobritskaya, O.I. Koifman. *Macroheterocycles*, 2011, **4**, 80-84.
3. V.B. Sheinin, S.A. Shabunin, E.V. Bobritskaya, T.A. Ageeva, O.I. Koifman. *Macroheterocycles*, 2012, **5**, 252-259.
4. C. J. Medforth, Z. Wang, K. E. Martin, Y. Song, J. L. Jacobsen, J. A. Shelnutt. *Chem. Commun.*, 2009, **47**, 7261-7277.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А			
Аббасова Р. Ф.	61	Багхери С. М.	141
Абилов Ч. И.	186	Баделин В. Г.	259, 260, 261, 268
Абросимов В. К.	275, 276	Баженова Т. А.	203
Агафонов А. В.	6, 131, 192, 202, 208, 210, 215, 218, 223	Базанов А. В.	145, 146
Агеев Е. П.	6	Базаров Б. Г.	204
Адекенов С. М.	296	Базарова Ж. Г.	204
Аджиев С. З.	90, 91	Байдаков В. Г.	16
Акопова О. Б.	156, 161	Бакеев Н. Ф.	88
Аксенов Н. В.	106	Бакланова И. В.	31
Акулова М. В.	145, 146	Балакин Ю. А.	76, 77
Алвердиев И. Дж.	141	Балмасов А. В.	117
Александрийский В. В.	183, 185	Баранов В. В.	106, 276
Александров В. Д.	63, 64, 70	Баранчиков А. Е.	139, 228
Алексеев А. Н.	94	Баринов С. М.	255, 256
Алексеев А. С.	130	Батов Д. В.	81, 276
Алексеев Е. А.	173	Батыгов С. Х.	133
Алексеева А. П.	180	Бахтеев С. А.	72
Алексеева О. В.	105, 131, 281, 282	Бахтиева Е. А.	39
Алексеева О. М.	240	Безбах И. Ж.	45
Алёшин В. А.	171, 214, 232	Бектурганов Н. С.	234
Алёшина Н. А.	247	Беленко С. В.	110
Алиев И. И.	153	Беленков Е. А.	82, 86, 92, 94
Алиев И. Ш.	153	Беленкова Т. Е.	82, 94
Ализаде Э. Г.	168	Белоногов Е. К.	8, 110
Аллазов М. Р.	162, 163	Бельская Л. В.	245, 246
Алымов М. И.	158	Беляев А. Н.	72, 75, 76, 87, 108, 278
Альбов Д. В.	284, 285	Бердников В. И.	245, 246
Альмяшева О. В.	7, 135, 137	Бердникова Л. К.	151
Альпер Г. А.	87, 239	Бердоносков С. С.	17, 18, 41
Амерхамова Ш. К.	63	Берлин А. А.	295
Амерханова Ш. К.	53	Беспалова В. О.	34
Ананьев И. В.	44	Бибанаева С. А.	31
Андреев О. В.	24, 25, 113	Бирюкова М. И.	201
Андрианов Н. Т.	180	Бичан Н. Г.	198
Андриянова А. Ю.	276	Благин А. В.	166, 167
Аникеев А. В.	22	Благин В. А.	166
Анкудинов А. Б.	158	Благина Л. В.	168
Антина Е. В.	36, 37, 51, 54	Благов А. Е.	155, 169, 178, 189
Антина Л. А.	222	Блиничев В. Н.	74
Антипова М. Л.	273	Блохина Л. И.	44
Антоненко Т. А.	284	Блохина С. В.	246, 250, 253
Антонова М. М.	106	Богданкова Л. А.	137
Антонова О. А.	242	Богданова Е. А.	241, 269
Арзманова А. Б.	207	Болотова Л. К.	206
Артемов Д. С.	293	Бондаренко Г. В.	57
Арпюх В. А.	125	Борисов С. А.	196, 269
Архипов И. А.	269	Борисова И. А.	163
Архипова Н. Ю.	167	Боровикова Л. Н.	289
Афанасьев Д. А.	223	Боровков Н. Ю.	39, 60
Ахмадулина Ю. С.	145	Бородин В. Г.	67
Ашихмин С. П.	291	Бородин Т. И.	42
Б		Бочарникова Ю. И.	68
Бабанлы М. Б.	140, 141, 154, 162, 163	Бочарова С. А.	208
Бабанлы Н. Б.	153	Бояринов Г. А.	292
Бабенко Г. Н.	212	Бреховских М. Н.	133
Бабичев И. В.	161	Бродова И. Г.	122
Багиров Т. О.	142	Бугаева А. Ю.	187, 188
Багровская Н. А.	131, 282	Буи К. Ч.	279, 280
		Булойчик Ж. И.	236
		Бумагина А. Н.	58

Бумбина Н.В.	156	Гегель Н.О.	214
Бурбаев Т.М.	221	Герасимов А.В.	251
Бурдина Е.И.	181	Герасимова Л.Г.	190
Бурматнова Т.С.	224	Герасимова Т.В.	215,223
Бурмистров В.А.	115,183,185,186,193	Гершанов В.Ю.	134
Буров А.В.	220	Гетте И.Ф.	13
Бурханова Т.М.	216	Гиричев Г.В.	261
Быданов Б.А.	207	Гладков М.И.	76
Быков К.С.	288	Глазунов А.В.	197
Быкова М.А.	219	Глушко В.Н.	44
Быркина Т.С.	271	Гоголев Ю.Г.	74
Бычков И.А.	45	Голов О.В.	206
Бычкова А.В.	295	Голованов Р.Ю.	222,223
В		Голованова О.А.	107,296,297
Вавилова С.Ю.	113,134,201	Головушкин Б.А.	173
Ваганова Ю.В.	99	Голощанов А.Н.	240
Вальцифер В.А.	126,127,163,164	Голубев В.А.	87
Васильев А.Л.	169,221	Голубева О.Ю.	219,276,282,286
Васильев С.А.	32	Голубчиков О.А.	38,130,252
Васильева Т.В.	25	Гольдберг М.А.	255
Ваулина Д.Д.	87,278	Гончаренко А.А.	178
Ващенко С.Н.	166,168	Гопин А.В.	258
Веденяпин В.В.	90,91,103,104	Горбань В.Ф.	138
Вейсова С.М.	61,154	Горбацевич Г.И.	258
Венедиктов Е.А.	213	Горбачук В.В.	251
Венер М.В.	287	Гордеев М.Н.	221
Вербенко И.А.	214	Гордиенко Е.А.	244
Вершинина И.А.	130,252	Горнакова А.С.	47
Вилейшикова Е.В.	179	Горнухина О.В.	130,252
Вильданов Р.Р.	50	Гороховский А.В.	288,298
Виноградов А.В.	201	Градова М.А.	202
Виноградов В.В.	219,295	Грачева Ю.А.	285
Власенкова М.И.	265	Гребенев В.В.	267
Власов В.А.	19	Гржегоржевский К.В.	13
Власов В.Н.	184	Григоров И.Г.	269
Волкова Т.В.	246,248,249,250,253	Гридчин С.Н.	117
Володина К.В.	219	Грошикова А.Р.	274
Волоскова Е.В.	151	Груздев М.С.	39
Волынский А.Л.	88	Грязнова Е.Н.	192
Воронин А.П.	239,287	Губанова Г.Н.	160
Воронов А.П.	212	Гудошников С.А.	232
Воронова М.И.	132	Гулина Л.Б.	226
Вьюгин А.И.	51	Гумеров Ф.М.	170
Г		Гуржий В.В.	72,87,108,278
Габдулхаков А.Г.	254	Гурина Д.Л.	273
Гаврилова Е.Л.	241	Гуров А.А.	165
Гавришук Е.М.	129	Гусаров В.В.	7
Гайдуль К.В.	8	Гусев А.В.	196
Галанин Н.Е.	171,230	Гусев И.В.	271
Галанов С.И.	192	Гусева Г.Б.	36,37,51
Галахов А.В.	156,167	Гусейнов Г.М.	46
Галкина О.Л.	192	Гусейнов С.С.	281
Галяметдинов Ю.Г.	170	Гусейнова Г.А.	61
Ганбарова Г.Т.	65	Гусейнова С.А.	61
Гармашов С.И.	40,134	Гуськов А.П.	47,49
Гасанов Г.Ш.	144	Д	
Гасанова М.Ш.	187	Давыдов Д.А.	128
Гасанова Т.М.	140	Давыдова О.И.	208,210
Гафланова Е.А.	180	Данилова Е.А.	230
Гашева С.С.	34	Данилова И.Г.	13

Данчевская М.Н.	195	Зарембо Д.В.	79
Данышин Е. В.	100	Захаров Б.Г.	45
Дедов А.Г.	125	Захаров М.К.	34,35
Демидов Ю.А.	106	Захарова И.М.	190
Денисенко Ю.Г.	24,25,113	Захарченко И.Н.	134
Дербенев А.В.	152	Звезда С.В.	199
Джафаров Я.И.	153,154	Зданович С.А.	102,103
Джем Кевсер Осман	153	Зейналова Г.С.	140
Динь З.Т.	72	Зеленский В.А.	156,158,167
Дицина О.Ю.	115	Зернова Ю.Н.	295
Дмитриев А.В.	89	Зиганшин М.А.	251
Дмитриев В.М.	58	Зими́на Г.В.	267
Дмитриева О.А.	241	Знаменская И.В.	41
Дмитрук Л.Н.	133	Знойко С.А.	156
Долженко В.Д.	43	Зотова А.Е.	43
Долинина Е.С.	264,265	Зуев Н.А.	58
Донцов А.И.	8	Зуева Г.А.	58,59
Донченко А.Ю.	74	Зырянова К.С.	24
Дорожка Т.Н.	26	И	
Драка О.Е.	166	Ивакин Ю.Д.	195
Драпала Я.	23	Иванникова Е.В.	292
Дронов Д.В.	207	Иванов В.К.	14,139,228
Дубровский А.Р.	212	Иванов Е.В.	275,276
Дудина Н.А.	54	Иванов К.В.	202
Дудкин Б.Н.	187,188	Иванов С.М.	121,229
Дулина Н.А.	217	Иванова Ю.Б.	197
Душкин А.В.	8,269	Ивлев Д.В.	86,87
Дышин А.А.	57	Иевлев В.М.	8,110
Дьякова Ю.А.	130,189,263	Измаилов Р.Р.	107
Дякина М.П.	219	Ильин А.А.	161
Е		Ильин А.П.	161
Евсеев В.И.	269	Ильичёва А.А.	54
Егоркина В.С.	268	Ильяслы Т.М.	61,65
Егоров Г.И.	44	Ильясов Р.А.	108
Егорова Т.Л.	123	Имамалиев А.Р.	144
Ежова Н.М.	274	Имамалиева С.З.	140
Елисеева О.В.	57	Иорданский А.Л.	295
Еремин А.В.	72,87,108,278	Исаев В.Н.	62
Ермагамбет Б.Т.	234	Исаева Д.А.	132
Ермаганбетов К.Т.	233	Исаков А.В.	49
Ермакова А.В.	201	Исмаилов А.М.	153
Ёрмамадова С.Г.	51	Исмаилов З.И.	61,65
Есназарова Г.Л.	31	Исмаилов Ш.С.	163
Ефимов С.В.	87,238,239	Ищенко А.В.	99
Ефремова Е.И.	115	К	
Ефремова Е.П.	69	Кабанова М.А.	282
Ефремова Л.С.	275	Казак А.В.	169
Ж		Казанцев А.Л.	93
Жабанов Ю.А.	275	Какичев Д.А.	134
Жданова О.Б.	291	Калашников И.Е.	206
Жук С.И.	49	Калентьев В.К.	30
Жуков А.В.	207,208	Калинина М.В.	123
З		Каманина Н.В.	9
Завадский А.Е.	134	Кан А.С.	171
Задорожная Л.А.	189	Карпов М.И.	138,209
Забогин А.П.	179,236	Касенов Б.К.	233,234,296
Зайков Ю.П.	46,49	Касенова Ш.Б.	233,234,296
Зайцева С.В.	102,103,105	Катаев В.А.	71
Закалюкина Е.В.	262	Качалина А.О.	288
Зарембо В.И.	79,151	Кезина Е.В.	132

Кесслер В.Г.	192	Корыткова Э.Н.	55,160
Кидяров Б.И.	83,84,225,226	Косвинцев О.К.	119
Кийко В.М.	112,209	Косенко Н.Ф.	176
Кириллова С.А.	135,137	Косинская О.Л.	26
Кирсанов Е.А.	127	Косинцев В.И.	78
Киселев М.Г.	57,63,64,86,87,235, 238,289,294	Костомаров Д.В.	28,29
Киселев М.Р.	52,115	Котлярова Е.В.	26
Кислицын А.А.	122	Коченгин А.Е.	86
Клечковская В.В.	130,263	Кочетов Н.А.	74
Клименко О.М.	208	Кочкина Н.Е.	124
Климов А.Э.	110	Кравченко А.Н.	106
Клочков В.В.	87,238,239	Краев А.С.	208,210
Клычева М.М.	282	Краева С.А.	243
Клюкина Е.О.	99	Крапивка Н.А.	138
Кобелева Л.И.	206	Краснов А.В.	261
Ковалев Д.Ю.	74	Кременцова А.В.	240
Ковалев И.Д.	74	Крестьянинов М.А.	63,64,235
Ковалева Л.К.	237	Кривандин А.В.	240
Ковалёва М.И.	161	Кривошапкин П.В.	174,175
Ковалева Н.В.	203	Кривошапкина Е.Ф.	174
Ковалева С.А.	181	Кричевский Г.Е.	235
Коваленко Л.В.	156	Крутько Н.П.	148
Ковальчук М.В.	178,189	Кручинина Е.В.	160
Ковальчук Т.В.	258	Крылов А.В.	39
Коварский А.Л.	295	Ксенофонтов А.А.	51
Кожевников В.Л.	269	Куанышбеков Е.Е.	233,234,296
Козихонов А.У.	51	Кувшинов Г.В.	183
Козлов С.А.	196	Кувшинова Е.М.	38
Козловская Э.Д.	105	Кувшинова С.А.	115,183,185,186, 193,224
Койфман О.И.	102,103,105,186	Кудаярова Т.В.	230
Кокина А.А.	205	Кудряшова З.А.	115
Кокурина Г.Н.	59	Кузнецов В.В.	58,71
Колаева А.В.	270,271	Кузнецов Д.А.	203
Колесников А.А.	10,79	Кузнецов Н.Т.	117,136,147,152,
Колесова О.В.	290	Кузнецов С.А.	212
Колкер А.М.	57,60	Кузнецова О.М.	55
Колосов А.Ю.	33	Кузьминых К.Г.	90
Колосов В.Н.	114	Кулиев А.Ф.	186
Колтова Н.А.	243	Кулиева У.А.	180
Комаров П.В.	32,33	Куликов Л.А.	232
Комлев А.А.	100	Куликова О.М.	205
Комова Я.М.	219,295	Кульбицкая Л.В.	148
Коморников В.А.	267	Кумеева Т.Ю.	139
Комяк А.И.	179	Кураева Ю.Г.	224
Кондратьев О.А.	169,189	Курьяков В.Н.	202
Кондрашова Н.Б.	163,164	Кустов А.В.	81
Коновалихин С.В.	74	Кутын А.М.	129
Кононова С.В.	160	Кухтевич И.В.	293
Копица Г.П.	117	Куцев С.В.	54
Копич Н.И.	265	Л	
Копорулина Е.В.	150	Лабутин А.Н.	173
Корельчук М.В.	171,230	Лаврова Я.А.	97
Коржов В.П.	138,209	Ладьянов В.И.	121,122,229
Корниенко Н.Е.	94,95,96,97	Лазарев В.В.	71,191
Коробейникова Е.Н.	184	Лазаренко М.М.	94,95
Коробов С.В.	50	Лановецкий С.В.	119
Коробочкин В.В.	78	Ларина Ю.Н.	193
Коровина М.А.	270	Латош И.Н.	31
Королев В.П.	242	Лашков А.А.	254

Лебедева Е.Ю.	276	Мелихов И.В.	5,41,90,91,105,232
Лебедева И.И.	126,127,165	Менщикова Т.К.	196
Лебедева Т.Н.	222,223	Меньшикова С.Г.	121,122,229
Левашов С.А.	220	Мещерякова С.А.	71
Левашова А.И.	220	Мизеровский Л.Н.	222,223
Леонюк Н.И.	150	Милаева Е.Р.	284,285
Лещинская А.П.	274	Минченко Л.М.	49
Линников О.Д.	20	Миргород Ю.А.	67
Липатова И.М.	198,236,253,271	Мирзоева А.М.	154
Литов К.М.	183,185	Мирзоева Р.Дж.	162,163
Лобинский А.А.	227	Миролюбов В.Р.	99
Логинова Е.С.	142	Мирошниченко М.Н.	114
Логинова Н.В.	258	Митрофанов В.Я.	163
Локтев А.С.	125	Митюхина И.С.	132
Ломова Т.Н.	198	Михайлов А.М.	254
Ломонов В.А.	155	Михайлов В.И.	174,175
Лосев Н.В.	198	Михайлов Г.П.	191
Лосева М.А.	98	Михайлов О.В.	11,30
Лоухина И.В.	187,188	Михайловская Т.В.	265
Лукьянов И.Ю.	169	Михалёв О.В.	284,285
Лутовац М.	223	Михалкина О.Г.	25
Лучинина М.А.	218	Моисеев И.И.	125
Лысенко А.Б.	26	Моисеева Л.В.	133
Лысенко К.А.	203	Монина Л.Н.	216
Лященко А.К.	69	Морозов Ю.Н.	255
М		Морозова Л.В.	123
Мавринский В.В.	82,94	Москвин Д.О.	194,230
Магомедов М.Н.	21,22	Мудрецова С.Н.	171,232
Майзлиш В.Е.	39,156	Мукушева Г.К.	296
Макаров В.В.	124	Мухгалин В.В.	121,229
Макаров Д.М.	44	Мухлынина Е.А.	13
Макарова О.В.	212	Мясниченко В.С.	80,81
Макашева А.М.	28	Н	
Максименко А.А.	8	Назаренко А.А.	121,229
Маланова Н.В.	78	Назаров С.Б.	282
Мальшев В.П.	28	Намсараева Т.В.	204
Мальцев В.В.	150	Нащекин А.М.	70
Мальцев Д.К.	256	Негматов М.А.	103,104
Мальцева О.В.	204	Неёлова О.В.	158
Мамардашвили Г.М.	205,248	Некрасова Л.П.	47,49
Мамардашвили Н.Ж.	195,197,199,204,205	Нелюбина Ю.В.	106
Мамедова Г.А.	30	Нечаев Е.А.	58
Мамедова Л.Н.	61	Нечипуренко Н.И.	236
Манин А.Н.	239	Нешитова А.Н.	193
Маренкова Е.А.	212	Никандров Е.М.	75,76
Мартинovich Н.Н.	278	Никитюк Т.В.	288
Мартусевич А.К.	237,291,292,294	Никифоров А.А.	72
Марченков Н.В.	155,189	Никифоров М.Ю.	87
Марченкова М.А.	189,263	Николаев А.Л.	12,258
Масимов Э.А.	142,143,144,	Николаев В.А.	147
Масленникова Т.П.	55,160,175,293	Николаев В.Ф.	108
Маслова Г.Т.	236	Никольский В.М.	142,265
Матвеев Ю.С.	176	Никонова А.Ю.	54
Матушкина Н.Н.	6	Никоноров Н.В.	70
Матюшкин И.В.	50	Никонорова Н.И.	256
Машадиева Л.Ф.	153	Нипан Г.Д.	125
Медведев Н.Н.	22	Новиков И.В.	185,186
Медведева С.Ю.	13	Новикова Ю.В.	18
Межевой И.Н.	260,268	Новохатская Н.И.	112
Мезина Е.А.	253	Носенко В.К.	121,229

Носков А.В.	105,281	Полякова И.В.	274
Нуранеева Е.Н.	36,37	Пономарев В.И.	74
О		Попов А.И.	16
Овсеенко Л.В.	148	Порозова С.Е.	165
Овченков Е.А.	43	Постников В.А.	53,157
Оджагвердиева С.Я.	144	Потолоков Н.А.	196
Одинцова Е.Г.	273	Почивалов К.В.	222,223
Олтаржевская Н.Д.	235,270,271,278	Прижимов А.С.	8,97
Ольхович М.В.	246,249,250,253	Прокапчук В.С.	75,76
Онучак Л.А.	224	Пророкова Н.П.	113,134,139,201
Опарин Р.Д.	235	Просеков П.А.	169,178,189,263
Орехов А.С.	130,263	Прохоров И.А.	184
Орлов В.М.	114	Прудько В.В.	142,143,144
Осико В.В.	14	Пузакова Е.А.	146
Осипова В.В.	170	Р	
Осипович Н.П.	258	Рабданов М.Х.	153
Остроушко А.А.	13	Раджабов У.Р.	51
Охрименко Т.М.	69	Раткова Е.Л.	289,294
П		Рахимова Р.Н.	51
Павленко А.В.	214	Редозубов А.А.	208,210
Павлов В.Н.	182	Редькин А.Н.	211
Павлова С.В.	286	Редькин Б.С.	182
Пак В.Н.	206	Резниченко Л.А.	214
Паленкова В.В.	178	Рогачев А.В.	130,263
Паль А.Ф.	232	Роговина С.З.	295
Панарин Е.Ф.	274	Роддатис В.В.	221
Панкратов Д.А.	43	Родионова А.Н.	131
Панчук В.В.	135	Родникова М.Н.	52,101
Парулава М.Д.	285	Рожков А.Ф.	225,226
Парфенюк Е.В.	247,264,265	Рожкова Е.П.	213
Пахило-Дарьял И.О.	158	Романова Н.С.	264
Пашаев Б.Г.	144	Ромашкова К.А.	160
Пашковская И.Д.	236	Ростокин П.В.	70
Пенькова О.И.	54	Ростокина Е.Е.	129
Первов В.С.	43	Рощупкин Д.В.	182
Переляева Л.А.	31	Руденко Д.А.	283
Перетягин С.П.	237,294	Рудин В.Н.	105
Перетягко П.И.	232	Рудобашта С.П.	58
Перлович Г.Л.	246,250,253,279, 280,285	Рудь А.Д.	96
Перфильев Ю.Д.	232	Рузанов Д.О.	75,76
Петракова Н.В.	255	Румянцев Е.В.	119,178
Петренко В.Е.	273	Румянцев Р.Н.	161
Петровская С.Г.	275	Румянцева Н.А.	110,111
Печина Е.А.	121,229	Русейкина А.В.	120,122
Пивоварова Л.Н.	55	Рухля Е.Г.	88
Пикунов М.В.	23	Рыбина И.Н.	134
Пимков Ю.В.	176	Рыжова М.В.	211
Писарев О.А.	272,274,289	Рябков Ю.И.	176
Писаревский Ю.В.	155,169,178,189	С	
Платов А.О.	235	Сабирзянов Н.А.	241,269
Плевина Е.В.	132	Сагинтаева Ж.И.	233
Плешаков Е.А.	232	Садовская Н.Ю.	44
Подзорова Л.И.	54	Садыгов Ф.М.	65
Пойлов В.З.	93,119	Сальникова Е.И.	24,113
Покинтелица Е.А.	53,64	Саямова В.Е.	190
Поленов Г.Д.	208	Самойлов А.М.	110,111
Полозов Г.И.	258	Самофалова Т.В.	147
Полубояров В.А.	151	Самсонов В.М.	32
Поляков Н.Э.	8	Сарапулова А.Е.	204
		Сарф Е.А.	245,246

Сафонова Л.П.	63,64,177	Стерхова И.В.	121,229
Сахаров К.А.	136	Стрелецкий А.Н.	171,232
Свердлов А.А.	134	Стрелов В.И.	45,184
Сверлова Н.А.	274	Стрельников А.Н.	146
Свирская С.Н.	134	Стрельников В.Н.	163,164
Сдобняков Н.Ю.	32,33,80,81	Стрельникова С.С.	180
Севастьянов В.Г.	117,136,147,152	Строганова Т.С.	138
Северин А.В.	43	Струсовская Н.Л.	6
Сейсенбаева Г.А.	192	Суезов Р.В.	108
Сейсенова А.А.	233,234,296	Суздальцев А.В.	46
Семейкин А.С.	38,197	Султанова Р.Б.	108
Семенов В.Г.	135	Сурнин В.И.	40
Семенов В.Н.	147	Суров А.О.	132,279,280,285
Сенють В.Т.	181	Суслов А.А.	122
Сергеев Г.Б.	255	Сучков М.К.	39
Серебряков Ю.А.	184	Сыдоров Ю.В.	110,111
Серегин А.Ю.	130,169,221,263	Сырбу С.А.	38
Середин Б.М.	166,167,168	Сырбу Св.А.	115
Середкина О.Р.	119	Сычева Г.А.	299
Сидоров А.И.	70	Сычева О.А.	148
Сидоров В.С.	184	Т	
Сидоров Е.В.	23	Таран А.В.	35
Сидорова О.И.	192	Таран А.Л.	34,35,244,262
Сизенева И.П.	126	Таран Ю.А.	34,35,244,262
Симагина А.А.	285	Тарасова Г.Н.	260
Симоненко Е.П.	117,136,147,152	Таргонский А.В.	178
Симоненко Н.П.	117,136,147,152	Татаренцева А.А.	171
Симонова Ж.Г.	237,291	Твердохлеб Д.А.	18,41
Симонова О.Р.	105	Терещенко Е.Ю.	130,189,221,263
Сирадзе Б.А.	110,111	Тимин А.С.	119,178
Сироткин Д.А.	52,101	Титаев Д.Н.	37
Ситникова О.Г.	282	Титаева Е.К.	37
Скворцов И.А.	249,250	Титов В.В.	214
Скибина Л.М.	181	Титов С.В.	214
Склокина Н.Ф.	114	Титова А.В.	289
Скобелева О.А.	124	Титова Л.В.	148
Скогарева Л.С.	139	Тиунова Т.Г.	164
Сливченко Е.С.	62	Товпинец Ю.С.	87
Слизнева Т.Е.	146	Толмачев А.В.	217
Смагин В.П.	128	Толстикова Т.Г.	8
Сметкин А.А.	165	Толстой В.П.	226,227
Смирнов В.И.	259,260	Тонкушина М.О.	13
Смирнова А.И.	171,230	Тореев А.С.	111
Смыков И.Т.	66	Трегубова И.В.	158
Соболев А.Ю.	63	Третьяченко Е.В.	288
Соболь О.В.	70	Третьяченко Е.В.	298
Соколов Д.Н.	32,33,80,81	Трипольская Т.А.	139
Соловей А.Б.	52	Троицкий В.М.	52,101
Соловьев М.С.	39	Трофимчук Е.С.	256
Соловьёва А.В.	216	Троцан А.Н.	157
Соловьева А.Г.	292,294	Трунин А.С.	98
Солодянкина А.А.	296	Тюляева Е.Ю.	198
Солонина И.А.	52,101	Тюнина В.В.	261
Сорокина О.Н.	295	Тюнина Е.Ю.	159,260,261,268
Сотниченко С.Е.	254	Тюрнина З.Г.	293
Соцкий В.В.	194,230	Тюрнина Н.Г.	293
Спесивцев Н.А.	125	У	
Стенников А.В.	150	Уали А.С.	70
Степанова М.А.	87	Уколова Д.А.	224
Степанян С.Г.	249,250	Ульянова Н.Ю.	282

Ульянова Т.М.	148
Умрейко Д.С.	179
Умрейко С.Д.	179
Унжакова Н.М.	128
Упоров С.А.	163
Усманова Л.С.	251
Усов Н.А.	232
Усольцева Н.В.	156,169,171,194,230
Утехина А.Ю.	255

Ф

Фадеева И.В.	255,256
Фахртдинов Р.Р.	182
Федоров В.А.	196
Федоров П.П.	14,16
Федорова И.В.	63,64
Федосеев В.Б.	25,37
Федосов С.В.	145
Федотова М.В.	241,242
Федянин И.В.	203
Фенько Л.А.	102
Филатова А.Н.	295
Филатова Н.В.	176
Фирстов С.А.	138
Флид В.Р.	39
Фомин А.С.	255
Фомина Н.А.	57
Фролов А.И.	289,294
Фролова С.А.	70
Фундаментский В.С.	108
Фунтиков В.А.	100

Х

Хабриев И.Ш.	170
Хайрутдинов В.Ф.	170
Халиков Р.А.	71
Халиков С.С.	8,269
Хатунцева Е.А.	64
Хламов И.И.	123
Хлыстова Т.С.	278
Ходов И.А.	87,238,239
Холодкова А.А.	195
Хорошилов А.В.	52
Хорюков А.С.	298
Хохлова Ю.В.	124

Ц

Цветкова Е.В.	176
Целищев Ю.Г.	165
Церих Ю.В.	107

Ч

Чвалун С.Н.	149
Чеботарева А.И.	137
Чекунова М.Д.	159
Чембелева М.А.	130
Чемезов О.В.	49
Червонова У.В.	39
Черкасова Е.В.	67
Чернов В.М.	82,94
Чернова Е.В.	16
Чертопалов С.В.	157
Чижевская С.В.	207,208
Чижова Н.В.	195,199,204

Чикановой Е.С.	297
Чимитова О.Д.	204
Чинь Н.Х.	236
Чистяченко Ю.С.	269
Чуев Г.Н.	241
Чураков А.В.	285
Чухлеб Д.М.	137

Ш

Шабанов В.М.	214
Шабиев Ф.К.	92
Шабловский О.Н.	27
Шапиев И.М.	153
Шапошников Г.П.	156,171,230
Шарапова А.В.	246,249,250,253
Шарафутдинова Н.Д.	108
Шаталова О.В.	240
Швец Д.А.	75
Шворнева Л.И.	54
Шевченко В.Я.	14
Шейко Н.Л.	97
Шелехов Е.В.	156
Шепатковский О.П.	269
Шестаков А.Ф.	203
Шеханов Р.Ф.	117
Шибряева Л.С.	240
Шикунова И.А.	47
Шилов В.Н.	42
Шилова О.А.	123
Шиндров А.А.	298
Шиповская А.Б.	214,283
Ширинкина И.Г.	122
Широкова А.Г.	269
Широкова Е.В.	52,101
Ширшнев П.С.	70
Ширшова А.В.	34
Шихалибеيلي Ш.Ш.	162
Шишаков А.И.	182
Шиян Л.Н.	192
Шляпов Р.М.	70
Шмаков С.Л.	283
Шмуклер Л.Э.	177
Шпаковский Д.Б.	284,285
Шубина О.И.	237,291
Шульпина И.Л.	184
Шумский В.Н.	110
Шуров Н.И.	46

Щ

Щебетовская Н.В.	53
Щербина М.А.	48,149
Щукина Е.С.	190

Э

Эйстрих В.Ю.	267
Элиович Я.А.	178

Ю

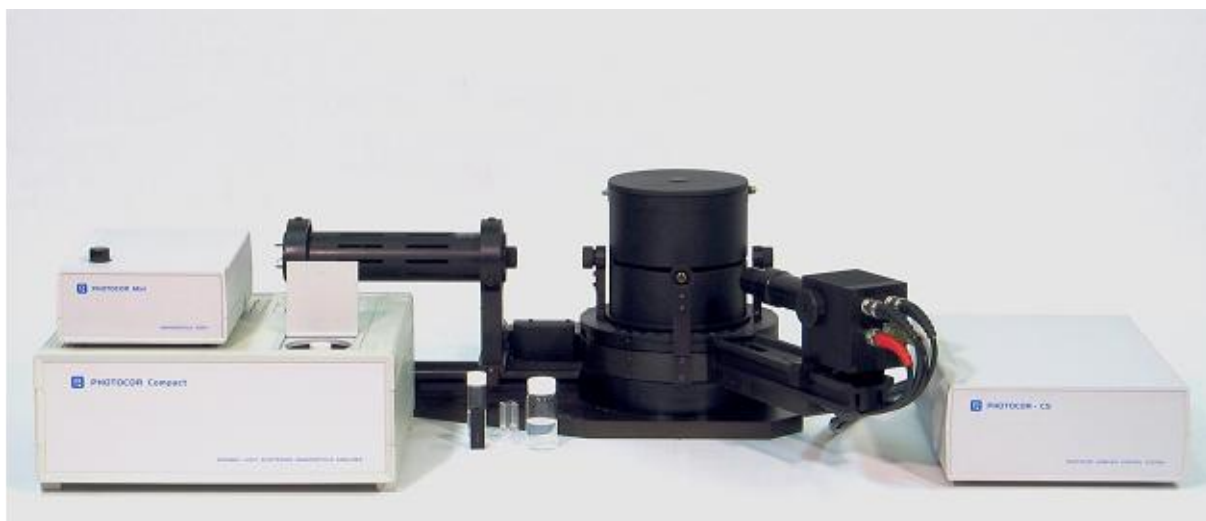
Юдин С.Г.	169
Юдина Н.С.	151
Юнин П.А.	129
Юрицын Н.С.	184
Юрков Г.Ю.	201

Юрченко А.Н.	212
Юсова А.А.	236,253
Юсупов В.С.	125
Юсупов Р.А.	72
Я	
Ягубов Н.И.	180
Яицков С.А.	181
Якимов Е.Е.	211

Яковлев А.А.	142
Яковлев А.В.	276
Яковлев П.П.	232
Якунин А.Н.	220
Якунин С.Н.	130,221,263
Япрынцев А.Д.	228
Ярьшева Л.М.	88
Яшина А.В.	108

Abramov Yuriy A.	5
Antipina M.N.	257
Bauer-Brandle A.	248
Boboev M.	266
Bobonazarov M.S.	266
Bobrickaya E.V.	300
Bruce D.W.	172,231
Bukreeva T.V.	257
Butman M.F.	173
Churakov A.V.	287
Dulina I.A.	118
Ediz Ercenk	84,85
Faizullaev E.	266
Futerman N.A.	252
Gunhan Bayrak	84,85
Ismatov A.	266,267
Kessler V.G.	10
Koifman O.I.	300
Korolev D.V.	200
Korolev V.V.	200
Kudin L.S.	173
Kudratulloev E.	266
Kuzmin I.A.	252
Lev O.	287
Litova N.A.	252
Lomova T.N.	200
Medvedev A.G.	287
Motalov V.B.	173
Mozhzhukhina E.G.	200
Nurmatov T.M.	267

Perlovich G.L.	13,248,280
Prikhodchenko P.V.	287
Pukhovskaya S.G.	252
Ragulya A.V.	118
Rahimova M.M.	267
Razumov M.I.	252
Seisenbaeva G.A.	10
Senol Yilmaz	84,85
Sergeev D.N.	173
Shabunin S.A.	300
Shaposhnikov G.P.	252
Sheinin V.B.	300
Shukurov F.A.	266
Shukurova N.Y.	266,267
Smirnova A.I.	172,231
Sobirov S.	266,267
Sultonov B.	266,267
Surov A.O.	280
Tabarov M.S.	267
Tripol'skaya T.A.	287
Trushina D.B.	257
Ugur Sen	84,85
Umerova S.A.	118
Vashurin A.S.	252
Velaga S.	7
Vener M.V.	287
Volkova T.V.	248
Voronina A.A.	252
Yusufov N.Z.	267
Zakharov A.G.	200
Zalutskii A.A.	116



Анализаторы частиц Photocor

Анализаторы частиц Photocor предназначены для измерения размеров частиц, дзета-потенциала и молекулярной массы. Линейка состоит из следующих моделей:

Photocor Compact-Z Анализатор размеров частиц и дзета-потенциала

Photocor Complex Спектрометр динамического рассеяния света

Photocor Mini Миниатюрный анализатор размеров частиц

Photocor Compact-Z Анализатор размеров частиц и дзета-потенциала

- Измерение размеров частиц и дзета-потенциала.
- Возможность проводить измерения размеров частиц в концентрированных и непрозрачных системах.
- Высокая скорость измерений и отличная воспроизводимость результатов измерений.
- Простота приготовления образцов, малый объем образца. Возможность использования различных кювет.
- Прецизионное термостатирование кюветы.



СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	5-15
СЕКЦИЯ 1 <i>Теоретические основы самоорганизации вещества при кристаллизации</i>	16-109
СЕКЦИЯ 2 <i>Функциональные и конструкционные материалы нового поколения</i>	110-234
СЕКЦИЯ 3. Международный симпозиум <i>«Конформационно подвижные биоактивные соединения: Синтез, псевдополиморфизм и фотофизические свойства»</i> <i>Фармацевтика. Материалы для медицины. Биокристаллизация</i>	235-300
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	300-309

VIII Международная научная конференция
**«Кинетика и механизм кристаллизации.
Кристаллизация как форма самоорганизации вещества»**

(Тезисы докладов)

Подготовлено к изданию в редакционно-издательском секторе ИХР РАН

Организационный комитет конференции благодарит за финансовую поддержку:
Российский фонд фундаментальных исследований
(гранты РФФИ № 14-03-06007 и 14-03-06810)

ISBN 978-5-85229-482-1

Подписано в печать 12.05.2014. Формат 60х84 1/8

Печать плоская. Печ. л. 39. Усл. печ. л. 36.2 Уч.-изд. л. 39,5.

Тираж 300 экз. Заказ № 84 т.

Изд. лиц. ЛР № 010221 от 03.04.1997 г

Отпечатано в ОАО «Издательство «Иваново»

г. Иваново, ул. Советская, 49 , тел.: 8(4932)32-67-91, 32-47-43

e-mail: giaivan37@mail.ru , www.ivanovo.ucoz.com

Конференция и школа проводятся при поддержке:



PHOTOCOR



9 785852 294821