

# VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC CCPCM)



*Российская Академия Наук*

посвященная 125-летию со дня рождения П.А. Ребиндера  
(с международным участием)

## ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Казань, 23 - 26 октября 2023 г.

УДК 544.72: 544.77: 544.77.03:541.12:541.12.01/.017.3

ББК 24:58:24.6

М 43

**VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC ССРСМ), посвященная 125-летию со дня рождения П.А. Ребиндера (Казань, 2023): тезисы докладов.** – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 2023. – 207 с.

В сборнике представлены тезисы докладов VI Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (IC ССРСМ), посвященной 125-летию со дня рождения П.А. Ребиндера, проходившей в Казани с 23 по 26 октября 2023 года.

Издательство «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».  
420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

**ISBN 978-5-6050079-0-6**

© ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, 2023

© Макет, оформление Бурилов О.А., 2023

## ОРГАНИЗАТОРЫ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Российская академия наук

Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова -  
обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН

Санкт-Петербургский государственный университет

Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана

## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

**Русанов А.И.**, академик РАН (Россия) –  
почетный председатель

**Синяшин О.Г.**, академик РАН (Россия) –  
председатель

**Захарова Л.Я.**, профессор (Россия) –  
ученый секретарь

**Бойнович Л.Б.**, академик РАН (Россия)

**Галяметдинов Ю.Г.**, профессор (Россия)

**Деркач С.С.**, профессор (Россия)

**Зуев Ю.Ф.**, профессор (Россия)

**Кабанов А.В.**, член-корр. РАН (США)

**Карасик А.А.**, член-корр. РАН (Россия)

**Королева М.Ю.**, профессор (Россия)

**Куличихин В.Г.**, член-корр. РАН (Россия)

**Максимов А.Л.**, член-корр. РАН (Россия)

**Музафаров А.М.**, академик РАН (Россия)

**Носков Б.А.**, профессор (Россия)

**Сергеев В.Г.**, профессор (Россия)

**Соломонов Б.Н.**, профессор (Россия)

**Хохлов А.Р.**, академик РАН (Россия)

**Хуторянский В.В.**, профессор (Великобритания)

**Чвалун С.Н.**, член-корр. РАН (Россия)

**Штыков С.Н.**, профессор (Россия)

**Щекин А.К.**, член-корр. РАН (Россия)

**Щипунов Ю.А.**, член-корр. РАН (Россия)

**Ярославов А.А.**, член-корр. РАН (Россия)

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

**Захарова Л.Я.**, д.х.н. (Казань) - председатель

**Васильева Э.А.**, к.х.н. (Казань) - ученый секретарь

**Миргородская А.Б.**, к.х.н. (Казань) - ученый секретарь

**Бабкин Р.А.** (Казань)

**Бекренев Д.Д.** (Казань)

**Валеева Ф.Г.**, к.х.н. (Казань)

**Васильева Л.А.** (Казань)

**Гаврилова Е.Л.**, д.х.н. (Казань)

**Гайнанова Г.А.**, к.х.н. (Казань)

**Ермакова Л.Э.**, д.х.н. (Санкт-Петербург)

**Жильцова Е.П.**, к.х.н. (Казань)

**Иванова Н.И.** (Казань)

**Карасик А.И.** (Казань)

**Каримова Т.Р.** (Казань)

**Кашапов Р.Р.**, к.х.н. (Казань)

**Кузнецов Д.М.**, к.х.н. (Казань)

**Кушназарова Р.А.**, к.х.н. (Казань)

**Никонова В.Ю.** (Казань)

**Разуваева Ю.С.**, к.х.н. (Казань)



# ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ



# THIOLATED SILICA NANOPARTICLES AS A MODEL FOR DRUG DELIVERY AND BIOMEDICAL RESEARCH

Khutoryanskiy V.V.

Reading School of Pharmacy, University of Reading, Whiteknights, Reading, United Kingdom

*v.khutoryanskiy@reading.ac.uk*

Novel method for the synthesis of thiolated organosilica nanoparticles has been developed based on self-condensation of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane in aprotic solvents in the presence of atmospheric oxygen [1, 2]. The thiolated surface of these nanoparticles offers an excellent possibility for their further functionalisation, e.g. through fluorescent labelling and conjugation with water-soluble polymers such as polyethyleneglycol, poly(2-oxazolines) and poly(N-isopropylacrylamide) [1, 3, 4]. The thiolated nanoparticles exhibited excellent ability to adhere to biological surfaces such as ocular [1], gastrointestinal [5] and urinary bladder mucosa [6]. Decoration of these nanoparticles with short-chains of polyethyleneglycol and poly(2-oxazolines) inhibited mucoadhesive properties and enhanced the diffusivity of these nanoparticles through biological membranes such as ocular cornea [7], stomach mucosa [3] and hair follicles [8]. The synthesis of these nanoparticles was licenced to PolySciTech (USA) and they are commercially available as a specialty chemical. Potential applications of these nanoparticles in drug delivery and diagnostics will be discussed.

## REFERENCES

1. Irmukhametova G.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., *Langmuir*, 27, 9551 (2011).
2. Al Mahrooqi J., Mun E.A., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V., *Langmuir*, 34 (28), 8347 (2018)
3. Mansfield E.D.H., Sillence K., Hole P., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V., *Nanoscale*, 7, 13671 (2015)
4. Mansfield E.D.H., Filippov S.K., de la Rosa V.R., Cook M.T., Grillo I., Hoogenboom R., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V. *J. Colloid Interf. Sci.*, 590, 249 (2021)
5. Ways T.M.M., Lau W.M., Ng K.W., Khutoryanskiy V.V., *Eur. J. Pharm. Sci.*, 122, 230 (2018)
6. Mun E.A., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V., *Int. J. Pharm.*, 512, 32 (2016)
7. Mun E.A., Morrison P.W.J., Williams A.C., Khutoryanskiy V.V., *Mol. Pharm.*, 11, 3556 (2014).
8. Al Mahrooqi J.H., Khutoryanskiy V.V., Williams A.C., *Int. J. Pharm.*, 593, 120130 (2021)

# NANO- AND MICROHETEROGENEOUS ADSORPTION LAYERS OF BIOMACROMOLECULES ON AQUEOUS SURFACES

Noskov B.A.

*Institute of Chemistry of St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia  
198504, Russia, St.Petersburg, Universitetskiy pr. 26  
b.noskov@spbu.ru*

Heterogeneous adsorption layers on aqueous surfaces are a relatively new subject in physical chemistry of surface phenomena. It was generally assumed in the preceding century that the surface of aqueous solutions is homogeneous and can be characterized by a single value of surface tension or another surface property. According to Langmuir and Shaeffer even the protein adsorption layers are homogeneous at microscales and can be described as a network of unfolded macromolecules [1]. Studies of the last decades did not confirm these ideas and showed that the protein globules remain almost intact in the surface layer. Recently a significant interest has arisen in larger protein nanoparticles, in particular, in amyloid fibrils and amorphous protein aggregates. Although they proved to be effective stabilizers of foams and emulsions, information on the surface properties of their dispersions has been extremely scarce until the last year. Application of the dilational surface rheology together with optical methods and atomic force microscopy allowed investigation of the morphology and peculiar properties of adsorbed and spread layers of protein aggregates at the liquid – gas interface [2-4]. Another example of nanoheterogeneous adsorption layers on an aqueous subphase is a layer of the complexes of DNA and oppositely charged amphiphilic molecules [5]. The given work presents a review of recent studies on the properties of the layers of aggregates of biomacromolecules at the liquid – gas interface.

## REFERENCES

1. Langmuir I., Schaefer V.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 1351-1367.
2. Noskov B.A., Akentiev A.V., Bykov, A.G. et al. *Colloids Surf. B*, **2022**, *220*, 112942.
3. Milyaeva O.Y., Akentiev A.V., Noskov B.A. et al. *Polymers*, **2022**, *14*, 3979.
4. Noskov B.A., Rafikova A.R., Milyaeva O.Y. *J. Molecular Liq.*, **2022**, *351*, 118658.
5. Chirkov N.S., Akentiev A.V., Noskov B.A. et al. *Langmuir*, **2019**, *35*, 13967–13976.

The study was financially supported by RSF № 21-13-00039.

# POLYMER MICROGELS: PERMEABILITY AND DEFORMABILITY OF SOFT COLLOIDAL PARTICLES LEADS TO SOPHISTICATED PROPERTIES

Anakhov M., Bushuev N., Gumerov R., Rudov A., Potemkin I.

*Physics Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1-2, Moscow  
119991, Russian Federation  
igor@polly.phys.msu.ru*

Internal structure of nano- and microgels resembles elements of macroscopic polymer network: linear chains (subchains) are covalently linked with each other into three-dimensional frame of the size in the range between tens of nanometers and few microns. As a result, the microgels reveal the properties of soft colloidal particles which are permeable for solvent and dissolved (macro)molecules. The most remarkable property of the microgels is their ability to swell and collapse under variation of environmental conditions (temperature, pH, etc.). This property can efficiently be exploited in many applications, in particular, for uptake and release of guest molecules [1,2]. It has been shown recently that the spherical microgels can serve as “soft”, penetrable and stimuli sensitive alternative of solid particles which can stabilize emulsions. Such emulsions have peculiar properties and can easily be destroyed under external stimuli leading to desorption of the microgel particles [3].

In the present paper, we report about few effects which are characteristic for the microgels. In particular, microgels adsorbed at water-oil interface reveal peculiar behavior comprising an ability to homogeneously mix two immiscible liquids (oil and water) inside the microgel [4,5]. They demonstrate very efficient catalytic activity in reactions for which two immiscible reactants can be mixed in the presence of a catalyst inside the microgel and react. Interaction of the amphiphilic microgels with solid substrate [6,7] and lipid bilayers [8] is considered.

## REFERENCES

1. A. J. Schmid, J. Dubbert, A. A. Rudov, J. S. Pedersen, P. Lindner, M. Karg, I. I. Potemkin, W. Richtering, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 22736.
2. W. Richtering, I. I. Potemkin, A. A. Rudov, G. Sellge, Ch. Trautwein, *Nanomedicine (Future Medicine)* **2016**, *11*, 2879–2883.
3. S. Wiese, A. C. Spiess, W. Richtering, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 576-579.
4. R. A. Gumerov, A. M. Rumyantsev, A. A. Rudov, A. Pich, W. Richtering, M. Moeller, I. I. Potemkin, *ACS Macro Letters* **2016**, *5*, 612-616.
5. R.A. Gumerov, S.A. Filippov, W. Richtering, A. Pich, I.I. Potemkin, *Soft Matter* **2019**, *15*, 3978-3986.
6. I.V. Portnov, M. Moeller, W. Richtering, I.I. Potemkin, *Macromolecules* **2018**, *51*, 8147–8155.
7. L. Hoppe Alvarez, S. Eisold, R. A. Gumerov, M. Strauch, A. A. Rudov, P. Lensen, D. Merhof, I. I. Potemkin, U. Simon, D. Wöll, *Nano Letters* **2019**, *19*, 8862–8867.
8. P. Desai, R. Rimal, A. Florea, R.A. Gumerov, M. Santi, A.S. Sorokina, S.E.M. Sahnoun, T. Fischer, F.M. Mottaghy, A. Morgenroth, A. Mourran, I.I. Potemkin, M. Möller, S. Singh, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116653 (1 -11)

**Acknowledgement.** The financial support of the Russian Science Foundation, project no. 21-73-30013, is gratefully acknowledged.

# **МИНИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ И ОСЛОЖНЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ ДОБЫЧИ НЕФТИ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕОДНОРОДНОСТИ НЕФТЯНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ОТДЕЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Гуськова И.А.

*Альметьевский государственный нефтяной институт  
Кафедра Разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений*

В условиях длительно разрабатываемых истощенных залежей нефти количество факторов, влияющих на появление осложнений существенно увеличивается. Технологические риски и осложнения могут быть обусловлены рядом причин техногенного и природного характера, в числе которых:

- Неопределенность условий применения технологий из-за увеличения сложности и неоднородности пластовой системы в процессе разработки.
- Использование аналогий при выборе технологий.
- Отсутствие учета взаимовлияния технологий.

Нефтедобывающая система «пласт – призабойная зона – скважина – система нефтесбора» состоит из подсистем, находящихся во взаимосвязи и взаимовлиянии. При проектировании и внедрении технологий, предназначенных для отдельных подсистем, необходимо анализировать и учитывать их влияние на взаимодействующие подсистемы и систему в целом. На поздней стадии разработки нефтяной залежи, несмотря на увеличение информации о геолого-физических характеристиках объекта, количество факторов, влияющих на появление осложнений, существенно увеличивается. Происходит изменение характеристик коллектора и флюидов, обусловленное применением и взаимовлиянием технологий увеличения нефтеизвлечения и интенсификации добычи нефти. Технологии добычи углеводородного сырья, являются техногенным процессом, так как выводят пластовую систему из состояния начального термодинамического равновесия. К техногенным процессам можно отнести закачку воды в пласт, применение методов увеличения нефтеизвлечения и интенсификации добычи нефти. Из-за техногенного влияния происходит увеличение уровня сложности пластовой системы, что в результате приводит к возрастанию неопределенности условий последующего применения технологий, а, следовательно, и рисков. На появление осложнений оказывают влияние изменения термодинамического состояния пласта, коллекторских свойств, состава и свойств насыщающих флюидов, происходящие в процессе разработки.

Исследования влияния технологий интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеизвлечения на изменения состава и свойств нефти как правило проводятся на модельных, или единичных образцах нефти. Поэтому осложнения, возникающие при реализации технологий, могут быть связаны со сложностью процессов, неоднородным откликом нефтяной системы на внешнее воздействие и ограниченными возможностями физического моделирования.

Для оценки неоднородности нефтяной дисперсной системы одной залежи были исследованы добываемые нефти, пробы которых отобраны из скважин \*\*\* месторождения. Месторождение длительное время разрабатывалось методом заводнения с температурой закачиваемой воды ниже температуры в пласте. Проведены лабораторные экспериментальные реологические исследования с целью изучения неоднородности изменения реологических характеристик нефти при внешнем воздействии. Коэффициент вариации для исследуемого параметра динамической



вязкости нефти \*\*\* месторождения имеет высокие значения – 16,97 и 38,89% при температурах 20 и 50°C соответственно, что говорит о высокой неоднородности проб по данному параметру. С целью определения устойчивости нефтяной дисперсной системы проанализирован такой параметр, как энергия активации. Нефти, отобранные из одного месторождения, могут входить как в первую ( $E_{\text{акт}} < 30$  кДж/моль), так и вторую группы ( $E_{\text{акт}} > 50$  кДж/моль) по величине энергии активации, а также занимать промежуточное положение, что характеризует неоднородность нефти в целом по месторождению.

Анализ результатов позволил сделать ряд выводов:

На основе анализа характера зависимостей вязкости от температуры, а также определения энергии активации установлена неоднородность физико-химических свойств нефти отдельного месторождения, что является результатом применения различных методов увеличения нефтеизвлечения и проведения обработок призабойных зон скважин.

В качестве основного и наиболее чувствительного инструмента для предотвращения осложнений в процессе реализации технологий добычи нефти является мониторинг неоднородности нефтяных дисперсных систем месторождения.

# ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА И ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ КАРБИДА КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ МЕТОДОМ СОГЛАСОВАННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ И ЕГО УНИКАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Кукушкин С.А., Осипов А.В.

*Институт проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН), Большой пр. В.О., д. 61,  
Санкт-Петербург  
sergey.a.kukushkin@gmail.com*

В докладе излагаются основные принципы нового метода роста эпитаксиальных пленок SiC на Si, основанного на согласованном замещении части атомов кремния в кристаллической решетке Si на атомы углерода [1-6]. Разработанный метод заключается в замене части атомов Si на C прямо внутри матрицы кремния, а не при помощи нанесения атомов на поверхность подложки, что существенно отличает его от классических схем роста тонких плёнок. По сути дела, впервые в мировой практике реализован метод согласованной замены атомов одного сорта другими прямо внутри исходного кристалла без разрушения его кристаллической структуры. Метод напоминает “генетический синтез” белковых структур в биологии. Метод позволяет решить одну из основных проблем гетероэпитаксии, а именно, осуществить синтез низкодефектных, ненапряженных эпитаксиальных пленок при большом различии между параметрами решетки пленки и подложки [1-6]. Качество структуры слоев, полученных данным методом, значительно превосходит качество пленок карбида кремния, выращенных на кремниевых подложках ведущими мировыми компаниями. Метод дешев и технологичен. Открытие данного метода позволяет прямо на кремниевой подложке синтезировать широкий спектр широкозонных материалов, что открывает беспрецедентные условия для создания нового типа приборов [7]. Приведено сравнение нового метода роста с классическими методами роста тонких пленок. Изложен термодинамический и кинетический анализ процесса замещения атомов в твердой фазе [1-6]. На примере образования SiC описаны механизмы протекания широкого класса гетерогенных химических реакций между газовой фазой и твердым телом. Показано, что на границе раздела SiC/Si при данном методе роста возникает интерфейсный слой с нестандартными оптическими и электрофизическими свойствами [8]. Необычные свойства вызваны схлопыванием (усадкой) материала, при котором карбид кремния, как новая фаза, отделяется от кремниевой матрицы. Кремний подвергается аномально сильному сжатию. В результате подобной усадки каждая пятая химическая связь SiC полностью согласуется с каждой четвертой связью Si, остальные связи деформируются. Показано, что давления сжатия, возникающие тонком приграничном слое толщиной порядка нескольких нанометров, могут достигать величин порядка 200-250 GPa. Давления подобной величины приводят к образованию особых, ранее неизвестных, свойств границы раздела SiC(111)/Si(111). На примере образования SiC вскрыт механизм протекания широкого класса гетерогенных химических реакций между газовой фазой и твердым телом. Показано, что основным отличительным свойством пленок SiC, синтезированных данным методом, является образование в нем избыточной концентрации кремниевых вакансий, в то время как в SiC, выращиваемом по стандартным методикам, присутствуют в основном вакансии углерода. Взаимодействие углеродных атомов и кремниевых вакансий приводит к образованию слоев SiC, упорядоченных ансамблей углеродно-вакансионных структур [4,5]. Подобные структуры образуются как вследствие химической реакции замещения, так и вследствие усадки кристаллической ячейки Si при ее превращении в кристаллическую ячейку SiC.

Присутствие углеродно-вакансионных структур в SiC приводит к образованию в нем целого ряда новых уникальных оптических, электрических и магнитных свойств. Сообщается о двух новых эффектах, наблюдаемых в структурах SiC/Si при комнатной температуре в слабых магнитных полях, а именно, сообщается о эффекте Мейснера–Оксенфельда и эффекте возникновения осцилляций Ааронова–Бома в полевых зависимостях статической магнитной восприимчивости. Приводится описание обнаруженного явления фазового перехода носителей заряда в когерентное состояние с одновременным возникновением гигантского значения диамагнетизма порядка  $(1/4\pi)$ , в слабых магнитных полях, что связывается с возникновением сверхпроводящего состояния [9,10].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S.A. Kukushkin and A.V. Osipov. Topical Review. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films (Review)// J. of Phys. D: Appl. Phys. 47, 313001-313041 (2014).
2. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния (Обзор) // Физика твёрдого тела. Т. 56, (2014), вып. 8, с. 1457-1485.
3. С. А. Кукушкин, А. В. Осипов. Эпитаксиальный карбид кремния на кремнии. Метод согласованного замещения атомов (Обзор) // Журнал общей химии. Т. 92, № 4, с. 547–577 (2022).
4. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov, Nanoscale Single-Crystal Silicon Carbide on Silicon and Unique Properties of This Material (Review)// Inorganic Materials, 57(13), 1319–1329 (2021).
5. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Термодинамика, кинетика и технология синтеза эпитаксиальных слоев карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов и его уникальные свойства. (Обзор) // Конденсированные среды и межфазные границы. – (2022). Т. 24, вып. 4. – С. 407–458.
6. Grashchenko A.S., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A.V. Vacancy growth of monocrystalline SiC from Si by the method of self-consistent substitution of atoms// Catal. Today. (2022); 397–399(8): 375-378.
7. S. A. Kukushkin, L. K. Markov, A. S. Pavlyuchenko, I. P. Smirnova, A. V. Osipov, A. S. Grashchenko, A. E. Nikolaev, A. V. Sakharov, A. F. Tsatsulnikov, G.V. Sviatets. SiC/Si Hybrid Substrate Synthesized by the Method of Coordinated Substitution of Atoms: A New Type of Substrate for LEDs // Coatings, 2023, Vol. 13, p. 1142. pp.1-17.
8. S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Spin Polarization and Magnetic Moment in Silicon Carbide Grown by the Method of Coordinated Substitution of Atoms // Materials. – 2021. – V. 14, No. 19. – P. 5579.
9. Н.Т. Баграев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, В.В. Романов, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, В.С. Хромов. Магнитные свойства тонких эпитаксиальных слоев SiC, выращенных методом самосогласованного замещения атомов на поверхностях монокристаллического кремния // Физика и техника полупроводников. – 2021. – Т. 55, вып. 2. – С. 103–111.
10. Н.Т. Баграев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, В.Л. Уголков. Фазовые переходы в эпитаксиальных слоях карбида кремния, выращенных на кремниевой подложке методом согласованного замещения атомов // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т. 56, вып. 7. – С. 715–718.

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОЛЛОИДЫ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ПОВЕДЕНИЯ

Куличихин В.Г.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,  
119991 г. Москва, Ленинский проспект, д. 29  
klch@ips.ac.ru*

Между «Коллоидной химией» и «Физической химией полимеров» сложились достаточно сложные отношения. Коллоидная химия долгое время накладывала определенный отпечаток и даже ограничения на попытки развить самостоятельную науку по полимерам. Со временем оказалось, что большие длины макромолекул, способность эволюции их конформаций как под влиянием термодинамических параметров, так и теплового движения, а также релаксационные эффекты приносят в поведение полимерных коллоидных систем специфические эффекты. О некоторых из них и пойдет речь в данной презентации, включая ряд прикладных аспектов.

**СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ.** Абсолютно новый эффект обнаружен при растекании капли раствора полимера по поверхности растворителя. Вместо ожидаемого растворения капли, она растекается, приводя к формированию пятна, толщина которого сопоставима с размером макромолекул в  $\Theta$ -условиях. Это означает, что формируется мономолекулярный слой раствора с концентрацией, отвечающей условию кроссовера. При растекании прямых эмульсий часто реализуется т.н. взрывной характер процесса. Присутствие гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) в водной фазе позволяет регулировать скорость процесса растекания по одной из дисперсионных сред и детально исследовать его механизм.

**ОБЪЕМНАЯ И ПОВЕРХНОСТНАЯ РЕОЛОГИЯ.** Объемная сдвиговая реология высококонцентрированных эмульсий свидетельствует о том, что они являются вязкопластическими средами, т.е. на кривых течения четко фиксируется ветвь неограниченного роста вязкости при снижении напряжения сдвига. Основываясь на обсужденной выше стабильности слоя растекшегося полимерного раствора по поверхности растворителя, в лаборатории реологии полимеров была разработана конструкция нового дилатационного реометра. Измерения проводятся при периодическом деформировании поверхности подвижным барьером, передавая плавающему плотнику, закрепленному на консоли, заданную деформацию. Показаны первичные данные по поверхностной вязкоупругости слоя.

**ФОРМОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЭМУЛЬСИЙ.** При получении полимерных волокон из растворов и эмульсий происходит классический "золь-гель" переход, ибо жидкая система превращается в гель, который является системой с незавершенным распадом на фазы. В качестве примера рассмотрены два способа формования волокон из эмульсии на основе раствора полиакрилонитрила (ПАН) в диметилсульфоксиде, содержащего капли тетраэтоксисилана (ТЭОС), «сухой» (без использования осадителя) и «мокрый» (в присутствии коагулянта). В первом способе диффузионный поток растворителя направлен из центра струи на периферию, во втором определяющим является диффузионный поток осадителя в струю. Так как при последующих обработках волокна жидкие капли ТЭОС превращаются в твердые частицы кремнезема, они легко поддаются визуализации. В механотропном способе  $\text{SiO}_2$  накапливается на периферии, а во втором – в центре волокна. Важно, что при термоллизе образуется карбид кремния, защищающий углеродное волокно от воздействия кислорода, что является важной прикладной задачей.



## ДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ.

Максимов А.Л.

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН*

В докладе предполагается обсудить основные преимущества дисперсных каталитических систем при переработки тяжелого нефтяного сырья. Одной из основных проблем при облагораживании и переработки тяжелых нефтей является их коллоидная природа. Наличие в системе молекул смол и асфальтенов, их коллоидных агрегатов делает процессы потери стабильности таких углеводородных систем в процессе переработки ключевым фактором, определяющим эффективность применяемого процесса. Если речь идет о процессах перераспределения водорода, таких как коксование или термический крекинг, то потеря стабильности не является проблемой: образование кокса является обязательным условием для получения легких и среднестиллятных фракций с высоким содержанием водорода. И образование крупных агрегатов из асфальтенов и смол только способствует этим процессам. Проблема стабильности появляется прежде всего в процессах снижения вязкости, таких как висбрекинг тяжелых остатков или аквагермолиз. В первом случае проблему как правило решают подбором условий и добавок, во втором – за счет использования различных типов катализаторов, обеспечивающих разрыв связей сера-углерод сульфидных групп и, в меньшей степени, связей углерод-кислород и углерод-азот. Контроль процессов снижения молекулярной массы асфальтенов и смол с сохранением коллоидной стабильности углеводородной системы во много определяет успешность процесса и эффективность катализатора.

Особенно важным является сохранение стабильности нефтяных дисперсных систем при гидропереработке тяжелых нефтей и остатков. Частичное гидрирование и крекинг отдельных компонентов, стабилизирующих дисперсию асфальтенов и смол, как и разность в скоростях превращения последних ведет к быстрому отравлению традиционных катализаторов и образованию кокса. В результате наиболее подходящим для проведения гидропереработки оказываются диспергированные в углеводородной среде наночастицы катализаторов. Их наличие и взаимодействие со смолами и асфальтенами позволяет сохранить стабильность дисперсной системы в процессе уменьшения массы этих фрагментов и постепенного крекинга. В результате такие катализаторы ускоряют в определенной степени процессы гидрирования и полностью ингибируют процессы коксообразования. Особенности асфальтенов и смол позволяют стабилизировать такие частицы и достигать при правильной организации процесса как рецикла катализатора, так и общей конверсии более 93%. Такой подход может быть использован и для создания катализаторов гидрирования и гидропереработки полимерных отходов и биосырья.

## ЭФФЕКТ РЕБИНДЕРА: КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Малкин А.И.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4  
mlkn@list.ru*

Исследования эффекта Ребиндера – адсорбционного понижения прочности твердых тел (АПП), – имеют многолетнюю историю. Тем не менее, современные представления о механизмах АПП далеки от завершенности. Простейшую термодинамическую трактовку, основанную на соотношении Гриффитса, можно признать удовлетворительной лишь в идеализированном случае хрупкого разрушения. Однако такой тип разрушения наблюдается крайне редко. Как правило, разрушение при проявлении АПП имеет квазихрупкий характер, при котором вклад пластической деформации в работу разрушения значительно превышает величину поверхностной энергии. В связи с этим возникает ряд принципиальных вопросов. Во-первых, является ли понижение поверхностной энергии непосредственной причиной понижения прочности или эта связь имеет корреляционный характер? Во-вторых, какие именно механизмы ответственны за снижение работы пластической деформации при адсорбции на межфазной поверхности активных компонентов среды? Наконец, чем обусловлены специфические особенности кинетики разрушения в условиях АПП?

Обзор содержит краткий экскурс в историю исследований АПП, анализ возможных механизмов эффекта и специфичных для АПП кинетических закономерностях разрушения [1]. Обсуждаются дислокационные сценарии зарождения и роста трещин, сценарии избирательного растворения и зернограничного смачивания. Приводятся результаты квантово-химического моделирования влияния адсорбции некоторых атомных и ионных группировок на деформацию и энергию активации разрыва связей в силикатах и полимерах. Подробно рассмотрены математические модели, объясняющие вид и количественные характеристики типичных кинетических диаграмм разрушения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Malkin A.I. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, **2014**, 1-17.

**РЕОЛОГИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД  
(ПО МОТИВАМ ПРЕМИИ ПРЕЗИДИУМА РАН  
ИМЕНИ АКАДЕМИКА П.А. РЕБИНДЕРА – 2022 Г.)**

Малкин А.Я.

*Институт нефтехимического синтеза РАН им А.В. Топчиева*

Рассмотрены и обобщены результаты исследований последних лет в области реологии концентрированных дисперсных сред. Основная часть экспериментальных примеров, иллюстрирующих особенности реологических свойств таких сред, основана на изучении реологии нефти различных типов, представляющих собой многокомпонентные дисперсные системы сложного состава с различными особенностями взаимодействия между компонентами. Парафинистые (легкие, или традиционные) нефти и тяжелые нефти представляют два крайних случая.

Для легкой нефти характерна низкотемпературная кристаллизация определенных фракций, так что нефть представляет собой суспензию, в которой кристаллизующие компоненты создают пространственную структуру. Поэтому для легкой нефти характерны такие явления как возникновение предела текучести и аномалия вязкости, причем на это накладывается кинетика структурообразования, в сильной степени зависящая от температуры. Отсюда вытекают тиксотропные эффекты, проявляющиеся в сильной зависимости реологических свойств нефти от температурно-экоростной деформационной предыстории. Эти особенности поведения легкой нефти в особенности важны в переходных режимах, например, при временной остановке и последующем пуске насосных станций трубопроводов в условиях низких температур. Структурообразование, по-видимому, также играет существенную роль при использовании модифицирующих добавок в турбулентных режимах течения.

В отличие от легкой нефти, тяжелые нефти (которые в перспективе выходят на ведущие позиции в нефтедобыче), представляют собой концентрированные эмульсии, образованные асфальтенами. И здесь ключевая задача состоит в снижении ~~нж~~ вязкости тяжелой нефти. Эта задача решается, в частности, на основе коллоидно-химического подхода, состоящего в образовании эмульсий типа нефть-в-воде. С помощью использования подходящих эмульгаторов, характеризующихся высокими значениями гидрофильно-липофильного баланса, удастся снизить вязкость тяжелых нефтей в десятки раз до уровня, отвечающего требованиям трубопроводного транспорта (не выше 80 мПа\*с), а введение в композицию полимерных добавок обеспечивает получение стабильных эмульсий.

Использование углеводородов как дисперсионной среды позволяет также получать сверх- концентрированные обратные эмульсии с содержанием диспергированных капель до 97%, в которых создается раствор высокоэнергетических солей (нитратов). Такие материалы представляют реальный практический интерес в широком диапазоне горно-добывающих технологий.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Я. Малкин, Нефть как объект реологии, *Petroleum Chemistry*, Vol. **59**, No. 10, pp. 1092–1107 (2019).

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 23-69-10001.

## АЭРОЗОЛЕОБРАЗОВАНИЕ В ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Онищук А.А.

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, 630090  
Новосибирск, ул. Институтская, 3  
onischuk@kinetics.nsc.ru*

В работе рассмотрены кинетика и механизм образования аэрозоля в широком спектре физических и химических процессов. Интересным примером химических процессов является термическое разложение силанов. В ходе наших исследований обнаружено новое явление образования дипольных агрегатов частиц аморфного гидрогенизированного кремния из электронейтральных частиц и дано объяснение природы этого эффекта на основе разности значений энергий Ферми коагулирующих частиц. В процессах горения углеводородов обнаружен эффект реструктурирования сажистых агрегатов за счет электростатического взаимодействия между разноименно заряженными противоположными концами.

При описании гомогенной нуклеации точкой отсчета является классическая теория Беккера-Дёринга-Зельдовича-Френкеля. Однако она зачастую дает ошибку в несколько десятков порядков. Источник ошибки находится в том, что не приняты в расчет зависимость поверхностного натяжения от кривизны и поступательно-вращательные степени свободы критического зародыша. Эти факторы были учтены в разработанном нами аналитическом подходе. В результате была получена аналитическая формула для скорости гомогенной нуклеации, учитывающая зависимость поверхностного натяжения от кривизны и поступательно-вращательные степени свободы.

Примером антропогенного источника аэрозоля являются угольные шахты. В результате проведенных исследований в шахтах Кусбасса установлено, что при работе очистного комбайна происходит выделение из угольного пласта в атмосферу большого количества органических соединений, что приводит к образованию органического аэрозоля. Причем массовая концентрация органического аэрозоля близка к концентрации выделяющегося метана. Причиной аэрозолеобразования является фрикционное выделение тепла при воздействии резца шнека комбайна на угольный пласт. Образовавшаяся смесь органического аэрозоля с метаном в воздухе может быть взрывоопасной при концентрациях метана меньших, чем нижний предел воспламенения в метано-воздушной смеси.

Одним из интересных источников аэрозоля в природе являются шаровые молнии. В работе исследован процесс образования водного аэрозоля и механизма свечения в аналоге природной шаровой молнии – плазмоиде, создаваемом при разряде высоковольтной конденсаторной батареи через разрядную ячейку, которая представляла собой емкость с водой, в которую погружены два электрода.

Аэрозольная терапия становится все более популярным средством лечения различных заболеваний как респираторных, так и системных. Основные преимущества ингаляционной доставки заключаются в быстроте достижения терапевтического эффекта и простота применения. В данной работе приведены результаты исследований по аэрозольной доставке лекарственных средств лабораторным животным.



## **ПРОБЛЕМЫ ДИЗАЙНА ОПТИМАЛЬНОГО ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Хохлов А.Р.

*Физический факультет, Московский государственный университет имени  
М.В. Ломоносова, Москва 119992, Россия*

Увеличение производства синтетических полимеров привело к соответствующему увеличению количества полимерных отходов, что оказывает негативное влияние на окружающую среду. Особую озабоченность вызывает проблема пластиковых отходов с очень коротким сроком службы, таких как одноразовая упаковка и посуда. После использования эти предметы трудно переработать, и они часто загрязняют прибрежные районы, откуда могут в конечном итоге попасть в озера, моря и океаны, нанося значительный вред жизни обитающих там организмов. Важным вопросом является исследование потенциального вреда, наносимого так называемым микропластиком (частицами пластика размером менее 5 мм). В этом докладе будут рассмотрены способы минимизировать количество отходов, образующихся из различных видов пластика, а также обсуждены общие подходы, которые наука о полимерах может предложить для решения проблемы загрязнения окружающей среды отслужившими свой срок полимерными материалами.

# ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ, СТАНДАРТИЗАЦИЯ, МЕТРОЛОГИЯ И СОЗДАНИЕ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Штыков С.Н.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия  
shtykovsn@mail.ru*

Существует принципиальное различие между объемными материалами и наноматериалами (НМ), которое выражается в различии параметров, необходимых для их характеристики [1]. Для первых надо знать их химический состав, структуру и концентрацию составляющих компонентов. НМ, основой которых являются коллоидные наночастицы (НЧ), значительно более сложные объекты и для их характеристики требуется как химическая (химический состав, характеристика поверхности, массовая и/или числовая концентрация наночастиц в определенном объеме, наличие примесей, растворимость, стабильность во времени), так и физическая информация (размер, распределение по размерам, форма, площадь и морфология поверхности, тип кристаллической структуры, агрегация во времени). Это необходимо для обеспечения того, чтобы НМ с похожим химическим составом, но с разными физическими свойствами, можно было отличить друг от друга.

Выбор методов характеристики и анализа для конкретного НМ зависит от состава материала и среды, в которой он находится, а также области и цели применения. Для коммерческих НМ необходимы стандартные методы контроля их качества и методы межлабораторного сравнения в целях охраны окружающей среды, труда и техники безопасности, а также для спецификаций НМ при их использовании потребителями. Необходимо расширение машиночитаемой системы IUPAC International Chemical Identifier (InChI) для идентификации НМ по аналогии с идентификацией молекул. Первая версия InChI охватывает первоначальный набор свойств наноматериалов, включая состав, размер и форму, кристаллическую структуру и химию поверхности, но пока не включает динамические свойства, на которые влияет окружающая среда, такие как агрегация, растворение НЧ и образование белковых и других видов корон. Для общей характеристики НМ используют типичные методы объемного элементного анализа неорганических НМ, например, ААС, ИСП-ОЭС и ИСП-МС. Сочетание электронной микроскопии с такими методами как EDS или EELS дают информацию об элементах и структуре НМ, и наряду с spICP-MS, позволяют определять состав отдельных НЧ и одновременно их размеры и форму. Для характеристики химического состава поверхности НМ, природы функциональных групп, структуры химических связей используют методы SIMS, XPS, ИК-, ОЖЕ спектроскопии, а также наноспектроскопические методы TERS, SERS, SE-EELS в сканирующем просвечивающем электронном микроскопе (STEM). Будет дана информация о законодательных документах ИСО в области НМ, метрологии, химическом составе образцов сравнения, особенностям характеристики и определения НМ в объектах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Labuda J., Johnston L.J., Mester Z., Gajdosechova Z., Goenaga-Infante H., Berek J., Shtykov S. Analytical chemistry of engineered nanomaterials: Pt. 1. Scope, regulation, legislation, and metrology // Pure Appl. Chem. 2023. V. 95. № 2. P. 133-163.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 21-13-00267.

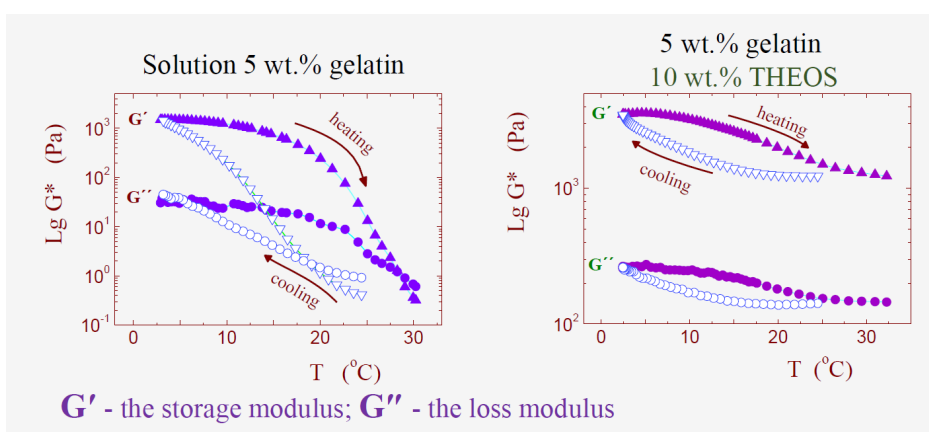
# ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ, ФОРМИРУЕМЫЕ БИОМИМЕТИЧЕСКИ СИЛИЦИФИКАЦИЕЙ БИОПОЛИМЕРОВ И КЛЕТОК

Щипунов Ю.А.

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
690022, Россия, г. Владивосток пр. 100-летия Владивостока, д. 159.  
YAS@ich.dvo.ru*

Золь-гель технология принципиальным образом отличается от биосилицификации в живых системах, поскольку основывается на использовании тетраэтоксид-тетраметоксисиланов. Гидрофобные прекурсоры несовместимы с биоматериалом, а процессы с их участием проводятся при подкислении или подщелачивании, добавлении органического растворителя и нагревании. Это приводит к денатурации белков, выпадению полисахаридов в осадок и лизису клеток. Биосиликат синтезируется при температуре среды обитания, без добавления кислоты/щелочи и под полным контролем биополимеров, определяющих иерархическую структурную организацию, которая воспроизводится из поколения в поколение.

В докладе рассматриваются результаты многолетних систематических исследований по биомиметической минерализации полисахаридов, полифенолов, белков и клеток с помощью биосовместимого гидрофильного прекурсора при нормальных условиях и без добавления кислоты/щелочи. При проведении золь-гель процесса белки не денатурируют, полисахариды не высаживаются, а клетки сохраняют активность. Биополимеры в свою очередь выступают в качестве темплата, на которых происходит формирование силиката, определяя таким образом структуру и пористость бионанокompозитных материалов, а, кроме того, принося функциональные свойства, присущие живым системам. В качестве примеров в докладе рассматривается получение гидрогелей полисахаридов, не обладающих желирующей способностью, регулирование пористости полисахаридами, полифенолами и изменением конформации белков, формирование фотонных материалов, катализаторов и биокатализаторов, а также биосенсоров на основе иммобилизованных микроводорослей.



Пример формирования бионанокompозита минерализацией желатины, которая определяет зависимость механических свойств гибридного материала от температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-13-00337.

## ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЧВЫ И ГРУНТА

Ярославов А.А., Панова И.Г., Ильясов Л.О.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1-3  
yaroslav@belozersky.msu.ru*

Доклад посвящен новым связующим на основе интерполимерных комплексов (поликомплексов) для природных дисперсных систем, в том числе почв и грунтов. Суть предлагаемого метода состоит в нанесении на обрабатываемую поверхность разбавленных водных растворов полимеров, которые способны быстро реагировать друг с другом и частицами почвы (грунта) непосредственно в закрепляемом слое. В результате получается нерастворимое в воде вяжущее, которое обладает превосходными закрепляющими свойствами и совершенно нетоксично. Структурированная поликомплексными рецептурами поверхность устойчива к ветровой и водной эрозии; разрушенная поверхность полностью восстанавливает свои свойства при увлажнении почвы (искусственный полив, природные осадки).

В докладе обсуждаются фундаментальные аспекты реакций, приводящих к формированию поликомплексов, их структура, механизм действия и свойства, которые делают поликомплексы эффективными и универсальными связующими.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственный контракт № 075-15-2022-1212 «Разработка и применение инновационных мелиорантов почв для повышения продуктивности и предотвращения деградации засушливых земель».





# КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

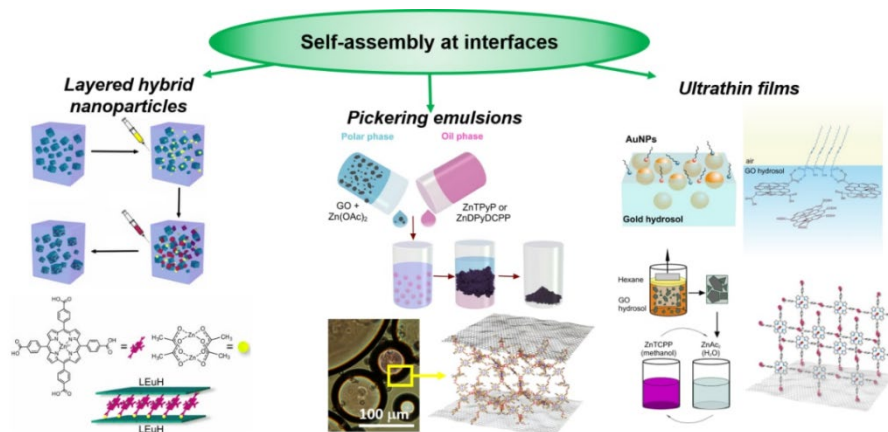
# INTERFACIAL SELF-ASSEMBLY OF FUNCTIONAL SUPRAMOLECULAR HYBRIDS

Kalinina M.A.

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, 119771, Moscow,  
Leninskiy pr., 31 b4  
kalinina@phyche.ac.ru*

Supramolecular self-assembly at interfaces is a powerful tool for integrating organic and inorganic compounds into hybrid nanostructures for a number of potentially useful applications such as sensing membranes, photoactive surface coatings, charge transferring layers, catalysis and photocatalysis. The synergy of interactions between organic and inorganic components due to the charge/energy exchange processes in hybrid structures may lead to the enhancement of properties or even to the emergence of new physical and chemical effects in these materials.

Several strategies exploiting interfacial self-assembly for rationalizing the design of planar and porous dispersed nanohybrids will be discussed. One-step integration at the air-water interface as well as liquid-interface epitaxy method are applied for fabrication of multifunctional ultrathin planar hybrids and surface-attached SUROMFs for photovoltaic applications (see Figure). Colloidal synthesis in hydrosols and Pickering emulsions is a tool for structuring new hybrid catalysts comprising potent chromophores such as porphyrins. Integration of zinc porphyrins with layered rare earth hydroxides gives symbiotic (i.e., mimicking symbiotic behavior) catalysts as artificial enzymes [2], whereas their hybrids with graphene oxide exhibit the ambivalent photocatalytic properties in aqueous media [3]. These strategies are broadly useful for advancing fabrication of hybrid nanomaterials toward ecology friendly and resource-saving technologies.



## REFERENCES

1. Antipin, I. S., Alfimov, M. V., Arslanov, V. V., Burilov, V. A., Vatsadze, S. Z., Voloshin, Y. Z., ... & Yakimova, L. S., *Russ. Chem. Rev.*, **2021**, *90*, 895
2. Sokolov, M. R., Enakieva, Y. Y., Yaprntsev, A. D., Shiryaev, A. A., Zvyagina, A. I., & Kalinina, M. A., *Adv. Func. Mater.*, **2020**, *30*, 2000681.
3. Nugmanova, A. G., Safonova, E. A., Baranchikov, A. E., Tameev, A. R., Shkolin, A. V., Mitrofanov, A. A., ... & Kalinina, M. A., *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, *579*, 152080.

This work was supported by the Russian Scientific Foundation (grant №23-73-00095).

## **STRUCTURE, PHYSICOCHEMICAL MECHANICS AND BIOTECHNOLOGICAL POTENTIAL OF PROTEIN-POLYSACCHARIDE HYDROGELS**

Zuev Yu.F.

*Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, FRC Kazan Scientific Center of RAS*

During last decades, protein-polysaccharide systems attract more and more attention in various biotechnological areas due to biocompatibility/biodegradation of these natural biopolymers and the ability to engineering of their structure and properties. Hydrogels, three-dimensional polymer networks, having unique physicochemical and mechanical properties inherent, are perspective candidates for their use in food industry, medicine and pharmacology. They are used for production of food products as stabilizers, structure formers and modifiers, for design and transplantation of diseased organs in regenerative medicine, and also as drug carriers in farm industry.

Hydrogels are three-dimensional hydrophilic water-insoluble polymer networks that have mechanical properties inherent for solids, capable of absorbing and retaining a large amount of water or physiological fluid in their structure. More technologically advanced are the “physical” hydrogels in which the spatial polymer network exists due to mechanical entanglement of polymer molecules and/or their intermolecular interactions, including ionic bridges, hydrogen bonding and hydrophobic forces.

In the present presentation basic information is given on the protein-polysaccharide interactions resulting in variety of hydrogel supramolecule structures. Using specific examples, the experience of using the combination of various physical methods (SAXS, PXRD, NMR, dielectric spectroscopy, AFM microscopy, SEM, rheology, etc.) to characterize different levels of protein-polysaccharide hydrogels structural organization is considered. The presentation is illustrated by direct examples of protein-polysaccharide hydrogels usage in different biotechnological applications.

This work was funded by the Russian Science Foundation, project No. 23-64-10020.

# ОРИЕНТАЦИОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК В МИКРОКАНАЛАХ

Безруков А.Н., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68,  
artem\_bezrukov@kstu.ru*

Микрофлюидные устройства предоставляют уникальные возможности получения дисперсных систем с однородным и регулируемым размером частиц дисперсной фазы [1]. Принцип действия систем «лаборатория-на-чипе» во многом основан на получении и применении дисперсий надмолекулярно-организованных сред в микроканалах [2]. Особый интерес в данном контексте представляют оптически-активные среды на основе жидких кристаллов и квантовых точек [3].

В настоящей работе представлены результаты комплекса исследований, посвященных изучению процессов формирования дисперсий жидких кристаллов (ЖК) и их композитов с квантовыми точками (КТ) в микрофлюидных устройствах [4,5]. В работе выполнен сравнительный анализ ориентационных и оптических свойств данных систем как в потоках жидкого кристалла, так и в дисперсиях ЖК в водной фазе.

Показана возможность направленного регулирования ориентационного поведения молекул мезофазы путем варьирования скорости потока в микроканале: если для неподвижных сред ЖК характерна гомеотропная ориентация молекул перпендикулярно стенками микроканала, то с ростом скорости потока наблюдается постепенный переход к планарной ориентации вдоль оси микроканала для однофазных систем и к наклонной ориентации молекул в каплях ЖК дисперсий. Установлена корреляция между оптическими свойствами ЖК-КТ композитов (светопропускание, интенсивность люминесценции) и скоростью потока мезофазы до 5 мм/с.

Рассмотрено влияние добавок поверхностно-активных веществ и полимеров на оптические свойства капель нематической мезофазы, иммобилизованных на стенках микроканала. Показано, что добавки ПАВ приводят к росту параметра ориентационного порядка молекул ЖК до  $S \rightarrow 1$  по сравнению с его водными дисперсиями пропорционально концентрации амфифила. Добавки полимера оказывают аналогичное влияние на ориентационные свойства ЖК в микрофлюидных дисперсиях при меньших (на 1-2 порядка) концентрациях ПАВ.

Выявленный характер изменения ориентационных и оптических свойств нематических ЖК и их композитов с квантовыми точками при добавках компонентов коллоидных систем открывает дополнительные возможности создания микрофлюидных устройств типа «лаборатория-на-чипе» с интегрированной ЖК-матрицей для применения в качестве сенсоров в задачах молекулярной диагностики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Anna S.L. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **2016**, 48, 285-309.
2. Sevim, S., et al. *Chemical Society Reviews*, **2018**, 47(11), 3788-3803.
3. Chen, H.Q., et al. *Langmuir*, **2021**, 37(13), 3789-3807.
4. Bezrukov A., Galyametdinov, Y. *Micromachines*, **2023**, 14 (5), 990.
5. Bezrukov A., Galyametdinov, Y. *Int J Mol Sci*, **2023**, 24 (17), 13555.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № 075-01508-23-00.

## **РАЗРАБОТКА ПАВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДОБЫЧИ И ТРАНСПОРТИРОВКИ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОСЛОЖНЕННЫХ УСЛОВИЯХ: ОТ ИССЛЕДОВАНИЙ К ПРОМЫШЛЕННЫМ ИСПЫТАНИЯМ**

Варфоломеев М.А., Павельев Р.С., Гнездилов Д.О., Семенов М.Е., Чиркова Ю.Ф., Мирзакимов У.Ж., Иванов С.Ю., Назарычев С.А., Малахов А.О., Нурғалиев Д.К.

*ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.*

На сегодняшний день становится все более актуальным внедрение в практику третичных методов увеличения нефтеотдачи (МУН) в связи с ухудшением структуры запасов углеводородов. Одним из видов МУН является использование химических реагентов, таких как поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые за счет снижения межфазного натяжения на границе нефть-вода и изменения смачиваемости породы повышают коэффициент извлечения углеводородов. Однако лишь небольшое количество таких реагентов показывает эффективные результаты по увеличению нефтеотдачи для месторождений в осложненных условиях с высокой температурой пласта и минерализацией воды, что требует разработки новых композиций ПАВ.

В рамках данной работы синтезирован ряд ПАВ и полимеров, обладающих поверхностной активностью для технологий МУН, а также для стабильной транспортировки флюидов в осложненных условиях. Упор при разработке данных соединений делался на отечественное сырье. Полученные ПАВ были стабильны и эффективны в осложненных условиях, и представляли из себя анионо-неионогенные и бетаиновые структуры, содержащие такие группы, как сульфатная, сульфонатная, карбоксилатная, сульфосукцинатная и некоторые другие. Исследования межфазного натяжения (МФН) и краевого угла смачивания (КУС) в присутствии данных ПАВ показало их высокое влияние на эти показатели – в течение короткого времени МФН снижалось до значений  $10^{-4}$  н/м, а КУС до  $0^\circ$ . Проведенные фильтрационные исследования показали высокую эффективность некоторых полученных ПАВ, использование которых позволило значительно повысить коэффициент довытеснения нефти на модели керна вплоть до 50%. Также разработан ряд пенообразующих ПАВ на основе водорастворимых полиуретанов и сульфатированных неололов, которые генерируют стабильную пену высокой кратности. Это позволяет повысить охват пласта и снизить риски прорыва газа на добывающих скважинах.

На данный момент активно происходит смещение добычи нефти и газа в Северные регионы и на Арктический шельф. Однако добыча и транспортировка углеводородного сырья в условиях с низкими температурами, особыми экологическими требованиями и ограниченной инфраструктурой, требует новых подходов к используемым нефтепромысловым реагентам. Одним из перспективных направлений является синтез биоразлагаемых низкодозируемых ингибиторов комплексного действия, способных эффективно ингибировать процессы гидратообразования и коррозии. Нами были разработаны водорастворимые полиуретаны, которые ввиду своих структурных особенностей проявляют свойства ПАВ и эффективно ингибируют как гидратообразование, так и коррозию, при этом обладая улучшенным профилем безопасности для человека и окружающей среды.

Работа выполнена в рамках Соглашения № 075-15-2022-299 о предоставлении гранта в форме субсидий из федерального бюджета на осуществление гос. поддержки создания и развития НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты».

# РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕСТЕСТВЕННЫХ ВОДНО-НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ СЕВЕРО-КОМСОМОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (РОССИЯ), МЕСТОРОЖДЕНИЯ УЗЕНЬ (КАЗАХСТАН) И ВАРАДЕРО (КУБА)

Волошин А.И.<sup>1</sup>, Манауре Д.А.<sup>2</sup>, Фахреева А.В.<sup>1</sup>, Докичев В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия  
450054, Россия, г. Уфа, проспект Октября, д. 69  
VoloshinAI3@mail.ru

<sup>2</sup>Venezuelan Institute of Scientific Research, Caracas, Venezuela  
21827, Venezuela, Apartado, Caracas, 1020-A

Изучен состав сырых нефтей Северо-Комсомольского месторождения (Россия), месторождения Узень (Казахстан) и Варадеро (Куба), а также природа и структура их компонентов – смол и асфальтенов, позволившие утверждать, что гетероатомные компоненты смол и асфальтенов являются хорошими стабилизаторами высоковязких водно-нефтяных эмульсий (ВНЭ). Установлено, что структурно-механические свойства эмульсий зависят не только от степени обводненности, но, главным образом, определяются содержанием смол и асфальтенов. Зависимость эффективной вязкости от температуры ВНЭ с высоким содержанием смол или асфальтенов в координатах уравнения Аррениуса описывается двумя линейными зависимостями, которые образуют излом в определённой температурной точке. При данной температуре наблюдается изменение структуры водно-нефтяной эмульсии, которое выражается в снижении энергии активации вязкого течения. Для эмульсии месторождения Узень зависимость  $\ln(\mu)$  от  $1/T$  – линейна, энергия активации вязкого течения составляет 50.3 кДж/моль, что, вероятно, связано с отсутствием каких-либо зависимых от температуры структурных изменений в данной дисперсной системе, обусловленных, по-видимому, относительно низким содержанием смол и асфальтенов.

Параметр для оценки стабильности коллоидной структуры асфальтенов - величина соотношения смолы/асфальтены равняется 1,1 (менее 3), что указывает на нестабильное состояние асфальтенов [2]. Фазовая диаграмма асфальтенов подтверждает, что в околоскважинной зоне пласта асфальтены нефти Варадеро нестабильны.

Добавление неионогенных ПАВ к ВНЭ приводит к кратному снижению их вязкости, причем эффект снижения вязкости особенно характерен для эмульсий с высоким содержанием асфальтенов и смол. Исследование динамики стабильности эмульсий показали, что в присутствии ПАВ формируется широкий спектр стабильных эмульсионных форм в результате адсорбции молекул ПАВ на границе раздела фаз и взаимодействия его с компонентами нефти при формировании сольватных слоев дисперсной фазы.

Таким образом, применение ПАВ при добыче исследованных тяжелых нефтей снижает гидравлическое сопротивление нефтяного флюида, разрушая структуру дисперсной среды и предотвращая образования асфальтосмолопарафиновых отложений [3].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Yakubova S.G., Manaure D.A., Machado R.A., Bakhtizin R.N., Khasanova G.I., Voloshin A.I., Sinyashin O.G., Dokichev V.A. *Petroleum Science and Technology*, **2018**, 36, 1389-1395.
2. Guzmán R., Ancheyta J., Trejo F., Rodríguez S. *Fuel*, **2017** 188, 530–543
3. Zadymova N.M., Skvortsova Z.N., Traskin V.Y., Yampol'skaya G.P., Kulichikhin V.G., Mironova M.V., Frenkin E.I., Malkin A.Y. *Colloid Journal*, **2016**, 78, 735-746.

## «УМНОЕ» УПРАВЛЕНИЕ НУКЛЕАЦИЕЙ В ТВЕРДОФАЗНЫХ ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДАХ

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

*Химический институт им. А.М.Бутлерова, Казанский федеральный университет,  
Казань, Россия,  
420008, Россия, Казань, ул.Кремлевская, д. 18  
Valery.Gorbachuk@kpfu.ru*

Проблема полиморфизма органических веществ связана с вопросом влияния кристаллической упаковки на их биодоступность и, соответственно, на биологическую активность, что важно при разработке лекарственных препаратов. Основная сложность в исследовании этого явления состоит в обнаружении всех возможных полиморфов данного вещества, что осложняется отсутствием способов воспроизводимого приготовления метастабильных полиморфов, которые по этой причине называют «исчезающими». В связи с этим существует проблема эффективного управления нуклеацией полиморфов этого типа, позволяющего минимизировать число перебираемых вариантов и случайность в образовании кристаллических форм.

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

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gataullina K. V., Ziganshin M. A., Stoikov I. I., Klimovitskii A. E., Gubaidullin A. T., Suwińska K., Gorbachuk V. V. *Crystal Growth & Design*, **2017**, *17*, 3512–3527.
2. Gataullina K., Buzyurov A., Ziganshin M., Padnya P., Stoikov I., Schick, C., Gorbachuk V. *CrystEngComm*, **2019**, *21*, 1034-1041.
3. Gabdul Khaev M.N., Ziganshin M.A., Buzyurov A.V., Schick C., Solovieva S.E., Popova E.V., Gubaidullin A.T., Gorbachuk V.V. *CrystEngComm*, **2020**, *22*, 7002–7015.
4. Gataullina K. V., Buzyurov A. V., Gerasimov A. V., Gatiatulin A. K., Ziganshin M. A., Schick C., Gorbachuk V. V., *Crystal Growth & Design*, **2023**, <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c00443>

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

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ПОЛИИОННОЙ СБОРКИ И ИНДУЦИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ АДсорбЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСТАНЦИОННО УПРАВЛЯЕМЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Горин Д.А.

*Сколковский институт науки и технологий, Москва, РФ,  
d.gorin@skoltech.ru*

Актуальной проблемой современной медицины является неэффективная доставка лекарств с помощью наночастиц, а именно, только 7 наночастиц из 1000 введенных достигают опухоли [1]. Стратегия решения данной проблемы была предложена Альбертом Хиббсом, и она заключается в создании устройств, которые могли бы управляемо перемещаться по организму и комбинировать диагностику и терапию [2]. Можно сформулировать ряд требований к таким устройствам: 1) наличие сенсорной части; 2) инкапсулированное в объем капсулы биологически-активное вещество; 3) компоненты, обеспечивающие визуализацию данных частиц и возможность оценки их состояния внутри организма; 4) систему обеспечивающую управление перемещением - навигацию; 5) оболочку, обеспечивающую высвобождение инкапсулированного вещества с помощью внешних воздействий, например, ультразвукового воздействия или электромагнитного (ЭМ) излучения. Создание таких систем требует применение технологий, позволяющих в широких пределах изменять химический состав и геометрические размеры. Эту задачу позволяет решить технологические подходы, которые объединяются стратегией “снизу - вверх” [3]. Метод последовательной адсорбции впервые был предложен Айлером в 1966 году [4]. Айлер оптическим методом показал последовательное нанесение противоположно заряженных наночастиц оксида алюминия и наночастиц оксида кремния на стеклянную подложку [4]. В 1991 году Геро Дехер распространил данный подход на противоположно заряженные полимеры – полиэлектролиты [5]. В 1998 году интернациональная группа, работающая в то время в Макс Планк институте коллоидов и границ раздела фаз, предложила использовать вместо планарных подложек поверхность микрочастиц, с последующим их растворением [6]. Так появился новый объект микромира полые полиэлектролитные или нанокompозитные капсулы [6]. В качестве жертвенного темплейта для формирования таких оболочек часто используются ватеритные частицы [7]. Ватерит является полиморфной модификацией карбоната кальция. Отличительной особенностью ватеритных частиц является наличие пор по всему объему частицы [8]. В отличие от более термодинамически стабильной полиморфной модификации - кальцита, ватерит начинается растворяться в более мягких условиях, уже при pH=5 [9]. Процесс инкапсуляции фотосенсибилизатора, используемого в фотодинамической терапии («Фотосенс»), осуществляется двумя способами – сосаждением, т.е. в процессе получения частиц, в этом случае загрузочная емкость составляет 2% [10], или адсорбцией из раствора. При этом способе загрузки загрузочная емкость равна 1 % [9]. В нашей лаборатории разработан эффективный метод загрузки пористых частиц – индуцированная кристаллизацией адсорбция [11]. Данный метод основан на выталкивании фронтом кристаллизации на встречу друг другу частиц микронного или субмикронного размера на которые мы хотим адсорбировать функциональные компоненты в виде наночастиц и/или молекул, и последующему компактированию растворителем в твердой фазе [11]. Данный метод позволяет инкапсулировать не только частицы оксидов железа [11,12], но и золота [11,13], а также белки [11,12] и низкомолекулярные компоненты [14,15], такие как доксирубин и фотодитазин. Причем варьирование циклов ИКА позволяет изменять в широких пределах объемную



фракцию наночастиц золота или магнетита, а значит оптические и тепловые свойства частиц/композитов [13]. Необходимо отметить, что наночастицы и золота и оксида железа имитируют свойств природных ферментов, а значит имеют перспективы для применения в биотехнологии и медицине [16]. Описанные выше ватеритные частицы и наночастицы оксида железа могут быть синтезированы с помощью автоматической установки, которая обеспечивает синтез частиц в автоматическом режиме с воспроизводимыми параметрами [17]. Важной задачей также является *in situ* мониторинг процесса ИКА, в частности оценка скорости фронта кристаллизации и подтверждения факта фазового перехода жидкость- твердое тело для растворителя. Было показано, что спектроскопия комбинационного рассеяния успешно справляется с описанной выше задачей [18]. Оптоакустика также является перспективным методом для мониторинга процесса ИКА. Метод полиионной сборки и ИКА являются комплементарными методами. Показана возможность их использования для создания мультимодальных контрастных агентов [19] и систем доставки лекарств с дистанционно управляемыми свойствами, в частности, навигации в градиенте магнитного поля [20] и высвобождения инкапсулированных веществ под действием сфокусированного высокочастотного ультразвука низкой мощности[12].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Wilhelm et al, Nature reviews, **1**, 2016, 1
2. R.P. Feynman, Engineering & Science (Caltech's journal), 23(5), 1960, p.22
3. Ozin G.A., Arsenault A.C. Nanochemistry (A Chemical Approach to Nanomaterials) / RCS Publishing, 2005. - 628 p.
4. Iler R.K. J.Coll. Int. Sci., 1966, 21, 6, 569
5. G. Decher, J.D. Hong, Macromol. Chem. Sym., 1991, 46, 321
6. G. B. Sukhorukov et al, Polym. Adv. Technol., 1998, 9, 759.
7. R. M. Santos et al., Chemical Engineering Research and Design. 2012. 90, 6, 715
8. D. V. Andreeva, et al, Langmuir, 2007, 23, 9031
9. Y. I. Svenskaya et al, Biophysical Chemistry, 2013, 182, 11
10. Y. I. Svenskaya et al, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016, 146, 171.
11. S.V. German, et al. Scientific Reports, 8, 2018, 17763
12. M.V. Novoselova, et al, Colloids and Surfaces B, 2021, 111576
13. R. E. Noskov, et al, Adv. Mater. 2021, 2008484
14. M.D. Mokrousov, et al. Biomedical Optical Express, 10, 9, 2019, 4775
15. M.D. Mokrousov *et al*, Biomedical Optics Express, 12(6), 2021, 3181
16. J. Mujtaba et al, Advanced Materials, 2007456, 2021, 1
17. www.tetraquant.com
18. S.V. German, et al, Langmuir, 2021, 37,4, 1365
19. E.A. Maksimova et al, Laser & Photonics Reviews, 2023, 17, 9 2300137
20. D.V. Voronin *et al*, ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9, 6885

Настоящая работа поддержана Программой «Клевер»: Совместные проекты Сколтеха, МФТИ и ИТМО

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В БИОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ (НА ПРИМЕРЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И БЕЛКОВ)

Деркач С.Р.<sup>1</sup>, Колотова Д.С.<sup>1</sup>, Кучина Ю.А.<sup>1</sup>, Зуев Ю.Ф.<sup>2</sup>, Воронько Н.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Мурманский арктический университет, Мурманск, Россия  
183010, Россия, г. Мурманск, ул. Спортивная, д. 13*

<sup>2</sup>*Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ «Казанский научный центр  
Российской академии наук», Казань, Россия  
420111, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31.  
derkachsr@mstu.edu.ru*

В настоящее время комплексы на основе биополимеров – белков и полисахаридов, формирующиеся в результате нековалентных межмолекулярных взаимодействий и способные к структурообразованию в дисперсных системах, рассматриваются в качестве перспективных объектов для использования в биомедицине, фармацевтике, пищевой промышленности и др. Благодаря сочетанию характерных свойств супрамолекулярные комплексы на основе белков и полисахаридов демонстрируют многообещающий потенциал в инкапсуляции, защите и доставке биологически активных ингредиентов пищевых продуктов.

В работе представлены результаты комплексного исследования биополимерных систем, содержащих белок и полисахарид различной природы, с учетом влияния температуры, рН водной фазы, концентрации и соотношения компонентов [1]. Рассмотрены основные принципы формирования супрамолекулярных комплексов белок–полисахарид при физическом смешении растворов биополимеров. Предложена модель комплексов на примере желатин–ионный полисахарид, определены закономерности межмолекулярных взаимодействий, показаны изменения вторичной структуры белка при комплексообразовании и закономерности структурообразования комплексов на основе анализа результатов, полученных с использованием различных физико-химических методов (ВЭЖХ, УФ спектроскопия, ИК спектроскопия, <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопия, квазиупругое лазерное рассеяние, СЭМ, ПЭМ, малоугловое рентгеновское рассеяние) [2-4].

Обсуждаемые закономерности золь–гель перехода в системах комплексов белок–полисахарид являются значимой базой для создания фундаментального подхода к регулированию свойств ионотропных гелей, формирующихся представителями исследованных биополимеров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kuchina Yu.A. *Polymers*, **2022**, *14*, 2777.
2. Makarova A.O., Derkach S.R., Kadyirov A.I., Ziganshina S.A., Kazantseva M.A., Zueva O.S., Gubaidullin A.T., Zuev Yu.F. *Polymers*, **2022**, *14*, 4347.
3. Kolotova D.S., Borovinskaya E.V., Bordiyan V.V., Kuchina Yu.A., Derkach S.R. *Polymers*, **2023**, *15*, 2253.
4. Malkin A.Yu., Derkach S.R., Kulichikhin V.G. *Gels*, **2023**, *9*, 715.

Работа поддержана грантом РФФ № 23-64-10020 и Договором № 23-64-10020/2023-МГТУ.

## ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА: ОТ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ К СОВРЕМЕННЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
luciaz@mail.ru*

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают комплексом структурных, физико-химических и функциональных характеристик, которые обуславливают широкий интерес исследователей как в области фундаментальной науки, так и прикладных разработок. Амфифильная природа молекул ПАВ лежит в основе их ключевых свойств: поверхностной активности и способности к самоорганизации, которые, в свою очередь, определяют высокий практический потенциал ПАВ. В работах нашей лаборатории высокоорганизованных сред ИОФХ им. А.Е.Арбузова проводятся систематические исследования самоорганизации гомологических серий амфифильных соединений, прежде всего, катионных ПАВ, при широком варьировании их структуры, включая открытоцепные, циклические (в том числе, гетероциклические), ароматические, бициклические соединения; как монокатионные, так и дикатионные (геминальные) аналоги. Важным свойством организованных систем на основе ПАВ является их способность к сольubilизации гидрофобных соединений, что позволяет рассматривать их как мицеллярные наноконтейнеры для улучшения растворимости и доставки лекарств.

Спектр практических приложений ПАВ чрезвычайно широк и многообразен. Это не только моющие средства, но и применение в косметической и пищевой индустрии, нефтехимии, катализе, в многочисленных технологических цепочках, требующих стабилизации наночастиц и пр. Большим практическим потенциалом обладают катионные ПАВ. На их основе нами разработаны супрамолекулярные системы с широким диапазоном каталитического действия в отношении разложения токсичных эфиров кислот фосфора. Для гомологических серий моно- и дикатионных ПАВ с различной структурой головной группы (морфолиниевой, имидазолиевой, пирролидиниевой) продемонстрирована антимикробная активность в отношении широкого ряда бактерий и грибов, включая резистентные штаммы, по ряду показателей превосходящая коммерческие препараты. Показана возможность применения ПАВ в сельском хозяйстве в качестве адъювантов, усиливающих действие пестицидов. На примере гербицида клопиралида продемонстрирован существенный рост эффективности химикатов за счет уменьшения краевого угла смачивания и увеличения времени контакта препарата с поверхностью листьев, а также улучшения проникающей способности. В настоящее время большое внимание в наших исследованиях уделяется использованию катионных ПАВ для нековалентной модификации наноконтейнеров для доставки лекарств, способных проникать через биологические барьеры. В основе этих разработок лежит высокое сродство катионных ПАВ к отрицательно заряженным клеточным мембранам и способность интегрироваться в липидные бислои. В рамках этого подхода были созданы различные типы наноконтейнеров, включая липосомальные носители, наночастицы мезопористого диоксида кремния, керасомы, и др., в том числе, для неинвазивных способов доставки лекарств.

## КОЛЛОИДОСОМЫ И СТИМУЛО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА

Королёва М.Ю.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,  
Россия*

*125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9*

*m.yu.kor@gmail.com*

Эмульсиями Пикеринга являются эмульсионные системы, стабилизированные твердыми микро- и наночастицами. Впервые эффект концентрирования твердых частиц на поверхности газовых пузырей наблюдался Рамсденом в 1903 г. Однако эмульсии были названы по имени Пикеринга, открывшего данный тип стабилизации в 1907 г.

Для эффективной стабилизации эмульсий Пикеринга поверхность твердых частиц обычно модифицируют различными органическими соединениями для регулирования краевого угла их смачивания фазами эмульсии. При этом эмульсии Пикеринга могут быть устойчивы при стабилизации и немодифицированными частицами. Для стабилизации прямых эмульсий краевой угол смачивания должен быть менее  $90^\circ$ , для стабилизации обратных эмульсий - более  $90^\circ$ . Энергия отрыва адсорбированных частиц от межфазной поверхности зависит от их размера и величины краевого угла смачивания. При этом энергия отрыва частиц может быть очень высокой по сравнению с энергией теплового движения, и можно условно считать, что частицы практически необратимо адсорбированы на межфазной поверхности. В этом заключается важное различие в стабилизации эмульсий частицами и традиционными молекулами ПАВ, которые могут адсорбироваться и десорбироваться с поверхности.

Из эмульсий Пикеринга получают коллоидосомы, которые представляют собой капсулы из скрепленных коллоидных частиц, получаемые путем самосборки частиц на межфазной поверхности в эмульсии. Такие структуры выдерживают удаление внутренней и внешней фаз, не разрушаясь. Проницаемость и эластичность оболочки из частиц в коллоидосомах можно контролировать, варьируя размеры адсорбирующихся частиц и капель дисперсной фазы в исходных эмульсиях. Такие структуры могут быть использованы для инкапсулирования и пролонгированного высвобождения активных ингредиентов.

Стимуло-чувствительные эмульсии Пикеринга, наоборот, обеспечивают лавинообразный выход инкапсулированных веществ при изменении параметров окружающей среды, т.е. при определенном внешнем воздействии. Такими воздействиями могут быть: изменение температуры, pH или ионной силы дисперсионной среды, воздействие света или магнитного поля и др. В результате внешнего воздействия наиболее часто изменяется краевой угол смачивания частиц, и они мигрируют в объем дисперсионной среды, либо происходит инверсия фаз эмульсии. Также может изменяться поверхностный заряд частиц или капель дисперсной фазы, что приводит к электростатическому отталкиванию частиц от межфазной поверхности. Такие эмульсии могут быть использованы не только в медицине и фармакологии, но и при создании датчиков, в пищевой, лакокрасочной, нефтедобывающей промышленности и др.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Koroleva M.Yu., Yurtov E.V. *Russ. Chem. Rev.*, **2022**, 91(5), RCR5024.

# МИЦЕЛЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С КОНТРОЛИРУЕМЫМИ ВЯЗКОУПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ НЕФТЕДОБЫЧИ

Куряшов Д.А., Башкирцева Н.Ю.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань,  
Россия  
420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 68  
kuryashovda@fnnh.ru*

Ионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) способны образовывать в водных растворах длинные и гибкие цилиндрические мицеллы, поведение которых во многом напоминает поведение полимерных цепей. Подобно макромолекулам, цилиндрические мицеллы (мицеллярные цепи) способны переплетаться между собой с образованием трехмерной пространственной сетки зацеплений, вследствие чего раствор ПАВ приобретает вязкоупругие свойства. Однако, по сравнению с обычными полимерами, молекулы в мицеллярных цепях связаны относительно слабыми физическими взаимодействиями, поэтому вязкоупругие растворы ПАВ обладают исключительно высокой восприимчивостью даже к небольшим изменениям свойств среды или при введении небольшого количества добавок. В частности, они демонстрируют существенное изменение реологических свойств при варьировании температуры, pH, ионной силы растворов, добавлении солей, наночастиц и т.д.

В данной работе показано, как восприимчивость вязкоупругих растворов ПАВ позволяет эффективно манипулировать их микроструктурой и, соответственно, их свойствами. Обнаружено, что добавление некоторых низкомолекулярных солей, со-ПАВ, наночастиц и полимеров приводит к увеличению эффективной концентрации узлов пространственной мицеллярной сетки, определяющей реологические характеристики растворов. В результате улучшаются такие характеристики растворов ПАВ, как вязкость, модуль упругости, температурная стабильность и т.д.

Восприимчивость вязкоупругих растворов ПАВ делает данные коллоидные системы особенно привлекательными для практического применения. Так, например, восприимчивость к изменению pH растворов используется в технологии интенсификации добычи нефти с помощью самоотклоняющихся кислотных составов. В основе действия таких составов лежит способность ПАВ многократно увеличивать вязкость растворов в ходе реагирования кислоты с породой пласта. Образующийся в результате гель создает эффективное локальное отклонение новых порций кислотного состава к ранее необработанным низкопроницаемым участкам. Таким образом достигается полный охват пласта кислотным воздействием. Также в качестве примера стоит отметить применение вязкоупругих растворов ПАВ как жидкость-носитель проппанта в технологии гидравлического разрыва пласта (ГРП). Благодаря восприимчивости цилиндрических мицелл к углеводородам, после завершения процесса гидроразрыва жидкость-носитель разрушается под воздействием нефти и легко выносится из скважины. В результате достигается максимальная проницаемость трещины разрыва по отношению к нефти.

Таким образом, возможность тонкой настройки структурных параметров и реологических свойств растворов цилиндрических мицелл ПАВ позволяет эффективно применять их в современных технологиях нефтедобычи.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ МИЦЕЛЛ НЕИОННЫХ ПАВ НА СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЯХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДЫ

Поповецкий П.С.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения  
Российской академии наук, Новосибирск, Россия  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, д. 3.  
popovetskiy@niic.nsc.ru*

Наночастицы металлов, в особенности серебра и золота, представляют большой интерес в различных областях современной науки и высокотехнологичного производства – от адресной доставки лекарственных препаратов до микроэлектроники. Существенное влияние размера наночастиц на их функциональные свойства обуславливает очень строгие требования к степени их полидисперсности. Одним из наиболее популярных методов получения наночастиц является темплатный синтез. Ключевыми достоинствами такого подхода является узкое размерное распределение получаемых наночастиц, что обеспечивает предсказуемость и воспроизводимость их свойств, а также характеристик функциональных материалов на их основе. Наиболее простыми и доступными «нанореакторами» являются мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) различной природы. Структура многих растворов ПАВ и микроэмульсий достаточно хорошо изучена и позволяет легко регулировать средний размер наночастиц.

Главным же недостатком микроэмульсионного метода синтеза является его низкая производительность, которую крайне сложно повысить. В случае микроэмульсий обратного типа эффективная стабилизация наночастиц как правило наблюдается при довольно невысоком содержании водной псевдофазы (солюбилизационной емкости) и при значительной концентрации ПАВ. Увеличение солюбилизационной емкости приводит к потере микроэмульсией термодинамической стабильности, что часто сопровождается формированием грубодисперсных частиц.

Данная работа посвящена исследованию обратных микроэмульсий, стабилизированных неионными ПАВ торговых марок Vrij и Ecosurf, относящихся к классу этоксилатов. Для растворов этих ПАВ в *n*-декане обнаружены высокие значения электропроводности и гидродинамического диаметра, наиболее вероятно связанные с формированием агрегированных мицелл и вытянутых каналов проводимости (эффекты кластеризации и перколяции, соответственно). Обнаруженные эффекты положительно сказываются на эффективности синтеза наночастиц серебра и золота. Также исследована стабильность полученных наночастиц при варьировании концентрации ПАВ и объемной доли водной фазы, как в процессе синтеза, так и при разбавлении органозолей. Полученные результаты представляют интерес как с фундаментальной точки зрения для понимания механизмов стабилизации наночастиц поверхностно-активными веществами, так и с практической точки зрения для разработки высокопроизводительного микроэмульсионного синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №22-73-00144.

## **МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МИКРОПУЗЫРЬКИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ВИЗУАЛИЗАЦИИ И ТЕРАПИИ**

Рудаковская П.Г., Естифеева Т.М., Бармин Р.А., Калиниченко Г.Л., Дедкова А.А., Горин Д.А.

*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия  
121205 Россия, Нобеля д.3  
polinaru@list.ru*

Важной задачей современной медицины является ранняя эффективная диагностика. УЗИ широко используется в клиниках как недорогая, неинвазивная и безрадиационная процедура, позволяющая терапевтам быстрее принимать решения, но обычное УЗИ не всегда оптимально и качественно визуализирует органы и объекты. Для повышения контрастирования используют УЗИ с контрастным веществом. Микропузырьки используются в качестве ультразвуковых контрастных веществ в течение последних десятилетий, также в последнее время они привлекают внимание как чувствительные системы доставки лекарств. Пузырьковая платформа очень перспективна для тераностического применения.

В нашей группе занимаются разработкой методик получения и исследования микропузырьков в течение четырех лет. Нами разработаны методики синтеза и исследований нано- и микро- двухфазных систем типа ядро-оболочка, где ядро – газ, а оболочка биополимеры различной природы. Разработаны три основных типа микропузырьков: оболочка на основе бычьего сывороточного альбумина с низкомолекулярными включениями, с сополимером поливинилпирролидона с акриловой кислотой и на основе поливинилового спирта. Показана возможность включать в оболочку наночастицы золота и магнетита, активные терапевтические молекулы, молекулы для фотодинамической терапии, адресные лиганды, материалы для стабилизации и дополнительного контрастирования. Продемонстрирован ультразвуковой отклик и возможные multifunctional свойства.

Разработаны фантомы для исследований ультразвукового контрастирования разрабатываемых материалов проточного типа сосуда и женской репродуктивной системы.

Микропузырьки находят применение в различных областях, включая физику, химию, медицину и инженерию. Основными направлениями нашего исследования являются микропузырьки для ультразвуковой терапии и диагностики, анализа и диагностики тканей, а также для медицинских приложений. Разработанный материал сейчас переходит на стадию разработки препарата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 21-73-10254 «Новые функциональные гибридные визуализирующие агенты на основе амфифильных полимеров для репродуктивной медицины».

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ПЛАНАРНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ И МЕТОДЫ ИХ РЕГИСТРАЦИИ

Селектор С.Л.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва,  
Ленинский проспект 31к4, 199071  
sofs @list.ru*

Доклад посвящён аналитическому обзору современных представлений о механизмах молекулярных переключений в планарных супрамолекулярных системах, индуцируемых взаимодействием монослоя с компонентами субфазы, латеральным сжатием-растяжением и/или облучением светом с различной длиной волны. Для соединений различного состава и строения приведены примеры структурных переключений в монослоях Ленгмюра, приводящих к значимым изменениям оптических и/или электрохимических характеристик системы детально описаны особенности методов их регистрации.

Редокс-изомерные молекулярные переключатели рассмотрены на примере сэндвичевых тетрапиррольных комплексов лантанидов. В работах лаборатории физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН впервые выявлена управляющая роль поверхностного давления в процессах редокс-изомеризации в монослое. Кроме того, наши исследования показали, что к факторам, контролирующим таутомерные превращения в бис-фталоцианинатах лантанидов, относятся УФ облучение и рентгеновское облучение определённой энергии, микроокружение, ориентация молекул в монослое и степень донорности заместителей при фталоцианиновом кольце.

На примере смешанных монослоёв тетрафенилпорфирина никеля и краун-фталоцианината рутения с координирующими аксиальными лигандами продемонстрирован новый принцип управления оптическими характеристиками таких планарных систем, основанный на принудительной супрамолекулярной сборке.

Показаны широкие перспективы применения катион-индуцированной предорганизации монослоёв хромоионофоров, которая обеспечивает возможность реализации оптических переключений при связывании катионов других металлов, в частности, практически значимых катионов ртути. На основании анализа результатов рентгеновских измерений в сочетании с квантово-химическим и молекулярным моделированием геометрических и колебательных характеристик, электронной структуры и распределения электронной плотности описаны структурные превращения в монослое, которые создают условия для количественного детектирования катионов ртути при субнанолярных концентрациях - вплоть до  $10^{-11}$  М.

Для каждой системы подробно описаны физико-химические методы, которые могут быть использованы для регистрации исследуемых переключений. В частности, это специальные модификации оптических методов исследования, электрохимические методы, а также совокупность рентгеновских методов исследования наноразмерных систем с применением синхротронного излучения (малоугловая рентгеновская рефлектометрия, метод стоячих рентгеновских волн, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия края рентгеновского поглощения).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-00037.



## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АСФАЛЬТЕНОВ И СМОЛ НА КОЛЛОИДНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Якубов М.Р.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8  
yakubovmr@mail.ru*

Асфальтены играют первостепенную роль в структурировании нефтяных дисперсных систем и определяют стабильность коллоидной структуры нефтей в условиях пласта, при последующей подготовке и транспортировке. Структура асфальтенов является дискуссионным вопросом уже несколько десятилетий. В настоящее время накопились экспериментальные данные, полученные с использованием многих физико-химических методов исследования, по которым рассчитываются различные структурные параметры –  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света; рентгеноструктурные исследования дают информацию о макромолекулярной структуре; масс-спектрометрические и пиролитические методы позволяют получать ценную информацию о гетероатомах и молекулярной массе. В процессах добычи и переработки нефти существует проблема осаждения асфальтенов при изменении давления, температуры и других технологических параметрах. Для решения данной проблемы в нефтяной промышленности в некоторых случаях применяют ингибиторы осаждения (стабилизаторы) асфальтенов. Ингибиторы осаждения асфальтенов способны кинетически замедлять процесс образования твердой фазы асфальтенов, таким образом, обеспечивается стабильность нефтей в процессах их добычи, транспортировки и переработки.

Ассоциация асфальтенов и смол представляет особый интерес и до сих пор является предметом активной дискуссии. Молекулы смол оказывают стабилизирующее действие на асфальтены в нефтяных системах и количество смол, которое необходимо для пептизации какой-либо конкретной молекулы асфальтенов, определяется содержанием активных гетероатомных и ароматических центров в асфальтенах. Модель стабилизации асфальтенов смолами условно происходит в четыре стадии:

- адсорбция смол на поверхности асфальтенов;
- проникновение смол в микропористую структуру асфальтенов;
- разрушение смолами микропор асфальтенов;
- диффузия частиц асфальтенов-смол в растворитель.

Смолы разных нефтей отличаются по активности ингибирования осаждения асфальтенов. Показано, что на сорбцию смол влияет их полярность и ароматичность. В составе смол тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия особое влияние на стабильность асфальтенов могут оказывать ванадилпорфирины, характеризующиеся квадратно-пирамидальной геометрией с кислородом в апикальном положении и имеющие в своем составе парамагнитный ванадил-ион, а также алкильные заместители на периферии кольца. Показано, что добавка нефтяных ванадилпорфиринов к смолам усиливает их активность по ингибированию осаждения асфальтенов. Кроме того, в результате сопоставительного анализа различных фракций нефтяных смол выявлено стабилизирующее влияние выделенных из них концентратов азоторганических оснований на устойчивость тяжелых нефтей к осаждению асфальтенов.

## ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ МИКРОСФЕР ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОГО АНАЛИЗА ВНЕКЛЕТОЧНЫХ ВЕЗИКУЛ

Гришаев Н.А.<sup>1</sup>, Моисеева Е.О.<sup>1</sup>, Чернышев В.С.<sup>2</sup>, Кузнецова О.А.<sup>3</sup>, Шульга А.А.<sup>4</sup>, Горин Д.А.<sup>1</sup>, Трякин А.А.<sup>3</sup>, Деев С.М.<sup>4</sup>, Ященко А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, Россия  
121125, Большой Бульвар д. 30, стр. 1

<sup>2</sup>ФГБУ НМИЦ АГП им. В.И. Кулакова Минздрава России,  
Москва, Россия, 117198, ул. Академика Опарина д. 4

<sup>3</sup>ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н. Н. Блохина» Минздрава России,  
Москва, Россия, 115478, Каширское шоссе д. 23

<sup>4</sup>ФГБУН Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, Россия, 117997, ГСП-7, ул. Миклухо-Маклая, дом 16/10  
a.yashchenok@skoltech.ru

В настоящее время ведется поиск методов для эффективного выделения внеклеточных везикул (экзосом), которые бы обеспечивали высокий выход везикул из биологических образцов с низким содержанием примесей для последующего молекулярного анализа экзосом. Технология выделения с использованием магнитных микросфер вызывает повышенный интерес для изоляции внеклеточных везикул из культуральных сред и из биологических жидкостей организма, например, плазмы крови. Проводимые исследования посвящены разработке и оптимизации технологии выделения внеклеточных везикул из сложных биологических жидкостей организма с использованием магнитных микросфер и изучением их молекулярного состава с целью практического применения для диагностики заболеваний на ранних стадиях и мониторинга состояния после применения терапии. Для задач исследования применяются магнитные микросферы на основе неорганической матрицы, например, пористых частиц карбоната кальция и наночастиц магнетита. Для выделения везикул применяется два подхода: первый подход основан на специфическом взаимодействии везикул и микросфер, содержащих аптамеры, специфичных к мембранным белкам везикул [1]; второй подход подразумевает неспецифическое связывание везикул с поверхностью микросфер, покрытых молекулами полимеров и полифенолов [2].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Yashchenok A.M., Chernyshev V.S., Konovalova E.V. et al., *Analysis&Sensing*, **2022**, e202200059.
2. Chernyshev V.S., Nozdriukhin D., Chuprov-Netochin R. et al., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2022**, 220, 112953.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-74-00022.



# УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

## LAYERS OF BOVINE SERUM ALBUMIN AGREGATES AT THE AIR-WATER INTERFACE

AkentieV A.V., Noskov B.A.

*Department of Colloid Chemistry, St. Petersburg State University*

Various proteins and their aggregates have a high surface activity, and can be used to stabilize aqueous dispersions in pharmaceutical and food industries, where the use of inorganic stabilizers is very limited. At the same time, while high concentrations of native proteins are often required for these purposes, the application of fibrils reduces the total protein concentration, and thereby decreases the cost of the products. Bovine serum albumin (BSA) is a typical globular protein, which can form fibrils in vivo and in vitro. Although many publications have appeared recently on the bulk properties of BSA fibril dispersions, as far as we know, there is no information on the surface properties of these systems.

Methods of surface rheology were applied to adsorbed and spread layers of fibril aggregates of BSA on the water surface to determine the mechanism of the layer formation and its structure. The morphology of the layers was determined by atomic force microscopy and Brewster angle microscopy. The surface properties of aqueous dispersions of BSA fibril aggregates differ from those of the adsorption layers of the native protein. The dispersions of BSA fibrils are characterized by a long induction period of the kinetic dependencies of the surface tension and dynamic surface elasticity, after which the surface properties increase slower and take lower steady-state values as compared to the surface properties of native protein solutions. The continuous adsorption layer of BSA fibrils is liquid-like and similar to that of the native protein but becomes more rigid upon the surface compression. An increase of the ionic strength of the dispersion significantly accelerates the change of surface properties, indicating a strong influence of electrostatic interactions. The properties of spread layers of BSA fibrils differ from those of the fibril adsorption layers. This distinction can be caused by a slow propagation of the fibrils along the interface after spreading onto the liquid surface and/or a lower concentration of surface-active impurities in the first case.

This research was funded by RUSSIAN SCIENCE FOUADATION, grant number 23-73-10021.

# TUNING OF MANGANESE-DOPED SILICA NANOPARTICLES ARCHITECTURE FOR CONTRAST AGENT DEVELOPMENT

Bochkova O.D<sup>1,2</sup>, Smekalov D.I.<sup>2</sup>, Stepanov A.S.<sup>1</sup>, Mustafina A.R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Arbuzov str., 8, 420088 Kazan, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Kazan (Volga region) Federal University, Kremlyovskaya str., 18, 420008 Kazan, Russian Federation*  
*o.d.bochkova@mail.ru*

The development of Mn<sup>2+</sup>-based contrast agents in complex or nanoparticulate forms is on top of current interest. Only two manganese-containing contrast agents are currently used in medicine (Teslascan and Lumenhance), although their contrasting ability is not so great. The inclusion of contrasting compounds into silica nanoparticles often allows to increase their relaxivity by up to an order of magnitude and to reduce their cytotoxicity.

The report will present our results [1, 2] of tuning of Mn-doped silica nanoparticles architecture for the achievement of the efficient contrasting ability of the nanoparticles. It will be demonstrated that the location of manganese compounds in the shell of silica nanoparticles provides higher longitudinal and transverse relaxivity values ( $r_1$  and  $r_2$ ) in comparison with the location in the silica core. The influence of the nature of doping manganese complexes to relaxivity values of silica nanoparticles will be shown. It is worth noting that the cytotoxicity, agglutination and hemolytic activities of Mn-doped silica nanoparticles are on the level convenient for further *in vivo* studies. The silica nanoparticles being intravenously injected into mice allows to reveal their biodistribution in living organs through confocal microscopy and magnetic resonance imaging.

## REFERENCES

1. Fedorenko S., Stepanov A., Bochkova O., Kholin K., Nizameev I., Voloshina A., Tyapkina O., Samigullin D., Kleshnina S., Akhmadeev B., Romashchenko A., Zavjalov E., Amirov R., Mustafina A. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **2023**, *49*, article 102665.
2. Bochkova O., Stepanov A., Khazieva A., Akhmadeev B., Ismaev I., Kholin K., Nizameev I., Sapunova A., Voloshina A., Laskin A., Smekalov D., Tarasov M., Budnikova Y., Mustafina A. *Materials Today Chemistry*, **2023**, *33*, article 101706.

The work was supported by Russian Science Foundation (grant № 22-13-00010).

## EFFECT MODIFICATION ON THE INTERFACIAL INTERACTION IN MASTICS

Krasotkina I.A., Dudareva T.V., Gorbatova V.N., Gordeeva I.V., Nikolsky V.G.

*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS*

The main component that provides the performance characteristics of the pavement is asphalt mastic (M), which is a suspension of filler in the bitumen matrix. The filler is transforming bitumen from a volumetric to a film state and the bitumen structured layer with a special group composition is formed in the zone of action of the filler surface forces. The effect of SBS and powder-elastomeric modifiers (PEM) obtained by high-temperature shear grinding of worn-out tires or their co-grinding with SBS on the mastics rheological characteristics has been studied. The modifiers are designed for "dry" introduction into asphalt concrete mixtures and at the content in bitumen of 12.5 wt.% provide improvement of bitumen performance in the extended temperature range [1]. When introduced into hot bitumen PEM particles quickly are breaking down into micro- and nano-fragments, creating a new structure of the binder. It was carried out the comparison of rheological model (RAM) parameters by master curves of four Russian road bitumen (B1-B4) with different group chemical composition, PEM- and SBS modified bitumen and corresponding mastics. The parameters of interfacial interaction on complex modulus ( $G^*$ ) shift, based on Palierne model [2] in the temperature range associated with fatigue cracking of asphalt concrete pavements ( $-10\div 20^\circ\text{C}$ ) have been analyzed. SBS modification practically does not change the thickness of adsorption layer on the surface of filler particles in comparison with bitumen-based mastic, while the dependence on frequency and temperature decreases. PEM modification leads to a noticeable increase in the thickness of the adsorbed layer on the surface of filler particles compared to bitumen-based mastic with 15.5-17.5% asphaltenes (see Fig.), but this increase is much smaller for bitumen-based mastic with 23% asphaltenes. Dependence of adsorbed layer thickness on frequency and temperature also becomes weaker.

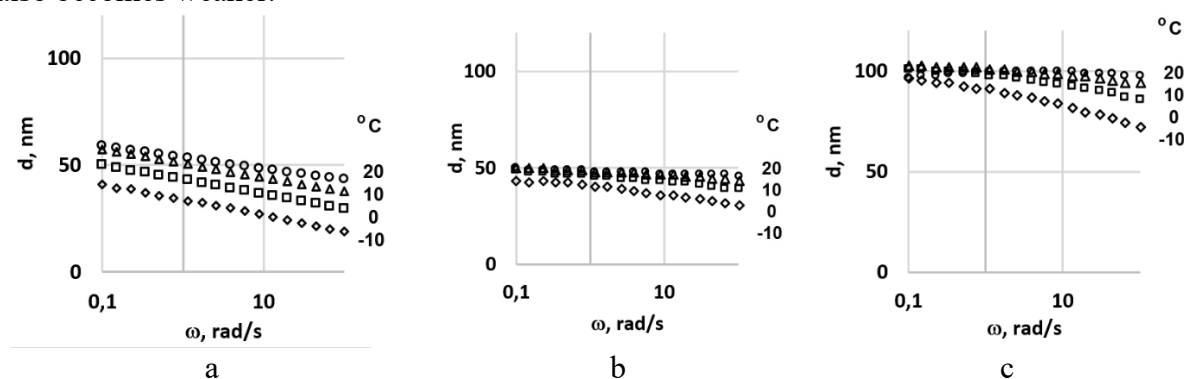


Fig. Thickness of the adsorbed layer on the filler surface in mastic: a) based on bitumen B4 (15.8% asphaltene), b) based on n B4 with 3,2% SBS; c) based on B4 with 12,5% PEM (rubber of worn-out tires).

### REFERENCES

1. Berlin A.A. et al. Rubber and rubber-polymer modifiers of asphalt concrete prepared by high-temperature shear grinding // Polymer Science. Series D. 2021. V. 14. № 3. P. 421-426.
2. Guo M., Bhasin A., Tan Y. Effect of mineral fillers adsorption on rheological and chemical properties of asphalt binder // Construction and Building Materials. 2017. V.141. P.152-159.

# HIGHLY DISPERSED COMPONENTS OF HEAVY OILS: LOCAL DYNAMICS, PHASE BEHAVIOR, AND TRANSPORT PHENOMENA AS REVEALED BY NMR METHODS *IN SITU*

Morozov E.V.<sup>1,2</sup>, Shalygin A.S.<sup>1,3</sup>, Trukhan S.N.<sup>1,3</sup>, Ivanenko T.Yu.<sup>1,2</sup>, Peterson I.V.<sup>1,2</sup>,  
Kozhevnikov I.V.<sup>1,3</sup>, Kondrasenko A.A.<sup>1,2</sup>, Martyanov O.N.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, Akademgorodok 50, Krasnoyarsk 660036, Russia

<sup>2</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology, FRC “Krasnoyarsk Science Center SB RAS”, Akademgorodok 50/24, Krasnoyarsk 660036, Russia

<sup>3</sup>Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Ak. Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia  
morozovev@iph.krasn.ru

Abundant worldwide production of light oil eventually causes gradual depletion of conventional oil resources that, along with decline of the number of new oilfield discoveries, actively stimulates petroleum industry towards increasing the efficiency of hydrocarbons recovery as well as processing of heavier crude oils and residues. Crude oils are among the most complex existing natural fluids consisting of paraffins, aromatics, naphthenes, resins and asphaltenes. Among these groups of hydrocarbons, high molecular weight paraffins (waxes) and asphaltenes are responsible for crucial problems associated with undesired formation of deposits during the recovery, transportation and processing of crude oil.

A key step in addressing the challenge of undesired deposit formation is elucidating of the complex physicochemical properties and phase behavior of the highly dispersed components of heavy oil. A very promising approach that could shed the light on this issue is the application of modern NMR-based experimental techniques *in situ*. This includes but not limited to NMR spectroscopy, Pulsed-Field Gradient NMR (NMR “diffusometry”), electrophoretic NMR (*eNMR*), Time Domain NMR (NMR “relaxometry”), and NMR imaging (*MRI*). Combination of these methods provides complementary information about the local dynamics, phase behavior, and transport phenomena of highly dispersed components of heavy oil on various spatial and temporal scales.

In the report the results of a series of original studies will be presented which demonstrate the potential of NMR methods for accurate measurements of molecular motion, probing the structural and dynamic properties of the highly dispersed components, their interactions with the surroundings, phase behavior and structural transformations [1-6].

## REFERENCES

1. Trukhan S.N., Morozov E.V., Martyanov O.N. *Energy Fuels*, **2023**, *37*, 11797–11806.
2. Morozov E.V., Nizovtseva P.V., Martyanov O.N. *Energy Fuels*, **2022**, *36*, 14696–14709.
3. Morozov E.V., Yushmanov P.V., Martyanov O.N. *Energy Fuels*, **2019**, *33*, 6934–694.
4. Morozov E.V., Martyanov O.N. *Energy Fuels*, **2017**, *31*, 10639–10647.
5. Martyanov O.N., Larichev Yu.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. *Russ. Chem. Rev.*, **2017**, *86*, 999–1023.
6. Morozov E.V., Falaleev O.V., Martyanov O.N. *Energy Fuels*, **2016**, *30*, 9003–9013.

This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 21-13-00171, <http://rscf.ru/project/21-13-00171/>).

## THE INFLUENCE OF WATER ON DEFORMATION BEHAVIOR OF NATURAL INORGANIC MATERIALS (ROCKS AND BIOMINERALS)

Panfilov P.<sup>1,2</sup>, Kochanov A.N.<sup>3</sup>, Zaytsev D.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Ural Federal University, Yekaterinburg;*

<sup>2</sup>*Ural State Mining University, Yekaterinburg;*

<sup>3</sup>*IPKON RAS, Moscow*

In some cases, the deformation behavior of natural inorganic materials could be described in terms of the Rehbinder's effect. The report discusses the features of fracture behavior of rocks and minerals of biological origin in the water environment under compressive and tensile loadings. Granite, serpentinite, sandstone, anthracite, human tooth enamel, and bird egg shells were taken as model materials. The deformation behavior of the model materials was described according to the testing of small-sized laboratory samples having the form of disks, bars and strips (for the shell) according to the schemes of uniaxial compression, diametrical compression, 3-point bending and shear in water and in air. Cracks on the surface of the samples were examined using light microscopes, including in situ bending.

It is shown that at the minimum level of tensile loading (uniaxial compression and shearing), model materials on a macroscopic scale exhibited viscoelastic deformation behavior both in water and in air. In the case of applying tensile loading to the sample, all model materials behaved as a brittle solid on a macroscopic scale, regardless of the test environment. When it was tested in water, there were no qualitative changes in the behavior of model materials compared to the behavior in air, but a decrease in tensile strength was observed. At the same time, cracks, from the growth of which one can obtain information about the deformation behavior of the material on a microscopic scale, showed viscoelastic behavior both in water and in air. Under diametrical compression and bending, specimens with cracks did not fall into pieces, when loading was stopped after the bending of the "stress-strain" curve. When bending, cracks in the bird's eggshell could be grown by increasing the deflection, while when tested in water; the deflection stele during crack growth was two times less than when tested in air.

Based on the results obtained, it can be concluded:

- The deformation behavior of model rocks and biominerals at the macroscopic level is determined by the proportion of tensile stresses in the loading scheme and changes from brittle at bending and diametrical compression to viscoelastic in uniaxial compression and shear;
- On a microscopic scale, the behavior of the model materials was attested as viscoelastic under all loading schemes;
- The influence of the water does not lead to qualitative changes in the deformation behavior of model materials, regardless of origin, and the peculiarities of its influence on the deformation behavior of model materials can be explained by the Rehbinder's effect.

The work is supported by the Russian Science Foundation (# 23-29-00253).



# REGULARITIES AND MECHANISMS OF SURFACE MELTING IN METAL NANOPARTICLES: MOLECULAR DYNAMICS STUDY

Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A., Puitov V.V.

*Tver State University, Tver, Russia  
170100, Russia, Tver, Zhelyabova 33  
vsa812@yandex.ru*

We have studied regularities and mechanisms of surface melting in metal nanoparticles (gold, silver, copper, lead and nickel) employing molecular dynamics and program LAMMPS. In most detail surface melting in gold and silver nanoparticles was studied [1]. It has been established that the effect of surface premelting is characteristic for nanoparticles of all the above metals, although with decreasing particle size this effect manifests itself to a lesser extent. In addition, our molecular dynamics results do not confirm theoretical predictions of some authors [2] about the existence of a quite definite characteristic (critical) radius of nanoparticles, below which the effect of surface melting completely disappears. Our conclusion agrees with recent accurate experimental results [3]. Then, taking into account results of our molecular dynamics experiments, we have concluded that of the three commonly considered alternative models of nanoparticle melting [4] (homogeneous melting, liquid shell, nucleation of liquid and growth), the latter is the most adequate. At the same time, a more adequate model corresponds to a combination of continuous melting at the initial stage of the process with its subsequent abrupt completion. In other words, nucleation and growth of a liquid-like surface layer occur until a certain critical radius of the crystalline core of the particle is reached, and then melting is completed very quickly, almost abruptly (in fractions of a nanosecond) at a temperature interpreted as the nanoparticle melting temperature  $T_m$ . The role of surface melting in nanoparticle sintering will be also discussed. In particular, we also put forward and substantiated the hypothesis that the redetermined Tamman temperature  $T_T = 0,5T_m$  corresponds to the switching of the scenario of sintering of metal nanoparticles from formation of a dumbbell-shaped nanocrystal at low temperatures to the scenario corresponding to coalescence of solid nanoparticles resulting in the formation of a defective nanocrystal of a shape close to spherical.

## REFERENCES

1. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A. et. al. *J. Nanoparticle Res.*, **2023**, 25, 105.
2. Chernyshev A.P. *Materials Letters*, **2009**, 63, 1525-1527.
3. Foster D.M., Pavloudis T., Kioseoglou J. et. al. *Nature Commun.*, **2019**, 10, 2583.
4. Peters K.F., Cohen J.B., Chung Y.-W. *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 13430-13346.

The work is supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-22-00414.

## DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF NANOSCALED DOSAGE FORMS WITH CUSTOMIZED PROPERTIES TO OVERCOME BIOLOGICAL BARRIERS: MICELLES, LIPOSOMES, TRANSFERSOMES

Vasileva L.A.<sup>1</sup>, Gaynanova G.A.<sup>1</sup>, Valeeva F.G.<sup>1</sup>, Romanova E.A.<sup>1</sup>, Kuznetsov D.M.<sup>1</sup>, Belyaev G.P.<sup>1</sup>, Zueva I.V.<sup>1</sup>, Sapunova A.S.<sup>1</sup>, Lyubina A.P.<sup>1</sup>, Sibgatullina G.V.<sup>2</sup>, Voloshina A.D.<sup>1</sup>, Samigullin D.V.<sup>2</sup>, Petrov K.A.<sup>1</sup>, Zakharova L.Ya.<sup>1</sup>, Sinyashin O.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 8 Arbuzov str., 420088 Kazan, Russia*

<sup>2</sup>*Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 2/31 Lobachevsky Str., 420111 Kazan, Russia*  
*lkely@bk.ru*

It is known that cationic nanocarriers have an affinity for cell membranes and organelles, which makes the modification of liposomes with cationic surfactants a promising tool. The incorporation of nonionic surfactants into the composition of micelles and liposomes allows for the reduction of the toxicity associated with cationic systems. Additionally, it leads to the formation of highly deformable liposomes known as transfersomes. The main focus of the research was on monocationic surfactants with triphenylphosphonium (TPP) head group and dicationic carbamate-containing gemini surfactants (GS) with different hydrocarbon tail length, as well as on nonionic surfactants Brij 35 and Tween 20. Within the scope of this study, compositions of micellar, transfersomal, and liposomal systems were obtained and optimized.

At the initial stage of the study, it was demonstrated that the 50% and 70% additives of the cationic surfactant in the Brij 35 micellar composition led to a significant increase in the solubilization capacity toward Orange OT and indomethacin, almost reaching the level observed in cationic micelles. After that, cationic and nonionic surfactants were tested for modifying liposomal drug delivery systems. Nonionic surfactant Tween 20 was chosen as the most common surfactant for obtaining transfersomes, which were used in completely new areas, namely in the agricultural industry and for the treatment of organophosphorus compound poisoning via encapsulation of fungicide carboxin and acetylcholinesterase reactivator pralidoxime chloride (2-PAM) respectively. The inclusion of carboxin in transfersomes made it possible to increase its solubility by almost 5–7 times. Furthermore, pre-exposure transdermal administration of transfersomal 2-PAM in combination with post-exposure intravenous administration of free 2-PAM leads to an increase in the rat survival rate from 55% to 90%.

The next stage of the research involved the modification of liposomes with a homologous series of cationic TPP-containing surfactants for oncological and neurodegenerative disease treatment, i.e., Alzheimer's disease (AD). It was demonstrated that cationic liposomes exhibited superior capability to colocalize with cell mitochondria *in vitro*. Additionally, intranasal administration of lipid nanoparticles loaded with an antioxidant  $\alpha$ -tocopherol (TOC) and donepezil hydrochloride (DNP) contributed to the restoration of cognitive functions of mice with an AD model and reduced the number of amyloid beta plaques in their brain.

On the final stage, to increase the effectiveness of AD therapy new GS with a dodecane spacer were synthesized, which were then used to impart positive charge to liposomes. High aggregation activity, solubilizing capacity toward Orange OT, antimicrobial activity, and optimal ability to integrate into lipid bilayer were shown for GS. The modification of liposomes with GS, dual loaded with TOC and DNP resulted in increase in the effectiveness of intranasal therapy of transgenic mice compared with TPP liposomes.

# SELF-ASSEMBLY OF CATIONIC BOTTLEBRUSH COPOLYMERS WITH LIPIDS IN MIXED LANGMUIR MONOLAYERS AND LB FILMS

Zamyshlyayeva O.G.<sup>1</sup>, Kamorin D.M.<sup>2</sup>, Simagin A.S.<sup>2</sup>, Melnikova N.B.<sup>1</sup>

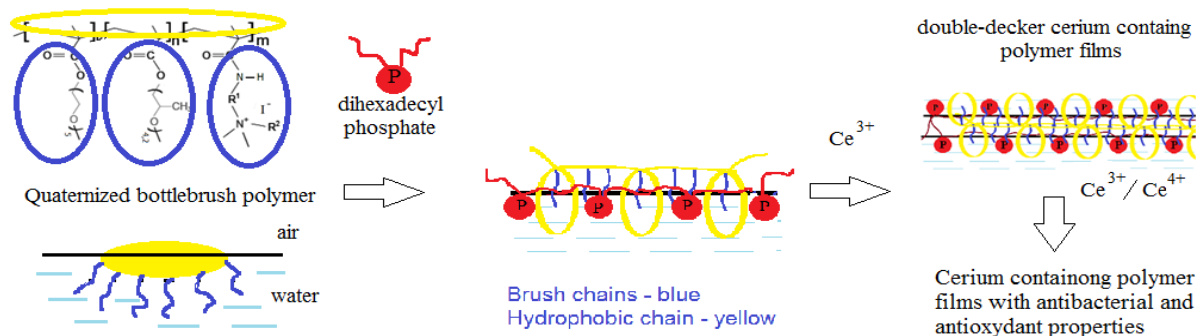
<sup>1</sup>The Lobachevsky State University, Nizhniy Novgorod, Russia  
603022, Russia, Nizhniy Novgorod, 23 the Gagarina Avenue

<sup>2</sup>The Nizhniy Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev, Nizhniy Novgorod, Russia  
603950, Russia, Nizhniy Novgorod, 24 Minin Street  
zam.olga@mail.ru

Bottlebrush amphiphilic polymers can self-assemble and aggregate at the air-water interface into various structures (spherical, rod-shaped and flat LB-films), etc.). Therefore, they should provide a platform for medical applications to be used in drug delivery.

In this work we studied mixed monolayers at pure water and  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  containing subphase of bottlebrush copolymers based on methoxy[oligo(ethylene glycol)]methacrylate, methoxy[oligo(propylene glycol)]methacrylate and N-[3-(dimethyl amino)propyl]methacrylamide quaternized by methyl iodide (q-fraction is equaled to 20%) with dihexadecyl phosphate (DHP) and cholesterol (Chol).

The polymers monolayers alone on pure water were obtained with low  $\pi_{max}$  (17-22 mN/m), and  $A_0$  were equal to 9.0, 12.0 and 12.8 nm<sup>2</sup>, respectively. DHP or Chol monolayers were used as hydrophobic substrate located in the aqueous subphase providing the stability of the hydrophilic polymer in mixed monolayers. The  $\pi_{max}$  of all mixed monolayers increased significantly compared to homogenic polymer monolayers that characterizes the obtained mixed monolayers as stable monolayers. The properties of mixed layers “polymer-DHP” changed significantly during their formation at  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  containing a subphase. The  $\pi_{max}$  increased (40–50 mN/m), and  $A_0$  sharply decreased by 2 times, and the surface density of polymer molecules at an aqueous subphase of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  doubled compared to the monolayers on the water. The LB-films transferred to silicon substrate using  $\pi$ -A isotherm methods, AFM, and a wetting method were studied. The effect of  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  on double-decker structure “polymer-DHP” was estimated. The approach to obtain stable monolayers and LB-films of amphiphilic bottlebrush polymers using a preformed substrate of lipids having an anchor group can be useful in creating new nanoscale structures or polymeric nanocontainers as a delivery system for active pharmaceutical ingredients.



Self-assembly of cationic bottlebrush copolymers with lipids

This work was supported by the Strategic Academic Leadership Program “Priorities 2030” of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation and Russian Science Foundation (project 22-73-10220).

# ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА И ПЛЁНКАХ ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ БИС- ФТАЛОЦИАНИНАТА САМАРИЯ

Аракчеев А.В.<sup>1,2</sup>, Мартынов А.Г.<sup>2</sup>, Селектор С.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,  
Миусская площадь 9, 125047*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва,  
Ленинский проспект 31к4, 199071  
pcss\_lab@mail.ru*

Фотопереключаемые супрамолекулярные системы привлекают внимание научного сообщества уже несколько десятилетий в силу своего фундаментального значения и перспективности практического применения. Явления структурной и редокс-изомеризации в сопряжённых органических соединениях под действием света представляют особый интерес в связи с тем, что в результате таких переключений происходят изменения широкого спектра фотофизических и электронных свойств молекулярных ансамблей на основе фоточувствительных соединений. В будущем, при достижении требуемого аппаратного оформления, появится возможность создавать устройства молекулярной электроники, использующие активные модули на основе подобных переключаемых молекул для совершения логических операций и хранения информации высокой плотности.

В данной работе впервые обнаружена фотоиндуцируемая редокс-изомеризация бис-[тетра-(15-краун-5)-фталоцианината] самария  $\text{Sm}(\text{Cr}_4\text{Pc})_2$  в монослоях Ленгмюра и плёнках Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). На основании анализа электронных спектров поглощения монослоя установлено, что при облучении монослоя Ленгмюра  $\text{Sm}(\text{Cr}_4\text{Pc})_2$  на поверхности водной субфазы в полосу Core (365 нм) происходит редокс-изомеризация комплекса. При этом меняется степень окисления металлоцентра и электронное состояние лиганда:  $[\text{Sm}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet})_2]^0 \rightarrow [\text{Sm}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet})]^0$ . Необходимо отметить, что после выключения УФ-лампы происходит темновая релаксация, в результате которой комплекс возвращается в исходное состояние  $[\text{Sm}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet})]^0 \rightarrow [\text{Sm}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet})_2]^0$ . Факт фотоиндуцированной редокс-изомеризации исследуемого комплекса в монослое Ленгмюра на поверхности воды подтверждается обратимыми изменениями поверхностного давления и площади, занимаемой монослоем, которые качественно коррелируют с изменением линейных размеров молекулы при редокс-изомеризации.

В работе также продемонстрированы редокс-изомерные фотопереключения в ПЛБ  $\text{Sm}(\text{Cr}_4\text{Pc})_2$  под действием УФ-облучения, а кроме того предложена схема модификации молекулярной архитектуры подобных супрамолекулярных ансамблей на твёрдой подложке, позволяющая ускорить переключения в них под действием света. Показано, что обратный (темновой) переход может быть ускорен при облучении исследуемой ПЛБ в Q-полосу комплекса. Изучены особенности поведения супрамолекулярного ансамбля на твёрдой подложке во время осуществления переключений под действием света. Изменения физико-химических характеристик плёнок при фотоиндуцируемой редокс-изомеризации зарегистрированы с помощью UV-Vis спектроскопии, потенциометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и метода поверхностного плазмонного резонанса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-00037

# РАЗРАБОТКА ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, КАК ВАЖНЫХ СЕНСОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ОСНОВАННЫХ НА ПОСЛОЙНОЙ СБОРКЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНО-БЕЛКОВЫХ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНО-ИОННЫХ СТРУКТУР

Балдина А.А., Евдокимов А.А., Скорб Е.В.

*Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
197101, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49, литер А  
aabaldina@itmo.ru*

Одной из основных проблем при изготовлении сенсоров является интеграция чувствительного элемента и подложки электрода. Эту интеграцию необходимо проводить таким образом, чтобы чувствительный компонент сохранял свойства, важные для аналитического ответа. Полиэлектролиты удовлетворяют необходимым требованиям для иммобилизации различных чувствительных элементов.

В этой работе обсуждаются электрохимические датчики, которые основанные на использовании углеродных подложек, модифицированных полиэлектролитами, включая сенсоры на различные аналиты: метаболиты, пестициды, ионы металлов и антигены вирусов и бактерий. В работе описывается роль полиэлектролитной сборки в таких сенсорных системах. Основные результаты работы и наблюдаемые эффекты отражены в следующих выводах: модификация углеродной ленты полиэтиленмином и полистиролсульфонатом натрия, приготовленными в растворах солей, приводит к получению более стабильного (2% флуктуаций) и воспроизводимого ( $R^2=0,95$ ) сигнала потенциала, измеряемого планарным ионоселективным электродом, по сравнению с другими планарными электродами, основанными на твердоконтактных преобразователях [1]; полиэлектролитные комплексы усиливают адсорбцию первичных антител (антитела к вирусу клещевого энцефалита [2], антитела к бактерии золотистого стафилококка) и олигонуклеотидов [3], тем самым повышая специфический сигнал обнаружения; размещение специфических компонентов между слоями заряженных полиэлектролитов позволяет повысить устойчивость комплексов, тем самым сохраняя аналитический сигнал для детекции. Отмечается высокая ферментативная активность фермента уриказы [4], иммобилизованного в нанослой полиэлектролитов (значения константы Михаэлиса–Ментен 2 мкМ), по сравнению с ковалентно-пришитым ферментом, что улучшает чувствительность ( $10,6 \pm 1,0$  мкА/мкМ) определения мочевой кислоты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Stekolshchikova A.A., Radaev A.V., Orlova O.Y., Nikolaev K.G., Skorb E.V. *ACS omega*, **2019**, 4, 15421-15427.
2. Baldina A.A., Nikolaev K.G., Ivanov A.S., Nikitina A.A., Rubtsova M.Y., Vorovitch M.F., Ishmukhametov A.A., Egorov A.M., Skorb E.V. *Journal of Applied Polymer Science*, **2022**, 139, 52360.
3. Rukhlyada K.A., Matytcina V.V., Baldina A.A., Volkova O., Kozodaev D.A., Barakova N.V., Orlova O.Yu., Smirnov E., Skorb E.V. *Langmuir*, **2023**, 39, 10820-10827.
4. Baldina A.A., Pershina L.V., Noskova U.V., Nikitina A.A., Muravev A.A., Skorb E.V., Nikolaev K.G. *Polymers*, **2022**, 14, 5145.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10185.

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ БОРИДОВ $MV_2$ ( $M = Zr, Hf$ ) И РАСТВОРОВ БАКЕЛИТОВОЙ СМОЛЫ

Баннх Д.А.<sup>1</sup>, Шершов Я.М.<sup>1,2</sup>, Орбант Р. А.<sup>1,2</sup>, Бакланова Н.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия  
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия  
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1  
bannykh@solid.nsc.ru*

Тугоплавкие волокнистые материалы являются перспективными конструкционными материалами для использования в теплонагруженных элементах аэрокосмических аппаратов, в оболочках ТВЭЛов для ядерных реакторов, для внутренней обкладки термоядерных реакторов нового поколения. В качестве армирующего компонента выступают углеродные или карбидокремниевые волокна, а в качестве матрицы - тугоплавкие неоксидные соединения, SiC в сочетании с диборидами переходных металлов  $MV_2$  ( $M = Zr, Hf$ ). В настоящее время существуют различные подходы к формированию керамических волокнистых материалов, один из которых – формирование композита через предкерамические препреги. Наиболее важной стадией такого подхода является пропитка волокнистой основы керамической суспензией. В качестве дисперсного наполнителя используют порошки тугоплавких боридов и/или карбидов, а в качестве дисперсионной среды – растворы фенолформальдегидных смол. В литературе отсутствуют сведения о реологических свойствах подобных суспензий.

Целью данной работы было изучение реологических свойств предкерамических суспензий на основе тугоплавких боридов  $MV_2$  ( $M = Zr, Hf$ ) и растворов бакелитовой смолы в зависимости от природы и размеров частиц дисперсного наполнителя, соотношения наполнителя и смолы, концентрации раствора смолы.

В качестве дисперсных частиц использовали порошки  $ZrV_2$  с размером частиц 1,5 мкм и 800 нм, и порошок  $HfV_2$  с бимодальным распределением частиц с максимумами при 50 и 500 нм. В качестве связующего использовали бакелитовую смолу СФ-010 с добавлением отверждающего агента (уротропина). В качестве растворителя использовали ацетон. Реологические тесты растворов смолы и суспензий различного состава проводили на ротационном вискозиметре Anton Paar при температуре 20°C, в интервале скоростей сдвига 10 – 1000  $s^{-1}$ .

Установлено, что растворы смолы обладают дилатантным поведением. Предкерамические суспензии обладают смешанным типом поведения: при малых скоростях сдвига наблюдается псевдопластичный характер течения, который, в свою очередь зависит от содержания и типа дисперсного наполнителя. Так, псевдопластичный характер поведения суспензий становится более выраженным при увеличении содержания дисперсных частиц и уменьшении их линейных размеров. При увеличении скорости сдвига происходит процесс «разжижения» суспензии и наблюдается дилатантное поведение. Полученные результаты были использованы для формирования композитов с тугоплавкой матрицей, армированной углеродными волокнами, с оптимальными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 23-19-00212

## СТАБИЛИЗАТОРЫ НЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА

Барская Е.Е., Ганеева Ю.М., Охотникова Е.С., Карабут Ю.Л., Фазылзянова Г.Р.,  
Юсупова Т.Н.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
barskaya@iopc.ru*

Образование устойчивых водонефтяных эмульсий (ВНЭ) на всех этапах производственного процесса, включая добычу нефтяного сырья, его транспортировку и переработку, представляет собой серьезную проблему для нефтегазовой отрасли. Наибольшие осложнения вызывают так называемые промышленные слои (промслои) – обратные ВНЭ с повышенной устойчивостью и вязкостью, характеризующиеся высоким содержанием воды (85% и выше) и механических примесей (15-25%) [1]. Разрушение такого типа эмульсии как промслои требует детального исследования механизмов ее стабилизации и, в первую очередь, понимания к какому типу эмульсии они относятся: к классическому, дисперсная фаза в которых стабилизируется «нефтяными ПАВ» [2], или к эмульсиям Пикеринга, стабилизация которых осуществляется исключительно твердыми частицами нано- и микро размеров [3].

На примере модельных нефтяных систем (представленных гептольными растворами асфальтенов и смол, в т.ч. с добавлением тонкодисперсных частиц породы различного минерального состава) установлено, что устойчивые ВНЭ с высоким содержанием механических примесей являются особым типом эмульсий, механизм стабилизации которых имеет двойственную природу. С одной стороны, для них выявлены признаки эмульсии Пикеринга, а именно, что объем эмульсионного слоя и его структурно-механическая прочность растут в присутствии частиц глинистых минералов или асфальтеновых частиц микроскопических размеров. С другой стороны, установлено, что формирование устойчивых нефтяных эмульсий Пикеринга возможно только в присутствии эмульгаторов. Выявлено, что стабилизация эмульсии глинистыми частицами возможна только при условии обратимой адсорбции смолистых компонентов на их поверхности [4], а стабилизация эмульсии асфальтеновыми частицами происходит только после формирования на границе раздела нефть/вода тонкой пленки из молекул нефтяных ПАВ, а именно асфальтеновой фракции, обогащенной сложноэфирными фрагментами [5]. Выявленная двойственная природа стабилизации нефтяных эмульсий Пикеринга требует особого подхода для разработки эффективных технологий их разрушения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Chu Z., Li Y., Zhang C., Fang Y., Zhao J. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2023**, *11*, 109692.
2. Umar A. A., Saaid I. B. M., Sulaimon A. A., Pilus R. B. M. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **2018**, *165*, 673–690.
3. Королева М.Ю., Юртов Е.В. *Успехи химии*, **2022**, *91*, RCR5024.
4. Barskaya E.E., Okhotnikova E.S., Ganeeva Y.M., Morozov V.I., Yusupova T.N. *Petroleum Chemistry*. **2022**. *62*, 151–160.
5. Ганеева Ю.М., Барская Е.Е., Охотникова Е.С., Фазылзянова Г.Р., Юсупова Т.Н. *ХТТМ*, **2023**, в печати.

# МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ПРОГНОЗНАЯ МОДЕЛЬ МЕТОДОМ СЛУЧАЙНОГО ЛЕСА

Белопухов Е.А.<sup>1</sup>, Трегубенко В.Ю.<sup>1</sup>, Сайтова В.Д.<sup>1</sup>, Кучеренко А.С.<sup>1</sup>, Казакова О.А.<sup>1</sup>,  
Слептерев А.А.<sup>1</sup>, Сиганов И.Д.<sup>1,2</sup>, Симунин М.М.<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, Омск, Россия  
644050, Россия, г. Омск, пр. Мира, 11

<sup>2</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия  
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира, 55-А

<sup>3</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия  
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79  
eabelopukhov@omgtu.ru

Прочность является важной эксплуатационной характеристикой при выборе гетерогенного катализатора. Эта характеристика закладывается на стадиях синтеза катализатора, поскольку определяется свойствами контактов между частицами, текстурными характеристиками, и многими другими параметрами, в том числе, случайными. По этой причине, значения измерения механической прочности имеют очень широкий размах (рисунок 1).

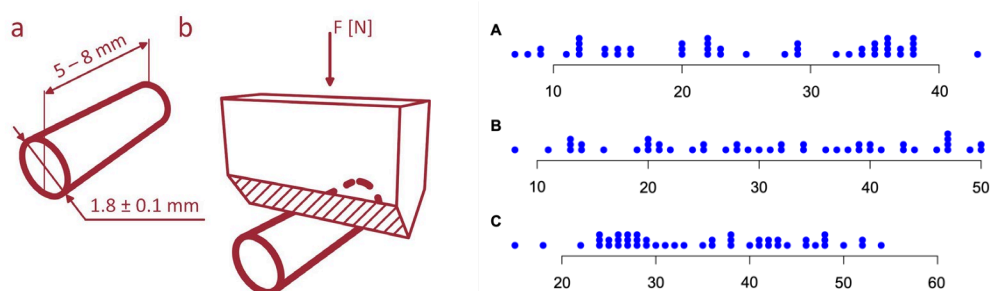


Рисунок 1. Размеры гранулы, методика ее разрушения и типичные распределения значений усилия (Н), необходимого для разрушения гранул

Академики П.А. Ребиндер и Е.Д. Шукин 60 лет назад сформулировали основные положения физико-химической механики тонкодисперсных структур, которые на качественном уровне хорошо описывают факторы, влияющие на механическую прочность катализаторов и адсорбентов [1]. Вместе с тем, моделей, описывающих количественные показатели прочности крайне мало.

В настоящей работе исследовано влияние состава и условий синтеза на физико-химические (удельная поверхность, пористость, фазовый состав, кислотность) и механические (прочность) характеристики носителей катализаторов, а также на активность полученных на основе данных носителей катализаторов.

Построена модель для прогнозирования механической прочности на основе данных о методике синтеза, составе, и реологии носителя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П., Шукин Е., Марголис Л. Доклады академии наук СССР. 1964. Т. 154, к 3. С. 695–698.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-20031.



## ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С ЛЕГОЧНЫМИ ЛИПИДАМИ

Быков А.Г., Панаева М.А., Михайлов А.В., Носков Б.А.

*Институт химии, Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия*  
*198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., д. 26.*  
*ag-bikov@mail.ru*

Легочный сурфактант, состоящий из смеси липидов и белков, обеспечивает функциональность органов дыхания, поддерживая низкие значения поверхностного натяжения на внутренней поверхности легких. На создание синтетического аналога природного легочного сурфактанта направлены значительные усилия, в частности, связанные с исследованием взаимодействий между легочными липидами и макромолекулами [1].

В данной работе с помощью методов поверхностной реологии и оптических методов исследованы смешанные слои липидов и катионных полиэлектролитов при непрерывных деформациях растяжения/сжатия и в области крайне низких поверхностных натяжений, соответствующих физиологическим условиям [2]. С помощью эллипсометрии был обнаружен переход от двумерной к трёхмерной структуре липидного слоя, когда поверхностное натяжение опускалось ниже 5 мН/м при сжатии монослоя. Показано, что основной липид легочного сурфактанта (цвиттерионный дипальмитоил фосфатидилхолин) не склонен к образованию комплексов с исследованными макромолекулами [3, 4]. Изменяя состав легочных липидов и поверхностную активность полиэлектролитов удалось определить условия, необходимые для поддержания низкого поверхностного натяжения при деформациях за счет образования комплексов между компонентами. Наиболее низкие значения поверхностного натяжения наблюдались для системы, когда на поверхности присутствуют цвиттерионные и анионные липиды, а в подложке полиэлектролит с высокой поверхностной активностью. Кроме того, исследованные полиэлектролиты значительно ускоряли адсорбцию везикул, состоящих из легочных липидов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Castillo-Sánchez J.C., Cruz A., Pérez-Gil J. *Arch Biochem Biophys. Academic Press*, **2021**, 703, 108850.
2. Ravera F., Miller R., Zuo Y. Y., Noskov B.A., Bykov A.G., Kovalchuk V.I., Loglio G., Javadi A., Liggieri L. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, **2021**, 55, 101467.
3. Bykov A., Milyaeva O., Akentiev A., Panaeva M., Isakov N., Miller R., Noskov B., *Coll. Interf.* **2022**, 6, 28.
4. Быков А.Г., Панаева М.А., *Коллоид. ж.*, **2023**, 5, 1-10.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-23-00235.

# РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ СМЕСЕЙ ЖЕЛАТИНА С ИОННЫМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ ИЗ ГИДРОБИОНТОВ

Воронько Н.Г., Бордиян В.В., Кузина Т.Д., Деркач С.Р.  
ФГАОУ ВО «Мурманский арктический университет», Мурманск, Россия  
183010, Россия, г. Мурманск, ул. Спортивная, д. 13  
voronkong@mstu.edu.ru

Водные смеси белков с полисахаридами, способные к структурообразованию и формированию гидрогелей, являются дисперсными системами, находящими широкое практическое применение в производстве современных функциональных продуктов питания, а также – систем доставки питательных веществ и фармацевтических препаратов [1]. Совместное использование указанных биополимеров способствует направленному изменению реологических характеристик водных дисперсных систем на их основе, а также – усилению устойчивости этих характеристик к изменению внешних факторов (рН, ионной силы, температуры).

В работе в качестве белкового (полипептидного) компонента водных смесей были выбраны образцы желатина из млекопитающих и холодноводных рыб, в качестве полисахаридного компонента – образцы сульфатированных полисахаридов красных морских водорослей к-каррагинана и агара, а также – аминированного полисахарида из панцирей креветки хитозана. Использование именно этих гелеобразующих биополимеров обусловлено практической целью комплексного освоения морских биоресурсов России.

Были исследованы реологические свойства термотропных гидрогелей, формирующихся при охлаждении в водных смесях желатина с ионным полисахаридом при разных массовых соотношениях биополимеров. Обоснована возможность повышения прочностных и упруго-вязких характеристик гидрогелей на основе желатина путем введения в систему полисахаридов [2]. Увеличение реологических параметров обусловлено упрочнением внутренней структуры сетки гидрогеля в результате связывания молекул желатина и полисахаридов за счёт водородных связей, электростатических и гидрофобных взаимодействий и формирования дополнительных узлов в виде двойных спиралей полисахарида [3,4].

Показано, что структурные характеристики (эффективный радиус, средний гидродинамический радиус) супрамолекулярных комплексов желатин–полисахарид, формирующихся в водной смеси биополимеров, определяют реологические свойства физических гидрогелей [2]. Определены оптимальные значения соотношения биополимеров для проявления синергизма реологических параметров (модуль упругости, критическая амплитуда деформации, предел текучести, эффективная вязкость) гидрогелей [2].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gentile L. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 48, 18-27.
2. Derkach S., Voron'ko N., Sokolan, N. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **2017**, 38, 1427-1434.
3. Voron'ko N.G., Derkach S.R., Vovk M.A., Tolstoy P.M. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 169, 117–126.
4. Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kuchina Yu.A. *Polymers*, **2022**, 14, 2777.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-64-10020, Договор № 23-64-10020/2023-МГТУ.

# НОВЫЕ САЛИЦИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНА: СИНТЕЗ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Габитова Э.Р.<sup>1,2</sup>, Агарков А.С.<sup>1,2</sup>, Нефедова А.А.<sup>1</sup>, Кожихов А.А.<sup>1</sup>, Овсянников А.С.<sup>1</sup>, Литвинов И.А.<sup>1</sup>, Волошина А.Д.<sup>1</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1</sup>, Антипин И.С.<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань ул. Академика Арбузова, д. 8

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

elina81100@gmail.com

В настоящее время актуальным вопросом является поиск новых противоопухолевых препаратов, способных сочетать в себе одновременно высокую эффективность и низкую токсичность по отношению к здоровым клеткам. Производные тиазоло[3,2-*a*]пиримидина, содержащие асимметрический атом углерода, являются перспективными структурными блоками для разработки лекарственных веществ, в том числе и противораковых препаратов [1]. Большинство соединений, которые активно используются в медицине, содержат в своей структуре хиральные центры и в большинстве случаев только один из изомеров обладает необходимой биологической активностью. В связи с этим данная работа посвящена синтезу, изучению супрамолекулярной организации в кристаллической фазе и цитотоксической активности новых салициловых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина (Рис. 1) [2-4].

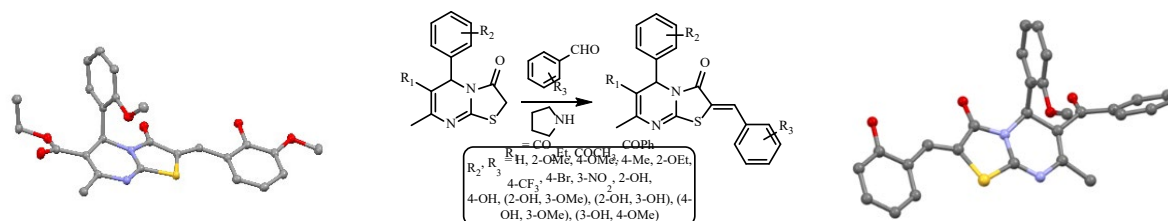


Рис. 1. Синтез 2-арилметиленовых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина и кристаллические структуры полученных производных согласно методу РСА

В ходе выполнения работы были выявлены структурные факторы 2-(2-гидроксипензилиден)- и 2-(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов, влияющие на супрамолекулярный мотив в твердой фазе: образование рацемических водородно-связанных димеров, гетеро- и гомохиральных цепочек водородно-связанных молекул, в том числе приводящих к конгломератной кристаллизации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Agarkov, A.S. et al. *Russ. J. Org. Chem.*, **2023**, 59(3), 337-364.
2. Agarkov, A.S.; Nefedova, A.A.; Gabitova, E.R. et al. *Molecules*, **2022**, 27(22), 7747.
3. Agarkov, A.S.; Gabitova, E.R. et al. *Crystals*, **2022**, 12(4), 494.
4. Agarkov, A.S.; Gabitova, E.R. et al. *IJMS*, **2023**, 24, 2084.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10139.

# РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛЮКОЗЫ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ

Гаврикова Ю.И., Гаврилова Н.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия  
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1  
gavrikova.i.i@muctr.ru*

Молибденовые сини представляют собой наноразмерные кластерные соединения молибдена, которые находят широкое практическое применение в различных областях науки и техники. Особого внимания заслуживает применение соединений этого класса в качестве катализаторов. Например, в гетерогенном катализе молибденовые сини могут быть использованы как прекурсоры синтеза карбидов молибдена. Его каталитическая активность сопоставима с активностью платинового катализатора и проявляется, например, в реакциях разложения гидразина [1], конверсии целлюлозы [2], углекислотной конверсии метана [3]. Поэтому получение нанесённых и мембранных катализаторов на основе карбида молибдена является актуальной задачей.

Большую роль при нанесении материала на поверхность носителя играют реологические свойства дисперсной системы и ее концентрация, так как от этих параметров напрямую зависит выбор способа нанесения, толщина и морфология полученного каталитического слоя. Это говорит об актуальности изучения реологических свойств дисперсий молибденовых синей при различных концентрациях дисперсной фазы и рН дисперсионной среды.

В ходе данной работы молибденовые сини были синтезированы с использованием глюкозы в качестве восстановителя ( $[R]:[Mo]=7:1$ ) и соляной кислоты в качестве регулятора кислотности ( $[H]:[Mo]=1:2$ ). Были получены кривые течения для дисперсий молибденовых синей с различной концентрацией дисперсной фазы и рН.

В области исследуемых напряжений сдвига и концентраций менее 1,9 масс. % дисперсии молибденовых синей ведут себя как ньютоновские жидкости. Начиная с 4,5 масс. % система приобретает неньютоновский характер течения, а при концентрации дисперсной фазы 7,3 масс. % резкое увеличение вязкости. Использование уравнения Эйнштейна позволило рассчитать толщину поверхностных слоёв, которая составила 3 нм.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chen X., Zhang T. et al. *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry*, **2002**, 3, 288–289.
2. Ji N., Zhang T. et al. *Catal. Today*, **2009**, 147, 77–85.
3. Porosoff M.D., Kattel M. et al. *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry*, **2015**, 51, 6988–6991.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

## **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ КОНВЕРСИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Скудин В.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,  
Россия*

*125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9*

*[gavrilova.n.n@muctr.ru](mailto:gavrilova.n.n@muctr.ru)*

Одним из перспективных направлений в каталитической химии является мембранный катализ, который базируется на использовании мембранных катализаторов (каталитических мембран), которые следует рассматривать не просто как катализатор химической реакции, но и как материал, позволяющий управлять массообменом.

Такие каталитические системы представляют значительный интерес для проведения высокотемпературных химических реакций, к которым можно отнести многие каталитические процессы переработки легких углеводородов. Однако несмотря на то, что мембранный катализ является достаточно перспективной областью, его дальнейшее широкое развитие сдерживается рядом причин, одной из которых является отсутствие воспроизводимых способов синтеза мембранных катализаторов с заданными свойствами.

В данной работе будут приведены результаты синтеза мембранных катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама. Для реализации золь-гель метода были разработаны способы синтеза агрегативно устойчивых концентрированных гидрозолей, определены их основные коллоидно-химические свойства (области рН сохранения агрегативной устойчивости, электроповерхностные и реологические свойства).

Были установлены условия формирования фаз карбидов молибдена и вольфрама, показано, что фазовый состав карбидов зависит от условий синтеза золь-гелей и определяется типом и содержанием восстановителя/стабилизатора, используемого при синтезе. Исследовано влияние основных факторов при нанесении каталитического слоя (концентрация золь-гелей, их агрегативная устойчивость, значение рН дисперсионной среды, время нанесения, модификация поверхности подложки) на основные характеристики мембранных катализаторов.

В результате полученных закономерностей были синтезированы различные типы мембранных катализаторов, отличающихся архитектурой каталитического слоя. Исследования каталитической активности мембранных катализаторов проводилось на примере реакции углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе, работающем в режиме реактора-контактор. Проведенные кинетические эксперименты показали высокую эффективность мембранных катализаторов по сравнению с порошкообразными и нанесенными катализаторами аналогичного состава.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

# АДСОРБЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБОНАТ-ГИДРОКСИАПАТИТА

Герк С.А., Кривощекова А.И., Голованова О.А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия  
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира, 55а.

Перспективными материалами для костной имплантации являются композиты на основе гидроксиапатита (ГА) и полимеров. Органическая матрица выполняет роль каркаса и придает биоматериалу нужный уровень биоактивности. Полисахаридом с высокой биосовместимостью является гиалуроновая кислота (ГК). Растворы ГК обладают особыми реологическими свойствами: молекулы концентрируют вокруг себя воду и растворенные компоненты, связывая их в единую упорядоченную систему. В связи с чем, детальное исследование процессов кристаллизации ГА в вязко-упругих средах ГК, позволит получить новые композиции с желаемой биодеградацией.

В работе исследовано адсорбционное взаимодействие высокомолекулярной ГК с поверхностью карбонат-ГА, синтезированного из прототипов синовии человека. Методика: к 0,3 г ГА приливали 25 мл раствора гиалуроната натрия ( $2,0 \cdot 10^6$  Da, 0,025 – 0,25 масс. %), корректировали кислотность до pH=7,4, встряхивали сосуды в течение 30 минут. Время контакта составляло 48 ч при 298 К. Отфильтровывали твердую фазу. В фильтрате определяли остаточную концентрацию ГК по реакции карбозола с продуктом окисления D-глюкуроновой кислоты ( $\lambda = 530 \pm 2$  нм, спектрофотометр ПЭ-5400УФ).

По полученным данным были рассчитаны значения молекулярной ( $\Gamma$ ) и предельной адсорбции ( $\Gamma_\infty$ ), степень заполнения поверхности адсорбента (доля занятой поверхности  $\theta = \Gamma / \Gamma_\infty$ ). Установлено, что при малых концентрация полисахарида в растворе ( $< 0,105$  масс. %) происходит количественная сорбция полисахарида (линейная зависимость, рис. 1). При дальнейшем увеличении содержания ГК уменьшается доля свободной поверхности адсорбента и величина  $\Gamma$  изменяется по экспоненциальному закону. При концентрациях полисахарида в растворе более 0,200 масс. % величина адсорбции не изменяется.

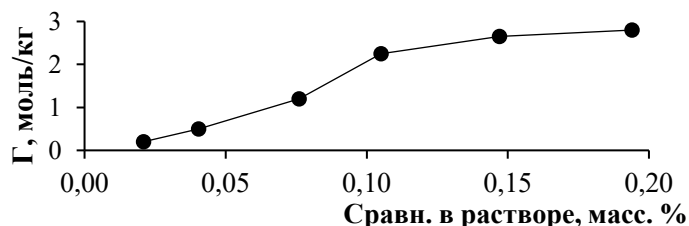


Рис. 1. Изотерма адсорбции ГК на поверхности ГА.

Для определения уравнения, описывающего адсорбцию ГК, проведена обработка экспериментальных данных с позиции теорий Лэнгмюра и Фрейндлиха. Установлено, адсорбция ГК имеет хорошую корреляцию в линейных координатах модели Фрейндлиха, характеризующей механизм полимолекулярного адсорбционного взаимодействия. Показана, что поверхность синтезированного нестехиометричного кальцийдефицитного карбонат-ГА неоднородна, имеет зародыши для последующей кристаллизации, между адсорбированными частицами существуют латеральные взаимодействия и водородные связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00668.

## ВЛИЯНИЕ ТВЕРДЫХ СМАЗОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА-ПРЕКУРСОРА Zr-B<sub>4</sub>C

Драник М.С.<sup>1,2</sup>, Ягудин Л.Д.<sup>1</sup>, Чижевская С.В.<sup>2</sup>, Жуков А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4;*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9  
m.dranik@yandex.ru*

Одним из перспективных вариантов изготовления керамических материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), в котором используются прекурсоры порошков, получаемых механическим легированием в атриторах или мельницах-активаторах [1]. Понизить способность порошков к «холодной» сварке и агломерации их частиц в процессе механообработки, а также снизить степень загрязнения прекурсора материалом мелющих тел и барабанов позволяют добавки некоторых реагентов [2]. В качестве веществ, позволяющих контролировать процесс механообработки, могут выступать различные поверхностно-активные вещества (олеиновая, стеариновая кислоты и др.), твердые смазки (С<sub>графит</sub>, h-BN и др.).

Цель данной работы – изучение влияния добавок твердых смазок С<sub>графит</sub> и h-BN на формирование структуры и свойства порошков прекурсоров для синтеза керамики состава ZrB<sub>2</sub>-ZrC.

С использованием методов растровой микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, лазерной гранулометрии и рентгенофазового анализа (РФА) изучены морфология, фракционный и фазовый состав прекурсоров Zr-B<sub>4</sub>C с добавками С<sub>графит</sub> и h-BN, полученных в активаторе с гидростатическими обоймами АГО-2У в течение 3÷12 минут обработки в среде гексана. Как и ожидалось, добавки твердых смазок замедляют агломерацию порошка, однако, морфологические особенности, присущие механоактивированным материалам, сохраняются. Выявлено, что при больших длительностях обработки ( $\tau_{МА} > 3$  мин) прекурсор неизбежно загрязняется намолом от материала барабанов и мелющих тел (сталь ШХ-15). Наибольшую эффективность в снижении намола продемонстрировала добавка h-BN, в то время как С<sub>графит</sub> практически не оказал влияния на содержание примесных элементов в порошках. Установлено, что механообработка сопровождается механосинтезом аморфизированных фаз ZrB и ZrC. По мере увеличения длительности обработки количество фазы ZrC возрастало.

При проведении СВС на воздухе наблюдались различия в характере взаимодействия компонентов прекурсоров в зависимости от типа добавки. Увеличение длительности горения согласуется с данными РФА и свидетельствует об увеличении количества ZrC, играющего роль диффузионного барьера для твердофазного взаимодействия Zr-B<sub>4</sub>C. Продукт СВС представлял собой смесь фаз ZrB<sub>2</sub> и ZrC с примесями t-ZrO<sub>2</sub> и m-ZrO<sub>2</sub>, чья доля возрастала по мере увеличения длительности синтеза прекурсора. Размеры областей когерентного рассеяния ZrB<sub>2</sub> и ZrC, рассчитанные по формуле Шеррера, не зависели от типа добавки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Г., Серба. В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. М.: Наука, 2005, 213 с.
2. С. Suryanarayana. *Progress in Materials Science*, 2001, 46, 1-184.

# ПРОЕКТИРОВАНИЕ КОСМЕТИЧЕСКИХ РЕЦЕПТУР НА ОСНОВЕ ЛИПОСОМАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

Елина Н.А.<sup>1,2</sup>, Кусков А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, г. Москва, Миусская пл., д.9

<sup>2</sup>АО СВОБОДА Научный центр, Москва, Россия

127015, Россия, г. Москва ул. Вятская, д. 47

elina.n.a@muctr.ru

Липосомы являются эффективными носителями для регулируемой доставки активных веществ в кожу, в которые можно инкапсулировать как гидрофильные, так и гидрофобные молекулы [1]. Одним из актуальных направлений использования липосом является доставка фотосенсибилизаторов, применение которых перспективно для коррекции инволюционных изменений, осветления кожи и увеличения разнообразия микробиома кожи при акне [2].

Хотя использование липосомальных носителей в косметике для инкапсулирования фотосенсибилизаторов является многообещающим, очень важна стратегия разработки готового продукта, позволяющая эффективно инкапсулировать фотосенсибилизаторы и сохранять стабильность в течение заявленного срока годности [3].

Методом гидратации липидной пленки были получены липосомальные носители, сформированные соевыми фосфолипидами. Для стерической стабилизации и модификации липосомальной поверхности использовали амфифильные производные поли-N-винилпирролидона с одной октадецильной гидрофобной группой и молекулярной массой гидрофильного полимерного фрагмента 1 и 12 кДа. В качестве основы косметического продукта были выбраны гели, которые готовили путем смешения загущающих полимеров, влагоудерживающего агента, консерванта и липосомальных носителей фотосенсибилизатора хлоринового ряда.

С использованием методов динамического рассеяния света и электронной микроскопии охарактеризованы основные физико-химические свойства липосомальных носителей. Исследованы физико-химические и органолептические показатели разработанных рецептур гелей, подтверждены их термическая и коллоидная стабильности. При формировании гелевой матрицы наилучшие результаты показали карбомер и акрилат/С10-30 алкил акрилатный кроссполимер. Применение загущающих полимеров также способствует повышению стабильности липосомальных дисперсий, поскольку снижает вероятность агрегации частиц.

Таким образом, в данной работе сформулированы основные подходы к проектированию косметических рецептур на основе липосомальных носителей фотосенсибилизаторов и разработаны рецептуры гелей с улучшенными потребительскими характеристиками.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Le N.T.T., Cao V.D., Nguyen T.N.Q., Le T.T.H., Tran T.T., Hoang Thi T.T. *Int. J. of Molecular Sciences*, **2019**, 20, 4706-4722.
2. Бейманова М.А., Потекаев Н.Н., Петунина В.В. *Biomedical photonics*, **2019**, 8, 28-35.
3. T. Lian, R.J.Y. Ho. *J. of pharmaceutical sciences*, **2001**, 90, 667-680.



## МЕТОДОЛОГИЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ СЛОЖНОЙ ГЕТЕРОФАЗНОЙ КОЛЛОИДНОЙ СИСТЕМЫ – МИКРОПУЗЫРЬКОВ.

Естифеева Т.М.<sup>1</sup>, Бармин Р.А.<sup>1</sup>, Рудаковская П.Г.<sup>1</sup>,  
Нечаева А.М.<sup>2</sup>, Ле-Дейган И.<sup>3</sup>, Горин Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Центр фотоники и инженерии, институт науки и технологии Сколково, ул. Нобеля 3,  
121205 Москва, Россия

<sup>2</sup>Лаборатория биоматериалов, Российский Химико-Технологический университет им.  
Д.И. Менделеева, Миусская пл. 9, 125047 Москва, Россия

<sup>3</sup>Лаборатория химического дизайна биоматериалов, кафедра химической  
энзимологии, Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы,  
дом 1, строение 11Б, 119991 Москва, Россия  
*tatiana.estifeeva@skoltech.ru*

Микропузырьковые системы, на которые в значительной степени влияют такие элементы, как поверхностное натяжение, представляют собой сложную коллоидную проблему.[1] В данной работе исследовано комплексообразование белка бычьего сывороточного альбумина (БСА) с различными сополимерами, изучено влияние массового соотношения и соотношения гидрофильных и гидрофобных свойств сополимеров на системные свойства образующихся микропузырьков.

Используя различные диапазоны соотношения масс БСА и сополимера, исследование показало, что даже незначительные изменения сополимеров могут существенно влиять на конечные свойства микропузырьковых комплексов. Более того, было показано, что природа и молекулярная масса полимеров влияют на вторичную структуру белков. Для анализа этих структур при исследовании ИК-спектров концентрированных растворов белков использовался метод деконволюции на область амида I. [2]

Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии вариаций соотношения гидрофильных и гидрофобных свойств на системные свойства коллоидов. Кроме того, в ходе исследования было установлено, что оптимизация сополимеров и их массовых соотношений с альбумином позволяет получить потенциальные стабилизаторы оболочки для клинического применения. В целом полученные результаты открывают путь для разработки новых микропузырьков, полезных как в биоинженерии, так и в медицине.

### ЛИТЕРАТУРА

4. Estifeeva, T. M. et al. *ACS Applied Bio Materials*, **2022**, 5, 3338–3348.
5. Mandeville, J. S. & Tajmir-Riahi, H. A. *Biomacromolecules*, **2010**, 11, 465–472.

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЧАСТИЦ НА ЭЛЕКТРОВЯЗКОСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕОЛОГИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ЗОЛЕЙ $Ce_xZr_{1-x}O_2$

Иванов И.В., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.

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

125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9

ivanov.i.vi@muctr.ru

Диоксиды церия и циркония находят применение в производстве керамики, топливных элементов, защитных покрытий, катализаторов различных реакций и других материалов. Для получения этих материалов золь-гель методом необходимо знание основных коллоидно-химических свойств золей, включая данные об их реологии.

Цель данной работы заключалась в определении реологических свойств гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  различного состава, синтезированных в соответствии с разработанным ранее способом [1]. Были получены кривые течения для синтезированных образцов в широком интервале концентраций (от 0,1 до 15,0 мас.%) и значений pH в зоне их агрегативной устойчивости (от 0,1 до 2,5). Установлено, что уравнение Эйнштейна описывает кривые вязкости в довольно узком интервале концентраций дисперсной фазы, что обусловлено проявлением электровязкостных эффектов, связанных с наличием двойных электрических слоев на поверхности частиц дисперсной фазы [2].

На основе реологических данных рассчитан электровязкостный коэффициент  $\rho$  модифицированного уравнения Эйнштейна [3], величина которого зависит как от величины pH, так и состава частиц гидрозолей  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  (рис. 1, а). Рассматриваемые зависимости хорошо коррелируют с данными о значениях  $\zeta$ -потенциала (рис. 1,б), что подтверждает предположение о роли поверхностных слоев частиц гидрозолей. Повышение доли  $ZrO_2$  в составе частиц золей приводит к увеличению электровязкостного коэффициента  $\rho$ .

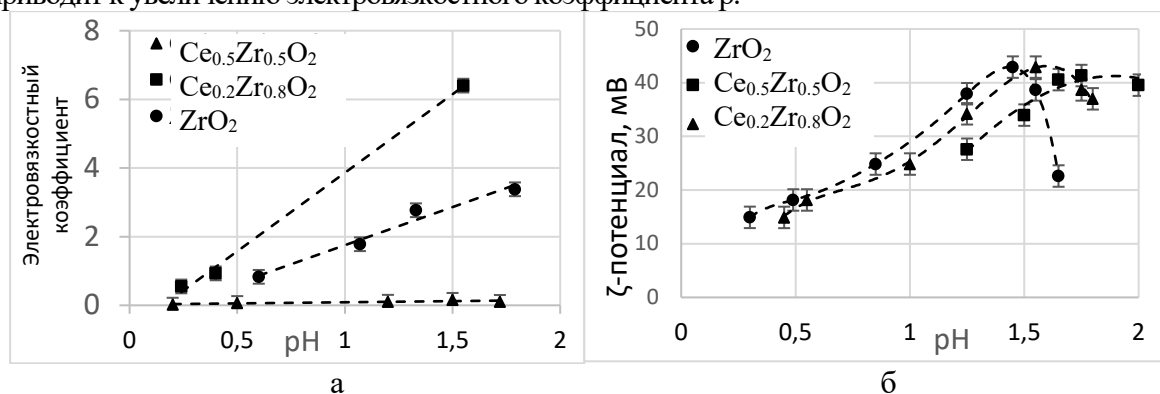


Рис 1. Зависимость значений электровязкостного коэффициента  $\rho$  (а) и  $\zeta$ -потенциала (б) от величины pH

Были определены условия (значения pH, концентрация золей) возникновения вторичного электровязкостного эффекта на основе оценки расстояния между частицами золя в предположении, что при возникновении стесненных условий образуется простейшая кубическая упаковка. Полученные результаты хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров // Коллоид. Журнал. 2010. Т 72, № 4, с. 465–472
2. М. Smoluchowski // Kolloidn. Zh. 1916. №18, p. 190–194.
3. F.J. Rubio-Hernandez, F. Carriqueb, E. Ruiz-Reina // Advances in Colloid and Interface Science. 2004. №107, p. 51–60

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

## ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЕВЫХ И ЭМУЛЬСИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Игумнова А.А., Озерова Д.Д., Тихонова Т.В.

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

*125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская, д. 9.*

*igumnova.a.a@mustr.ru*

Структурно-механические свойства являются одним из важнейших показателей качества косметической продукции и играют ключевую роль в процессах её разработки, определения условий хранения, транспортировки и использования. Для создания структуры гелевых форм и повышения стабильности эмульсий с заданным комплексом свойств в них вводят структурообразователи. К таковым можно отнести карбопол - производное акриловой кислоты, которое хорошо себя зарекомендовало в косметической и фармацевтической практике [1].

Вместе с тем, на стабильность могут оказывать воздействие и другие ингредиенты, находящиеся в составе средства. В данной работе рассматривали влияние на реологию гелей и эмульсий гуминовых веществ – природных соединений с практически неограниченной сырьевой базой, интерес к которым неуклонно возрастает. Предпринимается всё больше попыток разработки препаратов на их основе [2]. Наличие в молекуле гуминовых веществ гидрофобного каркаса и гидрофильных фрагментов с функциональными группами обуславливает проявление ими всех свойств поверхностно-активных веществ, что может оказывать влияние на реологические свойства системы [3].

Таким образом, целью работы являлось исследование влияния гуминовых веществ на реологические свойства гелевых и эмульсионных композиций, стабилизированных карбополами.

В работе использовали натриевую соль гуминовых веществ, выделенную из торфа низинного методом щелочной экстракции и карбопол Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer в качестве загустителя. С использованием данных веществ были изготовлены модельные эмульсионные и гелевые композиции. Концентрация NaГК в них составила 5,6 %, а карбопола – 0,2 % и 0,5 %. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига и зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига устанавливали при помощи ротационного вискозиметра. Определение размера капель эмульсии осуществляли микроскопическим методом.

Характер и анализ полученных данных показал, что добавление гуминовых веществ в гелевые композиции не оказывает влияния на их реологические свойства, тогда как при введении и в эмульсионные составы происходит увеличение предела текучести, что связано с изменением в характере стабилизации капель. Размер последних при наличии в системе NaГК уменьшается, соответственно площадь удельной поверхности при этом увеличивается. Таким образом, гуминовые вещества способны выступать в роли компонента, обеспечивающего дополнительную стабильность эмульсии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Varges P.R., Costa C.M. *Fluids*, **2019**, 4.
2. Савченко И.А., Корнеева И.Н. *Ж. МедиАль*, **2019**, 23, 64-60.
3. Klavins M., Purmalis O. *Environmental Chemistry Letters*, **2010**, 8, 349-354.

## ПОЛИМЕРНЫЕ МИЦЕЛЛЯРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ВОДЕ

Кадников М.В., Фетин П.А., Зорин И.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9  
mkadnikov199991@gmail.com*

Одно из главных направлений Зеленой химии в последнее время – проведение реакций органических веществ в воде, поскольку вода является самым распространенным и безопасным растворителем на нашей планете [1]. Одним из перспективным подходов для осуществления подобных реакции является использование поверхностно-активных веществ, мицеллы которых способны к солюбилизации малорастворимых в воде участников реакции и катализаторов, при этом повышается их локальная концентрация, что может способствовать ускорению протекания реакции. Подобный подход к проведению органических реакции в воде относится к области мицеллярного катализа. Мицеллярный катализ – это явление ускорения химической реакции в присутствии поверхностно-активных веществ за счет локального концентрирования реагентов внутри или на поверхности мицеллы ПАВ.

При использовании низкомолекулярных ПАВ для проведения органических реакций в воде исследователи сталкиваются с рядом проблем, например, не всегда удается очистить продукт от ПАВ. Другая проблема состоит в том, что мицеллообразование у низкомолекулярных ПАВ начинается с некоторой критической концентрации, из-за этого необходимо использовать значительные количества катализатора. Переход к использованию полимерных ПАВ в мицеллярном катализе, поможет преодолеть упомянутые недостатки этого метода. Полимерные мицеллярные катализаторы обладают двумя основными преимуществами. Во-первых, их можно легко отделить от реакционной смеси методом диализа, с помощью чего удастся решить проблему загрязнения продукта молекулами ПАВ. Во-вторых, известно, что полимерные ПАВ способны к солюбилизации и формируют полимерные мицеллы уже при крайне низких концентрациях, что приведет к меньшему расходу катализатора.

Для оценки применимости полимерных веществ в мицеллярном катализе нами были синтезированы гребнеобразные полиэлектролиты, содержащие тетраалкил замещенные аминогруппы, где в качестве одного из заместителей выступали фрагменты мПЭГ разной длины. Полученные полимерные катализаторы демонстрируют значительный ускоряющий эффект в реакциях гидролиза сложного эфира и сочетания Сузуки.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kitano T. et al. Catalytic Organic Reactions in Water toward Sustainable Society // Chem Rev. American Chemical Society, 2018. Vol. 118, № 2. P. 679–746.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 21-73-10132. Авторы выражают благодарность Центру магнитно-резонансных методов исследования вещества, Криогенному отделу, РЦ Методы анализа состава вещества Санкт-Петербургского государственного университета.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ СМЕСЕЙ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И РЫБНОЙ ЖЕЛАТИНЫ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОК

Колотова Д.С., Бордиян В.В., Боровинская Е.В.

*Мурманский арктический университет, научно исследовательская лаборатория  
«Химия и технология морских биоресурсов»*

Производство и использование пластиковой упаковки для хранения пищевой продукции генерирует большие объемы отходов, которые не поддаются биологическому разложению. Кроме того, существует тенденция к постепенному истощению природных ресурсов и постепенное снижение запасов ископаемого топлива, из которого получает большинство промышленного пластика, используемого в качестве исходного сырья для создания упаковки [1]. Таким образом, разработка и создание биоразлагаемых пленок с использованием биополимеров из возобновляемых источников, позволяющих продлить сроки хранения охлажденной продукции, является актуальной задачей. Создание таких пленок позволит решить ряд экологических проблем, связанных с производством и применением пластиков, полученных из нефтяного сырья. Одними из наиболее перспективных материалов для создания биополимеров являются желатина и альгинат натрия, полученные из морских источников [2-4]. Данные биополимеры обладают высокой биосовместимостью и биоразлагаемостью, а также проявляют высокую биологическую и антимикробную активность в сочетании с растительными экстрактами, что представляет большой интерес для пищевой промышленности.

Методами турбидиметрического кислотного титрования, УФ-спектрофотометрии, ИК-спектроскопии и реологии исследовано фазовое поведение и реологические свойства водных смесей альгината натрия и рыбного желатина в зависимости от pH и ионной силы в широком диапазоне массовых соотношений компонентов. Определено оптимальное соотношение компонентов в системе, при котором наблюдается усиление механических и функциональных свойств за счет образования более компактных структур с полимерной матрицей, полученных в результате образования внутренних сшивков. Полученные данные будут служить основой для создания биоразлагаемых пищевых пленок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Said N.S., Howell N.K., Sarbon N.M. *Food Reviews International*, **2023**, 39(2), 1063-1085.
2. Chaari M. et al. *Antioxidants*, **2022**, 11(11), 2095.
3. Shan P. et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2023**, 662, 131013.
4. Derkach S.R., Voron'ko N.G., Kuchina Y.A., Kolotova D.S. *Polymers*, **2020**, 12(12), 3051-3061.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-01233.

## ГЕЛИ НА ОСНОВЕ КАППА-КАРРАГИНАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ДЛЯ ДОСТАВКИ МЕТОТРЕКСАТА

Кочкина Н.Е., Терехова И.В.

*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.  
nek@isc-ras.ru*

Настоящая работа является частью проекта, нацеленного на создание фармакологических гелей пролонгированного действия для лечения онкологических и аутоиммунных заболеваний кожи с помощью лекарственного препарата – метотрексата (MTX). В качестве основы таких гелей в проекте исследуются природные каррагинаны, являющиеся биосовместимыми и нетоксичными полимерами. Поскольку MTX плохо растворим в физиологических средах, в состав гелей включен  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ CD), который обладает солюбилизирующим действием в отношении MTX за счет способности к образованию с ним супрамолекулярных комплексов включения.

На данном этапе нами проведено комплексное исследование гелей на основе каппа-каррагинана (kCR). В работе рассматриваются следующие аспекты: (i) влияние MTX и  $\beta$ CD на реологическое поведение геля kCR; (ii) возможное взаимодействие MTX и  $\beta$ CD с пространственной сетью, образуемой kCR; (iii) высвобождение MTX из гелей и трансмембранная проницаемость *in vitro*.

Структурно-механические свойства гелей kCR, kCR/MTX, kCR/ $\beta$ CD и kCR/ $\beta$ CD/MTX исследованы при температурах 25 и 37°C. На основе анализа компонент комплексного модуля  $G'$  и  $G''$  установлено, что MTX способен менять пространственную сеть геля kCR, делая ее более устойчивой к повышению температуры.  $\beta$ CD проявляет аналогичное, но менее выраженное действие. Напротив, включение в состав kCR геля комплексов MTX/ $\beta$ CD увеличивает лабильность его структуры. В тоже время, при 37°C система kCR/ $\beta$ CD/MTX сохраняет свойства геля. Анализ кривых течения образцов показывает, что гель kCR/ $\beta$ CD/MTX способен легче наноситься на кожу в сравнении с kCR/MTX.

Различия в структуре гелевых композиций подтверждают их морфологические исследования после лиофильной сушки. СЭМ изображения образцов демонстрируют меньшие размеры пор в системах kCR/MTX и kCR/ $\beta$ CD в сравнении с чисто kCR образцом, в то время как в системе kCR/ $\beta$ CD/MTX поры крупнее.

Скорость высвобождения MTX в фосфатном буферном растворе при 37°C, изученная *in vitro*, была выше у гелей с комплексами включения в сравнении с kCR/MTX образцом. Это вполне закономерно и обусловлено следующими факторами: (i) более высоким сродством MTX в составе  $\beta$ CD/MTX комплексов к водной среде; (ii) более лабильной структурой kCR/ $\beta$ CD/MTX гелевой композиции, имеющей пониженную вязкость в сравнении с kCR//MTX системой. Исследования трансмембранной проницаемости MTX показали снижение скорости прохождения лекарства через искусственную полиэфирсульфовую мембрану с размером пор 0.45 мкм в случае использования kCR/ $\beta$ CD/MTX геля. Это связано с более крупным размером  $\beta$ CD/MTX комплексов включения в сравнении с молекулами MTX.

Таким образом, представленные результаты показывают возможность получения гелевых композиций на основе природного kCR, модифицированных  $\beta$ CD для пролонгированного высвобождения MTX.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-23-00891.

## ЛИГНОСУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСТРУКТУРЫ: ОТ САМОСБОРКИ И СВОЙСТВ К ПРИЛОЖЕНИЯМ

Луговицкая Т.Н., Рогожников Д.А., Мамяченков С.В.

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия  
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19  
t.n.lugovitskaia@urfu.ru

Сульфитный лигнин или лигносульфонат является крупнотоннажным побочным продуктом целлюлозно-бумажных предприятий. Особенности химической структуры лигносульфонатов в сочетании с экологической безопасностью, биосовместимостью, биоразлагаемостью и неограниченно воспроизводимой сырьевой базой открывают широкие возможности для практического применения материалов на их основе. Особый интерес представляет получение наночастиц и других лигносульфонатсодержащих наноструктур. В сравнении с исходными лигносульфонатами они приобретают дополнительные ценные свойства вследствие малых размеров, увеличенной площади поверхности и квантовых размерных эффектов.

В докладе обсуждаются физико-химические закономерности самоорганизации лигносульфонатов в смешанных водно-органических средах (этиловый спирт/ацетон EtOH/Ac) с целью получения нано- и микроструктур.

Показано, что вследствие не ковалентных взаимодействий (электростатические эффекты, гидрофобные взаимодействия, образование водородных связей,  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг и др.) макромолекулы лигносульфонатов ассоциируют с образованием наночастиц, размер и заряд ( $\zeta$ -потенциал), которых зависит и контролируется типом лигносульфонатов ( $M_w$  9250 – 46300), природой (EtOH/Ac) и содержанием ( $\varphi$ EtOH/Ac = 0.60 – 73.0 об.%) органической фазы [1, 2].

Определены морфология и структурные особенности супрамолекулярных самосборок воздушно-сухих нанопорошков лигносульфонатов, выделенных из смешанных сред.

Полученные лигносульфонатсодержащие наноструктуры (частицы, везикулы) могут быть весьма перспективны в качестве инкапсулирующих добавок при гидрометаллургической переработке руд цветных металлов [3] и биологически активных стимуляторов роста растительных культур [4, 5].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Lugovitskaya T. N., Kolmachikhina E. B. *Biomacromolecules*, **2021**, 22(8), 3323-3331.
2. Lugovitskaya, T. N.; Naboychenko, S. S. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2020**, 602, 125127.
3. Lugovitskaya T., Rogozhnikov D. *Langmuir*. **2023**, 39(16), 5738-5751.
4. Lugovitskaya T. N. *ACS Applied Nano Materials*. **2022**, 5(6), 8048-8058.
5. Lugovitskaya T. N., Ulitko M. V., Kozlova N. S., Rogozhnikov D. A., Mamyachenkov, S. V. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. **2023**, 97(3), 447-453.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания РФ по Гранту № 075-03-2021-051/5(FEUZ-2021-0017).

# ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ФИБРОИНА ШЁЛКА

Миляева О.Ю., Рафикова А.Р., Ротанова К.Ю., Носков Б.А.

СПбГУ, Институт Химии, Россия 198504, г. Санкт-Петербург,  
Университетский проспект, д. 26  
o.milyaeva@spbu.ru

Фиброин шелка – хорошо известный биополимер, используемый для создания наноструктурированных волокон и мембран [1,2]. Способность фиброина существовать в виде различных модификаций и склонность к самосборке в водных растворах позволяет получить широкий набор различных микро- и нанообъектов на его основе. Возможности использования дисперсий наночастиц на основе фиброина во многом определяются их динамическими поверхностными свойствами.

Динамическая поверхностная упругость и динамическое поверхностное натяжение измерялись как функции времени жизни поверхности и концентрации белка. Увеличение концентрации фиброина приводит к постепенному уменьшению динамического поверхностного натяжения его раствора вплоть до 61 мН/м, что типично белковых растворов. При этом уникальные свойства фиброина приводят к тому, что динамическая поверхностная упругость превосходит соответствующую величину для глобулярных белков в 2-3 раза. Увеличение концентрации фиброина приводит к росту динамической поверхностной упругости, и при концентрации 0,01 мг/мл она превышает 200 мН/м. При концентрациях выше 0,05 мг/мл образуются однородные пленки, для которых динамическая поверхностная упругость оказывается ниже 200 мН/м. Можно предположить, что полученные высокие значения динамической поверхностной упругости связаны с переходом фиброина в модификацию Шелк 3 и образованием агрегатов различной структуры в поверхностном слое.

Изображения, полученные с помощью АСМ, подтверждают это предположение. Даже в области малых концентраций были обнаружены отдельные нитевидные агрегаты. С увеличением концентрации и поверхностного давления помимо отдельных крупных нитей появляется большое число более мелких агрегатов. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к формированию протяженной структуры, толщина адсорбционной пленки увеличивается, агрегаты расположены по всей поверхности пленки и образуют сплошную сетку. Такая пленка обладает наибольшей поверхностной упругостью. Характер полученных изображений для концентраций 0,05 мг/мл и выше позволяет предположить, что на поверхности раздела фаз формируется трехмерная протяженная структура из нитей фиброина.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Priyanka Dubey P., Murab,S., Karmakar S., Chowdhury P.K., Ghosh S., *Biomacromolecules*, **2015**, *12*, 3936-3944.
2. Hu Y., Zou Y., Ma Y., Yu J., Liu L., Chen M., Ling S., Fan Y., *Langmuir*, **2022**, *38*, 14302–14312.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-10021.



# НАНОКАПСУЛЫ С ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ ДОСТАВКИ СЕЗАМОЛА

Мищенко Е.В., Агамова Д.Д., Тимофеева Е.Е., Королёва М.Ю.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
Кафедра наноматериалов и нанотехнологии, Москва, Россия  
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1  
m.yu.kor@gmail.com

Наноэмульсии (НЭ) могут быть использованы для адресной доставки липофильных лекарственных соединений, таких как сезамол. В предыдущих работах методом температурной инверсии фаз были получены и исследованы НЭ с дисперсной фазой, состоящей из олеиновой кислоты с концентрацией 37,5 об.% [1,2]. В данной работе было исследовано влияние 0,7 мас.% сезамола на агрегативную устойчивость НЭ с олеиновой кислотой (рис. 1а). Средний диаметр капель дисперсной фазы НЭ составлял  $40 \pm 3$  нм. При инкапсулировании сезамола размер капель НЭ практически не изменялся, однако в системе происходило так же образование частиц размером  $240 \pm 20$  нм. При этом средний размер мод менялся в пределах погрешности измерений в течение 7 сут.

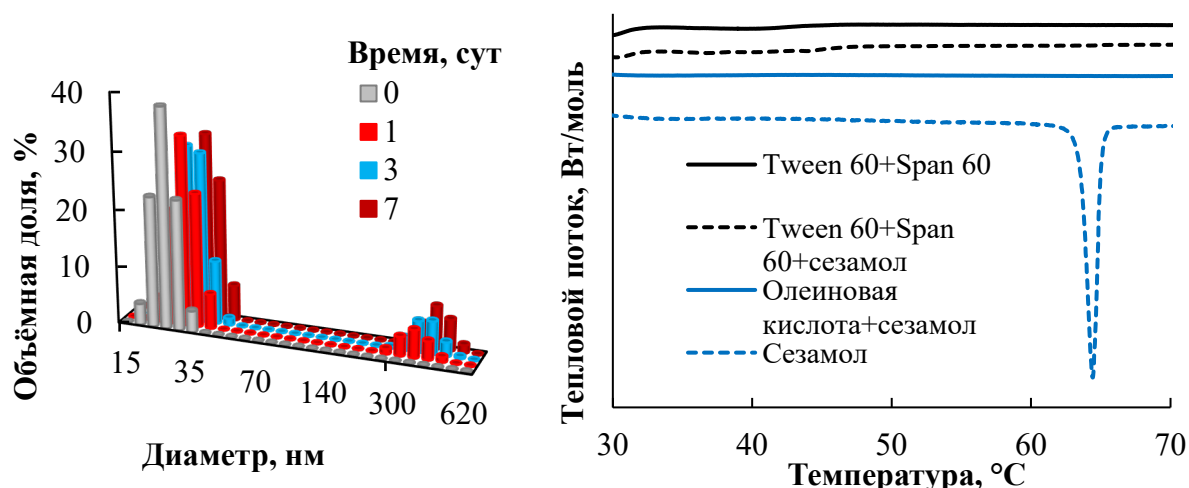


Рис. 1. Распределения по размерам капель в НЭ с дисперсной фазой, состоящей из олеиновой кислоты, в зависимости от времени. Концентрация сезамола 0,7 мас.% (а). Термограммы компонентов НЭ, полученные при скорости нагревания 1 °С/мин (б).

В работе были получены термограммы нагрева компонентов НЭ (рис. 1б). Температура плавления сезамола составляла 64 °С. Отсутствие пиков при данной температуре на кривых нагрева смесей Tween 60+Span 60+сезамол и олеиновая кислота+сезамол вероятно связано с полным растворением сезамола в компонентах НЭ. На основании этого можно предположить, что сезамол как растворяется в ядре капель НЭ, так и вероятно частично встраивается в адсорбционный слой ПАВ на поверхности капель в НЭ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mishchenko E.V., Timofeeva E.E., Artamonov A.S., Portnaya I.B., Koroleva M.Y. *Colloid J.*, **2022**, *84*, 67–73.
2. Mirgorodskaya A.B., Koroleva M.Yu., Kushnazarova R.A., Mishchenko E.V., Petrov K.A., Lenina O.A., Vyshtakalyuk A.B., Voloshina A.D., Zakharova L.Ya. *Nanotechnology*, **2022**, *33*, 155103.

## СЕТКИ ЧЕРВЕОБРАЗНЫХ МИЦЕЛЛ ПАВ С ВНЕДРЕННЫМИ ПРИРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Молчанов В.С., Шишханова К.Б., Филиппова О.Е.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1  
molchan@polly.phys.msu.ru*

Современные коллоидные многокомпонентные гелеподобные системы на основе цилиндрических (червеобразных) мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) и наночастиц различной формы и природы, самоорганизующихся в водной среде, привлекают внимание исследователей как адаптивные или умные мягкие системы нового типа, способные к перестроению структуры и изменению механических свойств под воздействием внешних факторов или небольших изменений состава системы. Механизм изменения структуры системы обычно реализуется через влияние на физические взаимодействия: гидрофобные, электростатические, магнитные. Такие системы могут применяться в косметике, бытовой химии, в нефтедобыче для технологии гидроразрыва пласта.

В данной работе впервые были созданы мягкие вязкоупругие нанокомпозитные сетки на основе переплетенных червеобразных мицелл катионного ПАВ эруцил бис(гидроксиэтил)метиламмонийхлорида (ЭГАХ) и алюмосиликатных нанотрубок глины галлуазита. Данный ПАВ используется в нефтедобыче для создания жидкостей для гидроразрыва пласта. Глина галлуазит - это легкодоступный нетоксичный материал, который представляет собой трубки наноразмеров, заряд поверхности которых зависит от рН. Для изучения полученных систем применялись следующие методы исследования: реометрия, измерение  $\xi$ -потенциала, термогравиметрический анализ и крио-ПЭМ.

Было показано, что нанотрубки индуцируют увеличение вязкости, что объясняется их включением в сетку переплетенных червеобразных мицелл ПАВ посредством прикрепления концов мицелл к двойному слою молекул ПАВ, адсорбированных на поверхности нанотрубок. Соединения между мицеллами и нанотрубками были визуализированы с помощью крио-ПЭМ.

Системы демонстрируют оригинальные кривые течения с двумя наклонами и плато между ними. Данные системы имеют высокие значения вязкости при больших скоростях сдвига, что делает их перспективными для применения в качестве жидкостей для гидроразрыва при нефтедобыче с использованием горизонтальных скважин, где требуются более высокие вязкости растворов.

Было показано, что данная нанокомпозитная система чувствительна к рН. Её вязкость увеличивается в 30 раз с увеличением рН с 4 до 9, что объясняется увеличением поверхностного заряда нанотрубок, благоприятствующего взаимодействию с противоположно заряженными мицеллами.

Таким образом, мы впервые получили мягкие материалы с легко управляемыми реологическими свойствами посредством изменения заряда нанотрубок, встроенных в мицеллярную сетку ПАВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-30013.

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА ПАМАМ-КАЛИКС-ДЕНДРИМЕРОВ И ЛИЗОЦИМА КАК ПУТЬ К НОВЫМ КОМБИНИРОВАННЫМ АНТИМИКРОБНЫМ АГЕНТАМ

Мостовая О.А.<sup>1</sup>, Овчинников Д.Г.<sup>1</sup>, Шиабиев И.Э.<sup>1</sup>, Падня П.Л.<sup>1</sup>, Мухаметзянов Т.А.<sup>1</sup>,  
Волошина А.Д.<sup>2</sup>, Петров К.А.<sup>2</sup>, Стойков И.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18.

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8  
[olga.mostovaya@mail.ru](mailto:olga.mostovaya@mail.ru)

В течение более двух десятилетий множество научных групп активно занимаются изучением дендримеров. Эти разветвлённые макромолекулы со строго определённой структурой находят самое разнообразное применение во многих отраслях деятельности: как средства доставки лекарств и компонентов вакцин, как катализаторы и эффективные экстрагенты. Интересна способность дендримеров связываться с различными биополимерами, такими как ДНК и белки, что обусловлено наличием большого количества сайтов связывания, которые обеспечивают множественные взаимодействия. Поскольку количество связывающих фрагментов существенно возрастает с ростом генераций, наиболее эффективное связывание наблюдается в случае дендримеров высоких генераций. Однако их получение оказывается слишком дорогим в связи со сложностью очистки и протеканием побочных реакций, кроме того, такие генерации обладают высокой цитотоксичностью. В связи с этим поиск новых дендримерных структур с положительными свойствами и одновременным нивелированием отрицательных является серьёзной проблемой органической и супрамолекулярной химии.

Нами впервые изучена самосборка лизоцима с ПАМАМ-каликс-дендримерами первой генерации с макроциклическим ядром *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена. Оказалось, что эти дендримеры способны связывать лизоцим ( $\log K_a = 3.23\text{--}3.82$ ) с образованием нанометровых ассоциатов. Была изучена противомикробная активность по отношению к грамположительным и грамотрицательным штаммам бактерий, противогрибковая активность и цитотоксичность дендримеров, лизоцима и их ассоциатов. Установлено, что изученные дендримеры проявили достаточно высокую активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий и слабую активность против грибных патогенов. Синергетический антибактериальный эффект комбинированных агентов «лизоцим/дендример» был установлен на грамположительном штамме бактерий *Staphylococcus aureus*. Оказалось, что добавление лизоцима улучшает антибактериальные свойства ПАМАМ-каликс-дендримеров, при этом не увеличивая их цитотоксичность. В результате впервые создан комбинированный антимикробный агент на основе ассоциатов «лизоцим/дендример», обладающий улучшенными биологическими свойствами по сравнению с отдельными компонентами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20067.

## РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА МУЛЬТИВАЛЕНТНЫХ ПЛАТФОРМ В КОАЦЕРВАТНЫХ СРЕДАХ И УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ.

Муравьев А.А.<sup>1,2</sup>, Соловьева С.Е.<sup>2</sup>, Антипин И.С.<sup>2</sup>, Скорб Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО, НОЦ ИнфоХимии, Санкт-Петербург, Россия  
191002, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д. 9.

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8  
muravev@itmo.ru

Ограниченное пространство играет важную роль в формировании функциональных материалов ввиду миниатюризации устройств и ускорения отклика. Наиболее известными объектами, реализующими ограниченное пространство, являются ультратонкие пленки и коацерватные комплексы. Фундаментальный интерес к данным объектам обусловлен также вопросами происхождения Жизни в случае коацерватов и созданием нецентросимметрических агрегатов Y-типа для проявления нелинейных оптических свойств в случае пленок Ленгмюра–Блоджетт.

В данном докладе представлены результаты по иммобилизации ферментов в коацерватной фазе для формирования сенсоров на биомолекулы и антигены вирусов, соответственно, а также закономерности рецепторных свойств конъюгатов каликсаренов и краун-эфиров либо пиразольных и терпиридилльных гетероциклов в зависимости от их молекулярной структуры либо ориентации на границе раздела фаз вода–воздух. Среди ключевых результатов данной работы необходимо отметить следующие:

1. Коацерватная фаза полиэлектролитов PEI и PSS способствует улучшенной кинетике Михаэлиса–Ментена при связывании мочевиной кислоты уриказой [1], а также сверхчувствительному определению антигенов золотистого стафилококка.

2. Селективность связывания ионов металлов каликскраун-эфирными рецепторами меняется при переходе из газовой фазы на границы раздела фаз вода–дихлорметан и вода–воздух, а в условиях создания монослоев Ленгмюра связывание ионов металлов принципиально зависит от конформации каликсаренового макроцикла и предорганизации донорных атомов рецепторного фрагмента в макроцикл в случае атомов кислорода [2] и не зависит от них в случае атомов серы [3].

3. Гидронеутральные гетероциклические рецепторы на каликсареновой платформе эффективно связывают макромолекулы ДНК и ионы лантанидов в монослоях Ленгмюра [4, 5] в присутствии оксакраун-эфирных фрагментов, при этом рецепторная способность краун-эфирного и терпиридилного фрагментов по отношению к ионам щелочных металлов и серебра сохраняется, что позволяет управлять ориентацией молекулы на границе раздела фаз вода–воздух в зависимости от состава водной субфазы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Baldina A.A., Pershina L.V. et al *Polymers*, **2022**, *14*, 5145.
2. Muravev A.A., Yakupov A.T. et al *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, *22*, 3535.
3. Muravev A.A., Yakupov A.T. et al *Int. J. Mol. Sci.*, **2022**, *23*, 2341.
4. Muravev A.A., Voloshina A.D. et al *Bioorg. Chem.*, **2023**, *139*, 106742.
5. Muravev A.A., Agarkov A.S. et al *Russ. Chem. Bull.*, **2020**, *69*, 339–350.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10185.

# ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия,  
Москва*

*125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 3  
miachina.m.a.@muctr.ru*

Создание высокоэффективного топливного элемента относится к перспективным направлениям современной электрохимии. Одним из существенных ограничений широкого распространения топливных элементов является высокая стоимость промышленного катализатора на основе платины. В качестве аналога были предложены катализаторы на основе карбида молибдена, чья каталитическая активность может быть сопоставима с активностью платины. Использование полиоксометаллатных комплексов (ПОМ) молибдена в качестве прекурсора  $\text{Mo}_2\text{C}$  делает возможным синтезировать высокодисперсный материал с высокой каталитической активностью. Целью данной работы являлся синтез композиционного материала  $\text{Mo}_2\text{C}$ /углеродные нанотрубки с использованием полиоксометаллатных комплексов и углеродных нанотрубок (УНТ).

В качестве полиоксометаллатных комплексов были использованы тороидальные нанокластеры  $\{\text{Mo}_{154-x}\}$  в виде стабильных дисперсий (молибденовых синей) [1]. В качестве углеродных носителей были выбраны коммерческие углеродные нанотрубки, в том числе *Baytubes*, и углеродные нанотрубки, полученные в лабораторных условиях методом химического осаждения из газовой фазы.

Композиционный материал был получен путем нанесения дисперсии молибденовых синей на углеродный носитель с дальнейшей сушкой при комнатной температуре и прокаливанием в инертной среде при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Были получены серии образцов с различным содержанием карбида молибдена от 6 до 24 % масс. в зависимости от концентрации дисперсной фазы молибденовых синей и типа УНТ. Полученные образцы были охарактеризованы с использованием рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и низкотемпературной адсорбции азота. На рисунке представлено ПЭМ-изображение композиционного материала  $\text{Mo}_2\text{C}$ /УНТ. Синтезированный материал отличается равномерным распределением наночастиц карбида молибдена в объеме углеродных нанотрубок. Средний диаметром частиц карбида составляет  $\sim 10\text{ нм}$ .

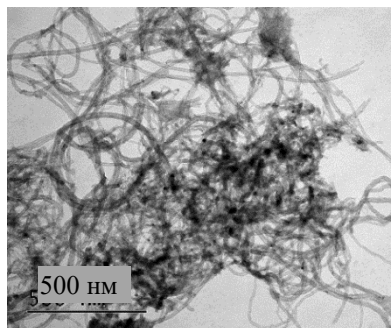


Рис. 1. ПЭМ-изображение композиционного материала  $\text{Mo}_2\text{C}$ /УНТ

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gavrilova N.N., Myachina M.A., Harlamova D.V., Nazarov V.V. *Colloids and Interfaces*, **2020**, 2, 24.

# РАЗРАБОТКА СПОСОБА СИНТЕЗА ЗОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА И ВАНАДИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Накисько Е.Ю., Касимова Л., Гаврилова Н.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047, Россия, г. Москва ул. Миусская площадь д. 9  
211739@muctr.ru*

Известно, что соединения полиоксометаллатов (ПОМ) Мо, V широко применяются в качестве катализаторов, сенсоров, мембран, топливных элементов и суперионных проводников [1]. ПОМ имеют размер от 0,9 до 30 нм и, могут образовывать устойчивые дисперсии – золи. Существуют способы синтеза молибденовых синей путем действия восстановителей на гептамолибдат-ионы в кислой среде (рН = 2) [2], однако аналогичного метода получения молибден-ванадиевых синей в литературе не обнаружено.

Целью работы является синтез золей кислородосодержащих соединений молибдена и ванадия в различных соотношениях с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>).

Молибден-ванадиевые сини были синтезированы путем добавления растворов гептамолибдата и метаванадата аммония к аскорбиновой кислоте в присутствии соляной кислоты. Для определения оптимального рН была синтезирована серия образцов с мольным соотношением [Mo]:[V]:[C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>] = 9:1:10, 8:2:10, 5:5:10, 2:8:10 и значением рН от 0,5 до 3,5 с шагом 0,5. Было установлено, что во всех случаях диапазоне от 0,5 до 1,0 наблюдается агрегация частиц и выпадение осадка в виде крупнодисперсного МоО<sub>3</sub>, а метаванадат-ион в сильнокислой среде переходит в VO<sub>2</sub><sup>+</sup>, в диапазоне от 3,0 до 3,5 наблюдалось постепенное растворение частиц.

Были получены зависимости оптической плотности от рН и было установлено, что область устойчивости полученных систем лежит в диапазоне от 1,5 до 2,5. Также с помощью спектрофотометрического анализа выяснено, что увеличение содержания ванадия в системе обуславливает батохромный сдвиг и снижение оптической плотности исследуемых систем. По данным зависимости окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) от соотношения [Mo]:[V] установлено, что реакции практически полностью протекают в течение трех суток, затем ОВП систем изменяется незначительно. Были получены зависимости ζ-потенциала от рН и показано, что максимальное значение ζ-потенциала составляет -16 ± 3 мВ. По данным фотон-корреляционной спектроскопии было показано, что в системах с соотношением: 9:1:10 и 8:2:10, формируются частицы одного типа, с гидродинамическим радиусом до 4 нм, в системах с соотношением: 5:5:10 и 2:8:10 формируется два типа частиц.

Таким образом, определены условия для синтеза агрегативно устойчивых молибден-ванадиевых золей в широком диапазоне составов частиц.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Milena Jelickic-Stankov, Snezana Uskokovic-Markovic. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **2007**, 21, 8-16.
2. Gavrilova N.N., Myachina M.A., Harlamova D.V., Nazarov V.V. *Journal of Colloids and Interfaces*. **2020**, 4, 1-14.

# ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКЦИИ КНЁВЕНАГЕЛЯ В КОАЦЕРВАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ

Небалуева А.С., Скорб Е.В., Муравьев А. А.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
191002, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д. 9.  
Nebalueva@infochemistry.ru

Сложные коацерваты показали большой потенциал в качестве моделей для ускорения ферментативных реакций из-за электростатических взаимодействий полиэлектролитов, которые образуют ограниченное пространство, в котором протекают реакции. На данный момент примеров органических реакций, проведённых в присутствии полиэлектролитов мало.

Целью нашей работы было установить закономерность в кинетике реакций ароматических альдегидов (2) с барбитуровой кислотой (1) в присутствии и отсутствии коацерватных комплексов в водной среде.

Благодаря появлению окраски продуктов реакции в ходе взаимодействия барбитуровой кислоты с ароматическими альдегидами был использован спектрофотометрический мониторинг реакции, из которого выводился профиль кинетики реакции, из которого находилась константа скорости реакции. Установили, что наиболее показательное ускорение реакции было с фурфуролом в присутствии коацерватного комплекса. (рис. 1)

Благодаря включению коацерватного комплекса в реакцию Кнёвенагеля, было продемонстрировано многократное сокращение времени реакции с десятков минут или часов до нескольких минут. Таким образом, коацерватные комплексы можно предлагать не только для ускорения ферментативных процессов, но и для проведения реакций конденсации, таких как реакция Кнёвенагеля.

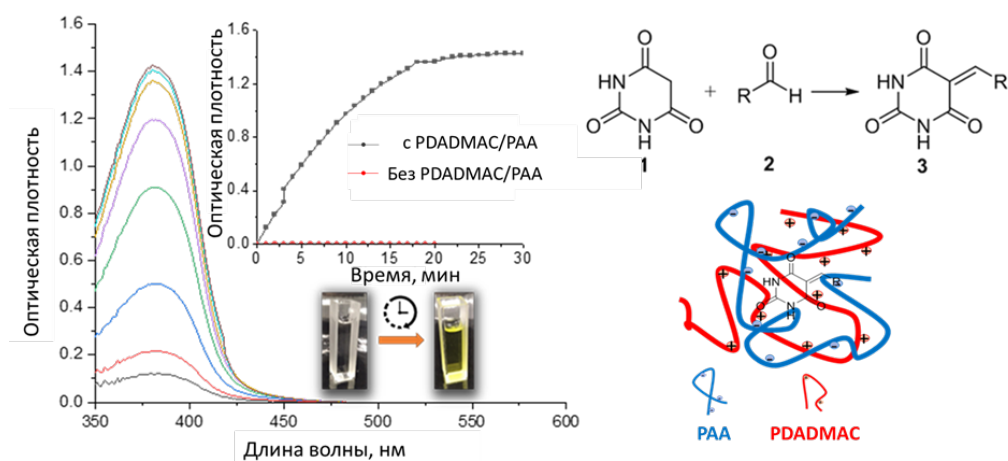


Рис. 1 Динамика образования аддукта Кнёвенагеля из фурфурола и барбитуровой кислоты с коацерватным комплексом PDADMAC/PAA. На вставке показан график зависимости максимума поглощения от времени реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10185.

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА ПЕРОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Потапова Н.В., Касаикина О.Т., Ольхов А.А.

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, корп. 1, Москва, 119991 Россия  
*pot.natalia2010@yandex.ru*

Четвертичные аммониевые соединения (Quaternary ammonium compounds, QAC) широко используются во многих областях промышленности, в косметике, и в быту. QAC обладают бактерицидной активностью и поэтому используются в качестве дезинфицирующих средств, фунгицидов и биоцидов; сочетание многих QAC с различными носителями представляет собой одну из наиболее перспективных стратегий получения антимикробных биоматериалов [1–3]. Катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), в том числе QAC, катализируют гомолитический распад гидропероксидов (ROOH) и ускоряют процессы радикально–цепного окисления углеводов и липидов, что, возможно, является одним из механизмов их бактерицидного действия. Производные холина (Ch), включающие катион четвертичного аммония ( $R_4N^+$ ), которые можно отнести к классу QAC, играют важную роль в живых организмах. Биомедицинские исследования последних лет показывают, что ацетилхолин (ACh), ключевой медиатор в центральной и периферической нервной системах, также каталитически ускоряет процесс распада ROOH [4].

Нами установлено, что QAC (катионные ПАВ, Ch, ACh), адсорбированные на твердом носителе (стекло, целлюлоза) сохраняют каталитическую активность в радикальном распаде ROOH. В последнее время проявляется большой интерес к биосовместимым нетоксичным биополимерам и их применению в биомедицине. Исследование сочетания ACh с природными биоразлагаемыми полимерами - полилактидом (ПЛА) и полигидроксibuтиратом (ПГБ) показали, что оба полимера растворяются в хлороформе с образованием наноразмерных глобул, а добавление 1 мМ ACh к растворам полимеров уменьшает дзета-потенциалы и размеры частиц, в частности, ПГБ с 500 нм до 100 нм, а в случае ПЛА со 110 нм до 90 нм. Измерение скоростей генерирования радикалов показало, что имеет место синергизм в растворах ПЛА и ПГБ с ACh: смеси ускоряют радикальный распад ROOH активнее растворов индивидуальных компонентов. Взаимодействие ACh с биосовместимыми ПЛА и ПГБ открывает перспективы для создания биополимерных волокнистых материалов, включающих ACh, с новыми свойствами, которые могут использоваться в биомедицине.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hegstad K., Langsrud S., Lunestad B.T., Scheie A.A., Sunde M., Yazdankhah S.P. *Microb Drug Resist.*, **2010**, *16*, 91–104.
2. Kwaśniewska D. et al. *Pathogens.*, **2020**, *9*, 459-471.
3. Vereshchagin A.N., Frolov N.A., Egorova K.S., Seitkalieva M.M., Ananikov V.P., *Int J Mol Sci.*, **2021**, *22(13)*, 6793.
4. Касаикина О. Т., Потапова Н. В., Круговов Д. А., Писаренко Л.М., *Кинетика и катализ*, **2017**, *58(5)*, 567–573.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-03-00753 и в рамках государственного задания ФАНО России 122040500074-1.



# ФОТО- И ТЕРМОИНИЦИИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В СРЕДЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИЭФИРА С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ МОНОЭФИРА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Прытков В.А., Осипова А.М., Улахович Н.А., Кутырева М.П.

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Химический институт  
им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1  
vaaprytkov@gmail.com

Технология создания функциональных наноматериалов для биомедицины с использованием подходов зеленой химии является одной из наиболее перспективных на сегодняшний день. Использование для дизайна и синтеза металлосодержащих нанокомпозитов биоподобных полимеров разветвленной структуры позволяет предложить новые подходы к синтезу нетоксичных и биосовместимых металлосодержащих материалов методами синтетической «зеленой химии». Был разработан green-like одностадийный подход к синтезу коллоидно устойчивых плазмонически активных наночастиц серебра AgNPs в организирующей среде сверхразветвленного полиэфира, содержащего терминальные фрагменты моноэфира малеиновой кислоты **G2OH-estMA** (содержание карбоксильных групп  $19.7 \pm 0.1 \%$  масс) с использованием термо- и фотоинициации процесса нуклеации серебра в водной среде. В качестве прекурсора был использован  $\text{AgNO}_3$ . Сверхразветвленный полиэфир **G2OH-estMA** является и восстановителем, и стабилизатором наночастиц серебра. Оценено влияние способа инициации реакции восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  и мольного отношения  $\text{Ag}^+/\text{COOH}$ -фрагменты полиэфира на морфологию образующихся наночастиц. Установлено, что термоинициация при мольном отношении компонентов  $\text{Ag}^+/\text{COOH}$  1:50 и 1:12 приводит к образованию нанокомпозитов AgNPs сферической формы ( $d_h^{\text{сред.}} = 107 \pm 1$  и  $62 \pm 1$  соответственно) (рис.1а), повышение температуры приводит к увеличению скорости протекания реакции восстановления. При фотоинициации и варьировании мольного отношения  $\text{Ag}^+/\text{COOH}$  от 1:70 до 1:4 наблюдается формирование сферических и стержневых (AgNPs-5) наноструктур (рис.1б). Синтезированные плазмонически активные нанокомпозитные составы представляют собой агрегаты сверхразветвленного полиэфирополималеата **G2OH-estMA**, допированного наночастицами Ag и могут найти применение в фармакологии для антибактериальной терапии и тераностики.

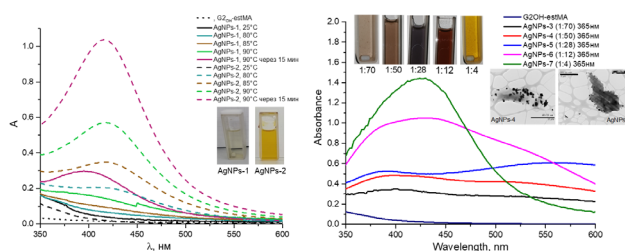


Рис. 1. Электронные спектры поглощения, фотографии и данные ПЭМ образцов AgNPs-1 – 2 (а) и AgNPs-3 – 7 (б).

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета “Приоритет-2030”. Морфология поверхности синтезированных наночастиц была оценена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на оборудовании Междисциплинарного центра “Аналитическая микроскопия” Казанского федерального университета.

# ПРИМЕНЕНИЕ ГЕНЕРАТИВНЫХ ПОДХОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ РОСТА КРИСТАЛЛОВ И ТОНКИХ ПЛЁНОК

Редьков А.В.

*Институт Проблем Машиноведения Российской академии наук, 199178, Россия, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д.61  
avredkov@gmail.com*

К настоящему времени разработаны мощные цифровые инструменты для поиска и предсказания кристаллической структуры новых веществ с искомыми свойствами [1]. Несмотря на это, внедрение подобных материалов в промышленность по-прежнему происходит крайне медленно. Основная проблема заключается в сложности разработки технологии синтеза и ростового оборудования, поскольку необходимо проводить многочисленные эксперименты по определению материальных констант, оптимальных условий для получения кристалла с нужной кристаллической структурой, дефектностью, однородностью, и чистотой от примесей. Имеющийся теоретический задел [2,3] часто помогает определить искомые диапазоны ростовых условий, однако не позволяет полностью и точно описать все ростовые режимы кристаллов, тонких плёнок, и сопутствующих ростовых явлений. Таким образом, крайне актуальной остается разработка новых цифровых подходов и инструментов, которые позволили бы упростить анализ и оптимизацию процесса синтеза без необходимости проведения большого числа дорогостоящих экспериментов.

В докладе представлен новый генеративный подход, разработанный для описания эпитаксиального роста кристалла или тонкой пленки с учетом всех возможных сопутствующих явлений и неустойчивостей на примере роста из газовой фазы. Подход состоит в использовании высокопроизводительного атомистического моделирования ростового процесса для генерации массива данных о том, как и в каком режиме протекает рост при тех или иных условиях, какую морфологию и свойства имеет растущая поверхность. После получения массива данных к нему применяются различные методы машинного обучения для обработки и обобщения полученных численно результатов и выявления основных зависимостей. Подход применен к описанию роста кубического кристалла Косселя, и продемонстрированы его преимущества. По сравнению с классическими методами моделирования (в т.ч. Монте-Карло), подход позволяет делать оценку всех ростовых параметров на 3-4 порядка быстрее, что впервые открывает возможность «прокинуть» мост между атомистическими масштабами и макроскопическим ростом кристалла, и, таким образом, осуществлять оптимизацию конструкции ростовых реакторов методом конечных элементов с учетом всех микроскопических явлений и режимов на поверхности растущего кристалла.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Oganov A. R., Glass C. W. *The Journal of chemical physics*, **2006**, 124 (24), 244704.\
2. Dubrovskii, V. G. *Nucleation theory and growth of nanostructures*, **2014**, (p. 601). Berlin: Springer.
3. Redkov A.V., Kukushkin S.A. *Crystal Growth & Design*, **2020**, 20 (4), 2590-2601.

## СТАБИЛИЗАЦИЯ НАБУХАЮЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СУСПЕНЗИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сафаров Ф. Э.<sup>1</sup>, Телин А. Г.<sup>1</sup>, Фахреева А. В.<sup>1</sup>, Подлеснова Е. В.<sup>2</sup>, Овчинников К. А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «Уфимский Научно-Технический Центр», 450078, Россия, г. Уфа,  
ул. Кирова, д. 99/3,

<sup>2</sup> ООО «Газпромнефть - Промышленные Инновации», 197350, Россия, г. С.-Петербург,  
дорога в Каменку, д. 74, литера А  
safarovfi@ufntc.ru

В работе рассматривается вопрос увеличения седиментационной стабильности суспензий набухающих алюмосиликатов, применяемых в различных технологических процессах. Известно, что при транспортировке дисперсий по трубопроводам могут происходить осложнения, которые заключаются в срыве потока и нарушении гомогенности транспортируемой массы. Это вынуждает снижать концентрацию дисперсной фазы, что приводит к ухудшению экономической эффективности транспорта таких гетерогенных систем. Целью работы является увеличение эффективности трубопроводного гидротранспорта концентрированных суспензий алюмосиликатов за счёт снижения их предела текучести и увеличения седиментационной устойчивости.

Особенностью работы с набухающими суспензиями является необходимость ингибирования ионного обмена между дисперсной фазой и растворителем, в противном случае их перекачка будет осложнена набуханием частиц дисперсной фазы и ростом их линейных размеров, что приведёт к снижению стабильности суспензии. Для увеличения стабильности суспензий применяют пластифицирующие добавки, ПАВ, полимеры, дисперсанты, растворители [1, 2]. Добавки не должны влиять на процессы агрегации частиц дисперсной фазы.

В работе используется подход, заключающийся во введении ингибиторов набухания глинистых материалов органической и неорганической природы, а также неионогенных поверхностно-активных веществ. Данные добавки увеличивают седиментационную стабильность алюмосиликатных суспензий. Это приводит к росту эффективности их транспорта, ввиду того, что содержание дисперсной фазы в транспортируемой суспензии можно повысить с 10 % до 15 %. Отметим, что без модификации концентрированная суспензия (содержание дисперсной фазы 15 %) имеет вид густой пасты, перекачка которой невозможна, поскольку наблюдаются срыв потока и блокирование трубопровода твердыми набухшими в воде частицами.

После проведения реологических сдвиговых и осцилляционных тестов оптимизирован состав комплексной модифицирующей добавки, предотвращающей агрегацию частиц дисперсной фазы суспензии и обеспечивающей её седиментационную устойчивость при температурах до 70 °С. Это позволяет без проблем осуществлять транспорт суспензии с содержанием дисперсной фазы 15 %. Данная информация позволит применять предложенный подход для стабилизации схожих алюмосиликатных дисперсий.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Глущенко В. Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. М. : Интерконтакт Наука. 2008. 725 с.
2. Урьев Н. Б. // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81, №. 5. С. 642.

## СОСТАВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР $Cd_xPb_{1-x}S/CdS$ , ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ КАДМИЯ

Селянина А.Д.<sup>1</sup>, Дёмина Д.А.<sup>1</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>1,2</sup>, Марков В.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Россия, ул. Мира, д. 19.

<sup>2</sup> Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России, 620062, Екатеринбург, Россия, ул. Мира, д. 22.  
n-kutyavina@mail.ru

Соединения в системе  $CdS-PbS$  – хорошо известное семейство оптоэлектронных материалов, среди которых своими уникальными электрофизическими и полупроводниковыми свойствами выделяются пересыщенные твёрдые растворы замещения  $Cd_xPb_{1-x}S$ . Наиболее распространённая область применения пересыщенных твердых растворов замещения в системе  $CdS-PbS$  – оптоэлектроника видимого и инфракрасного спектрального диапазона. Чувствительность сульфида свинца к ближнему ИК-излучению и высокая фотопроводимость  $CdS$  в видимой области позволяют получать слои  $Cd_xPb_{1-x}S$ , детектирующие излучение с длиной волны от 0.4 до 3.1 мкм в зависимости от состава и используемых прекурсоров.

Синтезированные с использованием галогенидов кадмия ( $CdCl_2$ ,  $CdBr_2$  и  $CdI_2$ ) пленки в системе  $CdS-PbS$  обладают достаточно высокой чувствительностью к ИК-излучению (рис. 1а). Максимальный фотоответ 1820 ( $CdCl_2$ ), 1260 ( $CdBr_2$ ) и 3630 ( $CdI_2$ ) мкВ наблюдается для двухфазных плёнок, синтезированные из ванн с содержанием 0.04 моль/л  $CdNaI_2$ . В их состав наряду с пересыщенными твердыми растворами входит аморфный сульфид кадмия: 68%  $Cd_{0.058}Pb_{0.942}S$  + 32%  $CdS$ , 76%  $Cd_{0.042}Pb_{0.958}S$  + 24%  $CdS$ , 70%  $Cd_{0.030}Pb_{0.970}S$  + 30%  $CdS$ . Дальнейшее повышение концентрации соли кадмия (> 0.04 моль/л) в реакционной ванне приводит к формированию пленок, содержащих 90 – 100 %  $Cd_xPb_{1-x}S$  ( $0.038 \leq x \leq 0.068$ ) и 0 – 10 мол. % аморфной фазы  $CdS$ . Уменьшение концентрации аморфной фазы сульфида кадмия приводит к снижению и вольтовой чувствительности пленок, и омического сопротивления (рис. 1б).

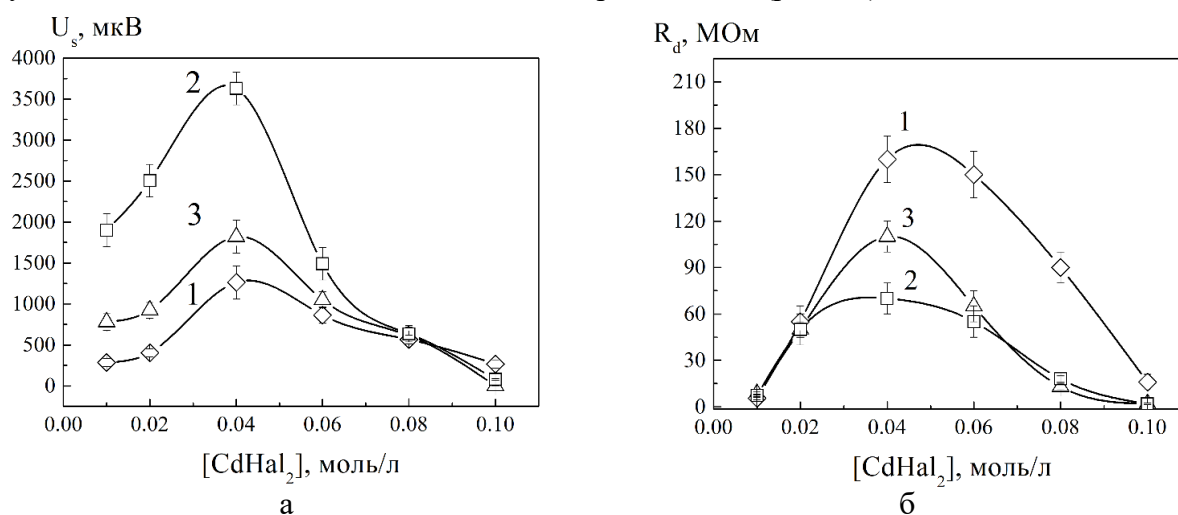


Рис. 1. Зависимость вольтовой чувствительности  $U_s$  (а) и темного сопротивления  $R_d$  и (б) пленок пересыщенных твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  на кварцевом стекле от содержания соли кадмия в реакционной ванне: 1 –  $CdI_2$ ; 2 –  $CdCl_2$ ; 3 –  $CdBr_2$

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического лидерства «Приоритет-2030».

# ВЛИЯНИЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА АССОЦИАТИВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ СУЛЬФОПРОИЗВОДНОГО ПОРФИРИНА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Скоробогаткина И.А.<sup>1,2</sup>, Лебедева Н.Ш.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия  
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.*

<sup>2</sup>*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.  
Irina.Sk.01@mail.ru*

Порфирины и их производные применяются в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии онкологических заболеваний, и считаются перспективными соединениями для фотоинактивации патогенных микроорганизмов. Для успешного применения в указанных направлениях порфирины должны соответствовать ряду требований: обладать растворимостью в воде, иметь высокий квантовый выход активных форм кислорода при фотоактивации и др. Сульфопроизводные порфирины являются наиболее легкими в получении водорастворимыми порфиринами, однако склонны к образованию Н-ассоциатов [1]. С целью смещения равновесия мономер-димер в сторону мономерной формы порфирина применяют различные поверхностно активные вещества. При этом порфирин локализуется в мицеллах или на их поверхности [2].

В данной работе проведено исследование состояния 5-[4'-(1'',3''-бензотиазол-2''-ил)фенил]-10,15,20-трис(4'-сульфофенил)порфина в натрий-фосфатном буфере в присутствии анионного ПАВ - додецилсульфата натрия (SDS). Исследование состояния порфирина в растворе проводилось с помощью спектрофотометрических методов анализа.

Для определения состояния порфирина в буферном растворе была приготовлена серия растворов с различной концентрацией ПАВ от 0 до 0.02 моль/л. Зарегистрированы электронные спектры поглощения, спектры флуоресценции порфирина, определено время жизни флуоресценции порфирина в растворах с разным содержанием SDS. Установлено, что в предмицеллярной области (концентрация SDS до 0.002 моль/л) порфирин самоассоциирован. Добавление ПАВ способствует увеличению числа мономерных форм порфирина за счет разбивания агрегатов порфирина молекулами поверхностно-активного вещества. Установлено, что исследуемый порфирин локализован в мицеллах SDS. Установлено, что наличие сульфозамещенного порфирина в растворе уменьшает критическую константу мицеллообразования SDS от  $8 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Результаты работы могут быть в дальнейшем использованы при разработке методик антимикробной фотодинамической терапии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E.S. Yurina, N.Sh. Lebedeva, A.N. Kiselev, M.A. Lebedev, I.A. Skorobogatkina, Y.A. Gubarev, S.A. Syrбу. *Journal of Molecular Liquids*, **2023**, 383, 122181 - 122188.
2. P.J. Goncalves, D.S. Correa, P.L. Franzen, L. De Boni, L.M. Almeida, C.R. Mendonca, I.E. Borissevitch, S.C. Zilio. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2013**, 112, 309-317.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20140.

# НОВЫЕ МАГНИТОАКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ДИЗАМЕЩЕННЫХ ИМИННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ И КАТИОНОВ Fe(III)

Стрельникова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Шутилов И.Д.<sup>1</sup>, Овсянников А.С.<sup>1</sup>, Пятаев А.В.<sup>2</sup>,  
Исламов Д.Р.<sup>1</sup>, Дороватовский П.В.<sup>3</sup>, Лазаренко В.А.<sup>3</sup> Литвинов И.А.<sup>1</sup>,  
Соловьева С.Е.<sup>1</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>3</sup>Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва,  
Россия

*JStrelnikova@yandex.ru*

Способность молекулярной системы существовать в двух различных электронных состояниях представляет собой особенно интересное свойство, поскольку при этом могут выполняться логические операции, что обуславливает широкий спектр применения (катализ, квантовая спинтроника, бинарное хранение данных, датчики температуры, давления и т.д.) [1].

Одним из наиболее ярких примеров бистабильности молекул, безусловно, является спин-кроссовер. Эффект спин-кроссовера — это изменение спинового состояния атома под действием внешних возмущений (изменение температуры, давления, магнитного поля и т.д.), происходящее в координационных соединениях  $3d$ -элементов с электронными конфигурациями  $d^4$ - $d^7$ . В высокоспиновой и низкоспиновой конфигурациях соединения проявляют различные структурные (расстояния между атомами, углы связей), магнитные, диэлектрические и оптические свойства [2].

Среди органических рецепторов (тия)каликс[4]арены и их функциональные производные привлекают большое внимание представляют собой привлекательные молекулярные строительные блоки для построения таких материалов, так как их свойствами можно управлять путём варьирования как природы катионов металлов, так и путём введения различных по природе координирующих фрагментов как на нижний, так и верхний обод макроцикла [3].

В данной работе представлен синтез новых молекулярных строительных блоков на основе дизамещенных иминных производных (тия)каликс[4]аренов и их d-/f-комплексов в кристаллической фазе. Настройка свойств образующихся металлоорганических структур проводилась за счет целенаправленной функционализации макроцикла путём введения нового координирующего центра на нижний обод с использованием спейсера различной гибкости. Структуры полученных соединений были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H.L.C. Feltham, A. S. Barltrop, S. Brooker. *Coord. Chem. Rev.* 2017. **344**. 26-53.
2. A. B. Gaspar, M. Seredyuk. *Coord. Chem. Rev.* 2014. **268**. 41-58.
3. Ovsyannikov A., Solovieva S., Antipin I., Ferlay S. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. **352**. 151–186.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № № 22-73-10139.

## ЭФФЕКТЫ ОГРАНИЧЕННОСТИ СИСТЕМЫ В ГЕТЕРОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ КАПЕЛЬ НА ТВЕРДЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЯДРАХ

Щёкин А.К.<sup>1</sup>, Гостева Л.А.<sup>1</sup>, Лебедева Т.С.<sup>1</sup>, Татьянаенко Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9.  
d.tatyanenko@spbu.ru

Образование капель на гетерогенных центрах (примесях) является одним из основных механизмов зарождения новой фазы в метастабильном паре в реальных условиях. У капель, зарождающихся на таком центре, существенно ниже активационный барьер нуклеации — свободная энергия, необходимая для образования критического зародыша, это делает нуклеацию возможной при весьма низкой степени метастабильности среды.

При описании нуклеации капель в пересыщенном паре обычно полагают, что единичная зарождающаяся капля очень мала по сравнению с размером системы и не может заметно влиять на свойства пара. Однако, при моделировании нуклеации часто используется ограниченная система в виде ячейки небольшого размера, часто с периодическими граничными условиями. При этом возникает эффект существенного понижения концентрации молекул пара в ячейке при образовании частицы новой фазы. Аналогичный эффект существует при проведении расчетов в рамках метода функционала плотности с использованием канонического ансамбля. В [1–3] были описаны термодинамические эффекты ограниченности системы при гомогенной нуклеации одной капли, кардинально меняющие картину нуклеации. В частности, при рассмотрении гомогенной нуклеации в малой системе возникают устойчивые капли [4–6], чего не происходит в неограниченной системе.

Мы рассмотрели термодинамику нуклеации капель на твердых сферических ядрах в пересыщенном паре сначала на макроскопическом уровне описания с использованием раскливающего давления в образующейся жидкой пленке, а затем с использованием двух вариантов классического метода функционала плотности — квадратно-градиентного приближения с уравнением Карнахана–Старлинга для жестких сфер [7] и с использованием приближения случайной фазы и теории фундаментальной меры [8,9].

Мы изучали зависимость изначального химического потенциала пара от числа молекул в образовавшейся капле, а также число и устойчивость равновесных с паром капель в каноническом ансамбле по сравнению с большим каноническим. В зависимости от параметров обнаружено два режима — (1) с одной устойчивой каплей и (2) с тремя равновесными каплями, самая малая и самая большая из которых устойчивы, а третья — критическая. Появление второй (большей) устойчивой капли является следствием ограниченности системы. При малом общем числе молекул наблюдается решение в виде сидячей капли на поверхности ядра конденсации. Она устойчива в каноническом ансамбле, но может соответствовать критической в большом каноническом. Это открывает возможность расчета распределений плотности и характеристик критических капель, в том числе сидячих, минимизацией функционала в каноническом ансамбле вместо поиска седловой точки в большом каноническом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А.И. *Успехи химии*, **1964**, 33, 873–899. § 8.
2. Ulbricht H., Schmelzer J., Mahnke R., Schweitzer F. *Thermodynamics of Finite Systems and the Kinetics of First-Order Phase Transitions*. Leipzig: Teubner, **1988**.
3. Shchekin A.K., Volkov N.A., Koga K. *J. Chem. Phys.*, **2019**, 151, 244903.

# МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОВОЛОКНИСТЫМ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Трегубенко В.Ю.<sup>1</sup>, Белопухов Е.А.<sup>1</sup>, Симунин М.М.<sup>2</sup>, Казакова О.А.<sup>2</sup>, Слептерев А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, Омск, Россия  
644050, Россия, г. Омск, пр. Мира, 11

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия  
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79  
eabelopukhov@omgtu.ru

Механическая прочность – одна из основных характеристик, определяющих надежность и эффективность использования твердых катализаторов в промышленности. Базовым компонентом большинства гетерогенных катализаторов нефтепереработки является оксид алюминия, что обусловлено его разветвленной мезопористой структурой, высокой удельной поверхностью, разнообразием гидроксильного покрова, а также пластичностью при формовании и хорошими связующими качествами.

В данной работе в качестве компонента носителя катализаторов гидроочистки рассматривается новый материал – нановолокнистый оксид алюминия [1], который представляет собой нановолокна оксида алюминия диаметром 8–20 нм и длиной до 10 см, при этом соотношение диаметра к длине контролируется условиями синтеза.

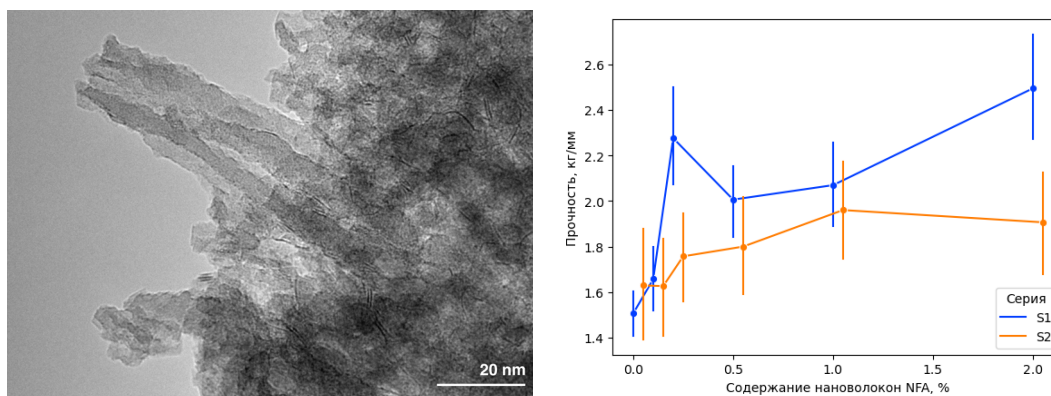


Рисунок 1. Снимок просвечивающей электронной микроскопии образца катализатора, приготовленного на носителе, содержащем нановолокнистый оксид алюминия.

Зависимость прочности образцов носителей от содержания нановолокон

В работе исследовано влияние содержания нановолокнистого оксида алюминия на физико-химические (удельная поверхность, пористость, фазовый состав, кислотность) и механические (прочность) характеристики алюмооксидных носителей катализаторов, а также на каталитическую активность полученных на основе данных носителей катализаторов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Minakov A.V., Pryazhnikov M.I., Simunin M.M., et al. *Journal of Molecular Liquids*, **2022**, 367, Part A, 120385.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-20031.



## ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ГИДРОКСИАПАТИТА В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОЙ ДИФФУЗИИ И АГРЕГИРОВАНИЯ

Краснова В.Ф., Брусевич А., Гончаров В.В., Уласевич С.А.

*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
197101, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д. 9  
saulasevich@itmo.ru*

Одной из основных задач в области материаловедения является разработка функциональных биоматериалов с уникальной иерархической структурой и свойствами. В частности, создание периодических паттернов представляет большой интерес для изготовления биомиметических материалов и модельных систем [1–3]. Для создания таких материалов важно фундаментальное понимание механизмов, которые протекают в системе. Например, реконструкция кости сложный процесс, так как эта ткань человека имеет сложную структуру и состоит в пересчете на сухой вес примерно на 70% из минеральной составляющей, и на 30% из органической матрицы [2]. Однако исследование процессов формирования периодических упорядоченных паттернов на основе гидроксиапатита (ГА) в условиях ограниченной диффузии и кристаллизации позволяет лучше понять процессы остеогенеза в организме и создать различные системы доставки лекарственных соединений.

Целью данной работы является исследование процессов кристаллизации и формирования 3D-градиентных структур из фосфатов кальция в органической полимерной матрице.

Установлено, что полученные паттерны обладают пьезоэффектом, который характерен и для природных костей. Исследование биосовместимости полученных структур ГА *in vitro* с использованием C2C12 позволило обнаружить уникальный эффект формирования клеточной ткани на кольцах ГА, при котором клетки C2C12 повторяют исходный рисунок паттерна.

Таким образом разработанный метод 3D-самоорганизации роста клеток может быть перспективным методом трехмерной градиентной инженерии материалов. Представленная система имеет большой потенциал в биомедицинской сфере и может быть использован в инженерии костной ткани.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Nepal D., Kang S., Adstedt K.M., Kanhaiya K., Bockstaller M.R., Brinson L.C., Heinz, H. *Nature materials*, **2023**, 22, 18-35.
2. Lemos R., Maia F.R., Reis R.L., Oliveira J.M. *Advanced NanoBiomed Research*, 2022, 2, 2100116.
3. Eltantawy M.M., Belokon M.A., Belogub E.V., Ledovich O.I., Skorb E.V., Ulasevich S.A. *Advanced NanoBiomed Research*, **2021**, 1, 2000048.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-79-10244.

## РОЛЬ ХЛОРИД-ИОНОВ В ФОРМИРОВАНИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В СРЕДЕ ГИДРОХЛОРИДОВ ОЛИГОХИТОЗАНОВ

Уродкова Е.К.<sup>1</sup>, Урюпина О.Я.<sup>1</sup>, Шкарбун А.В.<sup>2</sup>, Жаворонок Е.С.<sup>2</sup>, Сенчихин И.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук, Москва, Россия*

*119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

<sup>2</sup>*РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

*119571, Россия, г. Москва, просп. Вернадского, д. 86*

*urodkovakatja@mail.ru*

Хитозан – биополимер, активно используемый для создания материалов различного назначения. Ограниченная растворимость этого полисахарида в воде при значениях рН, близких к физиологическим, затрудняет разработку на его основе препаратов медицинского назначения. Одним из путей решения этой проблемы является снижение молекулярной массы и перевод полимера в солевую форму, например, в гидрохлорид. Несмотря на то, что, противоионы могут оказать существенное влияние на формирование металлических частиц при синтезе нанодисперсий в растворах хитозанов, этот вопрос не до конца изучен. В связи с этим целью настоящей работы было выявление роли хлорид-ионов в формировании наночастиц серебра (AgNPs) в водных растворах гидрохлоридов олигохитозанов (ОХТ-Гх).

В качестве объектов исследования были выбраны N-реацетилированный гидрохлорид (ОХТ-Гх) и свободный от хлорид-ионов олигохитозан (ОХТ-С) с молекулярными массами 12 кДа и степенью ацетилирования 24 и 25 мол.%, соответственно. Синтез AgNPs в водных растворах ОХТ вели из нитрата серебра по методике [1].

Синтез контролировали методами УФ-видимой спектрофотометрии и динамического рассеяния света. Структурно-морфологические исследования AgNPs проводили с использованием электронной микроскопии, рентгеновского микроанализа, а также порошковой рентгеновской дифрактометрии. Оценку противомикробной активности осуществляли методом серийных микроразведений.

В работе проанализированы особенности кинетики восстановления ионов серебра и формирования наночастиц. Установлено, что процесс восстановления удовлетворительно описывается в координатах уравнения псевдо-первого порядка. Показано, что в среде ОХТ-С преобладают достаточно мелкие отдельные частицы (10–25 нм), тогда как в случае ОХТ-Гх частицы формируют агрегаты размером 60–90 нм. С помощью качественного рентгенофазового анализа в системах на основе ОХТ-Гх, помимо нанокристаллического серебра, обнаружена фаза AgCl; рассмотрено ее влияние на динамику формирования дисперсий. Высказано предположение об образовании AgCl преимущественно на ранних стадиях синтеза AgNPs и обсуждена роль этой фазы в формировании агрегатов.

Показано, что все нанодисперсии проявляют выраженную антибактериальную активность, причем минимальные подавляющие концентрации дисперсий на основе ОХТ-Гх и ОХТ-С практически не различаются.

Полученные результаты представляют интерес при разработке систем, ориентированных на биомедицинское применение.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Uryupina O.Ya., Urodkova E.K., Tikhonov V.E., Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N. *Colloid J.*, **2021**, 83, 142–150.

# ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИ(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ) НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Фазлеева Р.Р.<sup>1</sup>, Насретдинова Г.Р.<sup>1</sup>, Евтюгин В.Г.<sup>2</sup>, Губайдуллин А.Т.<sup>1</sup>, Янилкин В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.*

<sup>2</sup>*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия  
420018, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18  
rezeda.fazleeva@iopc.ru*

В последние годы в науке активно развивается миниатюризация объектов синтеза и исследований, что способствует энерго- и ресурсосбережению, а также экологической безопасности. Получение наноразмерных моно- и би(поли)металлических частиц позволяет не только достигать этих целей, но и придавать этим частицам особые специфические свойства, отличные от свойств массивного металла, которые широко применяются во многих востребованных областях науки, таких как, например, катализ. С этой целью на данный момент уделяется особое внимание к развитию методов и технологий получения высокоэффективных псевдогомогенных металлических нанокатализаторов.

При этом наряду с синтезом псевдогомогенных нанокатализаторов необходимо синхронно решать задачи их выделения и регенерации. Эти задачи могут быть успешно решены при связывании катализаторов на поверхности больших по размеру НЧ иной природы: оксиды металлов, наноцеллюлоза, фуллерен, нанотрубки, силикатные наночастицы и другие. Введение подобных наноконкомпозитов в каталитические реакции облегчает выделение катализатора из зоны ее проведения путем фильтрации, центрифугирования или притяжения к магниту в случае магнитно-активных носителей.

В данной работе мы сообщаем об эффективном медиаторном электросинтезе моно- (Pd, Au, Ag, Pt, Rh) и биметаллических (PdAu, PdCu) НЧ в среде ДМФА и воды, стабилизированных полимером поли(N-винилпирролидоном) (ПВП) на поверхности наноцеллюлозы (НЦ) (наностержни -  $l = 5946 \pm 4819$  нм,  $d = 147 \pm 38$  нм; нановолокна -  $l = \sim 2500$  нм,  $d = 57 \pm 36$  нм).

Результатами синтезов являются наноконкомпозиты НЧ-М, имеющих преимущественно сферическую форму, при этом средний размер непосредственно самих металлов составляет от 4 до 78 нм в среде ДМФА и 1 до 28 нм в воде в зависимости от получаемого металла. Полученные наноконкомпозиты проявляют каталитическую активность в реакции восстановления *n*-нитрофенола боргидридом натрия в водной среде.

Исследования были выполнены с использованием методов циклической вольтамперометрии, микроэлектролиза, препаративного электролиза, динамического светорассеяния, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, УФ-видимой спектроскопии и порошковой рентгеновской дифракции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 22-23-00122.

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИОННОГО Понижения Прочности Ионно-Ковалентных Твёрдых Тел

Флягина И.С., Малкин А.И.

*Институт физической химии и электрохимии Российской академии наук,  
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4.  
irina.fliagina@gmail.com*

Хорошо известно, что прочность твёрдых тел в контакте с адсорбционно-активными средами часто оказывается значительно ниже, чем при нагружении в инертной среде. Адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера, АПП), в основе которого лежит ослабление связей между поверхностными атомами кристаллической решетки твёрдого тела в результате адсорбции поверхностно-активных молекул среды, проявляется в твёрдых телах с различным типом межатомных связей и надатомной структурой, но отличается при этом химической селективностью, чувствительностью к структуре и условиям испытаний.

Согласно принципу химической селективности наибольший эффект проявляется при контакте фаз с близкими химическими свойствами. Кроме того, АПП обычно связывают со снижением межфазной поверхностной энергии. Однако даже сильное снижение поверхностной энергии не является гарантией значительного понижения прочности. С другой стороны, относительно слабое снижение поверхностной энергии не гарантирует отсутствие значимого эффекта [1]. В связи с этим предсказать появление или отсутствие АПП для конкретных пар «твёрдое тело – среда» очень непросто. Необходимым звеном в развитии представлений о природе АПП является установление влияния адсорбции компонентов среды на деформационные характеристики и энергию активации разрыва межатомных связей в твёрдом теле, выявление связи между структурой адсорбционных комплексов и степенью проявления эффекта.

В работе рассмотрены основные физико-химические аспекты и закономерности АПП ионно-ковалентных твёрдых тел, представляющих практический интерес. Представлен аналитический обзор работ по компьютерному моделированию влияния адсорбированных компонентов среды на механическое поведение твердых тел на атомно-молекулярном уровне.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. И., Попов Д. А., *Физика металлов и металловедение*, **2022**, 123, 1-12.

## САМОСОБИРАЮЩИЕСЯ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦЫ L- И D-АСПАРАГИНАТА ХИТОЗАНА

Шиповская А.Б.<sup>1</sup>, Шипенок К.М.<sup>1</sup>, Луговицкая Т.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени  
Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия  
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия  
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19  
shipovskayaab@rambler.ru

В докладе обсуждаются процессы структурообразования, протекающие в системе хитозан (CS) + L- или D-аспарагиновая кислота (L- или D-AspA) + вода при самопроизвольном формировании полимерных нано- и микрочастиц. Использовали CS со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа и степенью деацетилирования 82 мольн.% производства ЗАО «Биопрогресс» (г. Щелково). Исследовали систему с концентрацией полимера  $(0.2-1.2) \cdot 10^{-2}$  М. Мольное соотношение [AspA] : [~NH<sub>2</sub>] варьировали в диапазоне 0.8–3.0 моль : осново-моль.

Комплексное исследование растворов CS в L- и D-AspA выявило эффекты противоионной ассоциации (самоорганизации) с переходом макромолекул в иономерное состояние и фазовой сегрегации полимерного вещества на уровне нано- и микрочастиц, коллоидная устойчивость которых не превышает 24-48 часов [1]. Элементный состав нано(микро)размерной полимерной фазы представлен  $43.0 \pm 1.2\%$  углерода,  $21.1 \pm 0.9\%$  азота и  $36.0 \pm 1.0\%$  кислорода. Для устранения агрегативной неустойчивости поверхность частиц функционализировали покрытием из полисилоксановой оболочки (прекурсор – фармакологически активный тетраглицеролат кремния).

В водной среде средний размер и ζ-потенциал модифицированных частиц CS·L-AspA составляют  $\sim 1.4 \pm 1.0$  мкм и  $\sim 37$  мВ, соответственно, CS·D-AspA несколько меньше –  $\sim 1.2 \pm 1.0$  мкм и  $\sim 34$  мВ [2]. При удалении жидкой среды и формировании воздушно-сухого состояния размер частиц значительно уменьшается. Наибольший и наименьший средний характерный эффективный диаметр (поперечный размер) высушенных частиц CS·L-AspA составил  $17.0 \pm 1.3$  нм и  $13.7 \pm 1.3$  нм, CS·D-AspA –  $16.3 \pm 3.5$  нм и  $14.9 \pm 1.5$  нм, соответственно. Полученные результаты свидетельствует о значимой гидратации частиц CS·L-AspA и CS·D-AspA в водной среде.

Установлено, что частицы CS·L-AspA и CS·D-AspA гемо- и биосовместимы, проявляют антибактериальное действие, а также высокую ростостимулирующую активность в отношении тест-растений с наилучшим эффектом для нано- и микрочастиц на основе D-аспарагината CS [3].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Lugovitskaya T.N., Shipovskaya A.B., Shmakov S.L., Shipenok X.M. *Carbohydrate Polymers*, **2022**, 277, 118773.
2. Shipovskaya A.B., Lugovitskaya T.N., Zudina I.V. *Microbiology*, **2023**, 92(1), 75-82.
3. Shipovskaya A., Shipenok X., Lugovitskaya T., Babicheva T. *Materials Proceedings*, **2023**, 14(1), 31.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №22-23-00320, <https://rscf.ru/project/22-23-00320/>.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА БИОДОСТУПНОСТЬ АСТАКСАНТИНА

Широких А.Д., Лебедева А.Н., Караськов А.С., Королёва М.Ю.

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

*125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.*

*adshirokikh@gmail.com*

Наноэмульсии и дисперсии твердых и наноструктурированных липидных частиц, полученные из биосовместимых и биоразлагаемых компонентов и стабилизированные неионогенными поверхностно-активными веществами (ПАВ), позволяют увеличивать эффективность доставки и проникновения липофильных лекарственных веществ в пораженные органы [1]. Комбинирование разных липидов в составе дисперсной фазы и формирование твердообразного слоя ПАВ на поверхности липидных наночастиц способствует повышению агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсий [2]. Инкорпорирование в них астаксантина, обладающего антиоксидантной, противовоспалительной активностью, улучшающего микроциркуляцию крови и положительно влияющего на остроту зрения, позволяет повысить эффективность его применения и снизить возможное раздражающее действие.

В работе рассмотрено влияние состава липидных наночастиц со стеариновой кислотой, парафином и углеводородным маслом на их дисперсность и биодоступность инкапсулированного в них астаксантина. Для стабилизации использовали смесь неионогенных ПАВ – Span 60 и Tween 60. Дисперсной фазой выступал физиологический раствор (0,15 М NaCl). Дисперсии липидных наночастиц были получены методом температурной инверсии фаз.

Дисперсии имели бимодальное распределение частиц по размерам, где преобладали наночастицы, а содержание агрегатов (150-400 нм) было не более 5 об.%. Диаметр твердых липидных частиц со стеариновой кислотой составлял  $20 \pm 3$  нм, со стеариновой кислотой и парафином в массовом соотношении 1:1 –  $30 \pm 5$  нм. Использование парафина в качестве дисперсной фазы приводило к образованию наночастиц диаметром  $60 \pm 5$  нм. Капли наноэмульсии с углеводородным маслом и наноструктурированные липидные частицы с парафином и углеводородным маслом в массовом соотношении 1:1 имели размер  $30 \pm 5$  нм. При инкорпорировании астаксантина в липидные наночастицы их размер изменялся в пределах погрешности измерений.

Биодоступность активного вещества исследовали методом ультразвуковой доплерографии при моделировании гемической гипоксии на 9-дневных куриных эмбрионах. Для всех систем наблюдалось повышение биодоступности астаксантина по сравнению с неинкорпорированным активным веществом. Наиболее интенсивное восстановление скорости кровотока наблюдалось при нанесении дисперсий липидных наночастиц с астаксантином, в дисперсной фазе которых присутствовали неполярные компоненты – углеводородное масло и парафин.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Shirokikh A.D., Anikina V.A., Zamyatina E.A., Mishchenko E.V., Koroleva M.Y., Ivanov V.K., Popova N.R. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, **2023**, 14(1), 89–97.
2. Koroleva M., Portnaya I., Mischenko E., Abutbul-Ionita I., Kolik-Shmuel L., Danino D. *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 610, 61-69.

# ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНЫЕ НАНОКОНТЕЙНЕРЫ. СИНТЕЗ И ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛУЧЕВОЙ ТЕРАПИИ ОПУХОЛЕЙ

Шишмакова Е.М., Ивченко А.В., Дементьева О.В.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия,  
119071, Россия, г. Москва, ул. Ленинский проспект, д.31, корп.4  
alena\_shishmakova@mail.ru*

Проблема повышения эффективности лечения онкологических заболеваний относится к числу наиболее актуальных задач современной медицины. Лучевая терапия является одним из основных способов борьбы со злокачественными новообразованиями. Однако к числу серьезных недостатков этого подхода относится низкая селективность поглощения ионизирующего излучения тканями опухоли и, как следствие, дозовая нагрузка на здоровые ткани может быть весьма высокой.

Повысить эффективность облучения раковых клеток и снизить дозовую нагрузку на здоровые ткани можно путем использования радиосенсибилизаторов и/или сочетания лучевой и лекарственной терапии. В этой связи значительный интерес представляют мезопористые частицы-контейнеры из кремнезема (МЧК) [1], способные служить носителями как лекарственных препаратов, так и радиосенсибилизаторов.

В докладе будут обсуждаться новые подходы к темплатному синтезу таких МЧК, обеспечивающие высокую емкость частиц по целевому препарату (до 1 г и более в расчете на 1 г SiO<sub>2</sub>) [2], а также возможность одновременной загрузки в МЧК нескольких препаратов. При этом будет рассмотрен способ модификации кремнеземной матрицы, позволяющий в перспективе обеспечить радиосенсибилизирующее действие МЧК. Он основан на введении в матрицу функциональных тиольных групп (рис. 1а). Такие группы способны вступать в реакцию нитрозирования с образованием -S-N=O групп (рис.1б), образующих активные формы азота под действием ионизирующего излучения.

Использованный подход позволяет получить МЧК с узким распределением по размеру и выраженной пористой структурой (рис. 1). При этом замена групп -SH на -S-N=O не приводит к существенному изменению морфологии МЧК.

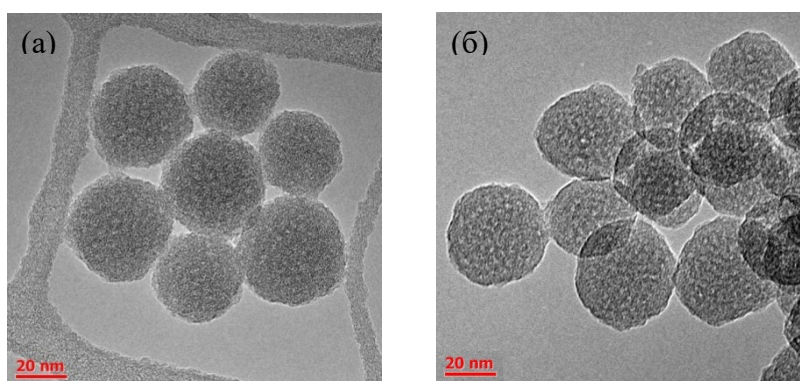


Рис. 1. Микрофотографии МЧК, содержащих -SH (а) и -S-N=O (б) группы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Argyo C., Weiss V., Brauchle C., Bein T. *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 435–451.
2. Дементьева О. В., Виноградова М. М., Фролова Л. В., Огарев В. А., Кузнецов Ю. И., Рудой В. М. *Коллоид. журн.*, **2014**, 76, 22–27.

## СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО Zr

Ягудин Л.Д.<sup>1</sup>, Драник М.С.<sup>1,2</sup>, Пономарчук А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071,  
Россия, Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4,

<sup>2</sup>Российских химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047,  
Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9  
yagudinLD@icloud.com

Цирконий представляет практический интерес в качестве компонента для изготовления керамических материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Известным методом повышения реакционной способности твердых веществ и интенсификации твердофазных процессов считается механоактивация. [1] Цирконий, как известно, обладает высокой механохимической активностью, что способствует его взаимодействию с компонентами размоленной среды и образованию фаз внедрения. [2]

Несмотря на то, что цирконий входит в состав многих практически значимых СВС-композиций, влияние механоактивации на его структуру и реакционную способность остается малоизученным.

Целью работы является изучение закономерностей эволюции структуры и фазообразования в процессе механоактивации порошков Zr, установление связи структурных изменений с реакционной способностью.

Механическую обработку Zr (ПЦрК-1) проводили в планетарной мельнице АГО-2У в среде поверхностно-инактивного гексана в течение 3-12 мин. Структуру, морфологию, фракционный и фазовый состав механоактивированных порошков изучали с использованием растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии лазерной гранулометрии и рентгенофазового анализа.

Показано, что в процессе механической обработки протекает холодная сварка частиц. Увеличение продолжительности обработки приводит к фрагментации агрегатов, значительной аморфизации и искажению кристаллической решетки исходного Zr. Получены зависимости параметров кристаллической структуры компонентов и удельной площади межфазной поверхности от длительности обработки.

Обработка сопровождается разрушением структуры оксидной пленки и механохимическим взаимодействием с органической средой. Изучена наноструктура механоактивированного циркония. Установлено, что в составе порошка присутствует фаза ZrC, а также кубическая фаза, природа которой требует дальнейшего изучения.

Изучены кинетические закономерности окисления механоактивированного Zr. Показано, что механическая обработка приводит к снижению температуры начала превращения и увеличению скорости на начальной стадии окисления.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
2. A. Calka. *Applied Physical Letter*, 1991, 59(13), 1568–1569.



## МИКРОЭМУЛЬСИЯ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ БИОДОСТУПНОСТИ

Яновская Е.А.<sup>1,2</sup>, Яновский В.А.<sup>1</sup>, Лакеев А.П.<sup>1,2</sup>, Андропов М.О.<sup>1</sup>, Фрелих Г.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36.

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт фармакологии и регенеративной медицины им. Е.Д. Гольдберга, Томский НИМЦ, 634028, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 3.  
*elena.yanovskaya@pharmso.ru*

Объект исследования – полусинтетическое соединение 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (ИБФ), обладающее выраженными нейропротекторными и кардиопротекторными свойствами [1]. Вещество относится к группе пространственно-затрудненных фенольных антиоксидантов и является высоколипофильным соединением с  $\log P = 8,14$ .

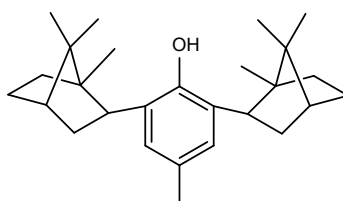


Рисунок 1. Химическая структура 4-метил-2,6-диизоборнилфенола

Для улучшения абсорбции была разработана новая микроэмульсионная лекарственная форма, содержащая ПАВ (этоксилированный лауриловый спирт C<sub>12</sub>E<sub>24</sub>), со-ПАВ (этанол), жирные кислоты подсолнечного масла и воду. Для исследуемых систем при различном соотношении ПАВ/со-ПАВ были построены фазовые диаграммы, определены области существования микроэмульсий и оптимизирован состав для дальнейших исследований *in vivo*. Результаты исследования физико-химических свойств показали, что микроэмульсия термодинамически стабильна при изменениях температуры в диапазоне от 11 до 80°C, а также при долговременном хранении (2 месяца) при 25 и 40°C.

Были изучены свойства микроэмульсии при разбавлении модельным желудочным соком (кратность разбавления составила 2; 5; 10 и 50 раз) и определены размеры частиц, которые не превышали 20 нм при максимальном разбавлении. Исследованы реологические свойства микроэмульсионных составов, показан их ньютоновский характер.

В экспериментах *in vivo* на крысах-самцах Wistar были изучены фармакокинетические параметры микроэмульсионной формы в сравнении с масляной (жирные кислоты), проведена оценка абсорбции в портальную и лимфатическую системы. Было показано увеличение биодоступности в системной циркуляции крови после введения ИБФ в микроэмульсии в 2.7 раз относительно масляной формы, а также увеличение доли ИБФ в лимфатической системе в 13 раз.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов И.С. Нейропротекторная и антитромбогенная активность 4-метил-2,6-диизоборнилфенола: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 14.00.25 / И.С. Иванов; Науч.-исслед. ин-т фармакологии и регенеративной медицины им. Е.Д. Гольдберга, Томск, 2009. – 23 с.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-25-00575, <https://rscf.ru/project/22-25-00575/>



# СТЕНДОВЫЕ И ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

# KINETIC PARAMETERS OF NUCLEATION, GROWTH AND AGGREGATION OF CALCIUM PHOSPHATES IN A MODEL SOLUTION OF CHILDREN'S SALIVA

Akhmadullina D.R., Chikanova E.S.

*NUST MISIS, Moscow, Russia*

At present, dental caries is the most common childhood dental disease [1]. This work proposes the use of the kinetic method of crystallization and structural-phase changes during the nucleation, growth and aggregation of calcium phosphates from a model solution of mixed saliva of children (up to 10 years old) to study the formation and destruction of the mineral phase of children's teeth. A series of solutions with different supersaturations of calcium hydrogen phosphate dihydrate ( $S = 5-50$ ) and  $pH = 7.0$  were prepared. Supersaturation was created by mixing solutions of calcium chloride and ammonium and potassium hydrogen phosphates through a chemical reaction:  $CaX_2 + M_2HPO_4 + 2H_2O \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O \downarrow + 2MX$ .

All stages of crystallization occur in model solutions - an increase in the number of particles in the volume (nucleation), growth and aggregation.

The time of the induction period was determined by the visual method, the growth and aggregation rates were calculated by turbidimetry, the solid phase was studied by optical microscopy, IR-Fourier spectroscopy, SEM and X-ray diffraction. All experiments were carried out under thermostatic conditions ( $37^\circ C$ ).

*Table 1. Growth and aggregation constants, average crystallization rate*

S	Growth constant, $c^{-1}$	Aggregation constant, $c^{-1}$	Average speed, $c^{-1}$
5	0,0262	0,0009	0,0065
10	0,0418	0,0047	0,0133
15	0,1010	0,0070	0,0209
20	0,1301	0,0081	0,0318
25	0,1451	0,0137	0,039
30	0,1857	0,0181	0,0487
35	0,2593	0,0217	0,0750
40	0,2723	0,0431	0,0950
50	0,3549	0,0603	0,1903

During studying the nucleation stage it is found that the rate of nucleation increases sharply with the increase of supersaturation. It is must be mentioned, that starting with  $S \geq 40$  the reaction is instantaneous. The average crystallisation rate, constant rates of growth and aggregation were calculated with the help of graphical processing of kinetic curves. The dynamics of the increase for each indicator for each supersaturation is shown in Table 1. Also during the work the power

dependence of the growth constant, aggregation constant and the the average crystallisation rate on supersaturation in the system is determined ( $R^2=0,94-0,98$ ). Optimal supersaturation values are selected for the learning various promoting and inhibitory additives.

## REFERENCES

1. O.M. Davidyan, A.V. Fomina, E.A. Lukyanova, E.M. Shimkevich, D.A. Nazarova, A.P. Kotelnikova, E.S. Shilyaeva. Research / Scientific researches, 2021, 19, 153-159.
2. E.S. Chikanova, O.A. Golovanov. Crystallography, 2019, 64, 144-151.

# MODELLING OF INTERPARTICLE FORCES MODIFIED WITH MOBILE SURFACTANT CHAINS

Beloborodov D.<sup>1</sup>, Vishnyakov A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Moscow State University, Moscow, Russia

Dmitry.Beloborodov@skoltech.ru

In the present work we explore the interactions between spherical colloid particles in presence of surfactants that are adsorbed at the particle surface with their heads and have long polymer like soluble tails. Unlike chemically bonded polymers of a polymer brush (which are thoroughly studied), the surfactants have mobile anchors that can move over the particle surface. The effect of mobility has been paid some attention only very recently. When two such particles approach each other, the grafted chains migrate from the near-contact area (Fig. 1), redistributing non-uniformly on the particles' surfaces (Fig. 3). The interparticle interactions are affected by the non-uniform distribution of the binding sites. The repulsive force between the particles increases with grafting density and chain length due to the entropic cost of chain compression. We study the impact of the chain length, the particle size, and the concentration of the adsorbed surfactant on the pair interactions (Fig. 2) and compare our results to systems with fixed anchors. The results are useful in predicting the colloid/polymer mixture behaviour (e.g., self-assembly of patchy particles) and designing coatings [2], rubber and ceramic materials [3].

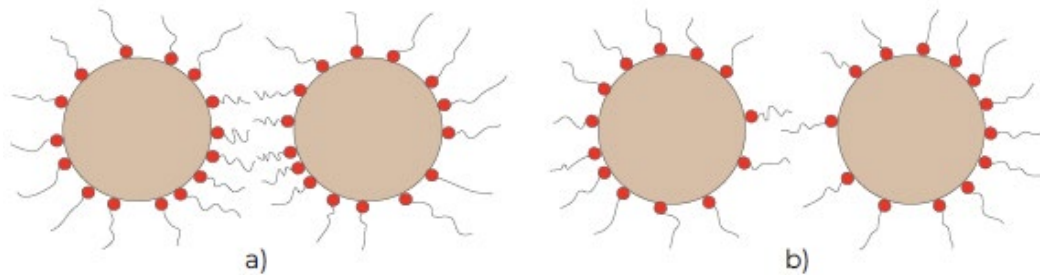


Fig. 1. Diagram of the behaviour of polymer chains with (a) fixed and (b) mobile anchors.

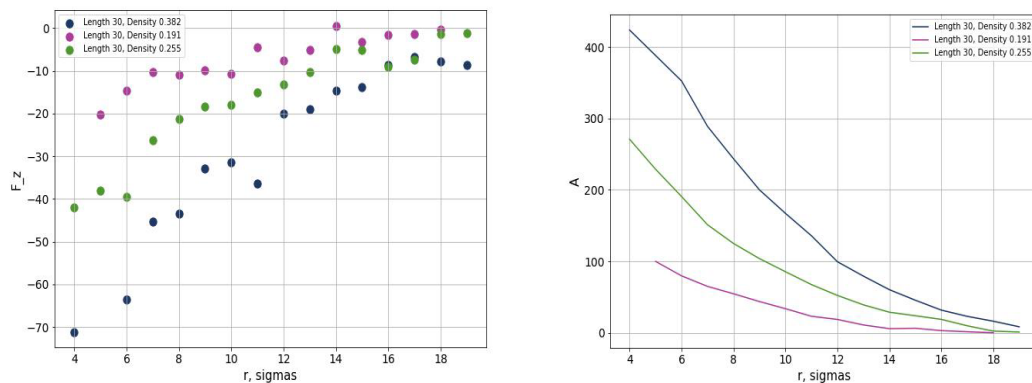


Fig. 2. Dependence of the mean force (left) and the free energy (right) of two particles with adsorbed long-tail surfactants on the distance between them. The chain length is constant,  $h$  30 monomers, and the surface concentration of anchors is varied.

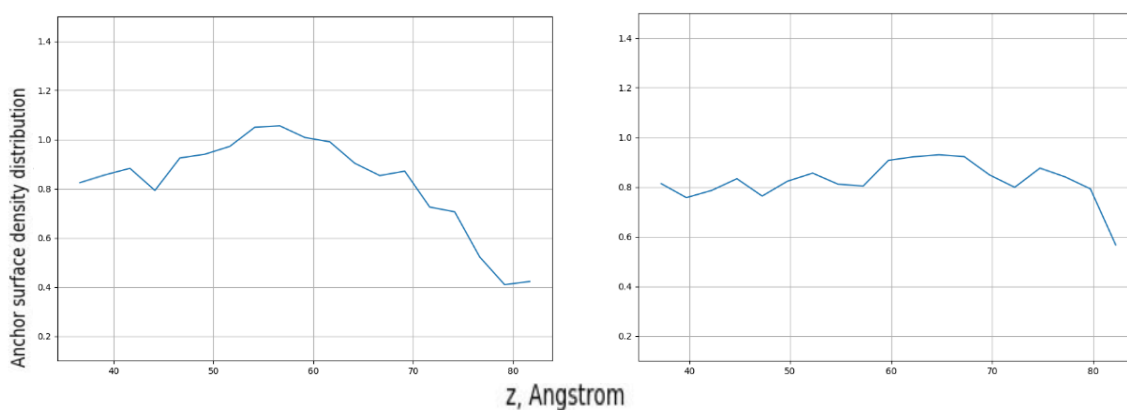


Fig. 3. Dependence of surface densities of the anchor sites on the coordinate along the line of approach for 2 different particle separation distances, 5 molecular diameters (left plot) and 18 (right plot).

#### REFERENCES

1. Ł. Baran and S. Sokołowski, "Effective interactions between a pair of particles modified with tethered chains", *J. Chem. Phys.* 147, 044903 (2017)
2. Ginzburg, V. V.; Chatterjee, T.; Nakatani, A. I.; Van Dyk, A. K., "Oscillatory and Steady Shear Rheology of Model Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethane-Thickened Waterborne Paints.", *Langmuir* 2018, 34, 10993–11002.
3. Chen, H.; Wang, X.; Xue, F.; Huang, Y.; Zhou, K.; Zhang, D., "3D printing of SiC ceramic: direct ink writing with a solution of preceramic polymers", *J. Eur. Ceram. Soc.* (2018)

## MECHANOCOMPOSITES «POLIFEPAN – KAOLIN» AND THEIR ACTIVITY ON METHYLENE BLUE SORPTION

Bondarevich E.A., Dabizha O.N.

*Transbaikal State University, Chita, Russia*

The joint mechanical activation of polyphedan (P) and kaolin (K) is of interest because of the possibility of obtaining plant-mineral sorbents with a modified structure and improved properties, including those with respect to organic compounds. Composite sorbents were prepared by mechanical treatment in an RT-02BHK universal mill of an air-dry mixture of components in a mass ratio of polyphedan : kaolin equal to 10 : 1, 5 : 1, 1 : 1, 1 : 5, 1 : 10 for 3 and 6 minutes. In terms of the dose of mechanical energy supplied to the substance (D), this is 0,41 and 0,83 kJ/g, respectively. Native kaolin (Molecularmeal, China) and polyphedan (Vostok LLC, Russia) were used as control samples.

The purpose of the work: to study the sorption activity of mechanically activated composites of polyphedan and kaolin in relation to methylene blue, a marker that simulates medium and low molecular weight toxins.

Weighed portions of plant-mineral sorbents weighing 0,5 g were placed in chemical beakers and 50,0 ml of methylene blue solutions (0,019 %) were added to them. After intensive mixing of the suspensions and the establishment of sorption equilibrium, the samples were placed in a thermostat for 24 hours ( $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). The marker concentration was determined by direct spectrophotometry on a PE-5400UF spectrophotometer (Ekroskhim, Russia) in quartz cuvettes with a light-absorbing layer thickness of 10,0 mm at a wavelength of 610,0 nm. The specific surface area of sorbents ( $S_{sp.}$ ) was determined from the adsorption of methylene blue (MB) from solutions with concentrations from  $1,5 \cdot 10^{-2}$  to  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mg/l and was calculated according to the Langmuir model, assuming the area of the marker molecule to be  $1,35\text{ nm}^2$  [1].

The results of measurements and calculations are shown in Table 1.

Table 1 – Sorption activity and specific surface of samples

Samples	D, kJ/g	$\Gamma_{MB}$ , mg/g	$\Gamma_{MB} \cdot 10^6$ , mol/g	$S_{sp.}$ , $m^2/g$	Sample s	D, kJ/g	$\Gamma_{MB}$ , mg/g	$\Gamma_{MB} \cdot 10^6$ , mol/g	$S_{sp.}$ , $m^2/g$
P	0	3,1	9,7	7,9	PK <sub>10:1-6</sub>	0,83	18,5	57,9	47,0
PK <sub>10:1-3</sub>	0,41	19,0	59,5	48,4	PK <sub>5:1-6</sub>		18,9	59,2	48,1
PK <sub>5:1-3</sub>		19,1	59,7	48,5	PK <sub>1:1-6</sub>		16,8	52,5	42,7
PK <sub>1:1-3</sub>		17,4	54,5	44,3	PK <sub>1:5-6</sub>		18,6	58,2	47,3
PK <sub>1:5-3</sub>		18,8	58,8	47,8	PK <sub>1:10-6</sub>		7,5	23,4	19,0
PK <sub>1:10-3</sub>		7,5	23,4	19,0	K		0	12,6	39,3

Analysis of the data in Table 1 showed that the optimal dose of input mechanical energy is 0,41 kJ/g (3 min of mechanical activation) and the ratios of polyphedan : kaolin are 5 : 1 and 10 : 1.

### REFERENCES

1. Hang P.T., Brindley G.W. Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface area and cation exchange capacities (Clay-organic studies XVIII) // *Clays and Clay Minerals*. –1970. – Vol. 18. – Iss. 4 – P. 203-212.

# RESEARCH OF A SUPRAMOLECULAR SYSTEM FOR RECOGNITION HYPOXIA BASED ON AZO-DERIVATIVES THIALCALIX[4]ARENE WITH DYES

Churbanova E.S.<sup>1,2</sup>, Gabdrakhmanova F.B.<sup>2</sup>, Khalifa M.A.M.<sup>1</sup>, Kleshnina S.R.<sup>2</sup>,  
Solovieva S. E.<sup>1,2</sup>, Antipin I.S.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan (Volga Region) Federal University, 420111, Kazan,  
Kremlevskaya str., 29/1

<sup>2</sup>A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry KazNC RAS, 8 Arbuzova str.,  
Kazan, 420088  
alyaska169@gmail.com

In the field of medicine, the definition of hypoxia is important because it accompanies the development of many types of diseases. A hypoxia produces abnormal vascular networks that disrupt the delivery of nutrients, so it causes tumor resistance to anticancer drugs. Therefore, it is necessary to detect the low concentration of oxygen by specially created sensors. Hypoxia is characterized by a reducing environment and high activity of the relevant enzymes. As a result, signaling systems were developed on the basis of the recovery of azo-bonds of complexes by the azoreductase. The idea of creating systems is based on interaction of the molecules of the guest – fluorescent rhodamine dyes of the cationic type and host molecules – derivatives (thia)calix[4]arene, functionalized carboxylate, sulfonic and azo groups [1,2]. Earlier the experience of obtaining complexes of derivatives (thia)calixarene on the upper rim in *cone* conformation with rhodamine dyes 6G, B, 123 [1,2] was successfully conducted.

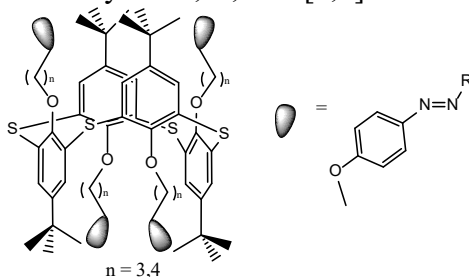


Figure 1.

The work presents ligands created on the basis of tetrasubstituted azothiocalix[4]arenes in the *1,3-alternate* conformation containing sulfonic and azo groups [3] (Figure 1). The methods of fluorescent and UV titration confirm that the azo-derivatives produced form host-guest complexes with cationic dyes.

## REFERENCES

1. Mironova D., Burilov V., Galieva F., Khalifa M.A.M., Kleshnina S., Gazalieva A., Nugmanov R., Solovieva S., Antipin I. *Molecules*, **2021**, 26(18), 5451.
2. Galieva F., Khalifa M., Akhmetzyanova Z., Mironova D., Burilov V., Solovieva S., Antipin I. *Molecules*, **2023**, 28(2), 466.
3. Gabdrakhmanova F.B., Churbanova E.S., Khalifa M.A., Kleshnina S.R., Solovieva S.E., Antipin I.S. *Molbank*, **2023**, 1, 1570.

This research was funded by the Russian Science Foundation, grant number 22-73-00138.

# DICATIONIC GEMINI SURFACTANTS WITH DODECANE SPACER AND CARBAMATE FRAGMENTS: MICELLE FORMATION, SOLUBILIZING CAPACITY, AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY

Gaynanova G.A., Vasileva L.A., Valeeva F.G., Romanova E.A., Babkin R.A., Kuznetsov D.M., Markelov A.K., Lyubina A.P., Voloshina A.D., Zakharova L.Ya.

*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences, 8 Arbuzov str., 420088 Kazan, Russia  
ggulnara@bk.ru*

Directed synthesis of new amphiphilic compounds is the basis of a nanotechnological approach to the development of new types of drug carriers. The main directions in the synthesis of surfactants are the incorporation of biodegradable and stimuli-responsive fragments into surfactant molecules, the synthesis of surfactants based on natural raw materials, and the use of gemini surfactants [1,2].

Practically important properties of a new homologous series of dicationic gemini surfactants with dodecane spacer and two carbamate fragments (N,N'-dialkyl-N,N'-bis(2-(ethylcarbamoyloxy)ethyl)-N,N'-dimethyldodecan-1,6-diammonium dibromide, n-12-n(Et)) were investigated (Fig. 1). The critical micelle concentration (cmc) of dicationic surfactants was obtained by tensiometry, conductometry, spectrophotometry, and fluorimetry. The thermodynamic parameters of adsorption and micellization, i.e., maximum surface excess ( $\Gamma_{\max}$ ), the surface area per surfactant molecule ( $A_{\min}$ ), degree of counterion binding ( $\beta$ ), Gibbs free energy of micellization ( $\Delta G_{\text{mic}}$ ) were calculated. The size of micellar aggregates was obtained by dynamic light scattering. The solubilizing capacity toward dye Orange OT and drug indomethacin, minimum inhibitory concentration, minimum bactericidal and fungicidal concentrations were determined. Incorporation of dicationic surfactants into the lipid bilayer was evaluated by turbidimetry.

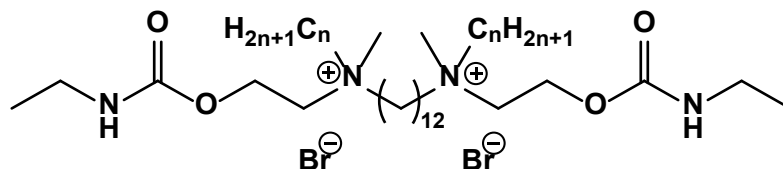


Figure 1. Gemini surfactants with a carbamate fragments (n-12-n(Et), where n = 10, 12, 14).

An order of magnitude decrease of cmc with an increase in alkyl chain length was documented in line 10-12-10(Et) – 12-12-12(Et) – 14-12-14(Et) (1, 0.11, and 0.013 mM, respectively; tensiometry data). The tetradecyl homologue has the lowest cmc values, the highest solubilizing capacity toward Orange OT, the lowest toxicity, and the optimal ability to integrate into the lipid bilayer saving its integrity.

## REFERENCES

1. Kashapov R., Gaynanova G., Gabdrakhmanov D., Kuznetsov D., Pavlov R., Petrov K., Zakharova L., Sinyashin O. *Int. J. Mol. Sci.*, **2020**, *21*, 6961.
2. Gonçalves R.A., Holmberg K., Lindman B. *J. Mol. Liq.*, **2023**, *375*, 121335.



## AMIDOBETAINE CALIXRESORCINES - SYNTHESIS AND STUDY AS LOW-TOXIC FUNCTIONAL NANOSYSTEMS

Gilmullina Z.R.<sup>1</sup>, Morozova J.E.<sup>1</sup>, Syakaev V.V.<sup>1</sup>, Lyubina A.P.<sup>1</sup>, Amerhanova S.K.<sup>1</sup>, Voloshina A.D.<sup>1</sup>, Valeeva F.G.<sup>1</sup>, Zakharova L.Ya.<sup>1</sup>, Antipin I.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, 8 Arbuzov Street, 420088 Kazan, Russia*

<sup>2</sup>*Alexander Butlerov Chemistry Institute, Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya Str., 420008 Kazan, Russia  
zukhral20900@gmail.com*

Due to the possibility of introducing various functional groups into calix[4]resorcines molecules their properties such as solubility, biocompatibility, and aggregation ability can be controlled. As known, the functionalization of polymers, which are used as drug delivery systems, with betaine groups promotes the formation of a hydration layer in the solution, which prevents nonspecific adsorption of proteins from blood plasma, as well as bacterial adhesion. As a rule, betaine compounds have low toxicity. All of the above indicates the possibility of using such compounds in practice. For example, betaine polymers can be coated on implants to prevent biofouling. Also, betaine surfactants can contribute to the stabilization of proteins and can be used in pharmacy due to the ability to solubilize drugs, increase their half-life and reduce the overall toxic effect on the organism.

The aim of our work is to introduce betaine fragments into the structure of calix[4]resorcines and to investigate their potential as low-toxic functional nanosystems study. We have obtained some amphiphilic amidobetaine calix[4]resorcines functionalized by carboxybetaine, sulfobetaine, and hydroxysulfobetaine groups on the upper rim and characterized them by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, IR and mass spectroscopy. It is shown that they have a number of properties useful for creating nanosystems with the potential therapeutic usage. They exhibit the low hemo- and cytotoxicity; in aqueous solution they form stable self-associates with an average hydrodynamic diameter of 3-8 nm (DLS) [1]; also they exhibit receptor properties for biologically active compounds (BSA [2] and folic acid). It has been established also that betaine calix[4]resorcines exhibit weak anticoagulant activity and have little effect on the platelet aggregation activity [2].

### REFERENCES

1. Morozova Ju.E., Gilmullina Z.R., Syakaev V.V., Valeeva F.G., Ziganshina A.Yu., Zakharova L.Ya., Antipin I.S. *J.Mol.Liq.*, **2023**, 387, e122575.
2. Morozova Ju.E., Gilmullina Z.R., Voloshina A.D., Lyubina A.P., Amerhanova S.K., Syakaev V.V., Ziganshina A.Yu., Mukhametzyanov T.A., Samorodov A.V., Galagudza M.M., Antipin I.S. *Int. J. mol. Sci.*, **2022**, 23, e15298.

# COMPOSITE MATERIALS BASED ON ACRYLIC HYDROGELS AND NANODIAMOND PARTICLES: PREPARATION AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION

Grigoriev D.V.<sup>1</sup>, Gudkin A.V.<sup>2</sup>, Sivtsov E.V.<sup>2</sup>, Uspenskaya M.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*ITMO University, Saint-Petersburg, Russia*

*197101, Russia, Saint-Petersburg, Kronverksky Pr.49, lit. A.*

<sup>2</sup>*Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, Russia*

*190013, Russia, Saint-Petersburg, Moskovsky av., 24-26/49 lit. A.*

*dmitriy-get@rambler.ru*

Polymer composite materials (PCM) have been known for over 5000 years, but they have found the greatest popularity in the 21st century. PCMs are widely used in many areas of industry due to the ability to obtain unique combinations of properties. In recent decades, one of the rapidly developing areas has been the creation of PCM for medical purposes. Moisture-retaining materials - hydrogels - are actively used in medicine and cosmetology [1]. Hydrogel dressings can be used to treat a variety of skin lesions. By isolating the wound from the external environment and creating a barrier to microorganisms, they remain permeable to oxygen.

An example of hydrogels used for medical purposes are acrylic hydrogels. These materials are quite cheap, have a high sorption capacity, can change their properties under the influence of external factors and are not toxic. Owing to their tunable properties this hydrogels have found wide application in different industrial areas. But a significant disadvantage that limits their use is low mechanical properties. In addition, these gels do not have their own biological activity.

More than half a century ago, nanodiamond particles were obtained using detonation method. Detonation nanodiamonds (DNDs) have a unique combination of biologically significant properties that provide them an advantage over other nanoparticles. In a comparative study, DND was shown to be the most biocompatible nanoscale carbon-based material. In addition, DNDs have a pro-oxidant effect, which determines antimicrobial activity. There are various functional groups on the surface of DND that provide conjugation with macromolecules and various biologically active substances. Due to these properties, the introduction of DND into a polymer matrix based on acrylic hydrogels can be the key to simultaneously improving the physical and mechanical characteristics and imparting biological activity to these materials.

In this research rheological properties of composite materials based on physical and covalent crosslinked acrylic hydrogels filled with different amounts of DNDs were studied using oscillatory rheometry. DND's influence on the mechanical properties of the gel is shown. The obtained data made it possible to give characterization in the numerical form of specific rheological parameters such as the strength of the hydrogel network and the nature of interaction with the filler. What's more thixotropic properties of physical hydrogels have been tested. During the experiment, the dependences of the dynamic modulus  $G'$  and  $G''$  on time were obtained. Each of the three sections of the curves differed in the mode of influence (increase in amplitude - holding at the maximum amplitude of oscillations - decreasing the amplitude to the initial value (all at a constant frequency of 1.5 Hz)). The restoration of the elastic modulus of the system in the third section indicates the thixotropic properties of the system.

## REFERENCES

1. Slaughter B.V., Khurshid S.S., Fisher O.Z., Khademhosseini A., Peppas N.A. *Advanced materials*, **2009**, 21, 3307-3329

# ANALYSIS OF SUBMICRON PARTICLES AGGLOMERATION IN POLYMETHYL METHYLACRYLATE COMPOSITES

Bobina E.A.<sup>1</sup>, Danilaev M.P.<sup>1</sup>, Kuklin V.A.<sup>1,2</sup>, Karandashov S.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*National Research Technical University named after A.N. Tupolev, Kazan, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation*

Agglomeration of submicron particles in polymer composites (PC) is reduced by modification of their surface [1,2]. However, most of the studies lack any quantitative estimates of the agglomerates, including their average size and concentration [2]. It doesn't allow to find the most reasonable ways to reduce the number of agglomerates in polymer composites and formalize the task of optimization for their production process. The aim of this study is to explore the effects of particles ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) encapsulation on agglomerates' parameters when producing polymethyl methacrylate (PMMA) composites filled with distributed particles. Aluminum oxide particles were modified by application of a polystyrene coating on their surface using vapor phase method, described in [3]. Samples of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles-filled PMMA composite (both encapsulated and non-capsulated particles) were produced by injection molding.

Results for concentration and average size of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles agglomerates in PMMA demonstrated that modification of submicron particles provides a possibility to reduce the number of agglomerates in a polymer composition. It should be noted that parameters of agglomerates depend on the frequency of non-elastic collisions of distributed particles in the polymer melt during PC samples molding. Meanwhile, when concentration grows, the average distance between distributed particles in polymer melt decreases which leads to an increase in the frequency of non-elastic collisions. On the other hand, an increase in concentration of these particles promotes an increase of melt viscosity, which reduces mobility of the particles and, consequently, leads to a decrease in the frequency of non-elastic collisions between them. An increase of adhesion of submicron particles to the polymer matrix promotes an increase of resistance when they move in the melt which additionally decreases the frequency of non-elastic collisions between the particles and, therefore, leads to less agglomeration of such particles. It is shown, that to estimate the share of agglomerates in PC samples with optically transparent polymer matrix it is possible to use optical properties of the samples: transmittance and opacity. *The study is conducted with financial support of Russian Scientific Foundation, grant no. 23-29-00160.*

## REFERENCES

1. Akhmadeev A.A. et al. Influence of the Thickness of a Polymer Shell Applied to Surfaces of Submicron Filler Particles on the Properties of Polymer Compositions // *Mech Compos Mater.* 2020. Vol. 56, № 2. P. 241–248.
2. Mittal V. *Surface Modification of Nanoparticle and Natural Fiber Fillers.* John Wiley & Sons, 2015. 242 p.
3. Kuklin V. et al. Analysis of Aluminum Oxides Submicron Particle Agglomeration in Polymethyl Methacrylate Composites: 3 // *International Journal of Molecular Sciences. Multidisciplinary Digital Publishing Institute,* 2023. Vol. 24, № 3. P. 1–9.

## BIOCIDAL POLYMER COMPOSITION

Bobina E.A.<sup>1</sup>, Danilaev M.P.<sup>1</sup>, Ilinskaya O.N.<sup>2</sup>, Kuklin V.A.<sup>1,2</sup>, Karandashov S.A.<sup>1</sup>,  
Yakovleva G.Yu.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI; 10,  
K. Marx St., 420111 Kazan*

<sup>2</sup>*Kazan Federal University; 18, Kremlevskaya St., 420018 Kazan*

Biodegradation is one of the factors that contributes to the decrease of the service life of polymer composites [1, 2]. In particular, polymer composite resistance to biodegradation is especially critical for the parts operating in tropical climate. There are three main processes behind biodegradation: mechanical process, assimilation (these materials are food and energy sources for microorganisms) and dissimilation (these materials interact with aggressive metabolites, like acids and enzymes). Despite the fact that biocorrosion of polymer composites has been well studied [3], there is still a challenge to ensure targeted biocidal effect against microbial destructors and enhanced mechanical performance simultaneously. The aim of this study is to determine mechanical properties of ED-20 epoxy resin-based polymer composite filled with polylactide-capsulated copper oxide particles before and after exposure to the microbial destructors and to assess biocidal properties of the composite.

Copper (I) oxide distributed particles were capsulated by polylactide by initiating its coacervation from benzene solution, gradually adding hexane [2]. The samples were tested at Dam Bau climate testing station at the joint Russian-Vietnamese Research and Technology Center (Vietnam).

The results of the studies demonstrated that a combination of polylactide-capsulated copper oxide particles with ED-20 epoxy resin provided a possibility to obtain a novel biocidal composite. Samples filled with non-capsulated particles had a larger area affected by micromycetes than samples filled with capsulated particles. Elasticity moduli of polymer composites before and after exposure to tropical condition didn't have any significant differences. Samples with non-capsulated particles have lower strength after exposure to tropical condition in comparison with samples with capsulated particles.

*The study is conducted with financial support of Russian Scientific Foundation, grant no. 23-29-00160.*

## REFERENCES

1. Ganesh Kumar A. et al. Biodegradation of polystyrene by deep-sea *Bacillus paralicheniformis* G1 and genome analysis // *Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 774. P. 145002.
2. Danilaev M. et al. Novel epoxy-based biocidal composite material filled with polylactide-capsulated copper (I) oxide particles // *Karbala International Journal of Modern Science*. 2023. Vol. 9, № 3.
3. Kim D.-W., Ahn J.-H., Cha C.-J. Biodegradation of plastics: mining of plastic-degrading microorganisms and enzymes using metagenomics approaches // *J Microbiol*. 2022. Vol. 60, № 10. P. 969–976.

## SOME PROPERTIES OF THE $V_2O_5 \cdot nH_2O$ SOL, WHICH WAS OBTAINED BY THERMALYSIS OF $V_2O_5$ POWDERS WITH HYDROGEN PEROXIDE

Hein Myat Lwin, Yarovaya O.V.

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia  
125047, Russia, Moscow, Miusskaya Square, 9  
heinmyatlwin2468@gmail.com*

Vanadium pentoxide ( $V_2O_5$ ) sols are nanoscale dispersions that have generated significant interest in recent years because of their unique properties and potential uses in different areas such as energy storage, catalysis, sensors, and electronics. The size, stability, and surface chemistry of  $V_2O_5$  sols are important factors that determine how well they perform in different applications. So, it is necessary to thoroughly understand how  $V_2O_5$  sols are prepared and what their properties are in order to use them effectively in various fields. Some researchers have recently shown interest in a method of making  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  sols by thermolysis of  $V_2O_5$  powder with hydrogen peroxide [1 - 3]. While there are many articles discussing the process and application of  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  sol/gel, there is no detailed study on this particular sol. Therefore, it is important to study and synthesize  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  sol to gain a deeper understanding of it.

$V_2O_5 \cdot nH_2O$  sols were prepared according to literature by thermolysis of  $V_2O_5$  powders with hydrogen peroxide. The thermolysis process was carried out in a conical flask with the assistance of a reverse refrigerator. The resulting sol have a dark red color, and the initial concentration of  $V_2O_5$  powder ranged from 0.3 to 1.6 mass percent. The particles of  $V_2O_5$  were in the form of nano sheets with a thickness of about 20 nm. Less than 0.3 percent of the particles were precipitated. When the initial mass exceeded 1.6 percent, the system existed in both sol and gel forms. It was observed that as the initial concentration of  $V_2O_5$  increased, the content of  $V_2O_5$  nano sheets increased while the content of  $V_2O_5$  dissolved form (dispersion medium) decreased. This relationship closely followed the Pourbaix diagram [4]. Additionally, an increase in the concentration of vanadium (V) in the system led to an increase in the zeta potential of the sol. This was attributed to a decrease in the ionic strength, as the concentration of dissolved vanadium ions decreased with increasing sol concentration. The maximum adsorption spectrum was found at 378 nm, and the pH range within which the sols remained stable was 2.35 to 3, in accordance with the Pourbaix diagram. To analyze the phase of this system, a sol with an initial concentration of 1% mass was dried on a plate for approximately 4 weeks to obtain the gel form, and it was subsequently analyzed by XRD. The analysis confirmed that the particles were in the  $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$  phase.

### REFERENCES

1. N. Wang. S., Magdassi, D. Mandler, Y. Long. *Thin Solid Films*. 2013, 534, 594-598.
2. Huali Wang, Xuanxuan Bi, Ying Bai. *Advance energy materials*. 2017, 7, 1602720.
3. Bruno Alonso, Jacques Livage. *Journal of Solid-State Chemistry*. 1999, 148, 16–19.
4. Bert M. Weckhuysen, Daphne E. Keller. *Catalysis Today*. 2013, 78, 25 - 46.

The work was carried out with financial support PHΦ № 21-73-20183.

## DYNAMIC PROPERTIES OF CUPIN-1.1 AGGREGATES AT THE AIR/WATER INTERFACE

Isakov N.A.<sup>1</sup>, Belousov M.V.<sup>1,2</sup>, Nizhnikov A.A.<sup>1,2</sup>, Noskov B.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*St Petersburg University*

<sup>2</sup>*All-Russia Research Institute for Agricultural Microbiology*

Protein aggregates play a crucial role in various biological processes and pathogenesis and attract considerable attention [1]. Although the aggregates of several proteins are frequently used for stabilization of foams and emulsions, information on the surface properties of their adsorbed and spread layers is quite scarce.

Cupin-1.1 is a domain of vicilin and it was expressed using previously constructed plasmid and *E. coli* strain BL21 [2]. In this work the spread layers of amorphous aggregates of cupin-1.1 at the air/water interface were studied by the surface tensiometry, dilational surface rheology and atomic force microscopy. Due to its low solubility in water cupin-1.1 tends to form aggregates when exposed to water [2]. These aggregates at the water surface tend to undergo partial disaggregation to form a layer with unique dynamic properties, which were not discovered for the aggregate layers of other studied proteins. The dependency of the dynamic elasticity of the layer on surface pressure displayed two local maxima with the second peak being four times higher than the first one. The explanation of the first maximum is based on the similarity of the obtained results with the data for polymer microgels when a hairy corona of the microgel particle stretches along the surface at the beginning of compression and forms loops and tails at the further compression leading to a decrease of the surface elasticity [3]. The images of transmission electron microscopy of Cupin-1.1 aqueous dispersion indicate indeed the hairy corona of Cupin-1.1 aggregates [2]. The second local maximum of the dynamic surface elasticity is presumably caused by the interactions of the rigid cores of the aggregates leading finally to the formation of multilayer structures at high surface pressures. In this case the surface elasticity starts to decrease as a result of the segment exchange between different layers at the interface [4].

The study was financially supported by RSF, grant number № 21-13-00039.

### REFERENCES

1. Noskov B. A., Bykov A. G., Gochev G. et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 276. 102086.
2. Antonets K. S., Belousov M. V., Sulatskaya A. I. et al. // *PLOS Biology* 2020. V. 18. № 7. e3000564.
3. Pinaud F., Geisel K., Massé P. et al. // *Soft Matter* 2014. V. № 36. P. 6963–6974.
4. Bykov A. G., Lin S.-Y., Loglio G. et al. // *Colloids Surf A* 2010. V. 354. № 1-3. P. 382-389.

## INTENSIFICATION OF GOLD-BEARING ORE GRINDING PROCESSES WITH ANIONIC SURFACTANTS

Kadyrov A.A.<sup>1</sup>, Pazylov M.M.<sup>1</sup>, Kadyrov N.A.<sup>2</sup>, Eshmukhamedov M.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*National University of Uzbekistan*

<sup>2</sup>*Tashkent State Technical University*

At hydrometallurgical plants of Uzbekistan, the gold-bearing rocks grinding department is the most energy-consuming and low-productive area of precious gold metal production. Wet ore grinding ball mills should have a minimum specific consumption of electrical energy for maintaining their high productivity.

One of the ways to reduce the energy intensity of grinding gold-bearing rocks is the physical and chemical treatment of pulp using surfactants. It was elaborated a technology for obtaining anionic surfactant, the main component of which is a secondary product of cotton oil refining [1]. This product is conventionally called WCS (waste of the process of distillation fatty acids the cotton soapstocks), contains in its composition up to 60-65% of the residues of fatty carboxylic acids. In addition, it contains polymerized transformation products of gossypol resin, phosphatides, and tocopherols.

Three different modifications of anionic surfactants (granular, powdery, and pasty) were synthesized on the basis waste of the process distillation of fatty acids the cotton soapstocks, which are characterized by good water solubility and surface activity.

Established optimum conditions of the syntheses surfactants in the manner of pastes and in the manner of granules (temperature, concentration, pressure, time to reactions and correlation main components). The chemical composition of the synthesized surfactants was identified, and the surface-active and bulk properties of their solutions were studied. It is established that these surfactants are anionic active semi-colloids, and the values of their critical micelle formation concentration are determined micellar formation. The study of the basic colloidal chemical properties surfactant like adsorption, foam creativeness, emulsifying.

The results of a comparative study of the surface tension of the synthesized surfactant with anion-active surfactant-sulfanol showed that the surface tension isotherms of both surfactants are close to each other.

We tested the synthesized surfactant during wet grinding on a ball mill of the grinding machine, with a filling factor of 0.8. The dosage of the surfactant additive varied from 0.01-0.02% to dry of the total volume of crushed ore. Grinding was carried out until the dispersion of the raw material mixture was 0.01 mm. We selected the optimal percentage of surfactant addition was determined, which has provided an increasing in the specific surface area of the crushed rock by 15-25%. At the same time, the grinding time is reduced by 10-15%, what has promoted to increasing the productivity of ball mills and reducing the specific power consumption.

### REFERENCES

1. N A Kadirov, M A Eshmuhammedov, M S Mirzarahimov, O A Sheralieva, J K Artikova, (2019), "Obtain and Application of Surface-active Substance on the Base of Products Refinement of Cotton Seed Oil" // "AgroSMART- Smart solutions for agriculture", London, 2019, KnE Life Sciences DOI 10.18502/cls.v4i14.5692 Page 937-945.

## IONS-INDUCED ALGINATE GELATION ACCORDING TO ELEMENTAL ANALYSIS AND COMBINATORIAL APPROACH

Kazantseva M.A.<sup>1,2</sup>, Zueva O.S.<sup>3</sup>, Zuev Yu.F.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, FRC Kazan Scientific Center of RAS;*

<sup>2</sup> *School of Applied Mathematics, HSE University;*

<sup>3</sup> *Kazan State Power Engineering University*

In this work, the experimental approach has been developed for study the structural features of ion-induced gelation of natural polysaccharide based on elemental analysis data of dried samples. When divalent metal cations are added to sodium alginate solution, the biopolymer chains join into dimers with their subsequent lateral association into flat junction zones, the appearance of which leads to creation of metal-alginate ionotropic hydrogels structure. The emerging structures are determined by the magnitude of interaction and type of complexes formed by metal cations with alginate chains, the degree of filling of cells of flat junction zones and the characteristics of the alternation of monomeric units (residues of  $\beta$ -D-mannuronic (M) and  $\alpha$ -L-guluronic (G) acids), determined by the composition of initial biopolymer chains (M/G ratio). In solution the monomeric structural units form a curved polymer chain, forming negatively charged cavities of varying sizes. The spatial structures formed by the MM, MG, GG blocks differ quite strongly. The binding of alginate chains into dimers by divalent cations leads to appearance of sequence of cells from 4 monomer units with cation in internal cavity, described within the “egg-box” model. Further lateral association of dimers can occur in two ways, both due to connection of dimers by van der Waals forces and hydrogen bonds, and due to ionic and even coordination-covalent bonds with introduced cations. We have shown [1] that the average occupation number of cells with cations provides information about the type and intensity of cations interaction with polysaccharide cells and the structure of resulting junction zones.

Data on the M/G ratio for alginate chains allows the use of combinatorial methods and calculation of probabilities for filling of cells of various types. The cell occupation numbers with cations can be associated with the peculiarities of their binding to individual blocks, known from literature data. In particular, in [1] the calculations were carried out for the ratio  $M/G = 3/2$ . This study made it possible to expand the possibilities of calculating the probabilities of formed structures for alginates of arbitrary composition (with an arbitrary M/G ratio). The developed approach to studying elemental analysis data allows us to draw conclusions about the structural features of binding zones, in particular, to clarify information about the most preferred types of “egg-box” cells for binding of certain cations and suggest the nature of binding of alginate dimers in these zones and the features of resulting complexes.

The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 23-64-10020.

1. Makarova A.O., Derkach S.R., Khair T., Kazantseva M.A., Zuev Y.F., Zueva O.S. *Polymers*, **2023**, 15, 1243.



# CALIX[4]ARENES WITH 1,2,3-TRIAZOLE AND 1,3-DIKETONE GROUPS AS PROMISING LIGANDS FOR LANTHANIDE ION BINDING

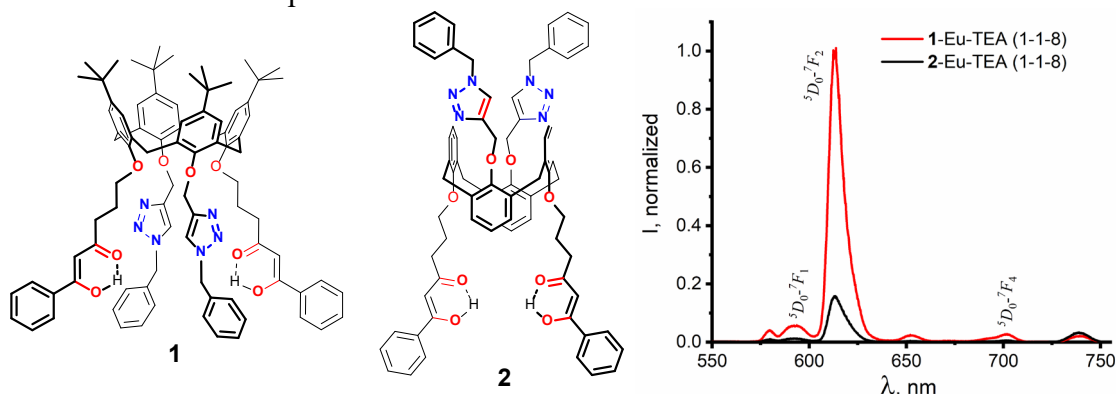
Mambetova G.Sh.<sup>1-3</sup>, Shvedova A.E.<sup>2</sup>, Sudakova S.N.<sup>2</sup>, Syakaev V.V.<sup>2</sup>, Vatsouro I.M.<sup>3</sup>, Kovalev V.V.<sup>3</sup>, Podyachev S.N.<sup>2-3</sup>, Mustafina A.R.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, K. Marks Str., 68, 420015, Kazan

<sup>2</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Arbuzov str., 8, 420088, Kazan, Russia

<sup>3</sup>Lomonosov Moscow State University, Lenin's Hills 1, 119991 Moscow, Russia

The calix[4]arene derivatives bearing the 1,3-diketone groups have been already reported as both convenient ligands allowing a binding lanthanide ions into stable complexes and efficient antenna for sensitizing of Ln<sup>3+</sup>-centered luminescence. On the other hand the series of works successfully demonstrating that the embedding of triazole groups onto calix[n]arene (n=4, 6) platform provides diversity of coordination modes for such biogenic metal ions as Cu(II), Zn(II) and Ag (I). We should expect that triazole-bearing ligands can bring their specificity in both coordination mode of lanthanide ions and their ability to feed a lanthanide-centered luminescence through an efficient ligand-to-metal energy transfer. There are very few reports demonstrating an impact of triazole substituent on the sensitizing of Eu<sup>3+</sup>-centered luminescence. Therefore, the introduction of triazole substituents into the calix[n]arene derivatives that have already proven themselves as effective ligands and antennas for lanthanide ions can be considered as a tool for affecting both ligand exchange rate and luminescence characteristics of the complexes.



Two calix[4]arenes (*cone* and 1,3-*alternate* isomers) bearing pairs of 1,2,3-triazole and 1,3-diketone groups as binding sites of Ln<sup>3+</sup> ions were investigated. The complex formation of both ligands with the lanthanides in the basified DMSO solutions was successfully revealed by combination of UV-Vis, <sup>1</sup>H NMR and luminescence spectroscopy methods. It was found that *cone* calix[4]arene forms the 2:1 (ligand : Ln<sup>3+</sup>) complex arisen from the coordination of Ln<sup>3+</sup> ions via both 1,2,3-triazole and 1,3-diketone groups and the 2:2 complex form, where Ln<sup>3+</sup> ions are coordinated via 1,3-diketone groups only. The 1,3-*alternate* calix[4]arene derivative clearly demonstrates the predominant coordination via 1,3-diketone groups without participation of the triazole ones. The comparative analysis of the Eu<sup>3+</sup>-centered luminescence reveals the *cone* calix[4]arene as more efficient antenna for Eu<sup>3+</sup> ions than the 1,3-*alternate* calix[4]arene, where 1,2,3-triazole and 1,3-diketone substituents are localized at the opposite sides of the macrocycle.

The authors are grateful to the Assigned Spectral-Analytical Center of FRC Kazan Scientific Center of RAS and thank the Russian Science Foundation (grant 21-13-00115) for financial support.

## MICROEMULSION OF LECITHIN IN SYSTEMS WITH VEGETABLE OILS FOR MEDICAL USE

Nguyen H.T., Cheryakova E.I., Pyaterneva A.S., Murashova N.M.

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq., 9, Moscow, Russia, 125047.*

*ng.huutung27@gmail.com.*

Reverse lecithin microemulsions are promising nanostructured systems for the transdermal delivery of biologically active substances; their main advantage is biocompatibility. Lecithin is a phospholipid, that is a natural surfactant. The advantage of lecithin is non-toxicity, which makes it possible to introduce it into a microemulsion in high concentrations. Plant oils such as coconut oil, gac oil, olive oil and turmeric essential oil are used in food, cosmetics and pharmaceutical products and are produced in large volumes every year. They have a wide spectrum of action, including antioxidant, anticancer, anti-inflammatory, antimicrobial, and immunomodulatory properties. Due to their biological activity, they can improve the properties of lecithin microemulsions [1].

The work shows the possibility of obtaining reverse microemulsions in the system lecithin – oleic acid – vaseline oil – fatty vegetable oil – turmeric essential oil – water. The fatty oils used were coconut oil and gac oil, which are produced from tropical plants, as well as common oils - olive and sunflower oil. It has been shown that the maximum water content in microemulsions with gac, olive and sunflower oils depends on the molar ratio of oleic acid and lecithin; it is approximately 7.0 wt.% at molar ratio [oleic acid] : [lecithin] of 0.4. The maximum water content in microemulsions with coconut oil is significantly lower than in similar microemulsions with other oils, it is approximately 4.4 wt.%. Changing the concentration of turmeric oil from 4.3 to 13.0 wt.% has little effect on the maximum water content in the microemulsion. On the phase diagrams of the studied systems at 25 °C, the regions of existence of microemulsions were determined at a molar ratio of [oleic acid] : [lecithin] equal to 0.6; the concentration of turmeric oil was 4.5 wt.% and the mass ratio of vaseline oil : vegetable oil was equal to 1 : 1.

The resistance of the proposed microemulsions to heating up to 60 °C and subsequent cooling, as well as to freezing and thawing was demonstrated: the hydrodynamic diameter of the droplets was below 10 nm and practically did not change. The hydrodynamic diameter of microemulsion droplets depends linearly on water concentration. The viscosity values of the microemulsions are close, ranging from 0.04 to 0.09 Pa·s in the temperature range from 25 to 37 °C at the shear rate 1000 s<sup>-1</sup>. Using the dialysis method, it was shown that the rate of release of the water-soluble dye Rhodamine C from the microemulsions with gac oil and coconut oil into physiological solution was 15 - 20 mg/(m<sup>2</sup>·h).

A method for producing microemulsions was developed, which allows to introduce into the composition water-soluble biologically active substances that are unstable to heating. To obtain microemulsions, it is proposed to dissolve lecithin in a mixture of vaseline oil and fatty vegetable oil at a temperature of 50 °C, and then sequentially add at room temperature essential oil and oleic acid, and then water, to the oil solution.

The results obtained open up new possibilities for the use of vegetable oils and lecithin to create biocompatible microemulsions for pharmaceuticals and cosmetics.

### REFERENCES

1. Murashova N.M., Nguyen H.T. Microemulsions of lecithin with gac oil and turmeric essential oil // Colloid Journal. 2023. T. 85. No. 2. P. 191-199.

## INTERPOLYELECTROLYTE COMPLEX WITH Ag<sub>2</sub>O NANOPARTICLES AS A PROMISING MATERIAL FOR CREATING COATINGS WITH DUAL BIOCIDAL ACTION

Pigareva V.A., Paltsev O.S., Marina V.I., Lukianov D. A., Sybachin A.V.

*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1-3,  
Moscow, Russia  
vla\_dislava@mail.ru*

Low molecular weight biocides, when used to treat premises with high sanitary standards, can have significant drawbacks associated with the durability of such coatings, as well as an increase in bacterial resistance. Biocidal compositions based on interpolyelectrolyte complexes (IPEC) are of potential interest for practical use, since they contain regions with free charged cationic groups that can provide both a biocidal effect and adhesion to hydrophilic surfaces. Also, the hydrophobic regions of IPEC can improve adhesion to hydrophobic surfaces, as well as modify such systems with low molecular weight bioactive compounds, for example, silver oxide Ag<sub>2</sub>O, which has widely proven itself as a biocide. Such a system will have increased durability along with a dual biocidal action. The decisive advantages of such ternary systems are increased wear resistance along with a dual biocidal action. In this work, we studied the formation and properties of water-soluble IPECs based on pH-independent polydiallyldimethylammonium chloride (PDADMAC), whose biocidal properties are widely known, and sodium polystyrenesulfonate (PSS). IPEC was also modified by incorporating Ag<sub>2</sub>O nanoparticles to obtain a ternary complex PDADMAC/PSS/Ag<sub>2</sub>O.

The interaction of PDADMAC with PSS was studied by turbidimetric titration of a PDAMAC solution. It has been established that water-soluble IPECs can be obtained at ratios of anionic and cationic groups in the composition of polymers  $\chi = [\text{PSS}]/[\text{PDADMAC}]$  up to a critical value of 0.16. The phase separation in solutions of water-soluble IPECs with was studied in presence of simple salts with mono- and bi-valent ions. It has been established that all studied complexes are resistant to phase separation in a wide range of ionic strengths of solutions.

Silver oxide nanoparticles were incorporated into the complex by ultrasonic dispersion (UD) of a coarse-grained powder in an IPEC solution. The means size of the resulting particles was estimated using the method of transmission electron microscopy and was found to be 5-6 nm. Particle size evaluation was also carried out a few weeks later. It was shown that the particles retain their size during this period of time after receiving UD. The particles were demonstrated to retain their size during long time period after preparation by UD.

Spectrophotometry and dynamic light scattering were used to study the colloidal stability of PDADMAC/PSS/Ag<sub>2</sub>O in solution. The system was demonstrated to have sufficient aggregative stability.

The biocidal properties of PDADMAC, its complex with PSS, and the PDADMAC/PSS/Ag<sub>2</sub>O system was studied by microbiology methods. The complexation with PSS did not affect the antibacterial effectiveness of the PDADMAC, while the formation of ternary complexes with Ag<sub>2</sub>O resulted in increase of antimicrobial activity.

Thus, taking into account the high antibacterial activity and aggregative stability, ternary systems based on IPEC and silver oxide nanoparticles are a promising material for use as antibacterial coatings.

This work was carried out within the framework of the project "Modern Problems of Chemistry and Physical Chemistry of Macromolecular Compounds" (state budget no. AAAA-A21-121011990022-4)

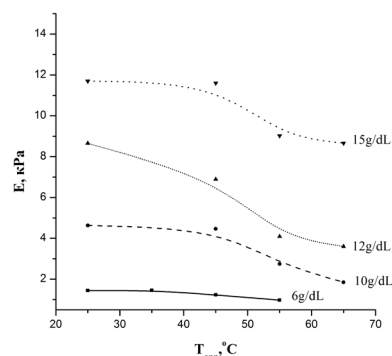
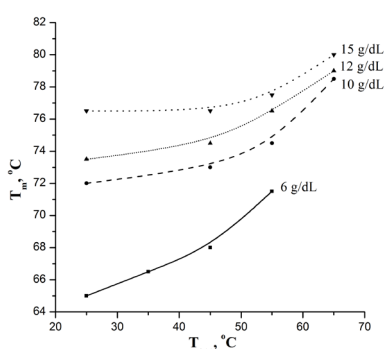
## ANNEALING OF POLY(VINYL ALCOHOL) CRYOGELS

Podorozhko E.A., Afanasiev E.S., Kurskaya E.A.

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia,  
epodorozhko@mail.ru*

Poly(vinyl alcohol) (PVA) cryogels are physically crosslinked polymer networks with a solvent immobilized inside, which are formed as a result of a cryogenic process: freezing, prolonged freezing and thawing. The porosity inherent in PVA cryogels is due to a number of parameters before the freezing process and the ability of this polymer to crystallize. The formation of microcrystallites, which are the nodes of the cryogel network, occurs under favorable temperature conditions due to the closure of intra- and intermolecular thermolabile hydrogen bonds between the OH-groups of parallel sections of the polymer chain. The set of properties of PVA cryogels (elasticity, heat resistance, hydration, porosity) largely depends on the ratio of amorphous and crystalline fractions in the gel matrix. The crystallinity of cryogels is affected by the physicochemical properties of the polymer (MM, concentration, degree of deacetylation) and the conditions for their preparation.

In this work, the effect of heat treatment on the properties of PVA cryogels obtained from aqueous solutions with concentrations (6, 10, 12, 15 g/dL) upon freezing ( $-25^{\circ}\text{C}$ ) was studied. The formed cryogels were kept for 2 hours at temperatures of  $+45$ ,  $55$ ,  $65^{\circ}\text{C}$  without reaching the stage of their melting. By thermal methods (TMA, falling ball method) it was found that the melting of heated PVA cryogels ( $T_m$ ) occurred at a higher temperature than the initial samples ( $+25^{\circ}\text{C}$ ). Moreover, the higher the heat treatment temperature and PVA concentration, the higher  $T_m$ . An increase in the thermal stability of cryogels can be associated with the formation of a more perfect supramolecular packing of macromolecules, additional crystallization in the matrix due to the breaking of some of the hydrogen bonds, and an increase in the mobility of polymer chain elements with increasing temperature. Such phenomena are typical for the annealing of polymers.



However, it was shown that the elastic modulus of PVA cryogels, depending on the concentration of the polymer in the system in the temperature range of  $25$ - $50^{\circ}\text{C}$ , practically did not change or slightly decreased. A further increase in the annealing temperature led to the destruction of the porous morphology of the matrix, as evidenced by an increase in the transparency of the gel. Thus, PVA cryogels, occupying an intermediate position between solid and liquid bodies, exhibited the same thermal treatment behavior as crystallizing polymers.

# CALCULATION OF THE CONTACT ANGLE FOR SESSILE DROPLET ON FLAT SURFACE USING MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

Polovinkin M.S., Volkov N.A.

*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia  
198504, Russia, Saint Petersburg, Stary Petergof, Ul'yanovskaya str. 1  
polovms@gmail.com*

One can estimate the wettability of a surface by the calculation of the contact angle of a droplet formed on it. In this work we use molecular dynamics method to obtain the contact angles of sessile droplets on flat solid surfaces with intention to compare different methods of contact angle calculation. We use GROMACS package [1] to perform molecular dynamics simulations of the following systems: argon in the presence of the impermeable flat wall interacting with argon by the Steele potential and all-atom water represented by the TIP3P model [2] on the flat graphite surface. The model for graphite surface was created within the INTERFACE force field [3]. For both systems the formation of steady sessile nanodroplets was observed. The droplet sizes varied from 3 to 20 nm. Several methods were implemented in computer code to analyse the molecular dynamics trajectories and to calculate the contact angle. To detect the droplets we used the clusterisation by DBSCAN algorithm. In our study we assumed the observed droplets to be spherical. One method of contact angle calculation was based on the geometric parameters of instantaneous droplet configurations. We also used several approaches based on the averaged density profiles for droplets. These profiles confirmed the assumption that the droplets were spherical in shape on average and allowed us to use droplets interfaces to calculate contact angles. The straightforward density-based method and a more complicated approach which used the Sobel filters were employed to detect interfaces of droplets. Then the interfaces were fitted to spheres in order to determine contact angles. In the described approaches for both argon and water systems the dependencies of the contact angle on the liquid-surface interaction parameter, temperature and the droplet size were calculated.

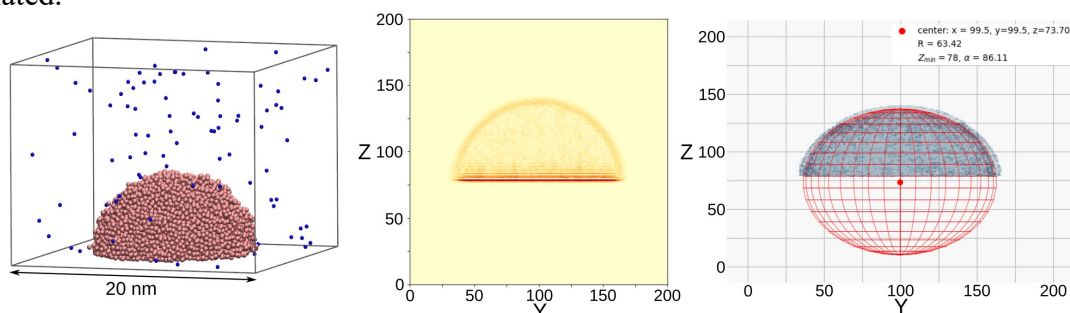


Figure 1. Argon sessile droplet in equilibrium with vapour. Density gradient map obtained using Sobel filters and fitting of droplet interface to sphere.

## REFERENCES

- 1 Berendsen H.J.C. et al. *Comp. Phys. Comm.* **1995**, *91*, 43-56.
- 2 Jorgensen W.L. et al. *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 926-935.
- 3 Heinz H. et al. *Langmuir*, **2013**, *29*, 1754–1765.

This work has been supported by the grant from the Russian Science Foundation (grant № 22-13-00151).

# CATIONIC LIPOSOMES WITH DUAL LOADING OF $\alpha$ -TOCOPHEROL AND DONEPEZIL HYDROCHLORIDE FOR INTRANASAL THERAPY OF ALZHEIMER'S DISEASE

Romanova E.A.<sup>1</sup>, Vasileva L.A.<sup>2</sup>, Gaynanova G.A.<sup>2</sup>, Valeeva F.G.<sup>2</sup>, Pavlov R.V.<sup>2</sup>, Karimova T.R.<sup>2</sup>, Kuznetsov D.M.<sup>2</sup>, Belyaev G.P.<sup>2</sup>, Zueva I.V.<sup>2</sup>, Petrov K.A.<sup>2</sup>, Zakharova L.Ya.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kazan Federal University, Alexander Butlerov Institute of Chemistry, 1/29 Lobachevsky str., 420008 Kazan, Russia

<sup>2</sup>Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 8 Arbuzov str., 420088 Kazan, Russia  
axoloooot111@gmail.com

Nanomedicine is a relatively new but rapidly advancing field of science, in which nanoparticles, particularly liposomes, are used for controlled delivery of therapeutic agents to specific target areas. The properties of liposomes can undergo various modifications by incorporating different molecules, among which the modification of liposomes with cationic surfactants is of particular interest. In this study, liposomes were modified with gemini surfactants (n-12-n(Et), where n = 10, 12, 14) to load the antioxidant  $\alpha$ -tocopherol (TOC) and donepezil hydrochloride (DNP) for Alzheimer's disease therapy via intranasal administration (Fig. 1). The properties of cationic liposomes were analyzed using various physicochemical and biological methods, enabling the leader formulation to be tested for the intranasal treatment of transgenic mice with an Alzheimer's disease model.

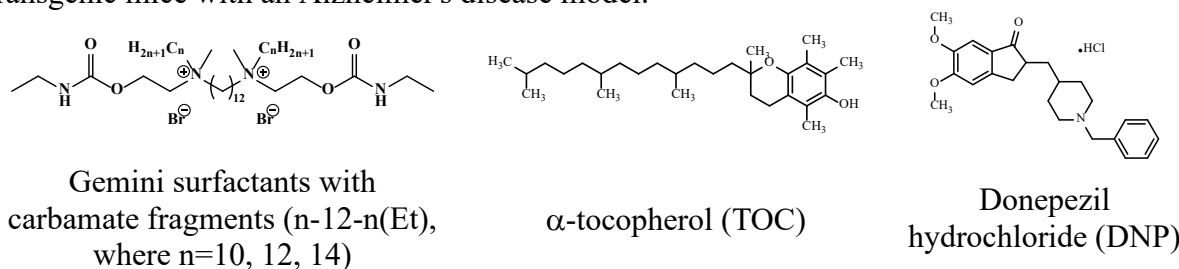


Figure 1. Structures of compounds under study.

Liposomes were prepared using a mixture of soy phosphatidylcholine (PC) and cholesterol (Chol) in a 3/2 ratio. The n-12-n(Et)/lipid molar ratio was varied over a wide range, i.e., 1/100, 1/50, 1/35, and 1/25 to determine the most optimal system. Modification of liposomes with n-12-n(Et) led to an increase in the zeta potential of liposomes (approximately from  $-1$  mV to  $+40$  mV), and as a result, in their stability up to 5 months. All obtained formulations were characterized by a size of approximately 110 nm. Spectrophotometric analysis showed that more than 90% of TOC and DNP were loaded into the liposomes prepared, with maximum encapsulation achieved at a lipid concentration of 15 mM. Based on the results of physicochemical investigations, liposomes with a concentration of 15 mM, modified with 14-12-14(Et) at a surfactant/lipid ratio of 1/35, were found to be the most optimal for further research. The study revealed that the release of DNP from PC/Chol/14-12-14(Et) liposomes follows a Fickian diffusion mechanism, which was determined using the Korsmeyer-Peppas release kinetic model. Furthermore, cationic liposomes effectively reached the brain of rats via intranasal administration *in vivo*. In the final stage, it was shown that intranasal administration of PC/Chol/14-12-14(Et)/TOC/DNP liposomes for 21 days resulted in improved cognitive functions in mice with Alzheimer's disease model compared with untreated animals. Additionally, the suggested treatment reduced the rate of A $\beta$  (amyloid beta) plaque formation in transgenic mice brain by 37.6%, 40.5%, and 72.6% in the entorhinal cortex, DG, and CA1 areas of hippocampus.

# MICROGEL DISPERSIONS BASED ON POLY-N-ISOPROPYLACRYLAMIDE

Samotina I.U., Kushchev P.O., Shestakov A.S.  
Voronezh State University, Russia 394018, Voronezh, University sq., 1  
irinasamotina@yandex.ru

A series of poly-N-isopropylacrylamide (p-NIPAM) microgels was obtained by precipitation radical polymerization in an aqueous solution using N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA) as a crosslinker (0.25, 5.0, and 10.0 mol %) [0]. One of the microgel samples was prepared (5.0 mol% MBAA) using sodium dodecyl sulfate (SDS) as an emulsifier [0].

Table. Colloidal characteristics of pNIPAM microgels

Microgel	Hydrodynamic particle radius $R_h$ , nm		Fraction content after purification, %
	Before purification	After purification	
p-NIPAM-0.25	406.7	392.3	95.5
p-NIPAM-5	419.8	446.4	99.8
p-NIPAM-10	200.9	259.3	89.8
p-NIPAM-5 (DDS)	149.1	145.3	100

The hydrodynamic radii of nanoparticles  $R_h$  were measured via Dynamic Light Scattering (DLS) (see table, 0.25, 5 and 10 - cross-linker concentration). The difference in size came out from the adsorption of the surfactant on the surface of polymer particles and the appearance of an electrostatic resistance factor due to the DDS electrolytic dissociation.

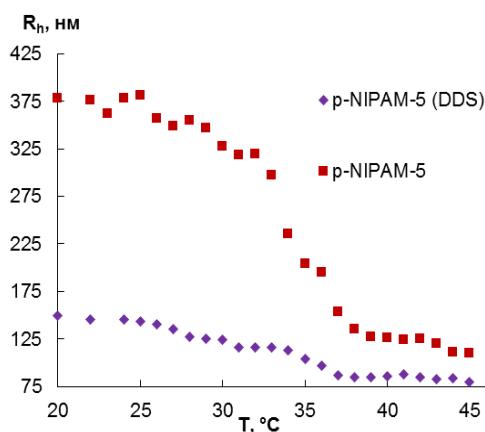


Fig. Swelling curves of pure samples p-NIPAM-5 and p-NIPAM-5 (DDS)

For the samples p-NIPAM-5 and p-NIPAM-5 (DDS), the electrokinetic  $\zeta$ -potential were obtained by applying microelectrophoretic technique (0.84 mV and -6.57 mV respectively). Such data confirm the adsorption of DDS additionally.

Also the swelling curves of microgels were measured under heating from 20 to 45°C via DLS (see fig.).

## REFERENCES

- Gawlitza K., Turner S.T., Polzer F., Wellert S., Karg M., Mulvaney P., von Klitzing R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, V. 15, 15623-15631.
- McPhee W., Chiu Tam K., Pelton R.J. *Colloid Interface Sci.*, **1993**, V. 156. N. 1, 24-30.

# LEACHING OF NON-FERROUS METALS USING MICROEMULSION OF SODIUM DODECILSULPHANATE CONTAINING CAPROIC ACID

Sharapova E.K., Murashova N.M.

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.  
125047, Moscow, Miusskaya sq., 9  
kate-dronova@ya.ru*

Microemulsions are promising media for chemical technology, including leaching, extraction and purification of non-ferrous metals. Microemulsions form spontaneously, which significantly facilitates their industrial production and use. Due to the small size of microemulsion droplets, they have a large specific surface area. The extracted substance can be distributed not only in the volume but also on the surface of microemulsion droplets, thereby increasing the degree of extraction of the target component.

At the Department of Nanomaterials and Nanotechnology of Mendeleev University, a method of microemulsion leaching was developed [1], which involves the selective extraction of metals from natural or technogenic raw materials by contacting them with an extractant-containing microemulsion. After the leaching, the solid phase is separated, and the target components are re-extracted by introducing mineral acid. The main advantage of this leaching method is the selective extraction of target components and their inclusion in the microemulsion droplets (extraction) already at the stage of solid phase processing (leaching). That is combining leaching and extraction in one process and in one apparatus, which allows for the creation of energy- and resource-saving technologies.

In the leaching process, microemulsions formed by sodium dodecyl sulfate in the presence of butanol-1 were used. Microemulsions containing sodium dodecyl sulfate and butanol are characterized by a wide region of existence within which both reverse, bicontinuous, and direct microemulsions are formed. Extractants, such as caproic acid, can be introduced into the microemulsion in significant amounts. Previously, the possibility of using such microemulsions for copper leaching was demonstrated on a model system with CuO [2].

Among the metal extractants, high molecular weight carboxylic acids occupy a special place in terms of their efficiency and extraction ability. A comparison of the influence of various carboxylic acids on the recovery factors of non-ferrous metals and iron was carried out on a model system of oxides (CuO, NiO, CoO, MnO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Monocarboxylic acids with short (acetic, C<sub>2</sub>), medium (caproic, C<sub>6</sub>), and long (oleic, C<sub>18</sub>) hydrocarbon chains were taken. Leaching was carried out in a closed flask at a temperature of 80°C with a mass ratio of solid phase (g) to liquid volume (ml) of 1:50 (the volume of the liquid phase was 80 ml) with simultaneous mechanical stirring at a speed of 1000 rpm on a magnetic stirrer and ultrasonic treatment with a power of 10 W. Caproic acid showed the best results, the recovery factors of metals reaching the following values after 5 hours of the leaching: Cu - 47%, Mn - 12%, Co - 9%, Ni - 9%, Fe - 4%. Similar results were obtained when leaching metals from oxidized cobalt-copper concentrate using a microemulsion with caproic acid. The recovery factors after five hours of the leaching were as follows: Cu - 52%, Co - 42%, Fe - 8%, Mn - 8%, Ni - 3%. The results obtained make it possible to separate copper and cobalt from iron at the leaching stage.

## REFERENCES

1. Yurtov E.V., Murashova N.M. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, **2011**. 45, 726-730.
2. Polyakova A.S., Murashova N.M., Yurtov E.V. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2020**,93, 244-251.



# THE INFLUENCE OF SYNTHETIC TECHNIQUE ON ARCHITECTURE AND RELAXATION PROPERTIES OF MANGANESE-DOPED SILICA NANOPARTICLES

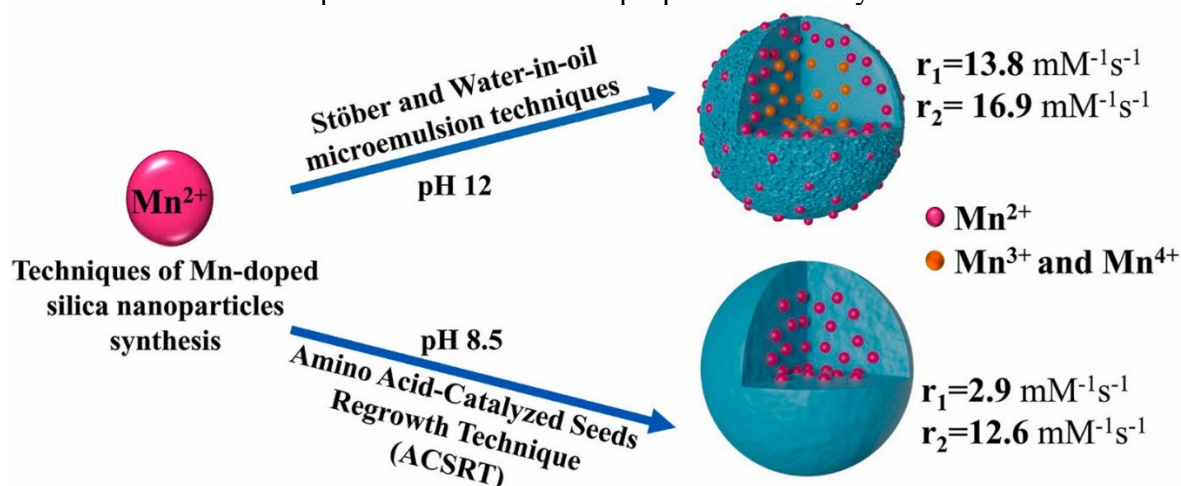
Smekalov D.I.<sup>1</sup>, Bochkova O.D.<sup>1,2</sup>, Stepanov A.S.<sup>2</sup>, Mustafina A.R.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Kazan (Volga region) Federal University, Kremlyovskaya str., 18, 420008 Kazan, Russian Federation

<sup>2</sup>A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Arbuzov str., 8, 420088 Kazan, Russian Federation  
danya.smekalov.04@mail.ru

Currently, there is increasing attention being drawn to  $\text{Mn}^{2+}$  compounds as contrast agents in MRI. The heightened interest is due to their low toxicity and high magnetic moment of manganese ions ( $\text{Mn}^{2+}$ ). There are only a few studies in the literature on the synthesis of Mn-doped silica nanoparticles. The aim of our work was to select conditions and synthesis methods for silica nanoparticles containing  $\text{Mn}^{2+}$  inside and to compare the relaxation characteristics of the obtained particles.

A distinctive feature of our work is the successful inclusion of the  $\text{Mn}^{2+}$  coordination complex with 1,10-phenanthroline into  $\text{SiO}_2$  nanoparticles using the Amino Acid-Catalyzed Seeds Regrowth Technique (ACSRT). Using the Water-in-oil microemulsion techniques (W/O) and Stöber methods, nanoparticles were obtained containing manganese oxides(III) and (IV), in addition to manganese(II). Subsequently, a comparative analysis of nanoparticles synthesized by the following methods was conducted: ACSRT, Stöber, and Water-in-oil microemulsion techniques. The nanoparticles synthesized by the W/O method exhibited the highest  $r_1$  and  $r_2$  values because, in this case, the manganese ions are located on the surface of the nanoparticles, leading to a higher water exchange rate compared to nanoparticles obtained using ACSRT. This fact demonstrates the dependence of relaxation properties on the synthesis conditions.



The work was supported by Russian Science Foundation (grant № 22-13-00010).

## REVERSE MICROEMULSIONS OF SODIUM DODECYL SULFATE FOR CHEMICAL POLISHING OF METALS

Steshenko A.A., Mishina E.S., Murashova N.M.

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russia 125047, Moscow, Miusskaya square, 9*

*steshenko.arsenii@gmail.com*

Microemulsions find a wide range of applications for solving problems of chemical technology. Reverse microemulsions containing aqueous acid solution in droplets can be used for chemical polishing of metals [1]. With the help of chemical polishing, it is possible to process objects of complex shape with areas difficult to reach with mechanical polishing. It is assumed that microemulsion droplets with acid inside interact more actively with protruding surface irregularities, which allows for more precise control of the process, since the metal dissolves more slowly than when reacting with an aqueous solution of the reagent. Microemulsion polishing does not use complex equipment and has a lower corrosion load compared to conventional chemical polishing. The possibility of using reverse microemulsions of sodium dodecyl sulfate (SDS) for chemical polishing of stainless steel was shown earlier [2].

Microemulsion in the system SDS - butanol-1 - kerosene - aqueous acid solution is a multicomponent system, and multifactorial design of experiment methods were used to study the dependence of solubilization capacity on nitric acid and droplet size of microemulsion depending on its composition. The roughness was evaluated using a «МИИ-4» microinterferometer; the arithmetic mean deviation of the profile Ra and the highest profile points Rz were calculated.

It was found that the droplet size of the microemulsion does not directly affect the solubilization capacity for nitric acid, but it increases most strongly with a decrease in the ratio of butanol to SDS, as well as with a decrease in the mass fraction of water and an increase in the mass fraction of SDS in the microemulsion. The obtained data allow to choose the composition of microemulsion for chemical polishing.

The kinetics of chemical polishing of 08X18H10 stainless steel and rolled copper by microemulsion containing HCl and HNO<sub>3</sub> in aqueous phase, respectively, was studied. At first, polishing takes place and the roughness value decreases gradually. After passing a certain minimum on the kinetic curve, the surface starts to etch and the roughness increases. The time required to reach the minimum value of average roughness depends on the temperature, stirring speed and acid concentration in the droplets of the microemulsion. At high acid concentrations, there is only surface etching and no polishing. The best roughness values were obtained by using relatively low acid concentrations, about 0.3-0.5 mol/L. For stainless steel, it was possible to achieve a 23-30% reduction in average surface roughness (Ra) and a 20-26% reduction in the highest profile height (Rz). For copper, Ra roughness was reduced by 39% and Rz by 27%. The polishing results are well reproducible, also when examined by atomic force microscopy.

The results obtained will allow to develop new methods of chemical polishing of stainless steel and non-ferrous metals.

### REFERENCES

1. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Subcheva E.N., Krasnova O.G., Yurtov E.V. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, **2020**, 56, 309-316.
2. Tyulyagin P.E., Mishina E.S., Polyakova A.S., Murashova N.M., Muradova A.G. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2023**, 68, 682-693.

## CARBOXYMETHYL CYCLODEXTRIN ENSEMBLES ON CATIONIC LIPOSOMES AS CAPACIOUS NANOCONTAINERS FOR HYDROPHOBIC MOLECULES

Pigareva V.A.<sup>1</sup>, Bolshakova A.V.<sup>1</sup>, Grigoryan I.V.<sup>2</sup>, Spiridonov V.V.<sup>1</sup>, Sybatchin A.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1-3, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Department of Physics, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1-2, Moscow, Russia, Russia  
sybatchin@mail.ru*

Liposomes are spherical bilayer lipid vesicles that have long of utilization as nanocontainers in drug delivery. However, the capacity of such nanocontainers towards hydrophobic molecules is small and rarely exceeds several percent. To solve this problem, a method has been proposed in this work to modify the liposome surface with molecules with additional affinity to hydrophobic compounds.

Carboxymethyl cyclodextrins (CMCDs) are small biocompatible cyclic polysaccharides with sizes less than 1 nm. Internal structure The CMCD cavities allow the formation of "guest-host" complexes with aromatic fragments of bioactive molecules. Modification of the liposome surface using CMCDs can significantly improve the capacity of the liposomal nanocontainer with respect to hydrophobic molecules.

As a central core for the adsorption of CMCD, we propose to use liposomes formed from a mixture of the electroneutral lipid dioleoylphosphatidylcholine and the cationic lipid dioleoyl trimethylammonium propane (DOTAP) with the molar fraction of DOTAP 0.3. While the carboxyl groups of CMCD provide electrostatic adsorption on the surface a lipid bilayer containing cationic groups, additional stabilization of complexes can be achieved due to hydrophobic interactions of CMCD with the lipid bilayer. The interaction of liposomes with CMCDs and the compositions of the resulted complexes were studied using laser microelectrophoresis, dynamic light scattering, conductometry, IR-spectroscopy and Langmuir-Blodgett techniques. The ability of complex nanocontainers to incorporate hydrophobic molecules was studied using UV-Vis spectrophotometry. As model bioactive molecules the phenolphthalein and curcumin were studied. Nanocontainers were visualized using atomic force microscopy. It has been established, that cationic liposomes can accumulate on their surface several hundred CMCD molecules, and an increase in the size of the liposome leads to an increase in the maximum possible number of CMCD molecules. It is important to emphasize that colloid-stable systems can be formed using different ratios of CMCD and DOTAP molecules in a wide range. It has been demonstrated that cationic liposomes modified by CMCD are capable of including hydrophobic molecules of bioactive compounds in an amount about 10 times exceeding the capacity of individual liposomes for these compounds

The cytotoxicity of the formed nanocontainers was studied by MTT test with the following results. The positively charged complexes of CMCDs and cationic liposomes as well as complexes with curcumin demonstrated high cell viability in wide range of concentrations up to 2 mg/ml.

This work was supported by Russian Science Foundation (project 22-23- 00723)

## OPTIMIZATION OF THE CONDITIONS OF ADSORPTION OF Cr (III) IONS AND Cr (VI) ON THE SURFACE OF ALGAE CELLS

Tattibayeva Z, Tazhibayeva S.

*al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan*

Adsorption of Cr (III) and Cr (VI) ions on the surface of *Spirulina platensis* and *Chlorella vulgaris* ZBS1 cells was studied, then processed within the framework of Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin models. The maximum adsorption value was 31.25 mg/g for *Spirulina platensis* cells and 74.63 mg/g for *Chlorella vulgaris* ZBS1. According to Langmuir, Freundlich, the Langmuir constant  $K_L$  is 0.17 L/mg, and the value of  $1/n$  is 0.65, that the adsorbent is suitable for the adsorption process and is single-layered. According to Dubinin-Radushkevich and Temkin, the free energy of the adsorption process ( $E$ ) is 2.604 kJ/mol, and the constant  $A$  is 18.215 L/mg, and the  $B_T$  value is 0.023 kJ/mol, which indicates that the adsorption of Cr (VI) ions on the surface of *Chlorella vulgaris* ZBS1 algae cells is a physical process, that is, it is based on non-covalent interactions. To adsorb Cr (III) ions on the surface of *Spirulina platensis* algae cells, it is preferable to have a medium pH of 7-8, since in an acidic medium the dissociation of acid groups is inhibited by  $H^+$  ions, and protonation of amino groups prevents their interaction with Cr (III) ions. The adsorption of Cr (VI) ions increases in an acidic medium due to the electrostatic forces of attraction between protonated amino groups and Cr (VI) anions. It was found that the adsorption of Cr (III) ions on the surface of algae cells decreases with increasing temperature, and this process occurs with a kinetic model of the pseudo-first order, whereas the adsorption of Cr (VI) ions increases with increasing temperature and is accompanied by a kinetic model of the pseudo-second order. From the point of view of thermodynamics, an increase in the negative value of  $\Delta G^\circ$  with an increase in temperature means that the process of adsorption of Cr (III) ions is favorable, that is, the adsorbent and adsorbate have an increased binding force. While the positive values of  $\Delta G^\circ$  are due to the need for energy consumption to suppress electrostatic repulsion between the anionic groups of the surface of algae cells and Cr (VI) anions, the reduction of algae cells is achieved by heating this system.

Composite biosorbents of algae cells-chitosan-zeolite were obtained. On the surface of the zeolite treated with chitosan, the cells of the algae *Spirulina platensis* and *Chlorella vulgaris* ZBS1 were immobilized, they had a degree of immobilization of 78% and 65%. This was based on the electrostatic interaction between the positively charged functional groups of chitosan and the anionic groups of the cell surface. It was found that the maximum adsorption of Cr (III) ions on the surface of the composite reaches 15.9 mg/g, and the degree of removal is 98.1-99.8%. Desorption of Cr (III) and Cr (VI) ions from the surface of *Spirulina platensis* and *Chlorella vulgaris* ZBS1 algae cells was carried out in water and HCl and NaOH solutions. In an aqueous medium, the maximum desorption of chromium ions in 120 minutes is 18.7% and 25.6%, and in 0.1 mol/L HCl and NaOH solutions 78.5% and 80.3%, respectively. It has been shown that biosorbents undergo at least 5 regeneration cycles. As a result, the degree of removal of Cr (III) ions decreases from 78.5% to 68.1%, and for Cr (VI) ions from 80.3% to 70.5%.

## PREPARATION OF MAGNETIC SORBENTS BASED ON COAL AND CLAY

Askarova A., Kurmangazhi G., Tyussyupova B.B., Tazhibayeva S.M., Musabekov K.B.

*al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan  
tazhibayeva\_s@mail.ru*

The variety of pollutants in the environment puts on the agenda the issue of developing sorbents with desired properties. In this regard, the issue of obtaining sorbents with magnetic properties is especially important.

Magnetite particles are synthesized in suspensions of activated carbon and vermiculite (separately) by the Elmore method. The elemental composition and main characteristics of the received magnetic sorbents is determined by X-ray fluorescence analysis and IR spectroscopy. Peaks corresponding to the Fe-O bond were detected on the IR spectra of both sorbents at vibration frequencies of 1405 and 770  $\text{cm}^{-1}$ , which indicates the inclusion of magnetite in the composition of the composites. The X-ray diffraction method showed that the diffractograms of magnetic composites have peaks at the angle values of  $2\theta$  35.50; 43.22; 57.42; 62.90°, corresponding to magnetite.

The adsorption capacity of magnetic composites was assessed by the adsorption of methylene blue. The decrease in the adsorption value during the transition from activated carbon and vermiculite to their magnetic composites is due to the synthesis of magnetite particles in the coal pores and the clay's inter-pack space. When extracting oil and decane from the water surface, the magnetite-carbon composite is inferior to activated carbon.

According to the ratio of the loss of the water and oil phase after contact with a magnetite-carbon sorbent, the degree of their absorption by a solid surface is estimated. A change in the oil-water mass ratio in the range of 0.2-0.5 reduces the value of the distribution constant  $K$  from 3.5 to 1.8, i.e., the condition  $K > 1$  is met.

Magnetic clay composites showed high adsorption activity to methylene blue, however, additional modification of their surface is necessary to extract decane and oil.

This research is funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant AP19678156)

## APPLICATION OF IONOTROPIC GELATION METHOD FOR OBTAINING ALGINATE PARTICLES

Yerlan G.Ye., Tyussyupova B.B., Tazhibayeva S.M., Musabekov K.B.

*al-Farabi Kazakh National University, 71 Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan  
yerlan.gulzhan@gmail.com*

Drug delivery systems combine interdisciplinary sciences such as chemistry, molecular biology, and pharmaceuticals. The transportation of pharmaceutical agents into systemic circulation is the main goal of drug delivery systems. In our research, the objective is to achieve oral delivery of insulin to combat diabetes.

Diabetes is a disease characterized by a decrease in insulin secretion, which can subsequently affect various parts of the body. Due to patients' inadequate adherence to insulin injection therapy, there is a need to develop an effective oral form of this therapeutic protein. Polysaccharides are the most promising biomaterials for drug delivery due to their low cost, biodegradability, and biocompatibility. The abundance of reactive functional groups in polysaccharides allows for their functional diversity. Encapsulating drugs inside polysaccharides helps preserve the biological activity and intact structure of the loaded drugs.

During the research, alginate particles were obtained using the ionotropic gelation method to create an oral form of insulin. Alginate particles were formed by injecting an alginate solution into a crosslinking agent solution using a syringe pump. The size of the alginate particles was calculated based on the pixel values of the particle images using the Image J program. Depending on the diameter of the needle tips (0.1; 0.15; 0.2; 0.33 mm), the size of the alginate particles was 2.29 mm, 2.47 mm, 2.73 mm, and 2.75 mm, relatively.

Based on the results of stereomicroscopy, the alginate particles obtained using a syringe pump had a spherical shape with a rough surface and the presence of pores, indicating a porous structure. The structure of these particles consists of a gel-like matrix, where the crosslinking of alginate leads to the formation of a three-dimensional network.

This research is funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant AP19677207)

# EFFECT OF INORGANIC ADDITIVES ON THE VISCOSITY OF LECITHIN LIQUID CRYSTALS

Zoshchik M.M., Safronova M.A., Murashova N.M.

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.  
125047, Moscow, Miusskaya sq., 9  
klukva1998@rambler.ru*

At present, self-organizing structures of surfactants, in particular liquid crystals, have great potential for application in medicine and chemical technology. Lecithin-based lyotropic liquid crystals are easy to prepare, highly biocompatible and have emollient dermatological effects. These properties make lecithin liquid crystals promising carriers of drug substances. Their viscosity plays an important role - it determines the rate of release of the introduced substance and the method of application. The introduction of biologically active substances into liquid crystals may require the introduction of buffer and salt solutions. In addition, alternative drug substances, particularly copper (II) oxide nanoparticles, are currently being investigated. The aim of this work is to investigate the effect of inorganic salts, CuO nanoparticles and freshly precipitated copper (II) hydroxide on the viscosity of lyotropic liquid crystals in the system lecithin - avocado oil - tea tree oil - aqueous salt solution/nanoparticle dispersion.

The powder of copper (II) oxide nanoparticles with the size of  $92\pm 3$  nm has spherical particles, produced by Advanced Powder Technologies LLC (Russia). The composition of the samples was as follows (wt.%): lecithin - 57.7; avocado oil - 8.2; tea tree oil - 4.1; aqueous salt solution/dispersion of nanoparticles in water - 30. The composition of the samples was chosen based on previous studies [1]. The polarization microscopy method revealed the presence of lamellar structure in all prepared samples. The dynamic viscosity of the samples was measured at 25°C using a Haake Viscotester IQ rheometer.

A method of introducing copper oxide nanoparticles in the liquid crystal matrix in the amount of up to 0.3 wt.% was developed, which provided a uniform distribution of particles. The method included preliminary dispersion of nanoparticles in the aqueous phase under the action of ultrasound and additional mixing of the prepared liquid crystal samples with the help of a mechanical stirrer for 30 minutes at 1200 rpm.

It was shown that in the range of shear rates from 0.01 to 1.0 s<sup>-1</sup> the introduction of aqueous solutions of sodium chloride with concentrations of 1 and 3 M (1.8 and 4.2 wt.% in the final sample) increased the viscosity of liquid crystals in the system lecithin - avocado oil - tea tree oil – water on average by 1.8 and 5.3 times. The introduction of aqueous solutions of copper (II) chloride with concentrations of 0.1 and 1 M (0.4 and 4 wt.% in the final samples) increased the viscosity of liquid crystals by an average of 1.3 and 4.2 times, respectively. The addition of 0.5 wt.% freshly precipitated copper (II) hydroxide practically did not increase the viscosity of the sample.

The obtained results show that it is necessary to take into account the possible viscosity increase when introducing CuO nanoparticles dispersion into lyotropic liquid crystals of lecithin, as well as biologically active substances in salt solutions. This will help in the development of drugs based on lecithin liquid crystals.

## REFERENCES

1. Murashova N.M., Koroleva E.A., Tokareva T.S., Shulaev S.V. // *Liq. Cryst. and their Appl.*, **2023**, 23, 5-15.

## ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ И НЕИОНОГЕННЫМИ ПАВ

Абрамов В.А., Богданова С.А., Гатауллин А.Р., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия  
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68  
abramovv660@gmail.com*

Полимерные гели играют важную роль в медицине и косметике, особенно в доставке активных компонентов через кожу. Для улучшения эффективности этого процесса применяют энхансеры, такие, как поверхностно-активные вещества (ПАВ), и активные методы, например, электрофорез. Но из-за низкой электропроводимости гелей перспективно использование электропроводящих наполнителей, к которым относятся углеродные нанотрубки (УНТ), фуллерен  $C_{60}$  и графен. Для равномерного распределения наночастиц их стабилизируют неионными поверхностно-активными веществами (НПАВ), которые также улучшают эффективность доставки.

В работе использованы многостенные УНТ марки «Таунит», концентрация 0,01-0,1 мас. %; фуллерен  $C_{60}$  производства ООО «Пилигрим», концентрация 0,03-0,1 мас. %. В качестве НПАВ были использованы децил глюкозид, Поллоксомер-184, Твин-80, сульфосукцинат натрия. Диспергирование углеродных наночастиц в воде и в водных растворах ПАВ осуществлялось на ультразвуковом диспергаторе МЭФ93.Т при частоте 22 кГц и мощности 50 Вт. Интенсивность диспергирования и устойчивость коллоидных систем оценивалась на цифровом спектофотометре PD-303 при длине волны 500 нм для дисперсий с УНТ, и 360 нм для дисперсий с фуллереном  $C_{60}$ . В качестве гелеобразователя использовали TEGO Carbomer 141G (0,4% мас.). Высвобождение диклофенака натрия проводили по методике Кривчинского через полупроницаемую мембрану при напряжении 10 В.

Показано, что использование НПАВ при ультразвуковой обработке способствует значительному увеличению содержания углеродных наночастиц в дисперсиях в 4,5-6 раз и повышению их стабильности в 6 раз. Наиболее эффективными оказались Твин-80 и Поллоксамер-184.

Введение дисперсий наночастиц в гели снижает их вязкость в 1,2-1,5 раза по сравнению с базовой композицией. УНТ и фуллерен  $C_{60}$  увеличивают удельную электропроводимость гелей в 1,2-1,4 и 1,2-1,7 раза соответственно. При одинаковом содержании наноструктур в объеме геля, гели с фуллереном  $C_{60}$  обладают большей электропроводимостью, чем гели с УНТ.

Показано, что концентрация наночастиц и выбор ПАВ существенно влияют на эффективность высвобождения диклофенака натрия. Увеличение концентрации УНТ до 0,1% и фуллерена  $C_{60}$  до 0,06% приводит к увеличению высвобождения диклофенака натрия в 2,4 и 2,9 раза, соответственно. Введение ПАВ увеличивает высвобождение диклофенака натрия в 1,3-1,4 раза. При одинаковом содержании фуллерена  $C_{60}$  и УНТ в геле, лекарственного препарата высвободилось в 1,8 раза больше для геля с фуллереном  $C_{60}$ , чем в случае геля с УНТ.

Полученные результаты указывают на возможность использования дисперсий углеродных наночастиц с НПАВ для получения наномодифицированных гелей и интенсификации процессов трансдермальной доставки лекарственных средств.



# ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ L-ЦИСТЕИНА, АЦЕТАТА СЕРЕБРА И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Аверкин Д.В., Аверкина М.А., Вишневецкий Д.В.

*Тверской государственный университет, Тверь, Россия  
170100, Россия, г. Тверь, ул. Желябова, д.33.  
averkindmitry@gmail.com*

В настоящее время растет интерес в изучении низкомолекулярных соединений на предмет возможности их самосборки в различной дисперсионной среде [1,2]. В виду того, что механизм самоорганизации таких систем очень чувствителен к условиям его проведения, то существует необходимость определения как механизма самоорганизации, так и конечную структуру, особенно важным является определение дисперсных параметров заряженных частиц.

Целями данной работы являются исследование процессов самоорганизации в супрамолекулярной системе на основе L-цистеина и ацетата серебра при введении щавелевой кислоты и определение размера заряженных частиц различными физико-химическими методами.

Процесс самоорганизации изучен с помощью измерения величины рН, методов вискозиметрии, УФ спектроскопии и динамического светорассеяния. Установлено, что в зависимости от условий введения щавелевой кислоты изменяются конечные свойства супрамолекулярной системы на основе L-цистеина и ацетата серебра. Установлено, что введение щавелевой кислоты в уже готовую супрамолекулярную систему приводит к укрупнению агрегатов, измерение дзета-потенциала частиц и размеров частиц методом динамического рассеяния света показывает, что часть агрегатов в процессе измерения остается в микроразмерном диапазоне, не распадаясь на стабильные заряженные частицы меньше 100 нм в диаметре. Установлено, что введение щавелевой кислоты в момент смешения прекурсоров позволяет получить супрамолекулярную систему со стабильными частицами и их упорядоченным распределением по гранулометрическому составу. Размер заряженных частиц в процессе измерений составляет порядка 50 нм в диаметре, значение дзета-потенциала частиц составляет порядка 75 мВ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sana Suhail, Lakshmi S. Nair. *Gels*, **2018**, 4, 229–254.
2. Zheng, Kaiyuan and Yuan, Xun and Goswami, Nirmal and Zhang, Qingbo and Xie, Jianping. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 60581-60596.

Исследования проведены в рамках выполнения работы по программе Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» СТАРТ-1, согласно договору №4712ГС1/78289 от 13.09.2022.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni-P-B<sub>4</sub>C И Ni-P-B

Адилова С.С., Дровосеков А.Б., Поляков Н.А., Малкин А.И.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*

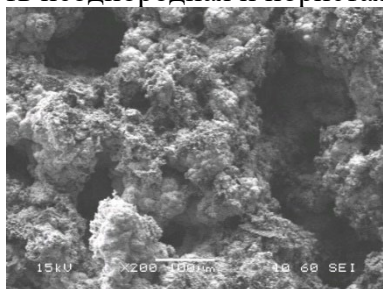
*119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, к.4.*

*sabina.adilova3@yandex.ru*

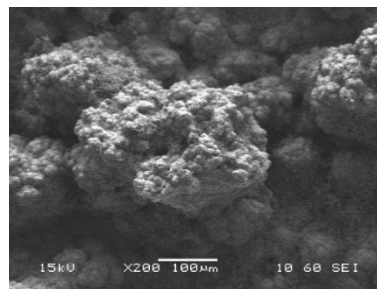
Разработан состав раствора для высокоскоростного осаждения композиционных покрытий Ni-P-B и Ni-P-B<sub>4</sub>C из щелочного раствора химико-каталитического никелирования с добавлением порошков бора и карбида бора в качестве дисперсной фазы. Изучено влияние содержания дисперсной фазы на состав и морфологию покрытий, а также стабильность раствора.

Композиты Ni-P-B и Ni-P-B<sub>4</sub>C перспективны как высокоэнергетические материалы и могут быть получены в виде покрытий методом химико-каталитического осаждения с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя и добавлением порошков карбида бора (15 мкм) и чистого бора (80 нм) в качестве дисперсной фазы.

На рисунке представлены СЭМ-изображения поверхности композиционных покрытий Ni-P-B<sub>4</sub>C и Ni-P-B, полученные на сканирующем электронном микроскопе JSM U3 фирмы "JEOL" (Япония). Стоит отметить схожую морфологию данных покрытий. Отчетливо видны объемные вкрапления дисперсных частиц в сплав Ni-P. Поверхность неоднородная и пористая.



Ni-P-B<sub>4</sub>C



Ni-P-B

Рисунок. СЭМ-изображения поверхности композиционных покрытий.  
Увеличение x200

По данным микрорентгеноспектрального анализа полученные покрытия отличаются весьма высоким содержанием дисперсной фазы: в покрытии Ni-P-B<sub>4</sub>C содержание B<sub>4</sub>C составляет 54 вес.%, а в покрытие Ni-P-B включается до 60 вес.% бора. Содержание фосфора в полученных композитах существенно ниже и составляет от 3 до 5 вес.%.

Исследование стабильности работы растворов показало, что раствор с добавлением порошка бора выдерживает 110 мин непрерывного осаждения до начала объемного разложения. За это время толщина покрытия Ni-P-B<sub>4</sub>C достигает 210 мкм. Раствор с дисперсным бором показал худшую стабильность, проработав до начала объемного разложения всего 88 мин, что позволило получить покрытие Ni-P-B толщиной только 167 мкм. Таким образом, оба раствора имеют практически одинаковую высокую скорость осаждения (около 2 мкм/мин), но при этом несколько разнятся по стабильности.

Полученные композиционные покрытия представляют большой интерес при их использовании в качестве высокоэнергетических композитов вследствие высокого содержания в них бора. Следует отметить также, высокую скорость образования композиционных покрытий из разработанного раствора, сопоставимую со скоростью электрохимического хромирования.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ГОМОПОЛИМЕРА ПДМАЭМ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Амарантов С.В.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Российской академии наук, Москва, Россия  
119333, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.59, ИК РАН.  
amarantov\_s@mail.ru

Среди полиаминоалкилметакрилатов наиболее широко используются полимеры на основе поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМ). Синтез образца ПДМАЭМ при N=560 был описан в статье [1]. В данной работе исследовались конформации водного раствора полимера методом рентгеновского малоуглового рассеяния. Измерения были проведены на малоугловой станции Bio-MUR РНЦ "Курчатовский институт" на рабочей длине волны  $\lambda=0,1445$  нм [2]. В интервале температур от 20 до 80 градусов, при pH=8,5 c=5мг/мл, исследовалась температурная зависимость водного раствора ПДМАЭМ, а именно обратимый переход "клубок – глобула" от развернутой формы к более компактной с ростом температуры. Фитированием  $\min|I_{\text{exp}} - I_{\text{mod}}|$  экспериментальной кривой  $I(q)_{\text{exp}}$  к модельной  $I(q)_{\text{mod}}$  были, в зависимости от температуры, определены: радиус инерции ассоциатов из глобулярных структур, тип растворителя, радиус инерции отдельной глобулы – блоба, степень его компактности, персистентная и среднеквадратичная длина полимерных цепей. Модель описывающая экспериментальные кривые рассеяния  $I(q)_{\text{mod}}$ : содержит два слагаемых, первое слагаемое описывает рассеяние от ассоциатов  $I(q)_{\text{Ass}}$ , второе  $I(q)_{\text{PCh}}$  от полимерных цепей принимающих в растворе различную конформацию, интерференционный вклад в рассеяние между цепями учитывается структурным фактором  $S_l(q)$ , где модуль вектора рассеяния  $q=4\pi\sin(\theta)/\lambda$ ,  $\theta$ - половина угла рассеяния:  
$$I(q)_{\text{mod}} = I(q)_{\text{Ass}} + I(q)_{\text{PCh}} S_l(q)$$

В данном случае, поскольку ПДМАЭМА является слабым полиэлектролитом и его третичные аминогруппы в каждом звене способны протонироваться, в результате чего, в водном растворе часть звеньев гомополимера была заряжена. При повышении температуры от 20 до 80 градусов наблюдается увеличение размеров ассоциатов приблизительно в два раза с 55нм до 105нм и некоторое уменьшение размеров с 4,5нм до 4,1нм составляющих ассоциаты полимерных клубков – блобов. С ростом температуры выше 60 градусов растворимость полимера в воде ухудшается попадая в область "θ-растворителя". Таким образом, при повышении температуры наблюдается формирование глобулярных структур, которые подвергаются вторичной ассоциации. При этом глобулы подвергаются дальнейшей дегидратации, то есть одновременно проходят два процесса: компактизация глобулярных полимерных клубков и их агрегация в ассоциаты - мультиглобулы. Для раствора ПДМАЭМА была получена зависимость параметра Флори-Хаггинса от температуры (t) и определены области "хорошего" от 20<sup>0</sup>С до 60<sup>0</sup>С и "тета"- растворителя t >60<sup>0</sup>С.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Penott-Chang K., Pergushov D.V., Zezin A.B., and Müller A. *Langmuir*, **2010**, 26(11) 7813–7818.
2. Peters G.S, Zakharchenko O.A. et al. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A*, **2019**, 945, 162616-162623.

## АНТИМИКРОБНОЕ ДЕЙСТВИЕ КАРБАМАТСОДЕРЖАЩИХ ЦЕТИЛПИПЕРИДИНИЕВЫХ ПАВ

Амерханова С.К., Кушназарова Р.А., Волошина А.Д., Миргородская А.Б.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
syumbelya07@mail.ru*

Проведена оценка антимикробного действия новых цетилпиперидиниевых ПАВ, содержащих один или два алкилкарбаматных фрагмента. В качестве тестируемых объектов в работе использовали ряд бактерий: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P FDA 209P, *Bacillus cereus* ATCC 10702, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* и грибов – *Candida albicans* ATCC 10231. Среди привлеченных патогенных штаммов были и резистентные формы *Staphylococcus aureus*: MRSA-1 и MRSA-2. Антимикробную активность соединений определяли методом серийных разведений в бульоне Мюллера-Хинтона для бактерий и в бульоне Сабуро для грибных патогенов.

Установлено, что исследуемые ПАВ проявляют значительную антимикробную активность, соответствующую, а в некоторых случаях превосходящую уровень действия известных лекарственных препаратов (ципрофлоксацин, кетоконазол). Карбаматсодержащие пиперидиниевые ПАВ более активны, чем их аналог бромид цетилметилпиперидиния. Переход от моно- к дикарбаматным производным мало влияет на антимикробные свойства этих соединений, тогда как замена этильного заместителя в карбаматном фрагменте на бутильный снижает их эффективность в 3-4 раза.

Была изучена гемолитическая активность цетилпиперидиниевых ПАВ с карбаматным фрагментом. Установлено, что они обладают более низкой токсичностью в отношении эритроцитов крови человека по сравнению с классическим катионным ПАВ ЦТАБ, при этом соединения с этильным заместителем оказываются более безопасными, чем их бутил-содержащие аналоги. Исследуемые соединения характеризуются высоким индексом селективности, представляющим собой отношение между значением концентрации исследуемого соединения, которая вызывает гемолиз 50% эритроцитов и значением МИК для микробных клеток. Полученные результаты свидетельствуют о безопасности исследованных карбаматсодержащих пиперидиниевых ПАВ по отношению к здоровым клеткам человека, что является необходимым условием при разработке потенциальных антимикробных агентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-10033.

# НОВЫЕ ЦВИТТЕР-ИОННЫЕ ТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩИЕ АММОНИЕВЫЕ / ИМИДАЗОЛИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КЛАССИЧЕСКОГО КАЛИКС[4]АРЕНА

Ахатова А.Э.<sup>1</sup>, Султанова Э.Д.<sup>1</sup>, Богданов И.М.<sup>1</sup>, Бурилов В.А.<sup>1</sup>, Гарипова Р.И.<sup>1</sup>,  
Соловьева С.Е.<sup>2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия  
<sup>2</sup>ИОФХ имени А.Е. Арбузова КазНЦ ФИЦ РАН, Казань, Россия  
aliyaakhatova01@gmail.com

Большой интерес в настоящее время вызывают амфифильные системы, имеющие в составе гидрофобные и гидрофильные фрагменты и обладающие весьма специфичными свойствами. Такие структуры способны к спонтанной самоорганизации в упорядоченные агрегаты, а также могут повышать совместимость между несовместимыми фазами [1]. Помимо этого особые свойства амфифильных соединений позволяют использовать их в мицеллярном катализе, а также для создания различных пленок и мембран для модификации полимерных композиций и других материалов [2-4].

Среди большого разнообразия супрамолекулярных соединений значительно выделяются каликсарены, отличающиеся нетоксичностью, разнообразием стереоизомерных форм и простотой синтеза, а также легкостью модификации нижнего и верхнего ободов различными функциональными группами. За счет этого каликсарены широко используются как платформы для создания разнообразных амфифильных производных с сочетанием свойств комплексообразования «гость-хозяин» [5]. Особое внимание уделяется цвиттер-ионным макроциклам, имеющим в своем составе как положительный, так и отрицательный заряд. Они перспективны для стабилизации каталитически активных наночастиц металлов, для образования комплексов с биомолекулами, а также в мицеллярном разделении [6,7].

Таким образом, целью данной работы является синтез новых цвиттер-ионных триазолсодержащих дикарбоксильных аммониевых / имидазолиевых производных классического каликс[4]арена, изучение их агрегационных свойств и применение их в качестве органической подложки для Cu(I) в медь(I)-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Jonsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B. *Wiley-Blackwell*, **2002**, 545.
2. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. *Russ. Chem. Rev.*, **1973**, *42*, 1729-1756.
3. Ahn J., Chung W.J., Pinnau I., Guiver M.D. *J. Membr. Sci.*, **2008**, *314*, 123-133.
4. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. *Успехи химии*, **2008**, *77*, 619–638.
5. Сидд, Д.В., Этвуд Д.Л. *ИКЦ “Академкнига”*, **2007**, 480.
6. Bhattacharjee S., Chen J., Landers J., Baker Jr J.R. *ChemistrySelect*, **2019**, *4*, 9027-9032.
7. Gerola A.P., Costa P.F., Quina F.H., Fiedler H.D., Nome F. *Curr. Opin Colloid Interface Sci.*, **2017**, *32*, 39-47.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10062.

## МАГНИТНАЯ ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ АНИОННЫХ ПИЩЕВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ

Аширова В.И., Савинкова Т.Г., Штыков С.Н.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия  
ashirova99@mail.ru*

Магнитная твердофазная экстракция (МТФЭ), основанная на использовании в качестве сорбента магнитных наночастиц (МНЧ) оксидов железа, в основном магнетита  $Fe_3O_4$ , получила в последние 10 лет широкое распространение благодаря возможности быстрого отделения от жидкой матрицы сорбента, концентрирующего ионы металлов, органические и биоорганические соединения различных классов. Для устранения агрегации и улучшения сорбционных свойств МНЧ их поверхность модифицируют и одновременно функционализируют ионами ПАВ или полиэлектролитов, которые должны иметь заряд противоположный заряду предполагаемого сорбата. Задача настоящей работы состояла в оценке возможности извлечения из водных растворов анионных форм пищевых азокрасителей, содержащих сульфогруппу. Поверхность МНЧ в связи с этим модифицировали катионным полиэлектролитом полиэтиленимином (ПЭИ), придающим при протонировании наночастицам магнетита катионный заряд. Продукты синтеза характеризовали методами ИК, рентгеновской, фотон-корреляционной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), оценивали влияние покрытия на магнитную восприимчивость и влияние рН на дзета-потенциал МНЧ. В качестве азокрасителей использовали желтый краситель «Солнечный закат» (E110) и красный краситель Азорубин (E122). Содержание красителей в растворе контролировали спектрофотометрическим методом. Средний размер синтезированных МНЧ  $Fe_3O_4@ПЭИ$ , найденный методом ПЭМ, составил  $12 \pm 2$  нм. Модификация полиэтиленимином позволила улучшить полидисперсность МНЧ магнетита, величина их дзета-потенциала в интервале рН 3–8 составила  $+37 \pm 2$  мВ. Исследовали влияние на степень извлечения красителей наночастицами  $Fe_3O_4@ПЭИ$  величины рН среды, массы сорбента, времени контакта фаз и концентрации красителя в растворе.

Установлено, что наибольшая степень извлечения наблюдается в интервале рН 4–6, при массе сорбента 1.4 мг, концентрации азокрасителей 1–10  $\mu$ кмоль/л и времени контакта фаз 5 минут. Полная десорбция достигается в течение 6 минут при объеме элюента, 0.1 М гидроксида натрия, равном 4 мл. Сравнение изотерм адсорбции показало, что изотерма Фрейндлиха значительно лучше позволяет прогнозировать процесс сорбции по сравнению с моделями Ленгмюра и Дубинина-Радускевича, т.е. адсорбция является полислойной. Кинетика сорбции Азорубина в одинаковой степени описывается моделью и псевдо-первого и псевдо-второго порядка, а Солнечного заката лучше моделью кинетики псевдо-второго порядка. Степень извлечения обоих красителей в оптимальных условиях достигает 99.9%. Разработана методика сорбционно-фотометрического определения E110 в напитке «Эдриан Вкус Апельсина», E122 в напитках «Ионика» и «Double You», а также в желатиновой капсуле лекарственного препарата Витамина Е.

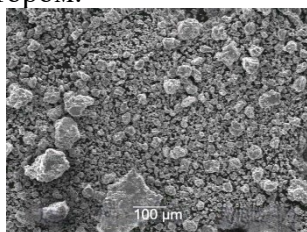
# СПОСОБ ОПТИМИЗАЦИИ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ «Al-C», ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Булатников Д.А., Ишутин А.В., Тимаков А.В.

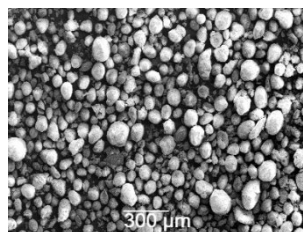
*Институт физической химии и электрохимии Российской академии наук, Москва,  
Россия  
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
bulat46@outlook.com*

Вопросу интенсификации горения порошкообразного алюминия посвящено множество работ. В них рассматриваются пути решения ключевой проблемы: нарушения оксидных пленок – диффузионных барьеров, затрудняющих стадию предпламенного окисления. В работе предложен способ введения в алюминиевую матрицу промоторов низкотемпературного окисления путем проведения совместной механической активацией алюминия с углеродом. Установлено, что применение таких порошковых наполнителей сталкивается с рядом трудностей: необходимостью обеспечения химической совместимости с материалами матриц, рациональной морфологии и фракционным составом порошков. В качестве решения проблемы недавно был предложен новый метод, основанный на проведении механохимического синтеза в присутствии эмульсионных размольных сред [1].

Синтез порошковых наполнителей осуществлялся при помощи планетарной мельницы-активатора «Активатор-4М» в двухстадийном режиме: на первой стадии проводилась кратковременная обработка смеси порошков алюминия и графитизированного активированного угля в среде поверхностно-инактивного гексана в режиме холодной сварки частиц, а на второй – полученная смесь подвергалась обработке в эмульсии «ацетонитрил-гексан» с добавкой фторкаучука ФПМ-26, служащего стабилизатором.



а



б

Рисунок 1 – Электронные микрофотографии проб композиционного порошка «Al-C» с добавкой графита, полученного в присутствии неактивной размольной среды (а), активной эмульсионной среды (б)

В процессе помола происходит постоянный перенос твердых частиц с межфазной поверхности внутрь капель, жидкая фаза в которых смачивает частицы лучше, чем внешняя среда. В результате процесс обработки приводит к образованию устойчивых сфероидальных частиц с однородным компонентным составом, узким распределением по размерам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Mursalat M., Schoenitz D. L., Deizin E.L. *Advanced Engineering Materials*, 2020, V.22(3), 1-4.

# МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В БУРА-ФОСФАТНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОГЕННОГО МОНОМЕРА

Быков Д.С., Шулевич Ю.В., Духанина Е.Г., Дрябина С.С.,  
Навроцкий А.В., Новаков И.А.

*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия  
400005, Россия, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.  
bik1996@mail.ru*

В современной химии высокомолекулярных соединений *актуальной* задачей является разработка способов получения полимеров с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками. Известные на сегодняшний день способы синтеза полимеров, позволяющие контролировать их полидисперсность и молекулярную массу, имеют ряд ограничений и недостатков, что ограничивает их применение на практике. Перспективным способом синтеза может стать синтез, сочетающий в себе подходы матричной полимеризации и контролируемой радикальной полимеризации, например, радикальной полимеризации с переносом атома. Сочетание этих двух способов позволит получить полиэлектролиты, характеризующиеся *одновременно* и высокой молекулярной массой, и узким молекулярно-массовым распределением.

Особенностью контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома является чувствительность этого процесса к рН среды [1]. Для создания требуемого значения рН целесообразно использовать буферные растворы. Как известно, низкомолекулярные электролиты оказывают заметное влияние на физико-химические свойства ПАВ, изменяя такие их фундаментальные характеристики, как точка Крафта и критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) [2]. Поэтому, изучение процесса мицеллообразования ПАВ и его взаимодействия с противоположно заряженным мономером в среде буферного раствора является необходимым и важным этапом исследований.

В качестве ионогенного мономера использовали триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфат. Для приготовления буро-фосфатного буферного раствора использовали дигидрофосфат калия и декагидрат тетрабората натрия. В работе показано, что ККМ додецилсульфата натрия в исследуемом буферном растворе существенно меньше, чем ККМ в воде и составляет в зависимости от концентрации солей в буферном растворе 0,84-1,37 мМ, что связано со специфическим влиянием ионов  $K^+$ , входящих в состав буферного раствора. Введение мономера не вызывает дополнительного уменьшения ККМ по данным кондуктометрии. Однако уменьшение точки Крафта все же указывает на взаимодействие мономера с ДДС, возможно более слабое, чем в воде. При введении мономера в раствор ДДС в буро-фосфатном буферном растворе, катион мономера, по-видимому, замещает ионы калия, нарушает плотность упаковки ПАВ в кристаллическом состоянии, уменьшает энергию необходимую при переходе ПАВ из кристаллического состояния в мицеллярное, что и приводит к снижению точки Крафта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Nikos Hadjichristidis [et. al.]. *Progress in Polymer Science*, **2006**, 31, 1068–1132
2. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах, 2007, 528 с.



# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЗАМЕСА ТЕСТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЯКИША ХЛЕБА ИЗ РЖАНОЙ ОБДИРНОЙ МУКИ

Быкова Н.Ю., Черных В.Я.

ФГАНУ НИИХП, 107553, Москва, ул. Большая Черкизовская 26а. Центр реологии пищевых сред

Для изготовления ржаного хлеба стабильно высокого качества необходимо на стадии смешения рецептурных ингредиентов сформировать коагуляционную структуру ржаного теста с определенными реологическими свойствами.

Наличие в ржаной муке большого количества водорастворимых белков обуславливает установление определенного режима замеса теста предопределяющего его гомогенные свойства и степень окклюзии. Установление корреляционной взаимосвязи между режимами работы тестомесильной машины, с учетом технологических свойств ржаной муки и показателями текстуры мякиша готового ржаного хлеба позволит формализовать технологическую операцию замеса ржаного теста.

Целью настоящей работы явилось комплексное изучение технологической операции замеса ржаного теста и исследование влияния ее режимов на показатели качества готового хлеба и скорость его черствения при хранении.

Замес ржаного теста осуществляли при односкоростном и двухскоростном режиме работы тестомесильной машины. Односкоростной замес теста осуществляли в одном случае при частоте вращения месильного органа  $120\text{об/мин}$  до момента получения гомогенной структуры теста –  $3\text{мин}$ , а в другом – до момента получения теста с наибольшей окклюзией –  $18\text{мин}$  (до момента готовности теста). Двухскоростной замес осуществляли вначале при частоте вращения месильного органа  $120\text{об/мин}$  в течение  $3\text{мин}$  и далее при частоте  $240\text{об/мин}$  в течение  $15\text{мин}$ .

Структурно-механические характеристики мякиша готового ржаного хлеба контролировали с использованием метода обратимой деформации, реализованного в приборе «Структурометр СТ-2» (Q-lab – Россия) [1].

Изменение показателей текстуры мякиша ржаного хлеба в процессе хранения при различных режимах замеса ржаного теста представлено на рисунке 1.

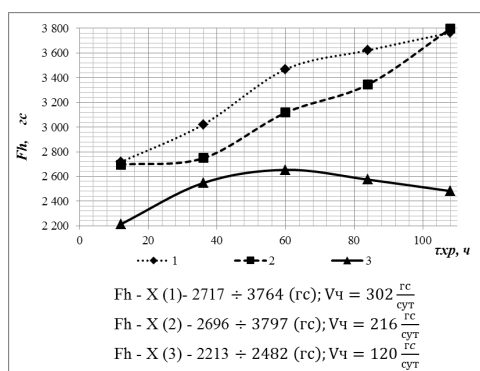


Рисунок 1 - Сравнительный анализ изменения показателя твердости мякиша хлеба ржаного в процессе хранения при реализации разных режимов замеса ржаного теста: односкоростного (1 -  $3\text{мин}$ ,  $120\text{об/мин}$  и 2 –  $18\text{мин}$ ,  $120\text{об/мин}$ ) и двухскоростного (3 -  $3\text{мин}$ ,  $120\text{об/мин}$  и  $15\text{мин}$ ,  $240\text{об/мин}$ )

Таким образом, на основании проведенных исследований, разработан

комплексный метод определения показателей текстуры мякиша ржаного хлеба. Показано, что применение двухскоростного режима замеса ржаного теста приводит к снижению скорости черствения мякиша хлеба из ржаной обдирной муки при хранении в течение 108 часов на  $60\%$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Патент на изобретение №2800725 Способ циклического контроля структурно-механических характеристик мякиша хлебобулочных изделий.

## ЛИПОСОМЫ, ДЕКОРИРОВАННЫЕ ГЛИКОЛЬ ХИТОЗАНОМ, КАК НАНОСИТЕЛИ ДЛЯ ГИДРОФИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Васильева Э.А., Бабкин Р.А., Кашапова Н.Е., Разуваева Ю.С., Кушназарова Р.А.,  
Жильцова Е.П., Захаров В.М.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИ  
Ц Казанский научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань,  
Россия  
420015, Россия, г. Казань, ул.К.Маркса, д. 68,  
vasilevaelmira@mail.ru*

Липосомальные системы обладают огромным потенциалом и преимуществом перед другими наночастицами благодаря своей биосовместимости, биоразлагаемости, низкой токсичности и другим ценным свойствам. Традиционные липосомы обладают низкой стабильностью, склонностью к агрегации и слиянию. Решением данной проблемы может служить супрамолекулярная стратегия нековалентной модификации липосомальных наночастиц различными мукоадгезивными соединениями, в частности полимерами. Наиболее широко изученным и безопасным биополимером является хитозан. В представленной работе в качестве липосом нового поколения предложены хитосомы, которые образуются при взаимодействии липосом и хитозанов.

В качестве липидной составляющей хитосом был использован соевый фосфатидилхолин и холестерин, а для покрытия выбран водорастворимый гликоль хитозан (ГХ). Для получения стабильных наночастиц необходимо подобрать оптимальную концентрацию хитозана, достаточную для компенсации и перезарядки поверхности липосом. Методом динамического и электрофоретического рассеяния света (ДРС) изучены размерные и зарядовые характеристики образуемых хитосом. Добавление минимальной концентрации ГХ (соотношение липид/полимер 10/1) приводит к росту размеров липосом от 100 до 150 нм с достаточно низким и приемлемым значением индекса полидисперсности (0.15). При увеличении содержания ГХ (соотношение липид/полимер 5/1, 1/1, 1/5) образуются частицы с гидродинамическим диаметром до 1300 нм. Во всех случаях происходила перезарядка поверхности липосом с -73 мВ до +50 мВ, что демонстрирует успешное осаждение полимера на поверхности липосом. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что хитосомы имеют сферическую форму и обладают размером 300 нм, что хорошо согласуется с данными ДРС. Хитосомы с наиболее оптимальными характеристиками, соответствующими требованиям, предъявляемым системам доставки, формируются при соотношении компонентов липид/полимер 10/1. В оптимизированные хитосомы проведена загрузка гидрофильного флуоресцентного зонда родамина В (RhV). Показано, что RhV практически не оказывает влияния на размерные характеристики липосом. А в случае хитосом загрузка зонда приводит к заметному увеличению размеров частиц, в зависимости от концентрации RhV. При этом изменения в дзета-потенциале хитосом незначительны. Эффективность инкапсулирования RhV в хитосомах достигала 80% в зависимости от концентрации зонда. Следует отметить, что полимерная оболочка позволила увеличить загрузку RhV на 25% по сравнению с традиционными липосомами. Также было показано, что оптимальной загружаемой концентрацией RhV в хитосомы является 0.1 мг/мл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-73-10033.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ГИДРОЗОЛЕЙ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ

Кольцова Э.М., Гаврилова Н.Н., Воронин М.Э., Женса А.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9  
koltsova.e.m@muctr.ru

В данной работе на основе методов термодинамики необратимых процессов, а именно, принципа минимума производства энтропии предпринята попытка создания алгоритма для определения параметров структурной составляющей потенциальной энергии парного взаимодействия частиц, имеющей вид [1]:

$$U_s = \pi a K_s l^2 \exp(-h/l), \quad (1)$$

где  $a$  – радиус частиц;  $K_s$  – параметр интенсивности структурных сил (определяемый параметр),  $l$  – радиус их корреляции (определяемый параметр),  $h$  – расстояние между частицами.

При агрегативной устойчивости гидрозолей возникает стационарное состояние, которому соответствует минимальное производство энтропии системы (вариационный принцип минимума производства энтропии [2]). Показано [3-4], что принцип минимума производства обеспечивают соотношения:

$$U_2 - U_1 = 0, \quad \frac{\partial U_1}{\partial h} = 0, \quad (2)$$

где  $U_1$  – суммарная энергия парного взаимодействия частиц, имеющая вид:  $U_1 = U_m + U_l + U_s$ , где  $U_m$  – молекулярная составляющая,  $U_l$  – электростатическая составляющая;  $U_2$  – работа внутренних сил дисперсной системы, идущая на агрегацию частиц (пропорциональная кинетической энергии системы).

Были проведены экспериментальные исследования по агрегативной устойчивости системы  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , и определены средние размеры частиц при различных рН (то есть размер частиц в соотношениях для определения  $U_m$ ,  $U_l$ ,  $U_s$  был известен). Параметры  $K_s$  и  $l$  для определения структурной составляющей (1) определялись методом сканирования из выполнения условий (2) (для расчета максимума энергии взаимодействия  $U_1$  использовался метод золотого сечения).

В таблице 1 приведены средние значения подобранных параметров  $K_s$ ,  $l$  для системы  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (при различных соотношениях компонентов).

Таблица 1. Данные для системы  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ .

	$\text{CeO}_2$	9/1	4/1	1/1	1/4	$\text{ZrO}_2$
$K_s \cdot 10^{-6}$ , Н/м <sup>2</sup>	4,21	4,45	6,08	4,71	5,65	4,06
$l$ , нм	1,2	1,4	1,8	1,8	1,85	2,3

Можно увидеть, что с увеличением в системе доли  $\text{ZrO}_2$  значение параметра  $l$  тоже увеличивается. Так как длина корреляции действия структурных сил пропорциональна толщине гидратной оболочки частиц [5], то, следовательно, частицы  $\text{ZrO}_2$  имеют более развитую гидратную оболочку.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чураев Н.И. *Коллоидный журнал*, **1984**. 46, 303-313.
2. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок и хаос. Новый диалог человека с природой. Москва: УРСС, **2014**. 304 с.
3. Кольцова Э.М., Третьяков Ю.Д., Гордеев Л.С., Вертегел А.А. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии. М.: Химия, **2001**. 408 с.
4. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии: методы неравновесной термодинамики. М.: Юрайт. **2018**. 367 с.
5. Marcelja S., Radic N. *Chem. Phys.*, **1976**. 42. 129-135.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритет-2030.

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ С УЧАСТИЕМ ПАВ PLURONIC P123

Газарян Д.А., Слепцова О.В., Точилон Д.М.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия  
394018, Россия, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1  
slepts@gmail.com

Водорастворимые полимеры, проявляющие поверхностно-активные свойства, в силу своей биосовместимости весьма перспективны в разнообразных практических приложениях, например [1]. При этом полимерные ПАВ могут обладать не только адсорбционной, но и мицеллообразующей способностью, что может быть использовано при проведении разнообразных вариантов мицеллярного катализа. Исследуемый в данной работе Pluronic P123 представляет собой амфифильный триблоксополимер этиленоксида и пропиленоксида и является неионным водорастворимым мицеллообразующим ПАВ. Цель работы заключалась в изучении возможности и условий синтеза полимерных дисперсий методом радикальной эмульсионной полимеризации с участием полимерного Pluronic P-123 в качестве эмульгатора.

Синтез водных полимерных дисперсий на основе неполярного стирола и полярных акрилатных мономеров был проведён в мицеллярных растворах ПАВ. Мицеллообразование в растворах Pluronic P123 было исследовано методом динамического рассеяния света. При концентрации выше 0,8 % (масс.) установлено образование монодисперсной системы, отвечающей формированию мицеллярной структуры полимерного ПАВ. Гидродинамический радиус мицелл составил примерно 9 нм. При более низких концентрациях Pluronic P123 формируются более «рыхлые» ассоциаты макромолекул, для раствора характерна полидисперсность.

Синтезированные дисперсии являются монодисперсными системами с гидродинамическим радиусом частиц порядка 100 нм (рис. 1) и представлены частицами сферической формы (рис. 2), что подтверждает мицеллярный механизм полимеризации в присутствии полимерного ПАВ Pluronic P123.

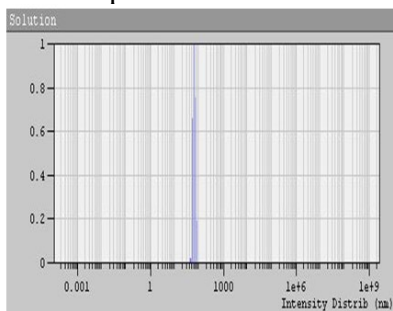


Рис. 1. Гистограмма распределения полимерных частиц по размерам

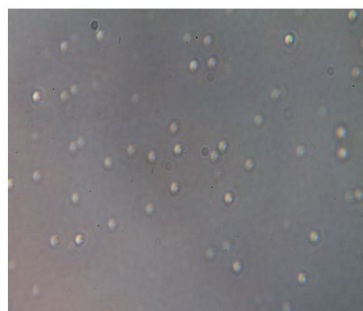


Рис. 2. Оптический снимок дисперсии при 200-кратном увеличении

Согласно данным, полученным методами динамического рассеяния света и доплеровского микроэлектрофореза, полимерные дисперсии на основе полярных и неполярных мономеров, синтезированные с участием Pluronic P123, обладают высокой агрегативной устойчивостью к действию электролитов благодаря формированию защитных адсорбционных слоев неионного полимерного ПАВ на латексных частицах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Слепцова О.В., Куцев П.О., Селеменев В.Ф., Синельников А.А. *Сорбционные и хроматографические процессы*, **2023**, 23(1), С. 41-55.

## КОЛЛОИДНЫЕ ЧАСТИЦЫ СЕРЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАТИОННЫХ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИХ ПАВ

Гайфуллина Э.Т.<sup>1</sup>, Корнев Т.А.<sup>2</sup>, Зарафутдинова З.Р.<sup>1</sup>, Ханнанов А.А.<sup>1</sup>,  
Зиятдинова А.Б.<sup>1</sup>, Заиров Р.Р.<sup>1,2</sup>, Амиров Р.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М.Бутлерова  
420008 г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Россия, Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

Коллоидные частицы серы давно и успешно применяются в сельском хозяйстве, медицине, косметологии. Уменьшение размеров частиц серы с микро- до наномасштабов не только изменяет важные характеристики материалов на основе элементной серы (устойчивость к расслаиванию, цвет, вязкость, прозрачность), но и многократно усиливает антибактериальные и противогрибковые свойства. В связи с этим получение устойчивых высокодисперсных коллоидов на основе серы является практически важной задачей.

В докладе представлены результаты исследования размеров частиц коллоидной серы, полученной в результате кислотного гидролиза тиосульфата натрия. Выбор метода «снизу вверх» обусловлен возможностью контроля диаметра, формы и морфологии наночастиц на стадии зарождения. В качестве «нанореакторов» были выбраны катионные мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ), способные диспергировать гидрофобные частицы серы. Кроме того, наличие отрицательного заряда на поверхности частиц серы должно способствовать более эффективному их связыванию с агрегатами положительно заряженных ПАВ. В качестве ПАВ использовали четвертичные аммониевые соли: бромиды алкилпиридиния и алкилтриметиламмония. В работе исследовали роль строения головной группы и длины алкильного радикала гидрофобного хвоста ПАВ на способность к формированию стабильных коллоидных растворов элементной серы. Было установлено, что размеры частиц зависят как от концентрации реагентов и природы используемой кислоты, так и от соотношения тиосульфата:кислота. В качестве кислот для реакции гидролиза тиосульфата натрия использовали  $H_2SO_4$  и  $H_2C_2O_4$ .

Ряд экспериментов с варьированием алкильной цепи ПАВ от децильного до цетильного радикала позволил впервые выявить стабилизатор, способный давать прозрачные стабильные водные растворы элементной серы.

Размер частиц в растворе оценивали по динамическому светорассеянию методами DLS (Malvern Mastersize 2000, 633 нм) и NTA (NanoSight LM Malvern Panalytical, камера C11440-50B, 405 нм).

В ходе эксперимента впервые удалось найти условия получения прозрачных растворов элементной серы, что имеет перспективы применения в фармацевтике. Полученные данные также могут быть полезны в целях оптимизации условий синтеза квантовых точек на основе серы.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет-2030»).

# ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В СОСТАВЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Гимадуддинова Л.Т., Зиятдинова Г.К.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18  
liliya.gimadutdinova@gmail.com*

В современном электроанализе большое внимание уделяется созданию химически модифицированных электродов. Среди эффективных модификаторов электродной поверхности хорошо зарекомендовали себя наноматериалы оксидов металлов переменной валентности ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и т.д.) [1]. Представляет практический интерес их сочетание с поверхностно-активными веществами (ПАВ). При этом ПАВ показали свою эффективность в качестве диспергирующих сред для получения дисперсий и суспензий наноматериалов оксидов металлов, что исключает необходимость применения органических растворителей. С другой стороны, ПАВ выступает как сомодификатор электродной поверхности, обеспечивая возможность концентрирования на ней целевых аналитов, что приводит к увеличению чувствительности их определения. Большое разнообразие ПАВ открывает широкие возможности управления вольтамперометрическим откликом аналитов, повышая его чувствительность и селективность. Такой подход является перспективным применительно к синтетическим пищевым красителям.

Разработаны вольтамперометрические способы определения тартразина, синего блестящего FCF, судана I и желтого «солнечного заката» на электродах, модифицированных наноматериалами оксидов металлов, диспергированных в ПАВ. Варьирование природы ПАВ показало, что стабильная суспензия наностержней  $\text{MnO}_2$  достигается только при использовании катионного 1.0 мМ цетилпиридиний бромида (ЦПБ), что обусловлено электростатическими взаимодействиями между наностержнями  $\text{MnO}_2$ , имеющими частичный отрицательный заряд [2], и положительно заряженными «головами» ЦПБ. Это, в свою очередь, повышает удерживание модификатора на поверхности электрода. Аналогичные результаты получены для смеси наночастиц  $\text{CeO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ , диспергированных в 1.0 мМ ЦПБ. При этом наблюдается уменьшение размеров наночастиц на электродной поверхности по сравнению с водной дисперсией вследствие уменьшения степени агрегации наночастиц, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии.

Предложенные электроды обеспечивает улучшение вольтамперометрического отклика синтетических пищевых красителей за счет увеличения эффективной площади поверхности модифицированного электрода, а также адсорбционного концентрирования аналитов. Достигнутые аналитические характеристики превосходят описанные ранее для других электрохимических методов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Agnihotri A.S., Varghese A., M N. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **2021**, 4, 100072.
2. Chae C., Kim K.W., Yun Y.J., Lee D., Moon J., Choi, Y., Lee S.S., Choi S., Jeong S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 11499-11506.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛЕНКАРБОНАТА, ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА БЕЗИЗОЦИАНАТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Гостева А.А.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

В настоящее время в технологии полиуретанов актуальной проблемой является уход от использования изоцианатов при их изготовлении. Существующим решением проблемы на сегодняшний день является получение полиуретанов из эпоксицианированных масел и аминов [1-2]. Использование масел ограничивает эксплуатационные характеристики полиуретановых изделий. Поэтому в качестве одного из компонентов для синтеза полиуретанов предлагается использовать поливинилкарбонат. Варьирование его молекулярной массы, а также химической структуры диаминов в составе полиуретанов позволит получить материалы с требуемыми механическими характеристиками.

В данном исследовании методом радикальной полимеризации в массе и в растворе были синтезированы образцы поливинилкарбоната разной молекулярной массы. Молекулярную массу поливинилкарбоната варьировали путем регулирования соотношения инициатора и мономера в полимеризационной смеси. Химическую структуру полимера подтверждали с помощью ИК и ЯМР спектроскопии.

Рассмотрено влияние состава реакционной смеси и условий полимеризации на физико-химические характеристики образующегося поливинилкарбоната. При соотношении растворитель/мономер в полимеризационной смеси 1:20 была получена самонесущая плёнка поливинилкарбоната с модулем упругости 8.8 МПа, прочностью при разрыве 1.6 МПа и относительным удлинением 2.7%. Для блочного материала аналогичного химического состава модуль сжатия и жесткость составили 31.4 и 82.1 кПа, соответственно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Tiger R.P., Gotlib E.M. // Polym. Sci. Ser. D. 2017. V.10. N 1. P.9-12*
2. *Levina M.A., Miloslavskii D.G., Zabalov M.V., Pridatchenko M.L., Gorshkov A.V., Shashkova V.T., Krashennnikov V.L., Tiger R.P. // Polym. Sci. Ser. B. 2019. V.61. N 5. P.540-549.*

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Содействия Инновациям “УМНИК” №17795ГУ/2022.

# ФОРМИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ ПОРФИРИН-ПАВ В ПРЕМИЦЕЛЛЯРНОЙ ОБЛАСТИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДЕТЕРГЕНТА

Градова М.А.<sup>1</sup>, Градов О.В.<sup>1</sup>, Бычкова А.В.<sup>2</sup>, Мотякин М.В.<sup>1,2</sup>, Ионова И.С.<sup>1</sup>, Лобанов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова  
Российской академии наук, Москва, Россия  
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4  
m.a.gradova@gmail.com

Формирование супрамолекулярных ассоциатов при участии нейтрального тетра(4-гидроксифенил)порфирина (ТНПП) в растворах анионного ПАВ – *n*-додецилсульфата натрия (SDS) в диапазоне концентраций ПАВ 0.5–50 мМ исследовалось методами оптической спектроскопии, флуориметрии, динамического рассеяния света, оптической и электронной микроскопии и ЭПР-спектроскопии со спиновыми зондами. В домицеллярном диапазоне концентраций SDS (0.1-2 мМ) наблюдалось формирование агрегатов ТНПП неупорядоченного строения диаметром 50-100 нм, стабилизированных адсорбированными молекулами SDS (Рис. 1 а,б). В премицеллярной области концентраций SDS (2-6 мМ) отмечалось формирование более упорядоченных смешанных ассоциатов порфирина-ПАВ, характеризующихся батохромным смещением полос поглощения ТНПП на 50 нм, отсутствием флуоресценции и интенсивным сигналом резонансного светорассеяния в районе 490 нм. Эти системы стабилизируются за счет ионного связывания между отдельными молекулами SDS и дипротонированной формой порфирина -  $H_2TnPP^{2+}$ , образующейся в нейтральном премицеллярном растворе SDS за счет повышенной локальной кислотности микроокружения порфирина (Рис. 1 в). В мицеллярных растворах SDS (6-50 мМ) наблюдалась стабилизация мономолекулярной флуоресцентной формы ТНПП с  $\lambda_{max} = 424$  нм и  $\lambda_{em} = 670$  нм, а размер частиц составил менее 2 нм, что соответствует отдельным мицеллам SDS (Рис. 1 г,д). При этом отмечается характерное снижение величины ККМ ПАВ в присутствии ТНПП. По данным ЭПР-спектроскопии с использованием спиновых зондов, связывание молекул ТНПП происходит на поверхности мицелл SDS, а не в гидрофобном ядре [1].

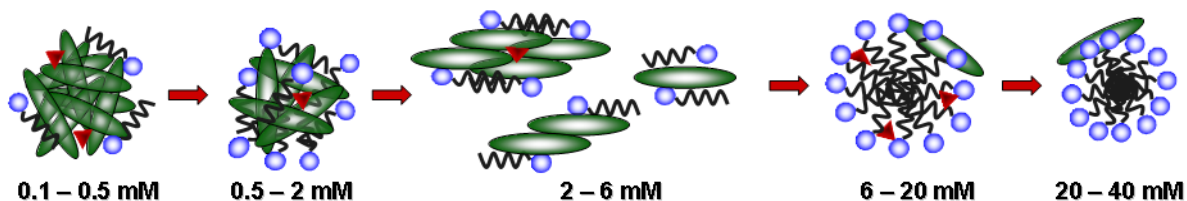


Рис. 1. Схема строения агрегатов порфирина-ПАВ при различных концентрациях SDS.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gradova M.A., Gradov O.V., Bychkova A.V., Motyakin M.V., Ionova I.S., Lobanov A.V. (2022). Interaction between *meso*-tetra-(4-hydroxyphenyl) porphyrin and SDS in aqueous solutions: Premicellar porphyrin-surfactant *J*-aggregate formation. *Chemical Physics*, **2022**, 562, 111655.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект FFZE-2022-0009).



# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОМАГНЕТИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Демидова А.С., Кузнецова Е.В., Казимилова К.О., Куликова Д.В., Штыков С.Н.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия  
shtykovsn@mail.ru*

Известно, что для устранения агрегации магнитных наночастиц магнетита (МНЧ) их поверхность модифицируют анионами многозарядных органических кислот, ионами ПАВ или полиэлектролитов. Выбор модификатора определяется целью последующего применения МНЧ. Наиболее часто МНЧ применяют для сорбции загрязнителей сточных вод или концентрирования определяемых веществ в химическом анализе. Наиболее эффективна сорбция, основанная на электростатическом взаимодействии сорбатов с противоположно заряженной поверхностью МНЧ. Цель настоящей работы состояла в извлечении из водных растворов катионных красителей ксантенового и трифенилметанового рядов. В связи с этим для их сорбции МНЧ модифицировали додецилсульфатом натрия (ДДС) и полиакриловой кислотой (ПАК), придающими при диссоциации отрицательный заряд наночастицам. Синтезированные наночастицы характеризовали методами ПЭМ, ИК-, XRD- и фотон-корреляционной спектроскопии, оценивали их дзета-потенциал и магнитную восприимчивость. Размеры исходных МНЧ составили  $10 \pm 1$  нм, модифицированных ПАК  $16 \pm 2$  нм, а ДДС  $20 \pm 1$  нм. МНЧ при модификации ДДС в интервале pH 3 – 11 изменяют дзета-потенциал в интервале от  $-5$  до  $-35$  мВ, а при модификации ПАК от  $+5$  до  $-32$  мВ. Объектами сорбции являлись катионные красители: родамин С (РС), родамин 6Ж (Р6Ж), кристаллический фиолетовый (КФ).

Исследовали влияние на степень извлечения красителей наночастицами  $Fe_3O_4@PAK$  и  $Fe_3O_4@DDC$  величины pH среды, массы сорбента, концентрации красителя в растворе и времени контакта фаз. Показано, что сорбционные свойства сорбентов существенно отличаются. МНЧ, модифицированные ПАК, извлекают при pH 4 менее 20 % РС, при pH 10 65-70 % Р6Ж и 85-90 % КФ в то время как МНЧ, модифицированные ДДС, в этих условиях извлекают 90-95 % всех красителей, причем наиболее эффективно при pH 3-4. Низкая эффективность адсорбции РС и Р6Ж на  $MNCH@PAK$  во всем диапазоне pH связана, вероятно, с особенностями пространственной структуры молекул ксантеновых красителей, фенильное кольцо которых выходит из плоскости ксантенового цикла и стерически затрудняет доступ молекулы к поверхности сорбента  $MNCH@PAK$ . Кроме того ионы ДДС, будучи продуктами диссоциации сильной кислоты, имеют отрицательный заряд во всей области pH и способны образовывать с катионами красителей ионные ассоциаты [1], которые могут участвовать в сорбции вместо красителей, как это характерно для сорбента  $MNCH@PAK$ . Рассмотрена возможность использования результатов для концентрирования и определения красителей в воде.

## ЛИТЕРАТУРА

Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В. Новый экспрессный метод раздельного определения неионных и анионных поверхностно-активных веществ в сточных водах // Журн. аналит. химии. 1985. Т.40, № 5. С.907-910.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 21-13-00267

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЁНОК В СИСТЕМЕ CdS-PbS

Дёмина Д.А.<sup>1</sup>, Селянина А.Д.<sup>1</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>1,2</sup>, Марков В.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

<sup>2</sup> Уральский институт ГПС МЧС России, 620137, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 22  
dyominadar@mail.ru

Пересыщенные твердые растворы замещения в системе CdS-PbS, синтез которых можно вести при помощи низкотемпературной технологии химического осаждения, обладают переменными фотоэлектрическими характеристиками, чувствительностью к излучению в видимом и ближнем ИК-диапазоне, а также могут быть использованы в качестве сенсорных элементов газовых детекторов. Механизм возникновения сенсорных свойств тонких пленок  $Cd_xPb_{1-x}S$  до конца не ясен, однако исследователи отмечают важную роль поверхностных состояний на межкристаллитных границах. Именно поэтому для прогнозирования свойств плёнок CdS-PbS была проведена оценка кислотной силы адсорбционных центров на их поверхности. Пленки твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}S$  были получены из цитратно-аммиачных реакционных смесей при варьировании соли кадмия  $CdCl_2$  от 0.01 до 0.1 моль/л.

Для исследования кислотно-основных свойств поверхности синтезированных плёнок использовали индикаторный метод Гаммета, в основе которого лежит адсорбция индикаторов на активных центрах с различной кислотной силой. Кривые распределения центров адсорбции на поверхности плёнок CdS-PbS приведены на рис. 1. На поверхности плёнок CdS-PbS, синтезированных в присутствии 0.01 – 0.04 моль/л, в основном находятся кислотные центры Бренстеда  $pK_a = 3.5, 4.1, 5.0$ . Увеличение соли кадмия в составе реакционной смеси приводит к формированию большего количества центров основного типа в области  $pK_a = 8 - 9$ . Тем самым полученные тонкие плёнки в системе CdS-PbS могут выступать в качестве сенсорного элемента для детектирования как газ-окислителей, так и газ-восстановителей в воздушной среде.

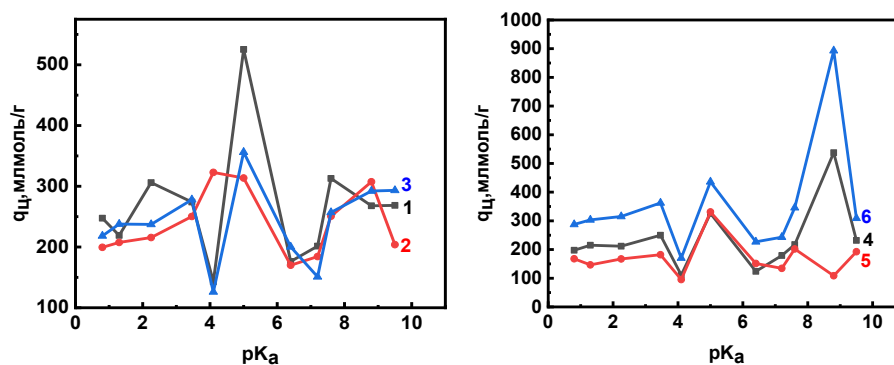


Рисунок 1 – Распределение центров адсорбции на поверхности плёнок в системе CdS-PbS, синтезированных из реакционных смесей, содержащих  $CdCl_2$ , моль/л: 0.01 (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5) и 0.1 (6)

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

## ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ – ПАВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Дрябина С.С., Духанина Е.Г., Шулевич Ю.В., Быков Д.С.,  
Навроцкий А.В., Новаков И.А.

*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия  
400005, Россия, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.  
s\_dryabina@vstu.ru*

Комплексообразование полиэлектролитов с противоположно заряженными полиэлектролитами, неионными водорастворимыми полимерами, поверхностно-активными веществами (ПАВ) приводит к получению новых полимерных соединений – полиэлектролитных комплексов (ПК), свойства которых отличаются от свойств индивидуальных компонентов, обуславливая их широкое практическое применение.

Одним из наиболее наглядных примеров практического использования ПК с огромной пользой для человечества, переоценить которую невозможно, является их успешное применение для локализации последствий аварии в Чернобыле. В повседневной жизни полиэлектролиты и комплексы на их основе применяются в качестве стабилизаторов и дестабилизаторов (флокулянтов) дисперсных систем различной природы в целлюлозно-бумажной, горнодобывающей, пищевой, текстильной и косметической промышленности, в сельском и коммунальном хозяйстве.

Целью настоящей работы является исследование возможностей применения комплексов полиэлектролит - ПАВ в процессах очистки жиросодержащих сточных вод.

В качестве полиэлектролита в работе использовали хитозан. Хитозан характеризуется высокой сорбционной способностью, является биоразлагаемым и синтезируется из возобновляемого природного сырья (хитина). В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия. Модельную сточную воду получали диспергированием печени трески в дистиллированной воде. Печень трески была выбрана на том основании, что она характеризуется высоким содержанием жирных кислот (67 %) и низким содержанием белка (2,4 %).

Как и любой гидрофобный полиэлектролит, хитозан не образует водорастворимых комплексов полиэлектролит – ПАВ, то есть добавление поверхностно-активного вещества к раствору хитозана, вплоть до эквимольного соотношения компонентов, приводит к формированию частиц стехиометричного нерастворимого в воде комплекса, которые сосуществуют в растворе с макромолекулами полиэлектролита, несвязанного с ПАВ. Мы полагаем, что эта особенность формирования комплексов является основной причиной достаточно высоких оптимальных концентраций, необходимых для очистки жиросодержащих сточных вод. По полученным данным, оптимальная концентрация хитозана составляет 100 мг/л. При этом содержание жиров в модельной сточной воде уменьшается на 99 %, а химическое потребление кислорода снижается с 6048 мг/л до 101 мг/л. Полученные показатели соответствуют нормам, предъявляемым к сбросу сточных вод в городскую канализацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Администрации Волгоградской области (соглашение №3 от 14.12.2022).

# ВЛИЯНИЕ ТРИМЕТИЛМЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛАММОНИЙ МЕТИЛСУЛЬФАТА НА ПОВЕРХНОСТНУЮ АКТИВНОСТЬ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Духанина Е.Г., Дрябина С.С., Быков Д.С., Малышева Ж.Н.,  
Шулевич Ю.В., Новаков И.А.

*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия  
400005, Россия, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.  
dukhanina.ek@yandex.ru*

Полимеризация ионогенных мономеров в мицеллярных растворах ПАВ по матричному механизму является перспективным способом получения полиэлектролитов, которые могут быть легко выделены из реакционной среды и характеризуются высокими молекулярными массами и пониженным коэффициентом полидисперсности [1]. Реакционная среда, содержащая ПАВ ( $[ПАВ] > ККМ$ ) и мономер, представляет собой динамическую систему. Одновременно в ней сосуществуют мицеллы ПАВ в объеме раствора, молекулярно растворенное ПАВ, которое диффундирует к поверхности раздела фаз и формирует на границе раздела фаз адсорбционный слой, противоионы ПАВ, катионы и анионы мономера. Кроме этого, мицелла ПАВ является структурной единицей, имеющей два времени релаксации:  $\tau_1$  характеризует время жизни иона ПАВ в мицелле, и  $\tau_2$  – период полураспада мицеллы. Времена релаксации существенно зависят от длины алкильного фрагмента ПАВ, природы противоиона и концентрации ПАВ в растворе [2].

Установление равновесия в такой системе занимает, как правило, продолжительное время, поэтому процесс полимеризации, как и многие другие процессы в присутствии ПАВ, протекает в неравновесных условиях. Для понимания особенностей процесса полимеризации мономера - триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфата (М) в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия (ДДС) важны сведения о неравновесных свойствах поверхности и кинетике формирования адсорбционных слоев.

Целью настоящей работы является изучение динамических поверхностных свойств водных растворов ДДС и его эквимольных смесей с мономером.

В работе были изучены зависимости динамического поверхностного натяжения растворов ДДС в интервале концентраций от 1 до 10 ммоль/л, как без мономера, так и в присутствии эквимольного количества М.

Методом отрыва пластины исследованы динамические поверхностные свойства водных растворов додецилсульфата натрия и его эквимольных смесей с триметилметакрилоилоксиэтиламмоний метилсульфатом. Введение мономера в раствор ДДС способствует увеличению предельной адсорбции с  $0,88 \cdot 10^{-6}$  до  $4,2 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup> и константы адсорбционного равновесия с 0,28 до 39,68, что закономерно уменьшает площадь, занимаемую молекулой в адсорбционном слое. Такие изменения параметров указывают на формирование более плотного адсорбционного слоя ДДС на границе раздела фаз в присутствии мономера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Новаков И.А., Шулевич Ю.В., Захарова Ю.А., Тхи Доан Чанг Ле, Духанина Е.Г., Навроцкий А.В. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2015**, 3, 597-604.
2. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах, 2007. – 528 с.

## ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦАМИ РОЗОВОЙ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ТАГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ертаева А.Б., Толеубекова А.Г., Адильбекова А.О., Мусабеков К.Б.

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби,  
Алматы, Казахстан, проспект аль-Фараби, 71  
ayaulym.ertaeva1@gmail.com*

Эмульсии Пикеринга- это эмульсии, стабилизированные твердыми частицами. Эти эмульсии были впервые описаны в 1907 году С. В. Пикерингом. В своей работе он указал на образование стабильных эмульсий, полученных на основе парафинового масла, и стабилизированных твердыми частицами [1, 2]. Эмульсии Пикеринга обладают высокой стабильностью и могут храниться в течение нескольких месяцев или даже лет вследствие образования прочного стерического барьера. Кроме того, их возможно получить нетоксичными, свободными от синтетических ПАВ и полимеров, и экономически выгодными из-за большого разнообразия доступных твердых стабилизаторов природного происхождения [3].

Для получения устойчивых эмульсий Пикеринга были использованы образцы розовой бентонитовой глины Таганского месторождения. Эта глина добывается в горах Тарбагатай близ озера Зайсан на Юго-Востоке Казахстана, ресурсы таганской розовой бентонитовой глины, отличающейся высоким качеством, общий прогноз ее добычи составляет 10,6 млн тонн [4]. Для получения эмульсий Пикеринга были использованы микрочастицы глины. Минералогический состав глины представлен следующими минералами: Са-сметит  $(Ca, Na)_0.3(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$ - 97,7% и кварц  $SiO_2$  – 2,3%. Был измерен дзета-потенциал данной глины, который составил -35,63 мВ при рН 6,0. Для приготовления эмульсий Пикеринга смешивали 3% суспензию глины и неполярную фазу – парафиновое масло. Плотность парафинового масла 0,826 г/см<sup>3</sup>,  $\eta = 26,5$  Па·с, температура плавления 42 - 45°C. Эмульсии Пикеринга готовили с различным соотношением водной и масляной фазы 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3 (масло/вода).

Было исследовано влияние различных факторов на стабильность эмульсий Пикеринга, такие как время и скорость гомогенизации, концентрация суспензии глины. Оптимальное время стабилизации составило 15 мин, скорость гомогенизации - 19900 об/мин. При соотношении вода/парафин, равное 4:6, были получены наиболее стабильные эмульсии, время жизни эмульсии составило 142,7 мин. Было установлено, что чем меньше размер глины, тем более стабильна эмульсия. Время жизни эмульсии, стабилизированной частицами розовой бентонитовой глиной размером 21 мкм, составило 161,7 мин.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Albert C., Beladjine M.. Pickering emulsions: Preparation processes, key parameters governing their properties and potential for pharmaceutical applications // *Journal of Controlled Release*. – Elsevier B.V., **2019**, 509, 302–332.
2. Ко Е.В., Kim J.Y. Application of starch nanoparticles as a stabilizer for Pickering emulsions: Effect of environmental factors and approach for enhancing its storage stability // *Food Hydrocoll.* – Elsevier B.V. , **2021**, 120, 62–73.
3. Chevalier Y., Bolzinger M.A. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – Elsevier B.V, **2013**, 439, 23–34.
4. Vasilyanova L.S. Chemical technologies. Bentonites in ecology. // *Natl. Cent. Sci. Tech. Information. Kazakhstan Sci. News.* – Almaty, Kazakhstan, **2016**, 3, 1–32.

# СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРА, ПРОИЗВОДНОГО ПОЛИ-*N*-ВИНИЛПИРОЛЛИДОНА, ПОЛИ-*N*-ВИНИЛПИРОЛИДОН-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

Жидоморова К.А.<sup>1,2</sup>, Сивцов Е.В.<sup>1</sup>, Еремин А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт(технический университет),Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект д. 26

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН,Россия, г. Санкт-Петербург, Большой проспект Васильевского острова д. 31  
zhidomorovak@gmail.com

Гибкоцепные биологически активные полимеры ряда поли-*N*-винилпироллидона обладают целой группой уникальных свойств, таких как биосовместимость [1], биодegradация в условиях организма, амфифильность, низкая токсичность, совместимость с лекарственными препаратами [2] и тд, особо интересные для медицины и биологии. Существует множество методов синтеза полимеров, содержащих различные функциональные группы, применяемые, например, для получения полимерных наночастиц или мембран.

Данная работа была направлена на синтез и модификацию полимера, производного поли-*N*-винилпироллидона (ПВП), поли-*N*-винилпирролидон-винилсукцинимид (ПВП-ВСИ) для создания металлполимерной системы, типа иономера, связанного с  $[\text{Eu}(\text{Phen})_2(\text{OH})_2]^{3+}$  ( $x = 2=3$ , Phen – 1,10-фенантролин) за счет электростатических сил.

ПВП-ВСИ был получен по методике [3] взаимодействием сополимера *N*-винилпирролидона с *N*-винилсукцинимидом с мольным соотношением фрагментов 50:50. Дальнейшей модификацией полученного ПВП-ВСИ было проведение щелочного гидролиза в мягких условиях: нагреванием ПВП-ВСИ в 0,5М NaOH при 70°C в течении часа. Смесь охлаждали, подкисляли 1М HCl до pH=3-4, концентрировали и очищали диализом в дистиллированной воде в течение 48 ч, после чего подвергали вакуумно-сублимационной сушке. Количество карбоксильных групп определяли кондуктометрическим титрованием, и составило 3,84 ммоль/г полимера (50%).

Полученный ПВП-ВСИ был охарактеризован методом эксклюзионной хроматографии, ИК-спектроскопии. Металлполимерная система на основе ПВП-ВСИ была изучена с помощью ИК-,УФ-спектроскопии, люминесценции и элементного анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

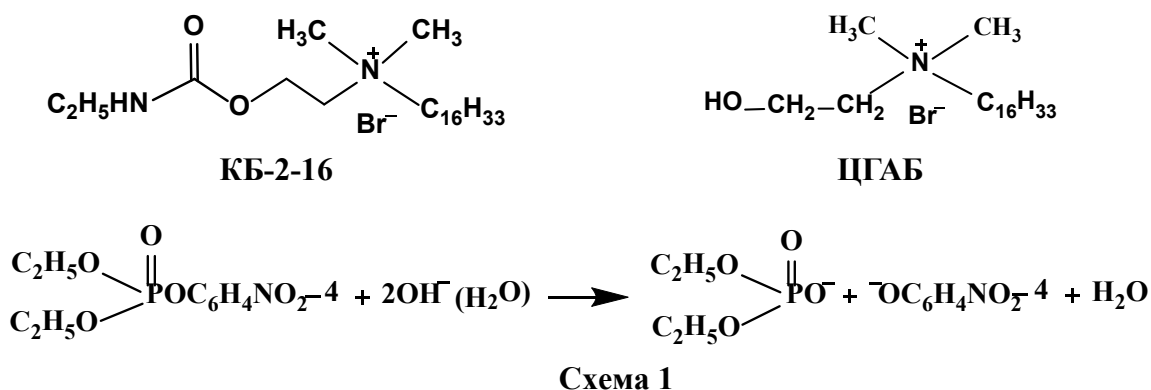
1. Franco. P., De Marco. I. *A Review. Polymers*, **2020**, 12(5), 1114-1143.
2. Teodorescu. M., Vercea. M. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. **2015**, 54(9), 923–943.
3. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Филиппов А.Н., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Гостев А.И., Сивцов Е.В. *Ж. приклад. химии*, **2009**, 82, 10, 1730–1737.

# МИЦЕЛЛЯРНЫЙ НАНОРЕАКТОР НА ОСНОВЕ КАРБАМАТНОГО ПАВ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКОГО ЭКОТОКСИКАНТА

Жильцова Е.П., Валеева Ф.Г., Кузнецов Д.М., Кушназарова Р.А., Захарова Л.Я.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
Zhiltsova@iopc.ru

УФ-вид спектрофотометрическим методом исследовано каталитическое действие водных мицеллярных растворов катионного поверхностно-активного вещества, содержащего карбаматный фрагмент (КБ-2-16), на процесс гидролитического разложения фосфорорганического экотоксиканта – 4-нитрофенилдиэтилфосфата (параоксона) (Схема 1).



В щелочных растворах КБ-2-16 (pH=12, 25°C) каталитический эффект мицелл превышает один порядок. Установлена зависимость наблюдаемых констант скорости щелочного гидролиза параоксона от концентрации ПАВ и их возрастание с увеличением времени выдерживания мицеллярных растворов. Последнее может быть связано с протеканием щелочного гидролиза карбаматного ПАВ и образованием смешанной системы КБ-2-16 с продуктом его разложения - цетил(2-гидроксиэтил)диметиламмоний бромида (ЦГАБ), который проявляет повышенную каталитическую активность [1]. Возможность частичного разложения КБ-2-16 в щелочной среде в ходе кинетического эксперимента подтверждена методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . В системе КБ-2-16 (0.02 М) - NaOH (0.02 М) -  $\text{D}_2\text{O}$  в течение 6-9 суток степень разложения исходного ПАВ и образования ЦГАБ достигает 53-59 %. В отсутствие щелочи в системе КБ-2-16 (0.02 М) -  $\text{D}_2\text{O}$  продукты разложения карбаматного ПАВ не фиксируются в течение более месяца, свидетельствуя о его гидролитической устойчивости в нейтральной среде.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mirgorodskaya A.B., Valeeva F.G., Kushnazarova R.A., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya. *Kinetics and Catalysis*, **2021**, 62, 82–88.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-10033.

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА РАЗМЕРЫ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА ЦИНКА

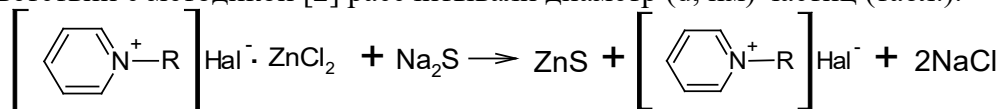
Журавлев О.Е., Арефьев А.А., Ворончихина Л.И.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия  
170002, Россия, г. Тверь, Садовый пер., д. 35.  
pifchem@mail.ru

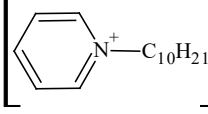
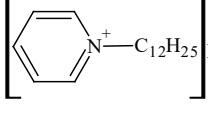
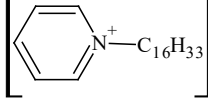
В последние годы синтез полупроводниковых наноструктур привлекает большое внимание благодаря их превосходным оптическим, электрическим и магнитным свойствам. Наиболее ярким свойством полупроводниковых квантовых точек (КТ) является сильное изменение оптических свойств в зависимости от их размера. Среди полупроводников II–IV групп большое внимание привлекают наночастицы GeS, CdS и ZnS. Для получения и стабилизации наночастиц могут быть использованы ионные жидкости (ИЖ), предотвращающие агрегацию посредством координации через катион и анион [1].

В настоящей работе изучено влияние структуры цинксодержащих ионных жидкостей на размеры наночастиц сульфида цинка. Синтез наночастиц ZnS проводили путем смешения эквимольных количеств цинксодержащей пиридиниевой ИЖ и сульфида натрия (схема). Смесь тщательно растирали в течение 10 мин, затем трижды промывали водой и центрифугировали. Полученный осадок высушивали. Для определения размеров наночастиц использовали метод УФ-спектроскопии. Одинаковые количества ZnS (30 мг), полученные с использованием различных ИЖ, диспергировали в 3 мл воды и записывали спектры поглощения в области 200–380 нм.

В соответствии с методикой [2] рассчитывали диаметр (d, нм) частиц (табл.).



Размер наночастиц сульфида цинка, полученного из пиридиниевых ИЖ

№	Ионная жидкость	Полосы поглощения $\lambda$ , нм	d, нм $\pm 0,1$ нм
1	 Cl <sup>-</sup> · ZnCl <sub>2</sub>	221; 258	1,9; 2,5
2	 Br <sup>-</sup> · ZnCl <sub>2</sub>	226; 242; 266	2,0; 2,2; 2,7
3	 Br <sup>-</sup> · ZnCl <sub>2</sub>	350	>34

## ЛИТЕРАТУРА

1. Alammar T., Smetana V., Pei H., Hamm I., Wark M., Mudring, A.-V. *Adv. Sustainable Sys.*, **2021**, 5(2), 2000180.
2. Komal P.S, Tejwant S.K. *New J. Chem.*, **2017**, 41, 7407-7416.



# ОСАЖДЕНИЕ ИОНОВ СКАНДИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТОЙ И ОКСИФОСОМ Б

Заболотных С.А.<sup>1,2</sup>, Денисова С.А.<sup>1</sup>, Хузягулова М.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия*

*614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15*

<sup>2</sup>*«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук», Пермь, Россия*

*614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3.  
zabolotsveta@mail.ru*

Ионная флотация является перспективным методом разделения и концентрирования благодаря своей избирательности, высокой скорости проведения процесса, эффективности при низких исходных концентрациях металла [1]. В качестве реагентов для флотации катионов металлов можно применять анионные ПАВ, образующие малорастворимые комплексы с ними, а также являющиеся пенообразующими реагентами.

Промышленно-выпускаемые анионогенные поверхностно-активные вещества – алкилбензолсульфокислота (АБСК) и калий бис-(алкилполиоксоэтилен)-фосфат (оксифос Б) образуют осадки с ионами редкоземельных металлов и могут использоваться для флотации [2, 3].

При взаимодействии ионов Sc(III) с АБСК образуется белый аморфный осадок. Методами термогравиметрии и элементного анализа установлено молярное соотношение Sc : АБСК в препаративно выделенном осадке, равное 1:3, то есть он представляет собой простую соль  $Sc(C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3)_3$ . Максимальная степень осаждения скандия из 0,01 моль/л раствора наблюдается при трехкратном избытке АБСК по отношению к иону металла и составляет 74 %,  $pH_{равн}$  1,9. При pH выше 5,0 наблюдалась высокая степень осаждения (87–96%) при соотношении Sc : АБСК = 1:1, что связано с образованием гидроокиси скандия.

Оксифос Б также образует с ионами скандия белый аморфный осадок. Вследствие плохой растворимости полученных соединений, определение их состава затруднено. Степень осаждения ионов Sc(III) при соотношении Sc : оксифос Б = 1:3 достигает 85% из 0,01 моль/л растворов и 95% из растворов с концентрацией 0,001 моль/л. Количественное осаждение  $Sc^{3+}$  (до 99%) происходит в широком интервале pH от 3,0 до 11,0. Более эффективное осаждение ионов скандия оксифосом Б по сравнению с АБСК объясняется тем, что взаимодействие  $Sc^{3+}$  с оксифосом Б может происходить не только за счет образования простых солей, но и достаточно прочных комплексных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Джевага Н.В., Лобачева О.Л. *Ж. естеств. и математ. наук в совр. мире*, **2013**, 8, 134–138.
2. Zabolotnykh S.A., Denisova S.A., Nagovitsyn R.R., Vaulina V.N. *ChemChemTech*, **2023**, 66, 45–51.
3. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Ризванова Л.Г. *Изв. вузов. Хим. и химич. технология*, **2014**, 57, 40-43.

Работа выполнена в рамках государственного задания; номер государственной регистрации темы 122012100306-4.

## НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ РНК И КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА: СИНТЕЗ, ИНКАПСУЛИРУЮЩИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Зиганшина А.Ю.<sup>1</sup>, Кашапов Р.Р.<sup>1</sup>, Разуваева Ю.С.<sup>1</sup>, Сапунова А.С.<sup>1</sup>, Васильева Э.А.<sup>1</sup>,  
Кушназарова Р.А.<sup>1</sup>, Сальников В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.*

<sup>2</sup>*Казанский институт биохимии и биофизики – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420111, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31.  
kashapov@iopc.ru*

Супрамолекулярная самосборка является мощным инструментом нанопроизводства полимолекулярных ансамблей, которые могут быть основой полезных наноматериалов [1]. Учитывая возрастающую популярность РНК-терапии [2], расширение этой концепции самосборки на РНК ограничено и требует дополнительных исследований. В рамках нашей работе сообщается о простом методе создания наноразмерных частиц посредством супрамолекулярной самосборки РНК с трехмерным каликс[4]резорцином, содержащим виологеновые группы на верхнем ободе и н-додецильные группы на нижнем ободе. Совместная самоорганизация данного макроцикла в присутствии РНК в наночастицы реализовывалась с помощью кооперативных супрамолекулярных взаимодействий в мягких условиях. Комплексообразование каликс[4]резорцина с РНК может снижать отталкивание одноименно заряженных виологеновых групп макроцикла и способствовать агрегации при достаточно низких концентрациях, что имеет большое значения при создании нетоксичных систем доставки лекарств. Полученные наночастицы способны инкапсулировать различные гидрофобные (кверцетин, олеиновая кислота) и гидрофильное (доксорубицин) лекарства, в результате чего усиливались их цитотоксические свойства. Вероятной причиной лучшей способностью инкапсулированного доксорубицина проникать в клетки является повышенное сродство ряда белков, содержащихся в цитоплазме клеток М-HeLa, к РНК. Таким образом, благодаря кооперативному эффекту электростатических и гидрофобных взаимодействий между противоположно заряженными РНК и каликсареном реализуется спонтанное формирование сферических наночастиц в водной среде при комнатной температуре и без использования ультразвукового воздействия, что отвечает критериям зеленой химии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Lehn J.M. *Science*, **2002**, 295, 2400-2403.
2. Ribeiro J., Lopes I., Gomes A.C. *Molecules*, **2023**, 28, 6015.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10050.

## ЭФФЕКТИВНАЯ ХЛОРСТАННАТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ДЛЯ ИХ БИОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

Золотова М.О.<sup>1,2</sup>, Орлов А.В.<sup>2</sup>, Никитин П.И.<sup>2</sup>, Знойко С.Л.<sup>2</sup>, Синолиц А.В.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Московский инженерно-физический институт (МИФИ), Москва, Россия, 115409, Россия, Москва, Каширское шоссе, 31

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия, 119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38

<sup>3</sup> ФГУП Федеральный центр по проектированию и развитию объектов ядерной медицины ФМБА России, 123098, Москва, ул. Живописная, д. 46, стр. 15  
zolotovamaria333@gmail.com

Наночастицы магнетита широко применяются в биомедицине. Среди направлений использования, которым сейчас уделяется большое внимание, такие как тераностика, доставка лекарств, магнитное разделение и разработка биосенсоров. Для этих применений магнитные наночастицы функционализируют различными покрытиями таким образом, чтобы они были способны образовывать стабильные комплексы с различными биомолекулами [1]. Нами разработан новый метод модификации поверхности наночастиц магнетита хлоридом олова, который позволяет осуществлять эффективное одностадийную нековалентную конъюгацию с биомолекулами.

В предложенном методе были использованы наночастицы магнетита, полученные методом совместного осаждения, который был оптимизирован в результате использования дегазированной воды, атмосферы аргона и предварительной фильтрации растворов  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ . Поверхность полученных наночастиц была модифицирована хлоридом олова. Сравнивали способность связывания хлорстаннатированных наночастиц магнетита, карбоксилированных и немодифицированных наночастиц с белками на примере антител к фолиевой кислоте. Для этого был использован высокочувствительный метод количественного определения магнитных частиц в сочетании с магнитной иммунохроматографией, разработанный в лаборатории Биофотоники ИОФ РАН [2].

Модификация наночастиц магнетита хлоридом олова приводит к образованию хлорстаннатированных наночастиц, которые способны связываться с антителами к фолиевой кислоте. Связывание антител с немодифицированными и хлорстаннатированными наночастицами является нековалентным, с карбоксилированными наночастицами - ковалентным (через EDC-линкер). Связывание антител с хлорстаннатированными наночастицами магнетита сильнее, чем нековалентное, и слабее, чем ковалентное. Хлорстаннатированное покрытие наночастиц магнетита является перспективным для конъюгации с биомолекулами благодаря наличию прочной связи Sn-S.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Fleming C.L. et al. Systematic and Bibliometric Analysis of Magnetite Nanoparticles and Their Applications in (Biomedical) Research. *Glob. Challenges*, **2023**, 7, № 1.
2. Orlov A.V., Bragina V.A., Nikitin M.P., Nikitin P.I. Rapid dry-reagent immunomagnetic biosensing platform based on volumetric detection of nanoparticles on 3D structures. *Biosensors and Bioelectronics*, **2016**, 79, 423–429.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-10205-П.

## МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТНЫХ ПАТТЕРНОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖКЛЕТОЧНОЙ КОММУНИКАЦИИ

Зырянова П.И.<sup>1</sup>, Уласевич С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
191002, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, д. 9.  
zyranova@infochemistry.ru

Сейчас большое внимание уделяется исследованиям, направленным на создание биосовместимых материалов, способных эффективно выполнять биологические функции [1]. Одним из актуальных направлений является разработка систем для детектирования клеточной коммуникации. Важно найти простой и надежный способ изучения ионных токов, не нарушающий целостность клеточной мембраны, так как это может привести к нарушению клеточного цикла и снижению достоверности процесса межклеточной коммуникации [2]. Для изучения межклеточной коммуникации во внеклеточном пространстве используются коммерческие стеклянные микроэлектроды или микроэлектроды, созданные с использованием проводящих материалов [3]. Существуют также стратегии визуализации передачи сигнала путем окрашивания определенных ионов и фиксации передачи сигнала на конфокальном микроскопе [4]. Однако, несмотря на огромное количество подобных методов исследования клеточной коммуникации, некоторые вопросы передачи сигналов по ионным каналам между клетками на разных материалах остаются неясными. Особенно под вопросом остается влияние материалов с пьезооткликом на межклеточную связь.

Цель данной работы заключается в создании системы, состоящей из биоматериала гидроксиапатита, который обладает высокой биосовместимостью для локализации клеток и ион-селективных микроэлектродов, необходимых для детектирования межклеточной коммуникации.

На первом этапе, проведено исследование структуры гидроксиапатитных паттернов, включающее анализ пьезоэлектрического отклика, механизма самоорганизации паттернов, биосовместимость, распределение клеточной плотности по паттерну. Далее были изготовлены ион-селективные микроэлектроды на углеродном волокне, которые были модифицированы полиэлектролитами методом послойного осаждения. В качестве заключающего слоя модификации была использована катионообменная мембрана с ионофором, обратимо связывающимся с определенным ионом. Для оценки работы разработанной системы было проведено тестирование ее функциональности путем активации ионных каналов клеточной линии C2C12.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Subramanyam P., Colecraft H.M. *J. Mol. Biol.* **2015**, 427, 190-204.
2. Xing F., Zhang P., Jiang P., Chen Z., Yang J., Hu F., Drevenšek-Olenik I., Zhang X., Pan L., Xu J. *ACS Appl Mater Interfaces*, **2018**, 10, 2937–2945.
3. Rong G., Kim E.H., Poskanzer K.E., Clark H.A. *Sci Rep.* **2017**, 7 10819.
4. Lee S.-K., Boron W., Parker M. *Sensors*, **2013**, 13, 13984–1003.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-79-10244

# СИНТЕЗ НОВЫХ МОНО-, ДИ- И ТЕТРААЗИД ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ И ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЬТИКАЛИКСАРЕНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Исхакова З.Э.<sup>1</sup>, Макаров Е.Г.<sup>1</sup>, Бурилов В.А.<sup>1</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1,2</sup>, Антипин А.С.<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия 420008.

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань Россия 420088.  
ZEIskhakova@kpfu.ru

Каликсарены являются отличной платформой для создания новых функциональных супрамолекулярных систем. Наличие в их структуре двух активных реакционных центров (арильного каркаса и фенольных гидроксильных групп), открывает возможность легкой их модификации. Введение азидных групп как в каликс[4]арены, так и в тиакаликс[4]арены позволяет применять данные макроциклы в медь (I) катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения, а сохранение свободных гидроксильных групп на нижнем ободе позволяет получать различные функциональные материалы на их основе.

В данной работе продемонстрирована новая подробная методика получения моно-, ди- и тетраазид замещенных (тиа)каликс[4]аренов со свободными гидроксильными группами. Данная стратегия подразумевает проведение реакций: защиты нижнего обода бензоильными фрагментами, нитрования, удаления защитных групп, восстановления и диазотирования. Также, показана возможность применения клик-реакции на основе моноазид замещенных каликс[4]аренов для получения мультикаликсаренов, соединенных за счет пропильных и различных олигоэтиленгликолевых линкеров.

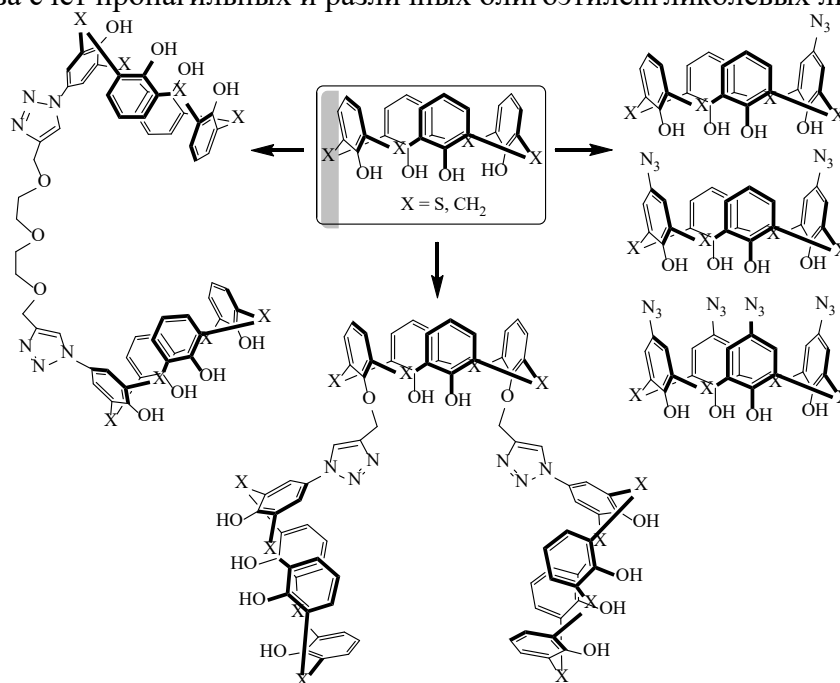


Рис. 1. Синтез азидсодержащих тиакаликс[4]аренов и пост-модификация каликс[4]аренов.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОЛИБДЕН-ВАНАДИЕВЫХ СИНЕЙ С МОЛЬНЫМ СООТНОШЕНИЕМ [Mo]:[V]=90:10

Касымова Л., Накисько Е.Ю., Гаврилова Н.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047, Россия, г. Москва ул. Миусская площадь д. 9  
202536@muctr.ru*

Золи кислородосодержащих соединений переходных металлов, таких как: Mo, V, W являются перспективными материалами, так как в результате могут быть получены соединения различной стехиометрии, что позволяет управлять составом и, следовательно, физико-химическими свойствами. К таким соединениям могут относиться полиоксометаллаты (ПОМ) за счет размера получаемых частиц. К ПОМ относятся молибденовые сини, где дисперсная фаза представлена частицами тороидальной формы и размером 3 нм. Уже известны структуры, включающие в свой состав помимо молибдена вольфрам, называемые молибден-вольфрамовыми синями, которые получают восстановлением аскорбиновой кислоты [1]. Можно предположить, что по такому же принципу можно синтезировать молибден-ванадиевые сини.

Целью работы является синтез молибден-ванадиевых синей в соотношении [Mo]:[V] = 90:10 с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) и определение их некоторых свойств.

Молибден-ванадиевые сини были синтезированы путем добавления растворов гептамолибдата и метаванадата аммония к аскорбиновой кислоте в кислой среде. Для определения оптимального pH была синтезирована серия образцов с мольным соотношением [Mo]:[V]:[C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>] = 9:1:10 и значением pH от 0,5 до 3,5 с шагом 0,5. Было установлено, что агрегативно устойчивые системы синтезированы в диапазоне pH от 1,5 до 2,5.

Полученные данные с помощью спектрофотометрического анализа указывают на смещение максимума поглощения (736 нм) по сравнению с индивидуальным спектром молибденовых синей (750 нм). Гидродинамический радиус частиц дисперсий, определенный методом фотон-корреляционной спектроскопии, составил 4 нм. Получена зависимость ζ-потенциала золь от pH и показано, что частицы заряжены отрицательно, а абсолютное значение ζ-потенциала составляет -15 мВ.

Таким образом, определены условия для синтеза агрегативно устойчивых молибден-ванадиевых золь молибден-ванадиевых синей, содержащих отрицательно заряженные наночастицы с гидродинамическим радиусом 4 нм.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gavrilova N.N., Dyakonov V.V., Myachina M.A., Nazarov V.V., Skudin V.V. *Nanomaterials*, 2020, **10**, 1-13.
2. Lee S., Ivanov I. N., Keum, J. K., Lee H. N. *Scientific Reports*, 2016, **6**, 1-7

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА КАК ПЛАТФОРМА ЛЕКАРСТВЕННЫХ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ

Кашапов Р.Р.<sup>1</sup>, Разуваева Ю.С.<sup>1</sup>, Зиганшина А.Ю.<sup>1</sup>, Сапунова А.С.<sup>1</sup>, Васильева Э.А.<sup>1</sup>,  
Кушназарова Р.А.<sup>1</sup>, Сальников В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.*

<sup>2</sup>*Казанский институт биохимии и биофизики – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия  
420111, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31.  
kashapov@iopc.ru*

Супрамолекулярная самоорганизация молекул по принципу «снизу-вверх» позволяет создавать функциональные наноразмерные объекты [1]. Достижение точного контроля формы и размера супрамолекулярных наноструктур считается огромной проблемой, поскольку из-за гибкости лиганда и отклонения от геометрии координации, обусловленной термодинамической или кинетической стабильностью нескольких координированных изомеров, в результате самоорганизации возможно образование смеси супрамолекулярных продуктов [2]. В связи с этим, для упорядочивания гибких длинноцепочечных молекул представляется целесообразным применение жестких макроциклических молекул, среди которых стоит отметить каликсарены. Данные макроциклы имеют гидрофобную полость с регулируемым размером и конформацией, а верхний и нижний ободы каликсаренов могут быть функционализированы разнообразными заместителями, придающими рецепторные, биосовместимые, стимулирующие и таргетные свойства.

В представленной работе комплексом физико-химических методов изучены супрамолекулярные взаимодействия натриевых солей казеина, альгиновой кислоты, РНК и карбоксиметилцеллюлозы с амфифильным виологеновым каликс[4]резорцином. Кооперативное взаимодействие электростатического притяжения и гидрофобного эффекта приводят к формированию супрамолекулярных наночастиц, способные инкапсулировать как гидрофобные, так и гидрофильные субстраты. Полученные наночастицы были протестированы на предмет биобезопасности и клеточного проникновения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Lehn J.M. *Science*, **2002**, 295, 2400-2403.
2. Lu X., Li X., Guo K., Xie T.Z., Moorefield C.N., Wesdemiotis C., Newkome G.R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 18149–18155.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10050.

# ФОРМИРОВАНИЕ РЕЛЬЕФНОЙ ПЛЕНКИ ПРИ ВЫСЫХАНИИ РАСТВОРА ПВА В МЕТАНОЛЕ НА КОМПОЗИТНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Колегов К.С.

Астраханский государственный университет им. В. Н. Татищева, Астрахань, Россия  
414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а.  
konstantin.kolegov@asu.edu.ru

Испаряющиеся капли и пленки на твердом основании привлекают интерес из-за различных приложений, как, например, струйная печать, нанесение покрытий и испарительная литография [1]. В [2] проведен эксперимент с жидкой полимерной плёнкой, высыхающей на композитной подложке. На алюминиевое основание была нанесена полоса ПТФЭ. Таким образом, тепловые свойства подложки являются пространственно неоднородными. Авторы [2] наблюдали формирование рельефной пленки в процессе пространственно неоднородного испарения спирта из раствора ПВА в метаноле. Для объяснения механизмов, приводящих к наблюдаемому явлению, в текущей работе создана математическая модель данного процесса. Особенность модели заключается в том, что одновременно учитываются капиллярный поток, тепловой поток Марангони и концентрационный поток Марангони. Численные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 1). Полоса ПТФЭ соответствует подобласти, где координата  $x < 0$ .

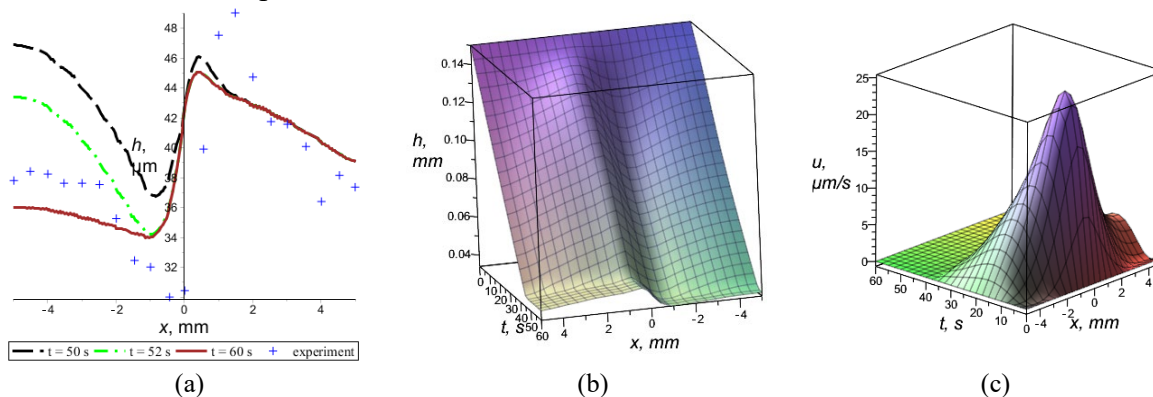


Рис. 1. Результаты расчетов: (а) сравнение с экспериментом [2] толщины пленки под конец испарения; (б) изменение толщины пленки во времени и пространстве; (с) эволюция усредненной по толщине жидкого слоя скорости потока

В данном исследовании изучалось влияние отдельных видов потоков и их комбинаций. Наблюдаемые результаты свидетельствуют о том, что первостепенное влияние на формирование рельефной пленки играет концентрационный поток Марангони.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Zang D., Tarafdar S., Tarasevich Yu. Yu., Choudhury M. D., Dutta T. *Physics Reports*, **2019**, *804*, 1–56. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2019.01.008>
2. Cavadini P., Krenn J., Scharfer P., Schabel W. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2013**, *64*, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.11.008>

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22–79–10216.



# СИНТЕЗ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИРАЗОЛЬНЫХ И ТРИАЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВОЙ ПЛАТФОРМЕ

Коноров Г.В.<sup>1,2</sup>, Агарков А.С.<sup>1</sup>, Габдрахманова Ф.Б.<sup>1</sup>, Муравьев А.А.<sup>1</sup>, Овсянников А.С.<sup>1</sup>, Волошина А.Д.<sup>1</sup>, Литвинов И.А.<sup>1</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1</sup>, Антипин И.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, ул. Арбузова, 8

<sup>2</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, 420111, Казань, ул. Кремлевская, 29/1  
ggggg.kkkkk.g@mail.ru

В последнее время большой интерес исследователей направлен на получение ацетиленовых и кетоацетиленовых фрагментов вследствие их высокого для конструирования различных гетероциклических соединений, например пиразолы и триазолы. Данные гетероциклы являются структурными звеньями в препаратах с противоопухолевой, противовоспалительной, противопаркинсонической и антидиабетической активностью [1-4]. Введение на макроциклическую платформу гетероциклических групп позволяет объединить несколько фармакофорных фрагментов в молекуле, а также управлять конформационной гибкостью рецептора, что может снижать терапевтическую дозу препарата и повышать его эффективность. Доступной синтетической платформой для реализации данных задач являются каликсарены. Поэтому основной задачей данной работы являлся синтез ацетиленовых, кетоацетиленовых и гетероциклических производных (тиа)каликс[4]аренов и изучение их супрамолекулярных и биологических свойств (Рисунок 1).

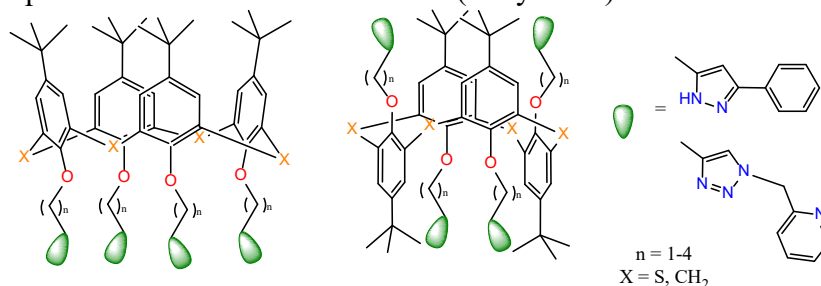


Рисунок 1.

В данной работе получен ряд новых ацетиленовых, кетоацетиленовых и гетероциклических (пиразольных и триазольных) производных (тиа)каликс[4]арена в различных конформациях (*конус*, *частичный конус*, *1,2-* и *1,3-альтернат*). Были изучены супрамолекулярные свойства и цитотоксическая активность синтезированных гетероциклических производных в отношении нормальных и опухолевых клеточных линий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Solovieva, S.E. et. al. *Eur. J. Clin. Invest.*, **2019**, 49(1), 169.
2. Galieva F. et. al. *Molecules*, **2023**, 28(2), 466.
3. Muravev, A.A. et al. *Bioorg. Chem.*, **2023**, 139, 106742.
4. Muravev, A.A. et al. *RSC advances.*, **2018**, 8(57), 32765-32769.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10139.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА-ЦИНКА НА СВОЙСТВА МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ

Коробко Е.В.<sup>1</sup>, Радкевич Л.В.<sup>1</sup>, Гайдук Ю.С.<sup>2</sup>, Журавский Н.А.<sup>1</sup>, Харламова И.М.<sup>1</sup>,  
Кузьмин В.А.<sup>1</sup>

*1-ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Б», Республика Беларусь  
220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 15*

*2- Белорусский государственный университет, Республика Беларусь  
220030, Республика Беларусь, г. Минск, пр-т Независимости, 4*

Магнито-реологические жидкости (МРЖ) относятся к интеллектуальным материалам с управляемыми реологическими характеристиками. С момента изобретения МРЖ до настоящего времени было проведено огромное количество теоретических исследований и экспериментальных работ по изучению их свойств, предпринято множество попыток смоделировать их поведение. Уникальность явлений в таких жидких намагничивающихся средах определила многообразие предложений по их практическому применению в машиностроении, приборостроении, медицине, а также в космической и военной технике.

При наличии внешнего магнитного поля в МРЖ происходит ориентация и объединение частиц магнитного наполнителя в прочные структурные образования анизотропной формы, что приводит к резкому увеличению вязкости жидкотекучих композиций. Одной из основных задач при поиске наполнителей для МРЖ имеет высокая величина напряжения сдвига при приложении магнитного поля и небольшое значение коэрцитивной силы.

Исследования по поиску функционального наполнителя производились путем сравнения напряжения сдвига дисперсий в трансформаторном масле ферритмагнитных порошков различного химического состава и структуры, в частности, шпинелей и гексаферритов, в результате чего выбран образец состава  $\text{Co}_{0,65}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Лучший порошок данного состава получен осаждением из водных растворов соответствующих солей с дальнейшим высокотемпературным обжигом на воздухе и последующим высокоэнергетическим помолом. Выбранный метод синтеза позволил достичь высокой удельной намагниченности частиц феррита ( $68 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  при  $300 \text{ K}$ ) и минимального значения коэрцитивной силы ( $7,95 \text{ kA/m}$  при  $300 \text{ K}$ ). Изучены реологические свойства МРЖ с карбонильным железом в качестве основного магнитного наполнителя и МРЖ с добавкой к карбонильному железу оксидных ферритмагнитных частиц. Исследования проводились в фиксированном магнитном поле  $62,5\text{--}625 \text{ мТл}$  в диапазоне скоростей сдвига  $0,01\text{--}536 \text{ с}^{-1}$ , при непрерывном увеличении, и, затем, уменьшении скорости сдвига. Показано, что при добавлении к карбонильному железу оксидных ферритмагнитных частиц площадь петли гистерезиса увеличивается до 10 раз с увеличением индукции магнитного поля. На снижение скорости оседания магнитного наполнителя, видимо, влияет образование пространственной сетки за счет анизотропной формы и остаточной намагниченности частиц. Оптимальную величину напряжения сдвига также демонстрирует МРЖ с добавкой феррита, так как наличие частиц магнитного наполнителя различного размера (от  $30 \text{ нм}$  до  $10 \text{ мкм}$ ) обеспечивает максимально плотную упаковку частиц при структурировании МРЖ в магнитном поле. Частицы феррита благодаря своей неправильной форме значительно увеличивают сдвиговое сопротивление наполнителя МРЖ, хотя и имеют на порядок меньшую магнитную проницаемость.

Таким образом, использование в качестве магнитного наполнителя МРЖ карбонильного железа с добавкой оксидных ферритмагнитных частиц позволит снизить седиментацию частиц и значительно увеличить устойчивость жидкотекучей композиции во время эксплуатации.

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ГЕРБИЦИДА КЛОПИРАЛИД

Кочанова И.А.<sup>1</sup>, Бердинских Н. А.<sup>1</sup>, Яровенко С.В.<sup>1</sup>, Литвинов Д.Ю.<sup>2</sup>, Дивашук М.Г.<sup>2</sup>  
Нестерова Л.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *ОАО Фирма «Август», Москва, РФ, 129515, Россия, г. Москва, ул. Цандера, д. 6.*

<sup>2</sup> *Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной биотехнологии, Москва, Россия, 127550, Россия, г. Москва, ул. Тимирязевская, д. 42.  
i.kochanova@avgust.com*

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) входят в состав значительного числа гербицидных композиций, улучшая смачивание обрабатываемых поверхностей, повышая растворимость в воде действующего вещества и облегчая его транспорт в растение. В некоторых случаях между гербицидом и ПАВ возможно образование нековалентных связей, приводящих к формированию супрамолекулярных комплексов (СМК), которые проявляют улучшенные свойства по сравнению с индивидуальными составляющими.

В настоящей работе был приготовлен СМК на основе гербицида клопиралид и дикатионного ПАВ 1,6-бис (N-гексадецил-N,N-диметиламмоний)-гексан дибромида. Данный СМК был охарактеризован методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и ЯМР <sup>1</sup>H анализа. Была определена температурой плавления и изучена растворимость СМК в различных растворителях. На основе данного СМК были получены гербицидные препараты и изучена их биологическая активность.

## КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ШАМПУНЕЙ

Краснобаева Т.Б., Тихонова Т.В.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва,  
Россия, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9  
tatianakrasn18@gmail.com*

Шампунь являются незаменимыми средствами по уходу за волосами и кожей головы. В состав данных моющих средств, помимо поверхностно-активных веществ (ПАВ), входят различные вспомогательные компоненты, некоторые из которых могут снижать пенообразование, вызывать аллергические реакции, пересушивать и раздражать кожу головы [1]. По этой причине актуален поиск новых дерматологически мягких добавок с минимальными отрицательными эффектами. В качестве таких ингредиентов интересно рассмотреть гуминовые вещества. Они обладают широким спектром биологической активности и имеют в составе соединения с амфифильной природой, которые способны образовывать мицеллоподобные структуры [2, 3]. Предполагается, что данное свойство гуминовых веществ повысит пенообразование и устойчивость пены моющих средств.

Цель данной работы – исследовать коллоидно-химические характеристики водных растворов гуминовых веществ, вводимых в композиции шампуней. Объектами исследования являлись гуминовые вещества, в частности гумат натрия (NaГК), полученный методом щелочной экстракции из торфа низинного. Определение поверхностного натяжения на границе водный раствор NaГК/воздух проводили методом отрыва кольца Дью Нуи. Предварительно приготовленные образцы выдерживали в течение суток при температуре  $26 \pm 1$  °С. В результате эксперимента было установлено, что на границе раствор NaГК/воздух поверхностное натяжение снижается с увеличением концентрации NaГК в растворе. При этом минимальное значение данного параметра было зафиксировано при концентрации NaГК 9 мг/мл и составило  $48,1 \pm 0,1$  мН/м. Данные, полученные в настоящей работе, согласуются с результатами измерения пенообразования модельных шампуней с NaГК, указанными в работе [4], в которой было установлено, что при введении NaГК в шампуни наблюдается повышение высоты столба пены при сохранении ее устойчивости.

Таким образом, NaГК вносит положительный вклад в пенообразование за счет своей способности агрегировать в мицеллоподобные структуры и снижать поверхностное натяжение. Данное свойство может в дальнейшем использоваться для снижения доли основного ПАВ в моющих средствах и, как следствие, повышения их дерматологической мягкости.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Chin-Hsien T Chiu, Shu-Hung Huang, Hui-Min D Wang. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, **2015**, 16(12), 1045-1052.
2. De Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. *Materials Science and Engineering*, **2016**, 62, 967-974.
3. R. von Wandruszka. *Geochem. Trans.*, **2000**, 1, 10-15.
4. Краснобаева Т.Б., Тихонова Т.В. *Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации. III Школа молодых ученых: тезисы докладов*, **2023**, 16.

# МИЦЕЛЛЯРНЫЕ НАНОКОНТЕЙНЕРЫ НА ОСНОВЕ БИАМФИФИЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОГО СПЕКТРА ДЕЙСТВИЯ

Кузнецов Д.М., Кузнецова Д.А., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Россия, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8.  
e-mail: kuznetsov\_denis91@mail.ru

Создание новых супрамолекулярных наноконтейнеров для гидрофобных лекарственных веществ является актуальной областью исследований. Дизайн амфифильных соединений, выступающих строительными блоками наноконтейнеров, может позволить решить проблему, существующую при использовании традиционных липофильных лекарственных веществ, путем формирования на их основе супрамолекулярных терапевтических композиций. В рамках представленной работы для данной цели были получены биамфифильные поверхностно-активные вещества (БПАВ), которые имеют в составе амфифильный катион морфолиния и додецилсульфат-анион (Мор- $n$ (ДС), где  $n = 4, 6, 8, 10$ , рис. 1а). Методом спектрофотометрии БПАВ были испытаны в качестве наноконтейнеров для таких гидрофобных соединений, как: Оранж ОТ, варфарин, амфотерицин Б и нимесулид.

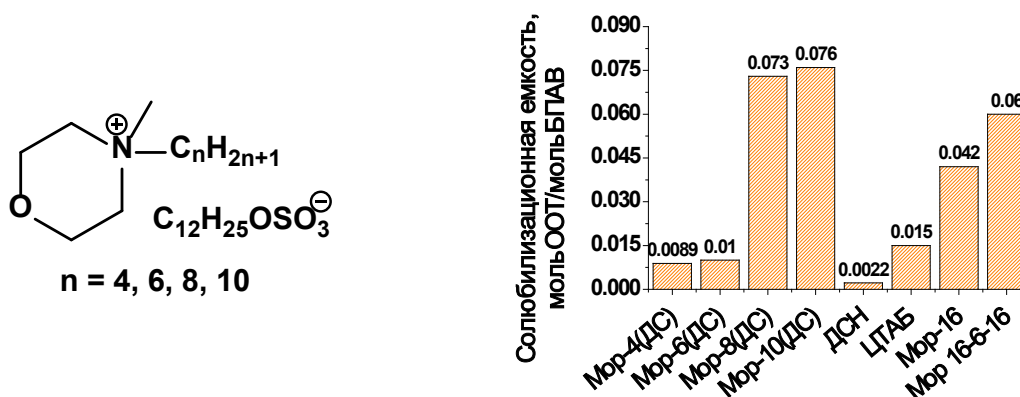


Рис. 1. а) Структура биамфифильных ПАВ; б) Значения солюбилизационной емкости мицелл для различных амфифильных систем (Мор- $n$ (ДС), ДСН [1], ЦТАБ [2], Мор-16 [2], Мор-16-6-16 [2]) по отношению к красителю Оранж ОТ.

Серия Мор- $n$ (ДС) показала выраженную солюбилизационную способность по отношению ко всем гидрофобным субстратам. Однако, при переходе от Мор-4(ДС) к Мор-10(ДС) солюбилизационная емкость ( $S$ ) мицелл возрастала нелинейно. Наиболее высокие значения  $S$  наблюдались для высших гомологов (Мор-8(ДС) и Мор-10(ДС)). На рис. 1б приведены значения  $S$  для Мор- $n$ (ДС) и других ПАВ по отношению к модельному красителю Оранж ОТ. Показано, что биамфифильные ПАВ обладают самой высокой солюбилизационной способностью среди представленного ряда.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mata, J., Varade, D., Ghosh, G., Bahadur, P. *Colloids Surf., A*, **2004**, 245, 69–73.
2. Mirgorodskaya A.B., Yackevich E.I., Gabdrakhmanov D.R., Lukashenko S.S., Zuev Yu.F., Zakharova L.Ya. *J. Mol. Liq.*, **2016**, 220, 992–998.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01035.

## АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПИПЕРИДИНИЕВЫХ ПАВ С КАРБАМАТНЫМ ФРАГМЕНТОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кузнецова Д.А., Кушназарова Р.А., Разуваева Ю.С., Миргородская А.Б.,  
Васильева Э.А., Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
dashyna111@mail.ru*

Важной причиной функциональной активности поверхностно-активных веществ (ПАВ) является их способность к образованию в растворах мицеллярных агрегатов, которые эффективно сольбилизируют гидрофобные соединения, оказывая влияние не только на их растворимость в воде, но и существенно изменяя их свойства.

В настоящей работе комплексом физико-химических методов проведено систематическое исследование агрегационного поведения в водных растворах ряда карбаматсодержащих пиперидиниевых ПАВ. На основании данных, полученных методами тензиометрии и кондуктометрии, определены критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), степень связывания противоионов, рассчитаны адсорбционные и термодинамические параметры. Показано, что присутствие карбаматного фрагмента приводит к снижению ККМ по сравнению с незамещенными аналогами в 2-3 раза. С помощью флуориметрии при использовании в качестве зонда пирена оценено влияние структуры ПАВ на микрополярность мицеллярных агрегатов в зоне локализации зонда, определены числа агрегации. Спектрофотометрическим методом получены количественные данные, позволяющие определить сольбилизационную емкость исследуемых ПАВ в отношении гидрофобного красителя Оранж ОТ, часто применяемого в качестве референтного соединения при характеристике ПАВ. Установлено, что исследуемые вещества проявляют высокое сольбилизационное действие, позволяющее десятикратно увеличить растворимость этого красителя в водных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-73-10033.

# КОНТРОЛИРУЕМАЯ САМОАССОЦИАЦИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ АМФИФИЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИЦЕЛЛЯРНЫХ СТРУКТУР С ЗАДАНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

Кузнецова Е.В.<sup>1</sup>, Седуш Н.Г.<sup>1,2</sup>, Пучкова Ю.А.<sup>1,2</sup>, Пучков А.А.<sup>1,2</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия  
123182, Россия, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия  
117393, Россия, г. Москва ул. Профсоюзная, д. 70  
kuznetsova.kate992@gmail.com

Самопроизвольное образование упорядоченных наноразмерных структур (чаще всего сферических мицелл) в растворе в результате ассоциации амфифильных блок-сополимеров представляет значительный интерес для исследователей вот уже несколько десятилетий. Благодаря строению мицелл типа «ядро-корона» они могут эффективно сорбировать различные биологически активные вещества (БАВ), в том числе малорастворимые или нерастворимые в воде лекарственные средства. Более того, физико-химические свойства полимерных мицелл можно варьировать в широком диапазоне, меняя или условия их получения или молекулярное строение исходного блок-сополимера.

В рамках данной работы произведен поиск и разработка эффективных подходов для осуществления контролируемой самоассоциации биосовместимых амфифильных блок-сополимеров лактида (ЛА) и оксида этилена (ОЭ) и получения на их основе мицелл-носителей с регулируемыми параметрами, такими как размер, форма, поверхностный заряд, устойчивость к агрегации, сорбционная емкость, скорость высвобождения загруженного вещества и пр. Установлена взаимосвязь молекулярного строения сополимеров на основе ЛА и ОЭ и физико-химических свойств формируемых ими мицеллярных структур [1, 2]. Изучено влияние внешних условий на самоорганизацию блок-сополимеров ЛА и ОЭ в растворе [3].

Полученные в работе зависимости позволили выявить наиболее эффективные подходы к «управлению» самоассоциацией биосовместимых блок-сополимеров ЛА и ОЭ и получению на их основе мицелл с регулируемым размером (10–200 нм), повышенной стабильностью и сорбционной емкостью, «настраиваемой» скоростью высвобождения загруженного вещества, обладающих способностью к лиофилизации и последующему ре-диспергированию в воде до исходных размеров [4], что крайне важно при применении подобных структур в качестве средств адресной доставки БАВ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Razuvaeva E.V., Kulebyakina A.I., Streltsov D.R., Bakirov A.V., Kamyshinsky R.A., Kuznetsov N.M., Chvalun S.N., Shtykova E.V. *Langmuir*, **2018**, *34*, 15470–15482.
2. Kadina Y.A., Razuvaeva E.V., Streltsov D.R., Sedush N.G., Shtykova E.V., Kulebyakina A.I., Puchkov A.A., Volkov D.S., Nazarov A.A., Chvalun S.N. *Molecules*, **2021**, *26*, 602.
3. Кузнецова Е.В., Широкова Е.М., Пучкова Ю.А., Ястремский Е.В., Чвалун С.Н. *ВМС Сер. С*, **2023**, *65*, 138–152.
4. Kuznetsova E.V., Sedush N.G., Puchkova Y.A., Aleshin S.V., Yastremsky E.V., Nazarov A.A., Chvalun S.N. *Polymers*, **2023**, *15*, 2296.

## НАНОМАГНЕТИТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ, КАК СОРБЕНТ ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Кузнецова Е.В., Демидова А.С., Казимилова К.О., Разумова А.Р., Штыков С.Н.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия  
shtykovsn@mail.ru*

Известно, что для устранения агрегации и улучшения сорбционных свойств магнитных наночастиц магнетита (МНЧ) их поверхность модифицируют ионами ПАВ или полиэлектролитов, которые должны иметь заряд противоположный заряду предполагаемого сорбата. В этом случае основной движущей силой сорбции будет электростатическое взаимодействие сорбатов с противоположно заряженной поверхностью МНЧ. Задача настоящей работы состояла в оценке возможности извлечения из водных растворов красителей, имеющих такой же заряд, как и поверхность МНЧ. Поверхность МНЧ модифицировали полиакриловой кислотой (ПАК), придающей при диссоциации отрицательный заряд наночастицам. Продукты синтеза характеризовали методами ИК, рентгеновской, фотон-корреляционной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, оценивали влияние покрытия на магнитную восприимчивость и влияние рН на дзета-потенциал МНЧ.

Размеры исходных МНЧ составили  $10 \pm 1$  нм, модифицированных ПАК  $15 \pm 2$  нм. МНЧ при модификации ПАК в интервале рН 3–11 изменяли дзета-потенциал в интервале от +5 до –32 мВ. В качестве объектов сорбции использовали ксантеновые кислотные красители – флуоресцеин (ФЛ), эозин (ЭО) и эритрозин (ЭРТ). Таким образом нами впервые была сделана попытка использовать сорбент, имеющий при диссоциации заряд того же знака, что и сорбаты. Исследовали влияние на степень извлечения красителей наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ПАК величины рН среды, массы сорбента, времени контакта фаз и концентрации красителя в растворе. Установлено, что количественная сорбция красителей из объема 4 мл характерна в большей степени для их нейтральных форм, т.е. рН 3.0-4.0 и 3.0-5.0 для ЭРТ, ЭО и ФЛ, соответственно. Масса сорбента, необходимая для их количественного извлечения зависит от гидрофобности молекул. Так для ЭРТ ( $\log P = 8.42$ ), требуется 2 мг сорбента, для ЭО ( $\log P = 7.48$ ) – 4 мг, а ФЛ ( $\log P = 4.05$ ) – 30 мг сорбента в интервале концентрации красителей  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  М. Таким образом, объяснить эффект сорбции кислотных красителей на поверхности МНЧ@ПАК можно двумя факторами: гидрофобным взаимодействием и возможностью образования водородной связи между полиэлектролитом и молекулами красителей. После рН 6, когда начинается диссоциация карбоксильных групп ПАК, степень извлечения всех красителей резко уменьшается. Сравнение изотерм адсорбции показало, что изотерма Фрейндлиха значительно лучше позволяет прогнозировать процесс сорбции по сравнению с моделью Ленгмюра, т.е. адсорбция является полислойной. Для десорбции красителей достаточно использовать 3 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия. Рассчитаны коэффициенты концентрирования и распределения в системе раствор – наносорбент и показано, что при уменьшении массы сорбента значения этих параметров увеличиваются.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 21-13-00267



# КАПСУЛИРОВАНИЕ ГЛИЦЕРИЛСТЕАРАТА В ВЫСОКОПОРИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Кулиева Л.Э., Шохина Д.А., Королёва М.Ю.

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

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9  
laymurlay@gmail.com, m.yu.kor@gmail.com

Перспективным способом накопления тепловой энергии является использование материалов, совершающих фазовые превращения в определённом интервале температур (PCM – Phase Change Materials). Склонность таких материалов к растеканию, в большинстве случаев, ограничивает возможности их применения. Решить данную проблему может инкапсулирование PCM. Капсулируемое вещество образует ядро микрокапсул, а капсулирующий материал формирует оболочку. Заключенные в капсулы, PCM устойчивы к механическим воздействиям и повышенным температурам. Кроме того, при микрокапсулировании увеличивается отношение площади поверхности к объёму, что может привести к улучшению теплопроводности материала.

Перспективным подходом к получению вышеупомянутых материалов является инкапсулирование PCM в пористые полимерные материалы. Для получения высокопористых полимерных наноматериалов активно развивается метод, который основывается на полимеризации дисперсионной среды обратных эмульсий [1, 2].

В выполненной работе были получены композиционные материалы с PCM на основе высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола методом пропитки. Пористые материалы изготавливались путём радикальной полимеризации дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий. Доля водной фазы в исходных эмульсиях варьировалась от 90 до 95 об.%. Средний диаметр пор составил  $4,2 \pm 0,4$  мкм, толщина полимерных прослоек во многих случаях не превышала 100 нм. В качестве PCM был выбран глицерилстеарат с температурой плавления в объёмном состоянии -  $60$  °С. Были определены температуры плавления глицерилстеарата в порах высокопористого полимерного материала на основе сополимера стирола и дивинилбензола (таблица 1).

Таблица 1

Доля водной фазы в исходной эмульсии, об.%	Размер пор в полимерном материале, мкм	Температура плавления глицерилстеарата, °С
90	$5,0 \pm 0,5$	55
95	$3,5 \pm 0,3$	53

Таким образом, было показано, что при инкапсулировании внутри высокопористого полимерного материала температура плавления глицерилстеарата заметно снижалась в тем большей степени, чем меньше был размер пор.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Королева М. Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. *Коллоидный журнал*, **2018**, *80*, 290-299.
2. Широких С.А., Кулиева Л.Э., Королева М.Ю., Юртов Е.В. *Коллоидный журнал*, **2020**, *82*, 771-780.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АГРЕГАЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ В СМЕСИ ТОЛУОЛ/ГЕПТАН МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Курьяков В.Н.

*Институт проблем нефти и газа Российской академии наук, Москва, Россия  
119333, Россия, г. Москва, ул. Губкина, д. 3.  
Vladimir.kuryakov@ipng.ru*

Метод динамического рассеяния света (Dynamic Light Scattering, DLS) позволяет измерять размеры частиц в жидких средах в диапазоне от 0.5 нм до нескольких микрометров. Данный метод широко используется для измерений размеров наночастиц различной природы. При этом, исходя из возможностей метода, можно сказать, что он является наиболее подходящим экспериментальным методом для исследований процесса агрегации. Однако применение оптических методов затруднительно для исследований таких объектов, как нефтяные системы, из-за их непрозрачности в видимом диапазоне спектра в большинстве случаев.

В данной работе приводятся результаты исследований кинетики агрегации двух образцов асфальтенов в толуоле 0.1 г/л с добавлением гептана. При концентрациях осадителя (гептана) выше пороговой. Для исследованных образцов измерен средний размер асфальтеновых агрегатов от времени при различных концентрациях осадителя. На основе серии таких измерений предложен новый метод определения пороговой концентрации гептана по экстраполяции к нулевой скорости агрегации.

Проведено исследований влияния ультразвукового диспергирования на выпавшие асфальтеновые агрегаты. Показана возможность формирования стабильных асфальтеновых агрегатов с размерами порядка 100-200 нм при многократном дроблении выпавших асфальтенов ультразвуком.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Курьяков В.Н. *Актуальные проблемы нефти и газа*, **2016**, 14, 1-12.
2. Курьяков В.Н., Косов В.И., Муратов А.Р. *Актуальные проблемы нефти и газа*, **2018**, 22, 1-10

Работа выполнена в рамках госзадания ИПНГ РАН (тема № 122022800364-6)

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кучеренко А.С.<sup>1</sup>, Сайтова В.Д.<sup>1</sup>, Белопухов Е.А.<sup>1</sup>, Трегубенко В.Ю.<sup>1</sup>, Казакова О.А.<sup>1</sup>,  
Слептерев А.А.<sup>1</sup>, Симунин М.М.<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, Омск, Россия  
644050, Россия, г. Омск, пр. Мира, 11

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия  
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79  
eabelopukhov@omgtu.ru

Данная работа посвящена изучению возможности применения нового промышленно доступного материала нановолокнистого оксида алюминия в качестве компонента носителя катализаторов для процессов переработки бензиновых фракций.

Работа направлена на:

1. Исследование влияния содержания нановолокнистого оксида алюминия на физико-химические (удельная поверхность, пористость (рисунок 1), фазовый состав, кислотность) и механические (коэффициент прочности) характеристики алюмооксидных носителей катализаторов в зависимости от способов введения нановолокнистого оксида алюминия в структуру носителя и природы диспергатора нановолокон.

2. Исследование механической прочности носителей и катализаторов с нановолокнистым оксидом углерода, поиск и исследование закономерностей типа состав-прочность и способ приготовления-прочность, а также связи механической прочности с физико-химическими характеристиками образцов носителей.

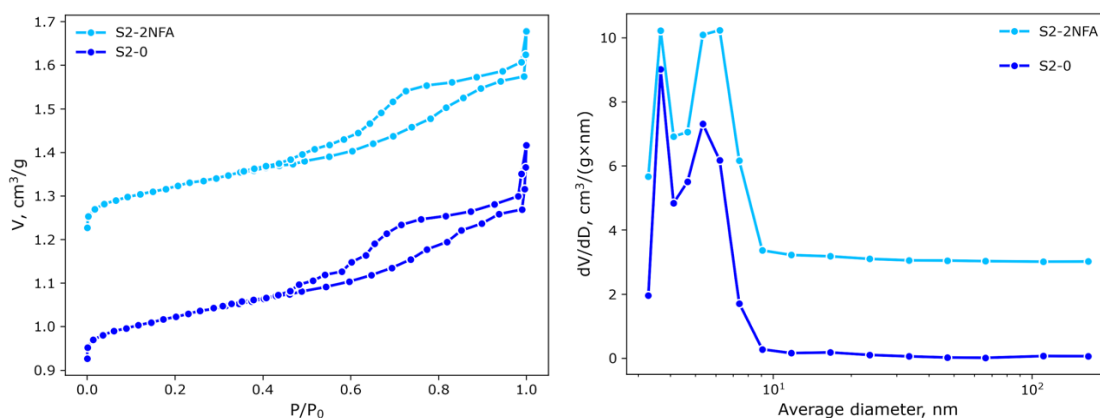


Рисунок 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) текстурных характеристик носителя с добавлением нановолокнистого оксида алюминия и без него

Исследование направлено на решение актуальной задачи перехода к современным передовым новым материалам в области синтеза носителей катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-13-20031.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПИПЕРИДИНИЕВЫХ ПАВ С КАРБАМАТНЫМ ФРАГМЕНТОМ В КАЧЕСТВЕ АДЬЮВАНТОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНСЕКТИЦИДОВ

Кушназарова Р.А., Миргородская А.Б., Кузнецов Д.М., Ленина О.А., Петров К.А.,  
Захарова Л.Я.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия  
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8.  
ruwana1994@mail.ru*

Применение пестицидов и других средств защиты растений позволяет добиться существенного повышения эффективности земледелия. Однако даже грамотное использование агрохимикатов может нанести вред здоровью людей и окружающей среде. Одним из решений данной проблемы может служить создание супрамолекулярных композиций на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) и пестицидов. Это позволит кратно наращивать локальные концентрации химикатов в наномасштабном диапазоне, одновременно улучшать их активность за счет контроля вязкости, смачивающего эффекта и времени контакта с поверхностью растений, увеличения проникающей способности через клеточные мембраны.



Капля раствора имидаклоприда (0.1 мл) на листе томата; а – водный раствор, б – раствор, содержащий 0.1% вес. ПАВ.

В настоящей работе протестирована возможность использования пиперидиниевых ПАВ, функционализированных карбаматным фрагментом, в качестве адьювантов в инсектицидных композициях на основе имидаклоприда. Для определения летальной концентрации сформированных составов в отношении насекомого-вредителя белокрылки оранжерейной (*Trialeurodes vaporariorum*) использовали модель «погружения листьев в тестируемый раствор». Установлено, что присутствие карбаматсодержащих пиперидиниевых ПАВ в концентрации 0.1% вес. позволяет до 10 раз повысить эффективность действия инсектицида. Показано, что основными факторами, приводящими к улучшению действия имидаклоприда, является способность ПАВ увеличивать его концентрацию на поверхности листьев, а также усиливать их проникновение в растение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-10033.

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ ДЕФЛОКУЛЯТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ

Лисняк В.В., Трубицын М.А., Воловичева Н.А., Гомонова А.А., Бондарева И.А.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Белгород, Россия  
308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, д. 85.  
troubitsin@bsu.edu.ru*

В технологии высокоплотной корундовой керамики широкое применение находит метод шликерного литья из концентрированных водных высокоглиноземистых суспензий [1]. В производстве для оптимизации реологического поведения таких суспензий используют различные дефлокулянты. В последние годы наиболее эффективными считаются дефлокулянты на основе поликарбоксилатных эфиров (ПКЭ).

Макромолекулы ПКЭ имеют гребенчатую структуру, которая включает основную поликарбоксильную цепь, а также боковые полиэфирные цепочки. Наличие ионного заряда основной цепи обеспечивает адсорбцию поликарбоксилата на поверхности минеральных частиц и электростатический эффект дефлокуляции, а боковые цепочки макромолекулы полимера отвечают за стерический эффект диспергирования [2].

Целью настоящей работы было исследование дефлокулирующего действия ПКЭ на реологические свойства высококонцентрированных водных суспензий  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В качестве поликарбоксилатного дефлокулянта использовали отечественный продукт Синтефлоу DM50 (Синтез ОКА, Россия) (далее по тексту DM50).

Исследования проводили на модельных водных суспензиях высокодисперсного  $\alpha$ -глинозема ( $d_{50} = 2,4$  мкм, содержание субмикронной фракций – 19 %). Варьируемыми параметрами были: 1 – массовая доля твердой фазы от 80 до 84 %, 2 – концентрация дефлокулянта от 0,05 % до 0,5 %.

Реологические характеристики определялись с помощью ротационного вискозиметра ViscoStar Plus. По полученным данным для каждой суспензии строились реологические кривые в координатах зависимости  $\eta = f(\dot{\gamma})$ . Далее с использованием уравнения Бингама-Шведова и Кессона определяли пластическую вязкость и предел текучести.

В диапазоне массовой доли твердой фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,84 – 0,80 на реологических кривых были обнаружены два минимума значений вязкости при концентрациях DM50 0,19 и 0,33 масс. %. По нашему мнению, это связано с полимолекулярной адсорбцией изученного дефлокулянта. Наиболее достоверная величина предела текучести была определена по уравнению Кессона и составила для оптимальных концентраций от 20 до 30 мПа. Величина пластической вязкости была определена по уравнению Бингама-Шведова и составила от 180 и до 240 мПа·с.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Tsetsekou A., Agrafiotis C., Milias A. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting // Journal of the European Ceramic Society. 2001. – Vol 21. № 3. P. 363–373
2. Von Seyerl J. Use of polycarboxylate ethers to improve workability of castables. // Ceram. Forum Internat., 2007. -V. 9. –P. 46–49.

# ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ CuS, ЛЕГИРОВАННЫХ Mn<sup>2+</sup> И Ni<sup>2+</sup>

Лысанова М.А.<sup>1</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>1,2</sup>, Марков В.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира 19.

<sup>2</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, 620022, Россия, Екатеринбург, ул. Мира 28. maria.lysanova@bk.ru

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к использованию фотокаталитических процессов в различных областях науки и промышленности. Особого внимания заслуживают перспективные фотокаталитические материалы на основе сульфида меди, отличающиеся низкой стоимостью и высокой эффективностью, а также обладающие фотокаталитической активностью в видимом спектре излучения. Возможность легирования сульфида меди переходными металлами позволяет расширить области его применения благодаря варьированию таких характеристик порошков, как ширина запрещенной зоны, удельная площадь поверхности порошков и количество каталитически активных центров на поверхности полупроводника.

В данной работе были исследованы фотокаталитические свойства порошков как нелегированного сульфида меди, так и легированного переходными металлами Mn и Ni, полученных методом гидрохимического осаждения на примере органического красителя метиленовый синий (МС).

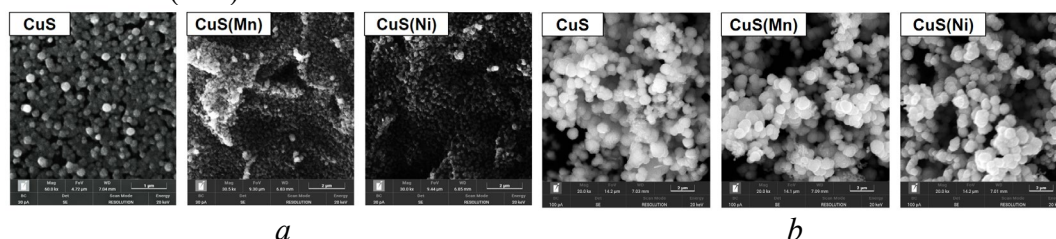


Рисунок 1. Электронно-микроскопические изображения пленок CuS, CuS(Mn) и CuS(Ni), осажденных на кварцевую подложку (a), и порошков CuS, CuS(Mn) и CuS(Ni), химически осажденных одновременно с пленками (b)

Исследование морфологии порошков позволило установить, что для порошка чистого сульфида меди средний размер частиц составил ~799 нм при диапазоне распределения размеров частиц от 400 до 1100 нм. Легирование солями марганца и никеля привело к уменьшению среднего размера частиц до ~630 и ~650 нм для порошков, легированных марганцем и никелем соответственно. Размеры частиц, из которых происходит формирование пленок CuS(Mn) и CuS(Ni) представляет диапазон от 300 до 900 нм. Исследование фотокаталитической активности полученных образцов продемонстрировало увеличение активности степени обесцвечивания МС в ряду CuS → CuS(Mn) → CuS(Ni). Удельная площадь поверхности порошков CuS(Ni) и CuS(Mn), близкая между собой, примерно в 1.2 раза больше, чем для порошков нелегированного CuS. Данная зависимость является одной из возможных причин различия в эффективности исследуемых образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-1118 «29» июня 2022 г.).

# РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ДОСТАВКИ АНТИДОТОВ И ПРОТИВОРАКОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

Мансурова Э.Э.<sup>1</sup>, Чудинов Н.Ю.<sup>1</sup>, Любина А.П.<sup>2</sup>, Фазлеева Р.Р.<sup>2</sup>, Шулаева М.М.<sup>2</sup>, Низамеев И.Р.<sup>3</sup>, Кадиров М.К.<sup>2</sup>, Волошина А.Д.<sup>2</sup>, Зиганшина А.Ю.<sup>2</sup>, Семенов В.Э.<sup>2</sup>, Антипин И.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия 420008, ул. Кремлевская д. 29

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, Казань, Россия 420088, ул. Арбузова д. 8

<sup>3</sup>КНИТУ-КАИ им. А. Н. Туполева, Казань, Россия 420111, ул. Карла Маркса д.31  
elinamans17012@gmail.com

Увеличение эффективности действия препаратов при лечении ряда заболеваний и уменьшение их побочного влияния на здоровые ткани остается важной задачей медицинской химии. Использование многофункциональных наночастиц для векторной доставки лекарственных средств способно не только решить ряд проблем, связанных с неселективным действием препаратов, но и повысить терапевтическое действие лекарств [1].

В данной работе методом микроэмульсионной полимеризации были получены два вида наночастиц. Первый полимерный наночастица состоит из гистидинрезорцинарина, связанного между собой боронатными связями (Схема 1А). Было выявлено, что данный носитель может связывать ацетилхолин и действовать подобно ацетилхолинэстеразе. Связывание ацетилхолина приводит к его гидролизу и образованию уксусной кислоты, которая, воздействуя на боронатные связи, способствует разрушению наночастицы и выходу переносимого антидота. Основу второго наночастицы составляют 5-(3,6-диметилаурацила)пентил акрилат и диаллилдисульфид (Схема 1Б). Наночастицы, полученные в ходе полимеризации данных соединений, способны супрамолекулярно связывать фотосенсибилизатор мезотетракис(4-метилпиридиний)порфирин гидрофобным ядром, что позволяет использовать данные наночастицы в фотодинамической терапии [2].

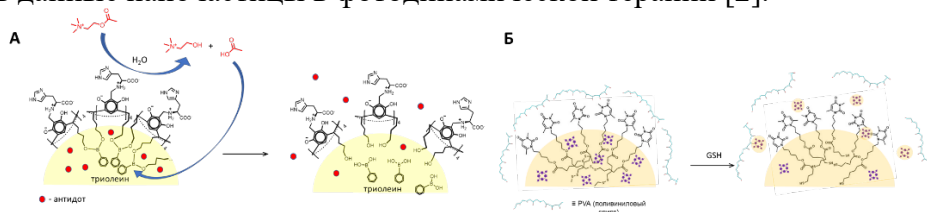


Схема 1.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kenchegowda M., Rahamathulla M., Hani U., Begum M. Y., Guruswamy S., Ali M. Osmani R., Gowrav M. P., Alshehri S., Ghoneim M. M., Alshlowi A., Gowda D. V. *Molecules*, **2022**, 27, 146.
2. Kwiatkowski S., Knap B., Przystupski D., Saczko J., Kedzierska E., Knap-Czop K., Kotlinska J., Michel O., Kotowski K., Kulbacka J. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, **2018**, 106, 1098-1107.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00381.



# СИНТЕЗ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОТИВЫ ОРГАНИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЕ 2-АРИЛГИДРАЗОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНА

Мингажетдинова Д.О.<sup>2</sup>, Агарков А.С.<sup>1</sup>, Нефедова А.А.<sup>1</sup>, Габитова Э.Р.<sup>2</sup>, Овсянников А.С.<sup>1</sup>, Литвинов И.А.<sup>1</sup>, Соловьева С.Е.<sup>1,2</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань ул. Академика Арбузова, д. 8

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия

420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.

doming01@mail.ru

Соединения, имеющие в своем составе тиазоло[3,2-*a*]пиримидиновый каркас и содержащие арилгидразоновый фрагмент, являются перспективными структурными фрагментами в разработке новых лекарственных препаратов, обладающих противомикробными, противовоспалительными и антибактериальными свойствами [1]. Данная работа посвящена синтезу и изучению супрамолекулярной организации в кристаллической фазе 2-арилгидразоновых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина (Рис.1).

Анализ структуры полученных соединений в твердой фазе показал возможность образования следующих супрамолекулярных мотивов: галогенных, халькогенных, внутри- и межмолекулярных водородных связей, а также  $\pi$ -стэкинга, которые могут приводить к конгломератной кристаллизации, образованию centrosymmetric димеров, гомо- и гетерохиральных цепочек [2-4] (Рис.2).

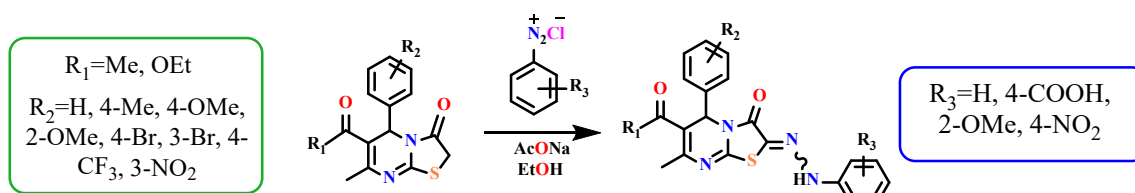


Рисунок 1. Синтез 2-арилгидразоновых производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина.



Рисунок 2. Кристаллические структуры полученных соединений согласно методу РСА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chen, L. et al. *ChemMedChem*. **2017**, 12, 1022-1032.
2. Agarkov, A.S. et al. *In Doklady Chemistry*. **2022**, 503, 45-50.
3. Agarkov, A.S. et al. *IJMS*, **2023**, 24, 2084.
4. Agarkov, A.S. et al. *Molecules*, **2022**, 27(22), 7747.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.



## ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА РАСТВОРА НА ТОКСИЧНОСТЬ БЕЛОГО ФОСФОРА ДЛЯ ЧЕРНОГО АСПЕРГИЛЛА

Миндубаев А.З.<sup>1</sup>, Бабынин Э.В.<sup>2</sup>, Минзанова С.Т.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68. <sup>2</sup>Татарский НИИХП ФИЦ КазНЦ РАН. <sup>3</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия. [mindubaev-az@yandex.ru](mailto:mindubaev-az@yandex.ru)

Растительное (оливковое, подсолнечное) масло не оказывает на черный аспергилл токсическое действие. Гриб растет в среде, содержащей оливковое масло в качестве единственного источника углерода, хотя медленнее, чем в среде с глюкозой.

Однако, токсичность белого фосфора в виде масляного раствора оказалась намного выше, чем в виде водной эмульсии. Как видно на рисунке 1, исследуемый штамм даже спустя 32 суток после посева не растет в ряду лунок с 5% масляного раствора (0.0875% в пересчете на P<sub>4</sub>). Эта концентрация, по всей видимости, представляет собой МИК белого фосфора. Как показывали наши предыдущие исследования, в случае водной эмульсии P<sub>4</sub> аспергиллы росли даже при его концентрации 1%, т.е. как минимум в 11 раз выше [1].

Возможно, такая разница объясняется крайне низкой растворимостью белого фосфора в воде: он образует расслаивающуюся суспензию. Соответственно, только незначительная его часть проникает в клетки гриба и оказывает токсическое действие. В оливковом масле его растворимость выше, чем в воде, примерно в 4000 раз. Образуется истинный раствор, что значительно увеличивает эффективность проникновения белого фосфора внутрь живых клеток.



Рис. 1 – штамм *A. niger* AM1. К – контроль, 1, 2, 2.5 и 5% - содержание оливкового масла с растворенным белым фосфором. Снимок сделан через 32 суток после посева. В ряду лунок с 5% масла рост так и не начался.

1. Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Bedeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G., Akosah Y.A. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, 66, 8, 1239-1244. DOI: 10.1134/S0036023621080155

# ДЕЗАГРЕГАЦИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ПИРОФЕОФОРБИДА-а И ЕГО КОМПЛЕКСА С ИНДИЕМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ БРОМИДА ТЕТРАДЕЦИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В., Чернядьев А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия  
119071, Россия, г. Москва, ул. Ленинский просп., д. 31.  
movchan\_tamara@mail.ru*

Интерес к индивидуальным хлорофиллам и их производным обусловлен относительной доступностью, возможностью различных структурных модификаций периферии макроцикла и эффективностью использования в качестве фотосенсибилизаторов при фотодинамической терапии злокачественных образований. Одним из таких соединений является метиловый эфир пиррофеофорбида-а (МЭПФФ-а), который хорошо растворяется в дихлорметане и этаноле, но практически не растворимы в воде. В этаноле, содержащем 30 % воды, наблюдается агрегация его молекул, что снижает эффективность использования. Проблема дезагрегации МЭПФФ-а в водных средах решалась с помощью неионных ПАВ, а также включением красителя в липосомы [1].

В данной работе для мономеризации МЭПФФ-а, а также синтезированного на его основе комплекса с индием (In-МЭПФФ-а) предлагается использовать катионный ПАВ нового поколения – бромид тетрадецилтрифенилфосфония (C<sub>14</sub>ТФФБ). Выбор ПАВ обусловлен его высокой поверхностной и антибактериальной активностью, а также способностью солюбилизировать гидрофобные соединения различной природы [2–4].

Солюбилизацию МЭПФФ-а и In-МЭПФФ-а изучали спектрофотометрическим методом в диапазоне длин волн 190–900 нм, используя спектрофотометр UNICO UV-2800 и кварцевые кюветы с длиной оптического пути 0.1 и 1 см.

Показано, что МЭПФФ-а и In-МЭПФФ-а в растворах ДМСО присутствуют в виде мономеров. В интервале концентраций 1–30 мкМ определены их молярные коэффициенты экстинкции. В водных средах процесс растворения МЭПФФ-а и In-МЭПФФ-а под влиянием C<sub>14</sub>ТФФБ начинается в домицеллярной области ПАВ, но наиболее эффективен – в присутствии мицелл. На основе экспериментальных данных рассчитаны значения солюбилизационной емкости (s) C<sub>14</sub>ТФФБ по отношению к исследуемым соединениям. Установлено, что в случае In-МЭПФФ-а величина s в 30 раз больше, чем у МЭПФФ-а.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Климович М.А., Сажина Н.Н., Радченко А.Ш. и др. *Хим. Физика*, **2021**, 40, 33–43.
2. Gainanova G.A., Vagarova G.I. et al. *J. of Coll. and Int. Sci.*, **2012**, 367, 327–336.
3. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В. *Коллоид. журн.*, **2021**, 83, 187–196.
4. Gradova M.A., Gradov O.V., Lobanov A.V. et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2022**, 26, 708–718.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания №122011300052-1.

## СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ В МИЦЕЛЛАХ И ПРОТОМИЦЕЛЛАХ ПАВ

Мовчан Т.Г.<sup>1</sup>, Русанов А.И.<sup>1,2</sup>, Плотникова Е.В.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия*

*119071, Россия, г. Москва, ул. Ленинский просп., д. 31.*

<sup>2</sup>*Менделеевский центр, Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия*

*199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9.*

*movchan\_tamara@mail.ru*

Солюбилизация – широко известное в химии явление, когда растворимость некоторого вещества (солюбилизата) в данном растворителе повышается при добавлении в раствор другого вещества (солюбилизатора). Под растворимостью понимается концентрация солюбилизата в растворе, находящемся в равновесии с чистой фазой солюбилизата (например, его кристаллическим осадком). В качестве солюбилизаторов в водных средах часто используются коллоидные ПАВ, образующие мицеллы, внутри которых формируется среда, способствующая растворению гидрофобного соединения (солюбилизата), куда он и проникает.

Особым случаем является солюбилизация одиночных крупных молекул, которые в растворе ПАВ могут играть роль нано-адсорбента. В отличие от обычных (макроскопических) адсорбентов, нано-адсорбент из-за относительно малых размеров становится равноправным компонентом раствора, обладая концентрацией, химическим потенциалом и другими атрибутами термодинамического компонента системы [1]. Молекулы нано-адсорбента с адорбированными на них молекулами ПАВ становятся похожими на мицеллы с солюбилизатом. Они были названы протомицеллами [1, 2].

Первые результаты по исследованию протомицелл ПАВ были получены методом спектрофотометрии с использованием молекул красителей фталоцианинов в качестве ядер солюбилизации в растворах додецилсульфата натрия [2, 3] и бромида тетрадецилтрифенилфосфония [4]. Установлено, что для их образования не нужна ККМ. Они возникают еще в домицеллярной области ПАВ с участием димеров или мономеров красителя. Их судьба недолговечна. При повышении концентрации ПАВ они заменяются мицеллами с мономерным солюбилизатом.

Далее было установлено, что протомицеллы могут формироваться с участием димеров красителя Нильского красного, причем не только в растворах коллоидного ПАВ (додецилсульфата натрия) [5], но и в водных средах, содержащих нанановую кислоту. Представляется актуальным привлечение новых нано-адсорбентов и ПАВ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Rusanov A.I. *Colloids Surf. A.*, **2021**, 629, 127453.
2. Русанов А.И., Мовчан Т.Г., Плотникова Е.В. *Доклады РАН. Химия, Науки о материалах*, **2020**, 495, 53–58.
3. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В. *Коллоид. журн.*, **2021**, 83, 335–343.
4. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Плотникова Е.В. *Коллоид. журн.*, **2021**, 83, 443–448.
5. Rusanov A.I., Movchan T.G., Plotnikova E.V. *Molecules*, **2022**, 27, 7667.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания №122011300052-1.

# УПОРЯДОЧЕННЫЕ ПЛЁНКИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УСИЛЕННОЙ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Павлова А.А., Малеева К.А., Смирнов Е.А.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
191002, Россия, г. Санкт-Петербург ул. Ломоносова, д. 9  
arinapavlova29@mail.ru

В современном мире рамановская спектроскопия является незаменимым методом идентификации молекул. С момента открытия поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии в 1974 году [1] было проведено множество исследований, связанных с усилением рамановского сигнала с помощью наночастиц (НЧ) золота и серебра благодаря их способности к локализованному поверхностному плазмонному резонансу.

В данной работе задача усиления интенсивности сигнала рамановской спектроскопии решается простым подходом к самосборке наночастиц золота без функционализации НЧ или использования ковалентных линкернов по ранее описанной методике [2]. При этом синтез золей НЧ был осуществлён классическим методом Френса [3], который заключается в восстановлении тетрахлоуроаурата (III) водорода с помощью одного из восстановителей: цитрата натрия, аскорбата калия или аскорбиновой кислоты, а также методом Парка [4], который заключается в наращивании затравочных частиц, синтезированных по методу Френса. Чтобы инициировать их рост, использовали мягкое восстановление  $\text{HAuCl}_4$  аскорбиновой кислотой в присутствии  $\text{AgNO}_3$ .

Коллоидные растворы наночастиц были охарактеризованы с помощью спектроскопии в УФ-видимой области и динамического светорассеяния. Оба метода показали, что НЧ имеют средний диаметр от 14 до 99 нм, при этом стабильны, так как дзета-потенциал находился в диапазоне -25-30 мВ.

Самосборка НЧ золота происходит благодаря молекулам тетратиафульвалена (ТТФ), который выступает в роли серосодержащего донора  $\pi$ -электронов. Затем такие пленки упорядоченных НЧ переносили на твердые подложки (кремний, пластик, ИТО и т.д.), которые в дальнейшем использовали в рамановской спектроскопии для усиления слабого сигнала рассеяния. Перенос плотноупакованных пленок на подложки осуществляли методом «аквапринт». Морфология полученных подложек исследовалась методом атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Усиливающие свойства подложек исследовали с помощью стандартной молекулы красителя родамин 6Ж, добавление которого вызывает появление характерных пиков усиленного рамановского рассеяния. Расчёт коэффициентов усиления (КУ) по линиям  $1508\text{ см}^{-1}$  и  $1360\text{ см}^{-1}$  даёт  $\sim 10^3$  для наночастиц диаметром 17 нм и  $\sim 10^4$  для больших наночастиц (44 нм). Дальнейшая работа будет направлена на усовершенствование методики, увеличение коэффициента усиления и тестирование подложек с природными фенольными соединениями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. *Chemical physics letters*, **1974**, 26, 163-166.
2. Smirnov E., Scanlon M. D., Momotenko D., Vrabel H., Méndez M. A., Brevet P. F., Girault H. H. *ACS nano*, **2014**, 8, 9471-9481.
3. Frens G. *Nature physical science*, **1973**, 241, 20-22.
4. Park Y. K., Park S. *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 2388-2393.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (№22-73-00206).

## ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АГРЕГАЦИИ ЧАСТИЦ АЛМАЗА И ГРАФИТА В ГИДРОЗОЛЯХ

Везо О.С., Войтылов В.В., Войтылов А.В., Петров М.П., Трусов А.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет; 198504,  
Санкт-Петербург, Петергоф, Ульяновская 3.  
m.p.petrov@spbu.ru*

Проведены исследования агрегации частиц алмаза и графита в водных электролитах  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  и  $\text{AlCl}_3$ . Разработана электрооптическая методика, применимая к исследованию коагуляции полидисперсных систем. Согласно этой методике в процессе коагуляции золь экспериментально определялись релаксационные зависимости электрооптического эффекта, создаваемого в них импульсами электрического поля. Эти зависимости использованы для расчета функций распределения частиц и агрегатов по размерам. Также определялись зависимости стационарного электрооптического эффекта от величины поля, по которым рассчитывались функций распределения частиц и агрегатов по значениям анизотропии их электрической поляризуемости [1]. Значения анизотропии поляризуемости образующихся агрегатов существенно зависят от их формы, размеров и количества входящих в них частиц. Рассматривались два электрооптических эффекта. Один эффект (консервативный дихроизм) обусловлен малыми коллоидными частицами. Он связан с появлением зависимости константы экстинкции золь от поляризации падающего на них света. Другой эффект, обусловленный крупными частицами и агрегатами, связан с влиянием их ориентации в поле на интенсивность независимой от поляризации компоненты, проходящего через золь света [2, 3]. Счетные концентрации частиц алмаза и графита в исследуемых золях составляли  $0,39 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$  и  $0,45 \times 10^9 \text{ см}^{-3}$ , соответственно. Минимальные размеры частиц были близки к 50nm, как для алмаза, так и графита, и в области размеров от 50 до 100nm функции распределения частиц по размерам для обоих коллоидов оставались подобными, что указывало на независимость скорости образования агрегатов от размеров частиц. Это соответствовало теории быстрой коагуляции Смолуховского и позволяло рассчитать значения константы коагуляции золь. В исследованных золях наблюдалась немонотонная зависимость константы коагуляции от концентраций ионов  $\text{Th}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Максимальным её значениям отвечали концентрациям электролита, несколько превышающие значения, отвечающие изоэлектрической точке. В процессе коагуляции золь графита определялись функции распределения частиц и образующихся из них агрегатов по значениям анизотропии их поляризуемости. Установлено, что значения анизотропии поляризуемости образующихся агрегатов существенно меньше, чем отдельных частиц тех же размеров. Это соответствует тому, что анизотропия формы у агрегатов ниже, чем у частиц.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Spartakov A.A., Trusov A.A., Voitylov A.V., Vojtylov V.V. in “Molecular and Colloidal Electro-Optics”. CRC:Taylor & Francis, **2007**, 124, 193 – 227.
2. Petrov, M. P., Vezo, O. S., Trusov, A. A., Voitylov, A. V., Vojtylov, V. V. *Diamond and Related Materials*, **2022**, 124, 108910.
3. Везо, О. С., Войтылов, А. В., Войтылов, В. В., Петров, М. П., Трусов, А. А. *Оптика и спектроскопия*, **2020**, 128, 6, 713-721.

Работа выполнена при технической поддержке ресурсного парка СПбГУ.

# УПРАВЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИМ ПОВЕДЕНИЕМ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЖНЫХ СТРУКТУР В ХИРАЛЬНЫХ НЕМАТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Пивень А.О., Дармороз Д.Д., Орлова Т.

*Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
197101, Россия, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49, литер А.  
piven@infochemistry.ru*

В жидких кристаллах можно наблюдать различные супрамолекулярные хирально локализованные топологически сложные структуры размером в десятки микрон, которые содержат точечные дефекты [1-3]. В предыдущих исследованиях была изучена генерация разнообразных статичных топологических структур путем оптически индуцированной локальной переориентации жидкокристаллических молекул в фотопассивных хиральных нематиках с помощью туго сфокусированных Гауссовых световых пучков [4]. Новый метод, основанный на светоиндуцированном управлении шагом холестерической спирали, позволяет создавать различные как супрамолекулярные статичные, так и уникальные вращающиеся паттерны при помощи сфокусированного ультрафиолетового Гауссова пучка мощностью всего в десятки нановатт [5].

Работа, производимая такими вращающимися структурами, может быть преобразована в орбитальную транспортировку нано- или коллоидных частиц. В предыдущих исследованиях [5] были изучены вращающиеся структуры размером всего до 50 микрон и периодом вращения около 360 секунд. Целью настоящей работы является создание динамических локализованных супрамолекулярных структур в фрустрированных тонких пленках светочувствительного хирального нематического жидкого кристалла путем светоиндуцированных фотохимических превращений молекул хиральной легирующей добавки и определение оптимальных характеристик записывающего Гауссовского светового пучка для управления динамическим поведением этих структур при их размере более 50 микрон.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hess A.J., Poy G., Tai J.B., Žumer S., Smalyukh I.I., *Phys. Rev. X*, **2020**, *10*, 031042.
2. Yang B., Brasselet E., *J. Opt.*, **2013**, *15*, 044021.
3. Ackerman P.J., Qi Z., Smalyukh I.I., *Phys. Rev. E*, **2012**, *86*, 021703.
4. Smalyukh I.I., Lansac Y., Clark N.A., Trivedi R.P., *Nat. Mater.*, **2010**, *9*.
5. Orlova T., Lancia F., Lossert C., Lamsaard S., Katsonis N., Brasselet E., *Nat. Nanotechnol.*, **2018**, *13*.

Авторы благодарят профессора Etienne Brasselet (University of Bordeaux, France) за предоставленные жидкокристаллические образцы. Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации в рамках программы ИТМО Fellowship and Professorship Program.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Пушкарская Д.В., Рыжих Д.А., Любушкин Р.А., Черкашина Н.И., Фролова О.А.

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова  
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46*

Новые материалы на основе композиционных структур из полимеров могут активно применяться в области светодиодной промышленности благодаря их уникальным свойствам, которые могут задаваться в процессе модификации [1, 2].

Решающую роль в создании полимерных композиционных материалов для светотехнических изделий играет полимерная матрица, ее оптические характеристики, а также комплекс технологических и эксплуатационных свойств. Требования, предъявляемые к светотехническим полимерным материалам, становятся с каждым годом все более жесткими и разнообразными. Например, полимерные материалы для светильников наружного освещения Важной характеристикой полимерных материалов является постоянство значения коэффициента преломления в объеме. Однако прозрачные полимеры (поликарбонат, полиметилметакрилат, полистирол и др.) имеют небольшую светорассеивающую способность. В связи с этим для изменения структуры и получения светорассеивающих свойств в прозрачный полимер вводятся модификаторы, которые создают оптически неоднородную среду и имеют размер частиц (гетерогенности), соизмеримый с длиной волны падающего света, что позволяет им рассеивать свет. В качестве модификатора были использованы полые частицы диоксида кремния, модифицированные полиметилметакрилатом.

Полые частицы SiO<sub>2</sub> получали гидролизом тетраэтоксисилана Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (ТЭОС) в присутствии олигомерного полиметилметакрилата с последующим прокаливанием. Далее полученные частицы выдерживали в высоко разбавленном растворе олигомерного полиметилметакрилата и высушивали при 60 °С. Затем светорассеивающий модификатор вводили в матрицу поликарбоната методом экструзии

Оптимальным соотношением светопропускания и светорассеяния достигается при содержании 0.1 масс. % - 0.3 масс. % в поликарбонате при формировании градиентной структуры матричного типа, которая обладает необходимым комплексом свойств для создания светорассеивающих материалов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Патент № 2500715 С2 Российская Федерация, МПК С09К 11/00, В32В 7/02, Н01L 33/26. Люминесцентный композитный материал и светоизлучающее устройство на его основе : № 2011146673/05 : заявл. 18.11.2011 : опубл. 10.12.2013 / М. С. Вакштейн, С. В. Дежуров, А. В. Назаркин, В. М. Трухан ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Люмен».
2. Голубчикова К.Е., Файзуллин А.З., Бадретдинов З.М., Щербакова Т.В., Хафизова Д.Р., Файзуллин И.З. Светорассеивающие композиции на основе полистирола и стеклянных полых микросфер //актуальные проблемы науки о полимерах-2018 Сборник трудов Всероссийской научной конференции, посвященной 60-летию юбилею кафедры Технологии пластических масс. 2018 Издательство: Казанский национальный исследовательский технологический университет (Казань) с. 116.

# ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ВИОЛОГЕНОВЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОЦИНОВ И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ В СОЗДАНИИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ НАНОКОНТЕЙНЕРОВ

Разуваева Ю.С.<sup>1</sup>, Кашапов Р.Р.<sup>1</sup>, Зиганшина А.Ю.<sup>1</sup>, Сапунова А.С.<sup>1</sup>, Волошина А.Д.<sup>1</sup>,  
Сальников В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8;*

<sup>2</sup> *Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Республика Татарстан, 420111, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2  
razuvayeva.yuliya@iopc.ru*

В настоящее время супрамолекулярные системы на основе полиэлектролитов и противоположно заряженных ионных ПАВ активно исследуются и находят широкое применение во многих областях промышленности, таких как нефтедобыча, фармацевтика, генная инженерия. Получаемые совместные структуры обладают особыми свойствами, отличными от свойств индивидуальных ПАВ и полиэлектролитов, поэтому поиск новых функциональных композиций на основе этих компонентов представляет актуальную задачу. Особый интерес как компоненты полимер-коллоидных комплексов представляют ПАВ макроциклической природы, а именно амфифильные каликсарены.

Данная работа посвящена исследованию наночастиц, образующихся в растворах альгината натрия и виологеновых каликс[4]резорцинов, содержащих *n*-гексилные и *n*-додецильные заместители на нижнем ободе (ВР, рис.1). Благодаря электростатическим и гидрофобным взаимодействиям в смешанных растворах ВР–альгинат самопроизвольно формируются наноразмерные агрегаты, размер и свойства которых зависят от используемого макроцикла и зарядового соотношения компонентов в смешанной системе. Полученные наночастицы способны солюбилизировать гидрофобные биологически активные вещества и улучшать их растворимость в воде. Показано, что солюбилизационная способность смешанных систем выше, чем у индивидуальных макроциклов той же концентрации. Агрегаты ВР–альгинат также исследованы в качестве наноносителей для гидрофильного противоопухолевого препарата доксорубина. При кислом pH, имитирующем среду опухолевых тканей, эти частицы пролонгировано высвобождают доксорубин. Таким образом, супрамолекулярные взаимодействия между виологеновыми каликс[4]резорцинами и альгинатом приводят к спонтанному образованию наночастиц, способных выступать в качестве наноконтейнеров для связывания и контролируемого высвобождения лекарственных препаратов.

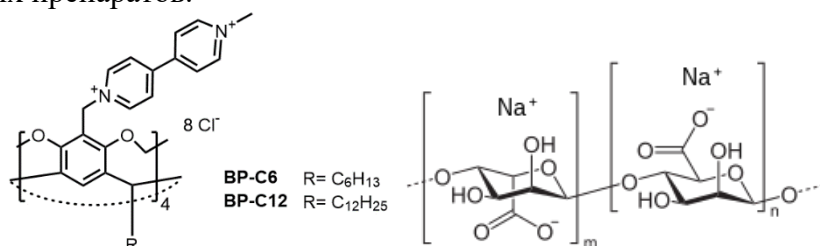


Рисунок 1. Структуры каликс[4]резорцинов и альгината.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10050.



## ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК ФИБРИНА НА ДИНАМИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА

Рафикова А.Р., Миляева О.Ю., Носков Б.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9.  
nasty.rafikova.2000@mail.ru

Образование фибрина играет ключевую роль в процессе свертывания крови [1]. Однако формированию и свойствам фибриновой пленки на границе воздух-вода уделяется меньше внимания, несмотря на то, что она препятствует кровотечению и инфицированию раны [2]. Динамическая поверхностная упругость, динамическое поверхностное натяжение, эллипсометрический угол  $\Delta$  измерялись как функция времени жизни поверхности и концентрации исходных компонентов (фибриногена и тромбина), образующих фибрин. Динамическое поверхностное натяжение оказалось практически нечувствительным к изменениям структуры поверхностного слоя и близким к результатам для чистого фибриногена. Изотермы сжатия также оказываются близки к изотермам адсорбционных пленок фибриногена соответствующей концентрации. Немонотонный характер кинетических зависимостей динамической поверхностной упругости указывает на многостадийный характер формирования пленки фибрина. Интерпретация кинетических зависимостей поверхностных свойств, результаты АСМ и микроскопии при угле Брюстера позволили показать, что с увеличением концентрации тромбина, происходит переход от отдельных нитевидных агрегатов к структуре, состоящей из протяженных волокон, а затем к сплошной пленке фибрина. Однако получение пленок фибрина из растворов, содержащих только основные компоненты - фибриноген и тромбин, не позволяет полностью воспроизвести морфологию пленок фибрина, образующихся в живых организмах. Проведение измерений для пленок фибрина, полученных из гемостатического клея «Криофит», показало, что присутствие дополнительных факторов свертывания приводит к образованию более разветвлённой сетки тонких нитей и волокон.

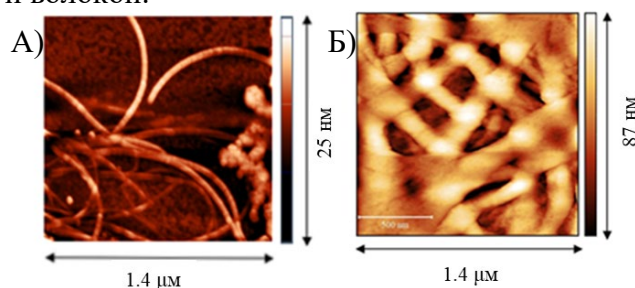


Рис. 1. АСМ-изображения пленок фибрина при концентрации тромбина А) 50 Ед/л, Б) 300 Ед/л

### ЛИТЕРАТУРА

1. Stamboroski S., Joshi A., Noeske P.-L. M., Koppen S., Bruggemann D. *Macromol.Biosci.*, **2021**, *21*, 1-17.
2. Macrae F.L., Duval C., Papareddy P., Baker S.R., Yuldasheva N., Kearney K.J. *J. Clin. Invest.*, **2018**, *128*, 3356-3368.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-10021.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОАГУЛЯЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АЛКИЛДИМЕТИЛАМИНОКСИДОМ

Блинова А.А., Блинов А.В., Рехман З.А., Назаретова Е.Д., Гвозденко А.А., Голик А.Б.

*Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия  
355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, 1.  
zafrehman1027@gmail.com*

Селен является важным микроэлементом для поддержания здоровья человека, а также обладает антиоксидантными свойствами [1], благодаря чему используется в фармацевтических целях. Учеными было доказано, что наноразмерный селен обладает значительно меньшей токсичностью [2] и большей биологической активностью по сравнению с его органической и неорганической формой, в связи с чем использование наночастиц селена в медицине набирает популярность [3].

Ввиду актуального применения данного материала, целью работы стало изучение коагуляционной устойчивости наночастиц селена, стабилизированных алкилдиметиламиноксидом (Твалам 24), в кислотно-щелочных средах.

Наночастицы селена получали методом химического восстановления в водной среде при комнатной температуре и постоянном перемешивании [4]. Селенсодержащим прекурсором выступала селенистая кислота, восстановителем – аскорбиновая кислота, а в качестве стабилизатора использовали алкилдиметиламиноксид (Твалам П24).

Для исследования влияния активной кислотности среды на стабильность положительного и отрицательного зольей наночастиц селена, в образцы добавляли растворы с различным показателем активной кислотности среды в соотношении 1:1. Средний гидродинамический радиус наночастиц селена образцов исследовали методом динамического рассеяния света на спектрометре Photocor-Complex (Антек-97, Москва, Российская Федерация). Компьютерную обработку результатов исследования осуществляли с использованием компьютерного программного обеспечения DynaLS.

Анализ полученных данных показал, что размер частиц увеличивается с возрастанием значения активной кислотности среды. При значениях рН от 1,81 до 5,72 размер частиц варьируется от 18 до 21 нм. Стоит отметить, что при значениях рН от 6,8 до 11,98 средний гидродинамический радиус резко возрастает и принимает значения от 142,8 до 171 нм. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наночастицы селена, стабилизированные Тваламом 24, устойчивы в кислой среде. В дальнейшем планируется исследование влияния ионной силы на стабильность наночастиц селена.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Yu B., Zhang Y., Zheng W. et al, *Inorganic chemistry*, **2012**, 51(16), 8956–8963.
2. Zhang J. S., Gao X. Y., Zhang L. D. et al, *Biofactors*, **2001**, 15(1), 27–38.
3. Ikram M. et al. *International Journal of Nanomedicine*, **2021**, 249-268.
4. Blinov A. V. et al, *Micromachines*, **2023**, 14 (2), 433.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-16-00120, <https://rscf.ru/project/23-16-00120/>.

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОКАЗАТЕЛИ СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ

Городов А.И., Черкашина Н.И., Рыжих Д.А., Пушкарская Д.В., Форова Е.В.

*Белгородский Государственный Технологический Университет им. В.Г. Шухова,  
308012, Россия, г. Белгород, ул. Костюкова 46  
sinebokd@mail.ru*

Свободная энергия поверхности (СЭП) является важной информативной коллоидно-химической характеристикой поверхности, затрагивающей вопросы адсорбции, адгезии, смачивания и прочии. В результате лазерного воздействия на полимерные композиционные материалы (ПКМ) наблюдаются морфологические преобразования поверхности, что приводит к изменению СЭП [1,2].

Цель работы - исследование влияния высокоэнергетического лазерного излучения на величину СЭП модифицированных ПКМ, а именно наполненных SiO<sub>2</sub> трековых мембран.

Для модифицирования ПКМ использовали иттербиевый импульсный волоконный лазер Minimarker 2-20 A4 PA. Измерение краевого угла смачивания осуществлялось прибором Krüss DSA30. В качестве тестовых жидкостей с различной природой использовали дистиллированную воду (как полярную составляющую) и диiodометан (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) (как неполярную составляющую). Для расчета СЭП использовали двухкомпонентную модель Фоукса [3].

Экспериментально установили зависимость СЭП от мощности воздействия лазером на композитный материал. Так, наблюдается уменьшение энергии поверхности ПКМ при увеличении мощности облучения (СЭП уменьшилась с  $\gamma = 45,57 \pm 2,34$  мН/м при  $n=0$  Вт до  $\gamma = 42,84 \pm 1,67$  мН/м при  $n=12$  Вт и  $\gamma = 35,63 \pm 1,51$  мН/м при  $n=20$  Вт). Изменение СЭП способствует увеличению краевого угла смачивания как для полярной (с  $\theta = 66,75 \pm 1,55^\circ$  при  $n=0$  Вт до  $\theta = 70,59 \pm 1,13^\circ$  при  $n=12$  Вт и  $\theta = 101,52 \pm 3,03^\circ$  при  $n = 20$  Вт) так и для не полярной (с  $\theta = 48,51 \pm 1,05^\circ$  при  $n=0$  Вт до с  $\theta = 50,57 \pm 1,85^\circ$  при  $n=12$  Вт и  $\theta = 52,56 \pm 1,34^\circ$  при  $n=20$  Вт) жидкостей. Также наблюдается уменьшение значений полярной составляющей ( $\gamma_p$ ) более чем в 2 раза по сравнению с незначительными изменениями неполярной ( $\gamma_d$ ) составляющей. Уменьшение полярной составляющей обусловлено снижением водородных связей на поверхности облученных ПКМ, что подтверждается результатами ИК-спектроскопии.

Таким образом, высокоэнергетическое лазерное воздействие позволяет изменить СЭП, что в дальнейшем можно использовать для модификации поверхности материала.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Pavlenko V.I., Cherkashina N.I. *International Journal of Engineering and Technology*, **2018**, 7, 493–495.
2. Zhang Y., Ma Z., Ruan K., Gu J. *Nano Research*, **2022**, 15, 5601–5609.
3. Лощакова Э.У. *Образование и наука: современное состояние и перспективы развития: сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции*, **2014**, 3, 76-80.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10064 (продление), <https://rscf.ru/project/19-79-10064/> с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОАГУЛЯЦИЮ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ ЧАСТИЦ ДНА

Савельев Д.А., Чуйков Н.С., Ермакова Л.Э., Волкова А.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7-9.  
st069271@student.spbu.ru*

В последние годы среди углеродных материалов наночастицы детонационного алмаза (ДНА) рассматриваются в качестве наиболее перспективных носителей в системах адресной доставки лекарств, флуоресцентных маркеров и контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии. Эффективное использование ДНА в биомедицинских целях ограничивается рядом не решенных к настоящему времени проблем, среди которых следует отметить невоспроизводимость состава и свойств поверхности ДНА, а, следовательно, и его физико-химических свойств, из-за различий в сырье, условиях синтеза и применяемых методов очистки. В связи с этим становится чрезвычайно актуальным вопрос о влиянии метода и условий очистки и модифицирования поверхности частиц ДНА как одного из основных факторов, определяющих возможность получения агрегативно устойчивых наноэрозей ДНА для биомедицинских целей.

В настоящей работе было проведено исследование влияния условий обработки порошка ДНА, полученного из смеси тротил-гексоген, таких как аммиачная и термообработка, обработка концентрированной HF, на состав поверхности частиц ДНА, их адсорбционные и электрокинетические свойства, а также агрегативную устойчивость в растворах индифферентного электролита (NaCl) в широком диапазоне pH. Электроповерхностные свойства были определены методами динамического потенциометрического титрования и лазерного доплеровского электрофореза. Морфология, структура и состав поверхности частиц ДНА были изучены методами СЭМ, РФА и РСА, ИК-Фурье спектроскопии, КРС, РФЭС, РФЛА. Кинетика коагуляции эрозей изучена с помощью методов турбидиметрии и динамического рассеяния света.

Для исследованных гидроэрозей ДНА с частичной концентрацией порядка  $10^{10}$  частиц/см<sup>3</sup> определены и сопоставлены пороги медленной и быстрой коагуляции. Показано, что обработка исходного порошка ДНА, определяющая различие в составе поверхности частиц, в разной степени приводит к повышению устойчивости его водных эрозей при естественном значении pH за счет роста абсолютной величины поверхностного заряда и потенциала. Следует отметить, что в основном изоэлектрическая точка и точка нулевого заряда образцов лежат в исследованном диапазоне pH (3 – 11.5), тогда как для термообработанного порошка ДНА наблюдается только отрицательная область заряда поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-23-00333.

Исследования проведены с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного центра Научного парка СПбГУ по направлению «Нанотехнологии», Ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Оптическое и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ МИКРОЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ

Савченко А.Г., Тихонова Т.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва,  
Россия, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9  
savchenkoaleksey29@gmail.com

В целях улучшения качества жизни больных ревматоидным артритом актуальным является поиск средств для поддерживающей терапии, которые можно было бы использовать на ежедневной основе ввиду их безопасности с целью сокращения необходимых дозировок лекарственных средств и, как следствие, их побочных эффектов. В этом отношении интерес представляют гуминовые вещества – природные соединения, способные оказывать противовоспалительное действие [1,2]. Помимо этого, компоненты, входящие в состав данных веществ способны проявлять поверхностную активность [3]. Для доставки веществ к очагу поражения особый интерес представляют микроэмульсионные системы – термодинамически устойчивые, простые в получении мягкие лекарственные формы.

Целью работы является исследование влияния вводимого в микроэмульсию раствора гуминовых веществ на область её существования. Объектами исследования в данной работе выступают гуминовые вещества, выделенные из торфа низинного, а также разработанные микроэмульсионные системы.

Были получены образцы системы следующего состава: гумат натрия (NaГК)/каприлик-каприк триглицерид/полиглицерил-3 диисостеарат + Твин-20. Область существования данной системы приведена на рисунке 1. Исследование полученных образцов показало, что использование раствора NaГК позволяет увеличить область существования микроэмульсии вплоть до 20 % масс. Такое расширение, предположительно, связано с увеличением солюбилизационной емкости. Таким образом, введение в микроэмульсию раствора гуминовых веществ позволяет решить сразу две задачи: увеличить область существования системы и обеспечить терапевтический эффект.

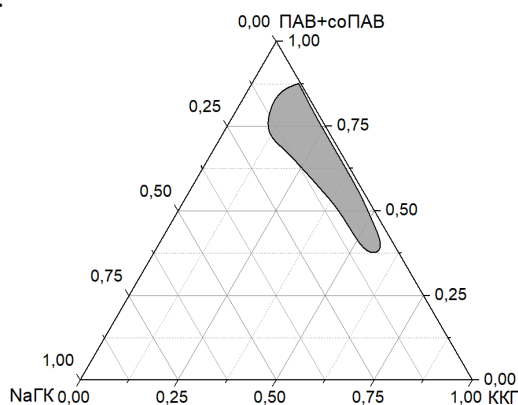


Рисунок 1 – Область существования агрегативно устойчивой системы NaГК/ККГ/ПАВ + Твин-20

## ЛИТЕРАТУРА

1. Van Rensburg, C. E. J. *Phytotherapy Research*, **2015**, 29(6), 791–795.
2. Junek R., Morrow R., Schoenherr J. I., Schubert R., Kallmeyer R., Phull S., Klöcking R. *Phytomedicine*, **2009**, 16(5), 470-476.
3. Парфенова Л. Н. *Фундаментальные исследования*, **2014**, 12-7, 1411-1417.

# ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ АЛЮМООКСИДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Саитова В.Д.<sup>1</sup>, Кучеренко А.С.<sup>1</sup>, Белопухов Е.А.<sup>1</sup>, Трегубенко В.Ю.<sup>1</sup>, Казакова О.А.<sup>1</sup>, Сиганов И.Д.<sup>1,2</sup>, Симунин М.М.<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, Омск, Россия  
644050, Россия, г. Омск, пр. Мира, 11

<sup>2</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия  
644077, Россия, г. Омск, пр. Мира, 55-А

<sup>3</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия  
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79  
eabelopukhov@omgtu.ru

Методы машинного обучения сегодня применяются в различных сферах бизнеса и промышленных технологий, а также в широком спектре академических исследований. Рассматриваемые в данной работе методы деревьев решений и случайного леса относятся к классическому машинному обучению, и позволяют исследовать статистические взаимосвязи между зависимыми и независимыми переменными. Они особенно эффективны в ситуациях, когда взаимосвязи нелинейны, а распределения данных несимметричны. Деревья решений обладают устойчивостью к выбросам и пропущенным значениям, что делает их подходящими для моделирования прочности тонкодисперсных материалов.

Цель работы – исследовать прочностные характеристики композиционных носителей катализаторов на основе оксида алюминия, выявить связь этих характеристик с текстурными параметрами носителей и методами их приготовления.

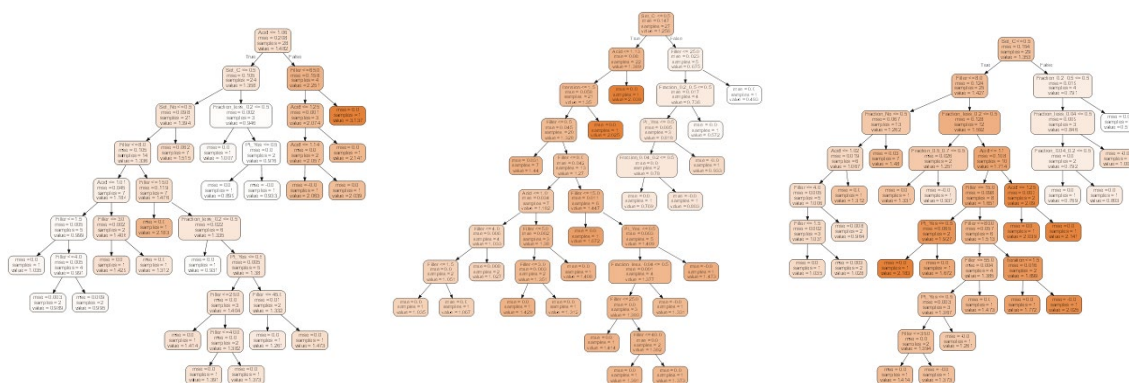


Рисунок 1. Решающие деревья статистической модели по методу случайного леса, построенные для прогнозирования значений механической прочности

В работе построена статистическая модель, для прогнозирования прочности алюмооксидных носителей катализаторов на основе данных, полученных в ходе исследования. Примеры решающих деревьев приведены на рисунке 1. Проведена оценка важности независимых переменных, которая позволила выявить основные факторы, влияющие на механическую прочность алюмооксидных носителей катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-20031.

# ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ В ТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМАХ ВОДА/БИС(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) СУЛЬФОСУКЦИНАТ НАТРИЯ/ИЗОПРОПИЛМИРИСТАТ ПРИ ВВЕДЕНИИ ЦИТОХРОМА С

Саутина Н.В., Константинова М.А., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия  
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.  
n.sautina@mail.ru*

Белки и пептиды являются перспективными терапевтическими агентами. Однако, для них существуют некоторые ограничения: нестабильность и низкая скорость переноса через клеточные мембраны. Для преодоления этих ограничений необходимо разработать эффективную систему доставки. В этом качестве могут быть использованы самоорганизующиеся транспортные системы, такие как микроэмульсии и жидкие кристаллы [1,2]. Однако, механизмы и движущие силы солюбилизации белков в них изучены недостаточно. Практически отсутствуют данные о локализации белков в них и влиянии молекулы-гостя на размер транспортной системы. Цитохром С – небольшой гем-содержащий белок, который может быть использован в качестве модели для изучения этих вопросов.

Целью данной работы являлось исследование надмолекулярной организации транспортных систем вода / АОТ / изопропилмиристанат, а также механизмов их взаимодействия с молекулой-гостем цитохромом С.

Получены системы АОТ/вода/изопропилмиристанат, в зависимости от состава и степени гидратации, имеющие 2 D гексагональную жидкокристаллическую структуру и структуру обратных микроэмульсий с размером капель 8,7 нм [3]. Методом УФ спектроскопии определено, что максимально возможная концентрация белка, которую можно ввести в них при сохранении стабильности, составляет 0,0125 % масс.

Комплексом физико-химических методов исследовано взаимодействие цитохрома с компонентами транспортных систем. На спектрах люминесценции водных растворов цитохрома наблюдаются два максимума при 331 и 445 нм. Спектр люминесценции микроэмульсии плацебо имеет максимум при длине волны 317-325 нм. Установлено, что введение в микроэмульсию белка приводит к смещению пика в коротковолновую область 313-314 нм, а также к исчезновению второго максимума, характерного для цитохрома. Аналогичные данные получены и методом УФ спектроскопии. Возможно, отсутствие детектирования цитохрома спектроскопическими методами говорит о его солюбилизации, взаимодействии с компонентами системы, а именно, указывает на адсорбцию молекул АОТ на белке за счет сил электростатического притяжения. При введении цитохрома в жидкокристаллическую систему структура не изменяется.

Таким образом, полученные системы вода/АОТ/изопропилмиристанат могут быть использованы для транспорта цитохрома С, являющегося моделью белковых молекул.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kaur M., Singh M. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2023**, 222, 113034-113043.
2. Саутина Н.В., Губайдуллин А.Т., Галяметдинов Ю.Г. *ЖПХ*, **2017**, 90, 1789-1794.
3. Саутина Н.В., Рыбакова А.И., Губайдуллин А.Т., Галяметдинов Ю.Г. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, **2020**, 20, 91-99.

# СТАТИСТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Сиганов И.Д.<sup>1,2</sup>, Белопухов Е.А.<sup>1</sup>, Трегубенко В.Ю.<sup>1</sup>, Казакова О.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Омский государственный технический университет, Омск, Россия  
Россия, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11

<sup>2</sup> Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск. Россия  
Россия, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55-А

Прочность является важной эксплуатационной характеристикой при выборе гетерогенного катализатора. При измерении прочности катализаторов чаще всего имеют в виду вычисление средней прочности. Механические характеристики носителей и катализаторов, обнаруживают очень сильный разброс значений, который связан со спецификой рассматриваемых материалов – отклонением гранул от правильной геометрической формы, неоднородностями и дефектами пористой структуры, неравномерностью распределения влаги в формирующей массе и даже со скоростью формования экструдатов. В связи с этим, при определении и при указании механических свойств носителей и катализаторов необходимо учитывать статистическую природу этих свойств.

К вопросу интерпретации значений прочности катализаторов напрямую относится вопрос воспроизводимости механической прочности от синтеза к синтезу и от партии к новой партии катализатора. Для этого была проведена серия испытаний на воспроизводимость синтеза образцов и воспроизводимость результатов механической прочности. Результаты испытаний приведены на рисунке 1.

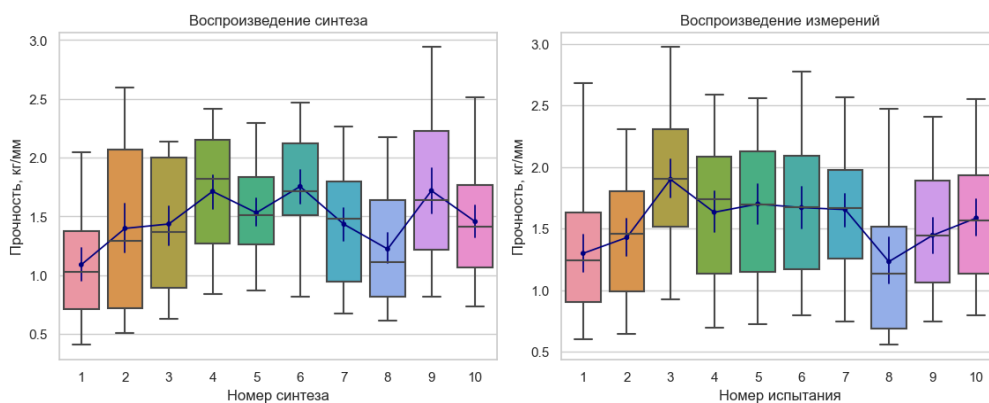


Рисунок 1. Диаграммы размаха величин механической прочности образцов, приготовленных для исследования воспроизведения синтеза и воспроизведения измерений

В рамках работы приготовлено несколько серий алюмооксидных носителей катализаторов с варьированием условий приготовления и состава. Оценка результатов измерения механической прочности позволяет обосновать статистическую значимость изменений при варьировании указанных параметров.

Собранные данные позволяют прогнозировать значения механической прочности и физико-химических характеристик носителей на основе исходных параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-13-20031.



## ОЦЕНКА ПОЛЯРНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МИЦЕЛЛ ИЗ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Солунина А.А., Фетин П.А., Зорин И.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет 199034, г. Санкт-Петербург,  
Университетская наб., д. 7/9  
st076490@student.spbu.ru*

В последние годы низкомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ) активно исследуются в качестве мицеллярных катализаторов. Разработки в данной области показали свою эффективность и уже используются для промышленных целей [1].

Полимерные ПАВ в качестве мицеллярных катализаторов исследованы в гораздо меньшей степени, хотя имеют ряд перспективных для мицеллярного катализа свойств: крайне низкие величины ККМ и большие солюбилизационные ёмкости. Также полимерные ПАВ сравнительно легко можно очистить диализом от продуктов реакции и использовать вновь. Достижения полимерной химии могут позволить, меняя химическую структуру полимера, широко варьировать характеристики образуемых мицелл, что позволит упростить создание подходящего катализатора под заданный механизм реакции. А регенерируемость таких катализаторов при помощи диализа делает их перспективными для возможного использования и в промышленных масштабах. Таким образом, полимерные мицеллообразующие вещества являются перспективными конкурентами низкомолекулярных поверхностно-активных веществ и требуют более детального изучения.

Для подбора оптимального катализатора данного типа необходимо иметь возможность определять характеристики среды, формируемой как внутри мицелл, так и на границе раздела псевдофаз с растворителем. Однако на данный момент определение таких характеристик (в частности, полярности) экспериментально затруднено [2].

Данная работа посвящена разработке метода экспериментального определения полярности среды в ядрах мицелл путём анализа спектров люминесценции зондов – полициклических ароматических молекул, соотношение интенсивностей пиков на спектрах которых чувствительно к изменениям характеристик их микроокружения [3].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Lipshutz B.H. et al., *Org. Lett.*, 2008, vol. 10, no. 7, pp. 1325–1328.
2. Z. H. T. S.A. Bernhard, B.F. Lee, *Mol. Biol.*, vol. 18, p. 405, 1966.
3. D. C. Dong and M. A. Winnik, *Can. J. Chem.*, vol. 62, no. 11, pp. 2560–2565, 1984, doi: 10.1139/v84-437.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-10132. Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: центру «Магнитно-резонансные методы исследования вещества» и «Методы анализа состава вещества», а также криогенному отделу.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПЕРОВСКИТНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CsPbBr<sub>3</sub> И КОМПОЗИЦИОННЫХ ЧАСТИЦ CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>

Степанова У.А., Королева Т.В., Мурадова А.Г.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия,  
Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9  
uljana\_stepanova@mail.ru

В последнее время активно изучаются полупроводниковые и перовскитные нанокристаллы (НК) в качестве эффективного материала для оптоэлектронных приложений [1, 2]. Особое внимание уделяется трехмерным неорганическим перовскитным НК CsPbBr<sub>3</sub>, которые обладают высоким квантовым выходом фотолюминесценции (ФЛ) и высокой толерантностью к дефектам [3]. Однако, для данных НК наблюдается снижение интенсивности ФЛ и квантового выхода с течением времени. Один из методов повышения устойчивости перовскитных НК – создание композиционных структур CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>, где нольмерные перовскитные НК Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> выступают в качестве широкозонной оболочки для инкапсуляции НК CsPbBr<sub>3</sub> [4].

В работе трехмерные перовскитные НК были получены методом горячей инъекции. Для создания композиционных структур CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> был использован сонохимический метод. Оптические свойства исследовались с помощью люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55.

Полученные НК CsPbBr<sub>3</sub> и CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> демонстрировали узкий пик ФЛ на длине волны 525 нм и 514 нм, соответственно. Для исследования стабильности спектры ФЛ НК CsPbBr<sub>3</sub> снимались на протяжении 40 дней (рис. 1А). Эффективность ФЛ CsPbBr<sub>3</sub> снижалась уже на 6 день после синтеза и резко падала к 30 дню. Интенсивность ФЛ композиционных частиц CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> была в 40 раз выше по сравнению со свежеприготовленными НК CsPbBr<sub>3</sub> (рис. 1Б). Спустя полгода интенсивность композиционных частиц все ещё была выше по сравнению со свежеприготовленными НК CsPbBr<sub>3</sub> (рис. 1В).

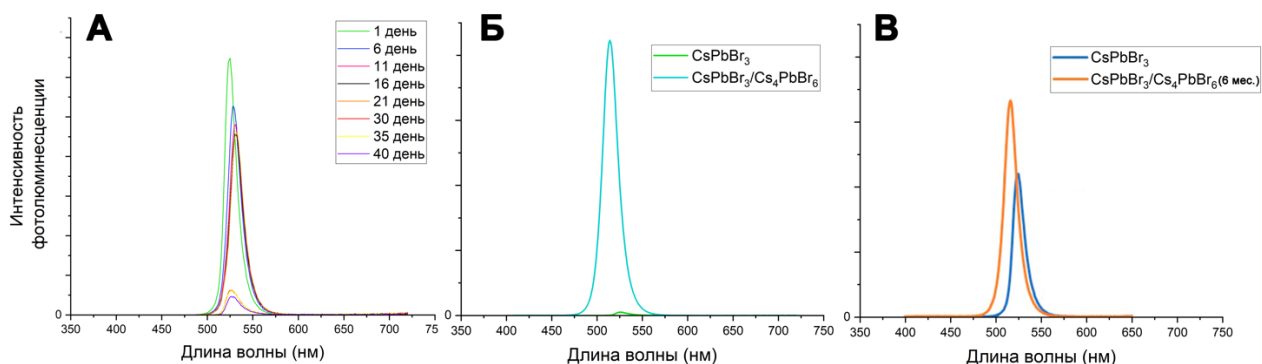


Рис. 1 Спектры ФЛ CsPbBr<sub>3</sub> в течение 40 дней после синтеза (А), сравнение интенсивности ФЛ CsPbBr<sub>3</sub> и CsPbBr<sub>3</sub>/Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> (Б, В)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Song Z., Zhao J., Q.Liu Inorg. *Chem. Front.*, **2019**, 6, 2969.
2. Stepanova U.A., Al-Mayyahi H., Khakimov K.T., Muradova A.G., Zaitsev V.B., Telminov E.N. *Nanobiotechnology Reports*, **2022**, 17, 356-365.
3. Kang J., Wang L. W. *The journal of physical chemistry letters*, **2017**, 8, 489-493.
4. Wei Y., Cheng Z., Lin J. *Chemical Society Reviews*, **2019**, 48, 310-350.

# СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ И КАТИОНОВ Mn (II/III)

Стрельникова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Шутилов И.Д.<sup>2</sup>, Овсянников А.С.<sup>1</sup>,  
Исламов Д.Р.<sup>1</sup>, Дороватовский П.В.<sup>3</sup>, Лазаренко В.А.<sup>3</sup> Литвинов И.А.<sup>1</sup>,  
Соловьева С.Е.<sup>1</sup>, Антипин И.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

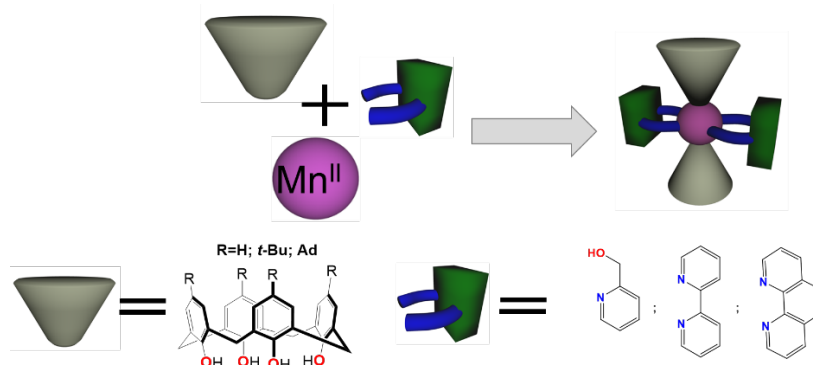
<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

<sup>3</sup>Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

*JStrelnikova@yandex.ru*

Каликс[4]арены состоят из 4 фенольных групп, соединенных метиленовыми линкерами в циклическую структуру, и принимают вазообразную форму, что делает их интересными молекулами-хозяевами, способными размещать гостей в полости, определяемой ароматическими кольцами. Наличие фенольных групп также позволяет каликс[4]аренам выступать в качестве лигандов для широкого круга металлов [1]. Физические свойства координационных комплексов сильно зависят от координационного окружения металлического центра и поля лиганда, которое может быть настроено введением функциональных групп, проявляющих различные электроноакцепторные или донорные эффекты [2].

В данном исследовании представлен синтез и изучение структуры марганцевых кластеров на основе производных каликс[4]арена, содержащих различные по объёму заместители на верхнем ободе (R = -H, -tBu, -Adamantyl), а также обсуждается влияние структуры лиганда, а также хелатного со-лиганда (пиридинметанол, 2,2'-бипиридин, фенантролин, 4,4'-биспиридин) на наблюдаемые магнитные свойства полученных металлокластеров.



**Рисунок 1.** Настройка магнитных свойств супрамолекулярных *d*- комплексов на основе каликс[4]арена (CA) и тиакаликс[4]арена (TCA).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fuller R. O., Koutsantonis G. A., Ogden M. I. *Coord. Chem. Rev.* **2020.** 402. 213066
2. Ovsyannikov A. S., Strelnikova I. V., Shutilov I. D., Islamov D. R., Dorovatovskii P. V., Gubaidullin A. T., Agarkov A.S., Solovieva S.E. Antipin, I. S. *Crystals.* **2023.** 13(7).1017.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № № 22-73-10139.

# КИНЕТИКА САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ НАГРЕВАНИИ КАРБОКСИМЕТИЛПУЛЛУЛАНА С ПРИВИТЫМИ ЦЕПЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД

Красова А.С., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П.

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия, 199004, Россия, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31  
len.ta@mail.ru*

В исследованиях различных авторов отмечается, что при нагревании термочувствительных полимеров в водных растворах процессы фазового перехода могут занимать продолжительное время  $t$  после изменения температуры  $T$  раствора. Это связано с тем, что интенсивное образование надмолекулярных структур, имеющее место при фазовом переходе, может быть заторможено стерическими препятствиями. Знание временных рамок реагирования системы важно для ее практического использования, в частности, в качестве молекулярных переключателей или для транспорта лекарственных веществ.

Рассеяние света и турбидиметрия позволяют получать информацию о процессах установления «равновесия» в растворе полимера после скачкообразного изменения температуры. При этом время достижения равновесного состояния раствора  $t_{eq}$  может быть определено как время достижения постоянных значений интенсивности рассеянного света  $I$  или оптического пропускания  $I^*$ ; таким образом,  $t_{eq}$  может служить кинетической характеристикой термочувствительности.

Термочувствительность привитого сополимера с основной цепью карбоксиметилпуллулана и боковыми цепями – статистическими сополимерами N-изопропилакриламида (НИПААм) с метакриламидом была исследована методами статического и динамического светорассеяния и турбидиметрии в водных растворах. Измерены значения  $I(t)$  и  $I^*(t)$  после каждого изменения  $T$  и оценены времена  $t_{eq}$ . Получены зависимости  $I(T)$  и  $I^*(T)$ , из которых определены температуры фазовых переходов  $T_{pht}$  в широком диапазоне концентраций и pH.

Характер зависимости  $t_{eq}(T)$  аналогичен для всех концентраций и pH растворов сополимера: вблизи  $T_{pht}$  наблюдаются максимальные времена  $t_{eq}^{max}$ , причем значения  $t_{eq}^{max}$  увеличиваются с разбавлением. При этом величины  $t_{eq}^{max}$  порядка 2500-3000 с, полученные для исследованного привитого сополимера, существенно ниже, чем  $t_{eq}^{max}$ , определенные для растворов других молекулярных щеток, в частности, привитых сополимеров с полиэфирными основными цепями и боковыми цепями поли-2-оксазолинов. В то же время найденные величины  $t_{eq}^{max}$  близки к соответствующим временам, определенным для водных растворов линейных сополимеров НИПААм с метакриловой кислотой [1], акрилоилвалином [2], аллилглицином [3]. Можно полагать, что подобие поведения привитого полимера линейному связано с «рыхлой» конформацией изученной молекулярной щетки, близкой к клубкообразной.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Tarabukina E., Seyednov E., Filippov A., et al. *Macromol. Res.*, **2017**, 25, 680 – 688.
2. Tarabukina E., Harabagiu V., Fundeanu G., et. al. *J. Polym. Res.*, **2021**, 28, 155.
3. Tarabukina E., Rozanova A., Fundeanu G., et. al. *J. Macromol. Sci. Part B. Phys.*, **2020**, 59, 100 – 120.

## КОНФОРМАЦИЯ И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЩЕТКИ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛПУЛЛУЛАНА, СОДЕРЖАЩЕЙ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ

Тарабукина Е.Б., Красова А.С., Филиппов А.П.

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия, 199004, Россия, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31  
len.ta@mail.ru*

Привитые сополимеры (молекулярные щетки) могут служить наноконтейнерами для транспорта низкомолекулярных веществ, в том числе лекарственных (ЛВ). В этом плане особенно интересны стимул-чувствительные молекулярные щетки, так как они могут «получать» или «отдавать» ЛВ в зависимости от внешних условий (например, при изменении температуры и рН). Наиболее перспективны для адресной доставки лекарств стимул-чувствительные щетки на основе полисахаридов благодаря их водорастворимости, биосовместимости и биodeградируемости.

Привитой сополимер, основная цепь которого представляет собой карбоксильно модифицированный пуллулан (КМП), а боковые цепи - низкомолекулярные сополимеры N-изопропилакриламида (НИПААм) с метакриламидом (МААм), был исследован методами молекулярной гидродинамики, светорассеяния и турбидиметрии в водных растворах.

Сополимер охарактеризован по составу и молекулярно-массовым параметрам. Определены число боковых цепей щетки и плотность их прививки, сравниваются расстояние между привитыми цепями и их длина. Показано, что моделью сополимера может служить червеобразный цилиндр с длинным хребтом и редко пришитыми короткими боковыми цепями, в водных растворах имеющий клубкообразную конформацию. Проведена оценка равновесной жесткости щетки. Показано, что длина сегмента Куна  $A$  КМП-прив-(НИПААм-со-МААм) увеличена по сравнению с  $A$  линейной макромолекулы пуллулана соответствующей длины.

Термочувствительность привитого сополимера исследована в широком диапазоне концентраций и рН. Температура начала фазового перехода  $T_{\text{pht}} = 40$  °С инвариантна по отношению к концентрации в достаточно широком концентрационном интервале. Размеры и состав растворенных частиц при различных температурах определены методом динамического рассеяния света. В области  $T_{\text{pht}}$  наблюдается интенсивное образование надмолекулярных структур в результате дегидратации звеньев НИПААм при нагревании.

Термочувствительность, проявляющаяся в области физиологических температур, позволяет рассматривать изученную полимерную щетку как перспективную систему для биомедицинских целей.

# МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТОБЕРМОРИТА

Тарарушкин Е.В.

НИУ ВШЭ, Москва, Россия, 109028, г. Москва, Покровский бульвар, д.11  
evgeny.tararushkin@yandex.ru

Лигносультфонат широко используется в промышленности в качестве анионных ПАВ, в том числе при производстве бетонных и железобетонных конструкций [1]. Применение лигносультфоната позволяет повысить текучесть бетонной смеси и соответственно снизить количество воды, что положительно сказывается на прочности затвердевшего бетона. Однако остается не выясненным вопрос поведения лигносультфоната в поровом пространстве бетона, а также на поверхностях гидратированных фаз портландцемента.

В настоящей работе с помощью метода классической молекулярной динамики делается попытка выяснить поведение растворенного в воде лигносультфоната на поверхности одной из важных гидратированных цементных фаз – гидросиликата кальция (C-S-H). Идеальная структура тоберморита 11Å [2] выбрана в качестве модели C-S-H фазы. В качестве модели лигносультфоната выбрана молекула с формулой C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>. Моделирование проводилось при нормальных условиях.

В результате моделирования определены структурные и динамические свойства водного раствора с молекулами C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> в поре, сформированной из стенок тоберморита 11Å. Определены центры адсорбции на поверхности тоберморита 11Å. Выяснено, что ассоциация молекул C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> возможна.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ruwoldt J. *Surfaces*, **2020**, 3, 622-648.
2. Hamid S.A. *Zeitschrift flir Kristallographie*, **1981**, 154, 189-198.

Исследование осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

## ТИАКАЛИКСАРЕНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНОКИСЛОТНЫЕ ОСТАТКИ: СИНТЕЗ, АГРЕГАЦИЯ И ИНГИБИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ФЕРМЕНТАМ

Терентьева О.С., Падня П.Л., Мостовая О.А., Стойков И.И.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18  
Olga-potrekeeva@mail.ru*

Исследование белков и пептидов – природных ингибиторов ферментов важно для понимания путей и механизмов регуляции ферментативной активности в живых организмах. Ферменты - это специфические белки, присутствующие во всех живых клетках и играющие роль биологических катализаторов. Каталитическое действие фермента связано с определенным участком белковой молекулы – активным центром. Протеазы - это ферменты, которые вырабатываются организмом и способны расщеплять белковые молекулы. Наиболее известные среди сериновых протеаз, трипсин и химотрипсин, представляют собой интересные мишени для распознавания поверхности белка из-за их важной роли в биологической и медицинской химии. Поиск новых эффективных и нетоксичных ингибиторов ферментов является актуальной проблемой, решение которой затрагивает многие области естественных наук.

Создание синтетических агентов, которые распознают и связываются с конкретными участками поверхности белка, открывает новый подход к получению ингибиторов ферментов. Одним из оптимальных вариантов является использование макроциклических политопных соединений, содержащих фрагменты аминокислот. Аминокислотные фрагменты содержат в своей структуре функциональные группы, которые могут образовывать дополнительные водородные связи и центры связывания. (Тиа)каликсарены является удобной синтетической платформой для создания таких структур. Неоспоримым достоинством этих макроциклов является их синтетическая доступность и удобство модификации, что позволяет повышать селективность распознаваемых субстратов.

В этой работе, были синтезированы новые производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащие по нижнему ободу фрагменты *L*-триптофана, *L*-тирозина и *L*-фенилаланина в конфигурации *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*. Агрегационные свойства синтезированных макроциклов исследованы методом динамического рассеяния света. Было установлено, что полученные соединения эффективно связываются с  $\alpha$ -химотрипсином, при этом производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в конфигурации *конус* также способны модулировать его каталитическую активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 19-73-10134.

## КИНЕТИКА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Fe<sup>3+</sup>

Титов Е.Н.<sup>1,2</sup>, Смальченко Д.Е.<sup>1</sup>, Лебедева О.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», Белгород, Россия  
308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, д. 85

<sup>2</sup>ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности», Москва, Россия  
115093, Россия, г. Москва, ул. Люсиновская, д. 35, корп. 7  
titov.evgeniy96@gmail.com

В последние десятилетия широкое распространение получили методы синтеза кремнезёмов на основе золь-гель технологии, основанной на реакциях гидролиза и поликонденсации алкоксидов кремния. Наряду с чистыми кремнезёмами для различных областей науки и техники представляет интерес получение кремнезёмов, легированных различными добавками. Гелеобразование в присутствии катионов металлов изучено недостаточно. В то же время есть основания полагать, что присутствие добавок оказывает воздействие на этот процесс. Так, факт влияния различных катионов на скорость процессов гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) при рН 1.5 был установлен в [1]. В настоящей работе изучено влияние катиона Fe<sup>3+</sup> при различных значениях рН на скорость гелеобразования в системах на основе ТЭОС. Динамику процесса гелеобразования исследовали вискозиметрически. Времена гелеобразования в зависимости от величины рН и концентрации ионов Fe<sup>3+</sup> представлены в таблице.

Таблица – Время гелеобразования в ходе гидролиза ТЭОС в присутствии катионов железа

рН гидролиза	Количество легирующего катиона, мольн. %	Время гелеобразования, мин
1.5	-	630
	1.5	753
2.5	-	678
	1.5	605
5.0	-	732
	1.5	40

Как видно, только в сильнокислой области рН добавление ионов Fe<sup>3+</sup> увеличивает время гелеобразования по сравнению с системой в отсутствие добавок, тогда как при других рассматриваемых значениях рН время гелеобразования в присутствии катионов железа (III) снижается. Можно предположить, что только при низких значениях рН катионы железа легко встраиваются в кремнийкислородные цепочки, а при повышении рН и появлении ионов гидроксожелеза в системе происходят иные процессы структурирования, существенно ускоряющие гелеобразование.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Tarasenko E.A., Lebedeva O.E., Peters G.S., Veligzhanin A.A. *Russian Journal of Physical Chemistry A.*, **2019**, 93, 1737-1740.



# АНОМАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ АЗОСОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ ИОНОВ И МИЦЕЛЛ КАТИОННЫХ ПАВ

Тюнина Ю.А., Шалабай С.А., Юрасов Н.А., Штыков С.Н.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия  
shtykovsn@mail.ru*

Известно, что образование ионных ассоциатов (ИА) и солюбилизация хромофорных органических реагентов (ОР) в ионных и мицеллярных растворах катионных ПАВ (КПАВ) сопровождаются обычно батохромным сдвигом спектров поглощения ОР на 10-40 нм, что объясняют их взаимодействием с изменением характера гидратации и среды в микроокружении ОР [1, 2]. При скрининге более 60 ОР разных классов установлено, что для двух моноазосоединений магнезона ХС (МХС) и люмогаллиона ИРЕА (ЛГ) батохромный сдвиг варьирует от 50 до 100 нм, т.е. имеет аномально большую величину. Общим для обоих реагентов является присутствие в молекуле бензольного кольца (диазосоставляющей) заместителей 2-ОН, 3-SO<sub>3</sub>ОН и 5-Cl. В качестве ПАВ апробировали цетилпиридиний, цетилтриметиламмоний, цетилбензилдиметиламмоний, цетилметилимидазолиний и цетиламин. Кислотность растворов варьировали в интервале рН 1-11, используя фосфатные и ацетатно-аммиачные буферные растворы.

Показано, что при одинаковой длине углеводородного радикала КПАВ, т.е. примерно одинаковом вкладе гидрофобного фактора в образование ИА или солюбилизацию в мицеллах величина сдвига спектра поглощения ( $\Delta\lambda_{\text{макс}}$ ) определяется природой гидрофильной катионной группы и, возможно, её размером, т.е. пространственным фактором, и вероятно, влиянием переноса заряда между катионным и анионным центрами противоионов. Другими факторами, влияющими на величину  $\Delta\lambda$  являются природа азореагента и его химическая анионная форма, определяемая кислотностью среды. Наибольший сдвиг  $\Delta\lambda_{\text{макс}}$ , т.е. влияние на  $\pi$ -электронную систему МХС и ЛГ, характерен при образовании ИА по его диссоциированной 2-ОН группе. Отмечено, что при увеличении концентрации КПАВ и появлении в растворе мицелл величина  $\Delta\lambda$  уменьшается. Еще одним результатом взаимодействия этих ОР с КПАВ является «кажущийся» сдвиг рК диссоциации кислотной группы, связанный с их переходом при образовании ИА или солюбилизации из гидрофильно-гидратированного состояния в гидрофобно-гидратированное, что увеличивает конкурентные возможности катиона ПАВ по отношению к протону.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Саввин С.Б., Маров И.Н., Чернова Р.К., Штыков С.Н., Соколов А.Б. Электростатические и гидрофобные эффекты при образовании ассоциатов органических реагентов с катионными поверхностно-активными веществами // Журн. аналит. химии. 1981. Т.36. № 5. С.850-859.
2. Штыков С.Н., Паршина Е.В. Микроокружение и свойства органических реагентов в растворах ПАВ // Журн. аналит. химии. 1995. Т.50. № 7. С.740-746.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 21-13-00267

## НОВЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ: СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ И КАТАЛИЗ

Федосеева А.А., Фаттыхова А.М., Султанова Э.Д., Бурилов В.А., Антипин И.С.

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, г. Казань, Россия  
420008, Республика Татарстан, г. Казань, Кремлевская ул, д. 18 к. 1.  
afedoseewa03@gmail.com

Прогресс в области амфифильных дендримероподобных молекул привел к новому витку в таких областях как супрамолекулярная химия, нанотехнология и материаловедение. Особый интерес представляет создание многофункциональных систем, способных удерживать и / или доставлять субстраты различного строения, что позволяет использовать их в качестве наноконтейнеров для лекарственных средств, маркеров в биологических системах, а также применять как органические подложки для металлических наночастиц. Сочетание амфифильных свойств и калексареновой платформы открывает возможность для создания уникальных по строению и свойствам систем.

В нашей группе впервые были синтезированы дендримероподобные структуры (рисунок 1), которые были применены для доставки гидрофобных субстратов, а также в качестве органической матрицы для создания гибридных органо-неорганических композитов, применяемых в катализе. Это продемонстрировано получением палладиевых частиц в присутствии макроциклов, которые проявили высокую эффективность в реакциях кросс-сочетания Сузуки. Кроме того, показали сольбилизирующую способность макроциклов по отношению к водонерастворимому красителю.

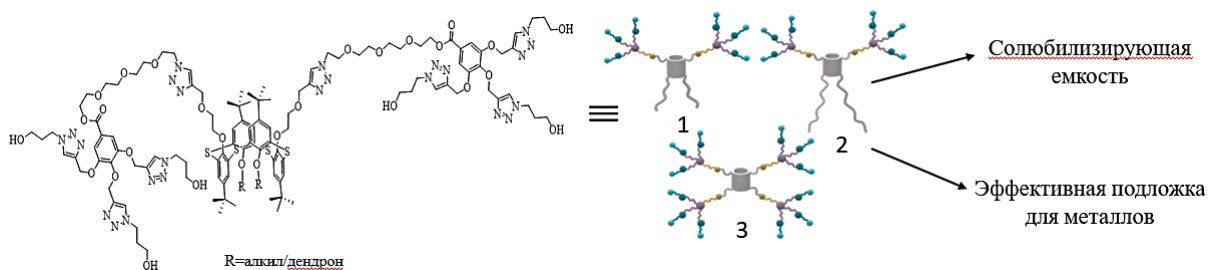


Рис. 1. Дендримероподобные структуры

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-73-01140

# БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНДЕНСАТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ПИЛЛАР[5]АРЕН-ОЛИГОНУКЛЕОТИД ПО ДАННЫМ ЯМР, ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА

Хайрутдинов Б.И.<sup>1</sup>, Скворцова П.В.<sup>1</sup>, Стойков И.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский институт биохимии и биофизики – обособленное структурное подразделение ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН", Казань, Россия

420111, Россия, Казань, Лобачевского 2/31

<sup>2</sup>Химический институт им. А.М.Бутлерова Казанского федерального университета, 420111, Россия, Казань, ул.Лобачевского, д. 1/29

khairutdinov@kibb.knc.ru

В живых системах одновременно протекает множество специфических биохимических реакций, требующих различных условий. Пространственно-временная регуляция биохимических процессов достигается за счет их разделения в клетке, в частности с помощью разнообразных мембранных и безмембранных органелл. Органеллы представляют собой отделенные от окружающей цитоплазмы отсеки, в которых создаются уникальные условия (такие как рН, концентрации ионов, биомолекул или других веществ). В живых клетках кроме органелл, ограниченных мембраной обнаружены органеллы, не имеющие мембранной оболочки. Примерами безмембранных органелл являются: ядрышко, центросомы, тельца Кахаля, стрессовые гранулы и Р-гранулы [1]. Безмембранные органеллы или биомолекулярные конденсаты обладают жидкоподобными свойствами и образуются за счет разделения фаз жидкость-жидкость [2]. Такие конденсаты содержат комплекс поливалентных молекул, таких как белки, ДНК и РНК.

Ранее было показано, что поликатионная производная пиллар[5]арена образует комплексы с полианионным олигонуклеотидом ДНК [3]. Методом молекулярного моделирования показано, что в образовании комплекса пиллар[5]арен-олигонуклеотид задействованы 4-5 заряженных групп пиллар[5]арена из 10 (рисунок 1А). Свободные заряженные группы пиллар[5]арена могут взаимодействовать с другими молекулами олигонуклеотида, что способствует образованию супрамолекулярных структур и разделению фаз-жидкость (рисунок 1Б).

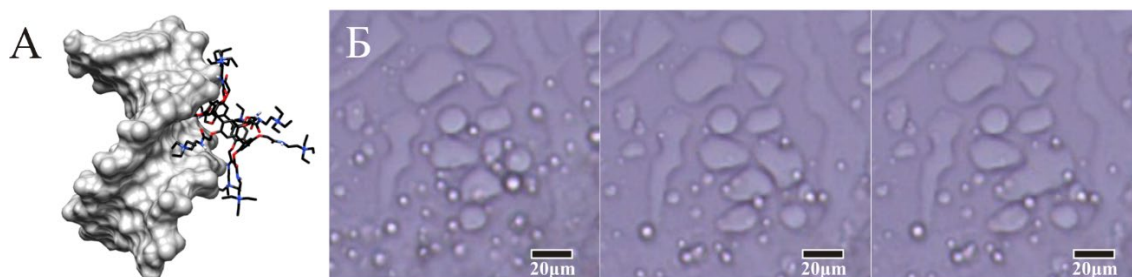


Рисунок 1. – А) модель комплекса в растворе, Б) микроскопические изображения жидких биомолекулярных конденсатов в системе пиллар[5]арен/олигонуклеотид ДНК

Предложенная система состоящая из молекул пиллар[5]арена и палиндромного декамера ДНК, может быть использована как модель безмембранных органелл.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-23-00632.

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫМИ НАНОАЛМАЗАМИ.

Хоманец Е.В.<sup>1</sup>, Григорьев Д.В.<sup>2</sup>, Сивцов Е.В.<sup>1</sup>, Успенская М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 24-26/49, лит. А.

<sup>2</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

197101, Россия, г. Санкт-Петербург, Кронверский проспект, д. 49 лит. А

ekaterinahomanec@mail.ru

На сегодняшний день активно разрабатываются полимерные композиционные материалы (ПКМ) с заданными свойствами для использования в различных областях промышленности и медицины. Наиболее перспективными из них являются гидрогели, представляющие собой трехмерные полимерные сетки, обладающие способностью поглощать и удерживать большие объемы жидкостей.

Благодаря хорошей биосовместимости гели стали широко распространенным материалом в различных областях медицины, таких как офтальмология (контактные линзы), регенеративная медицина (раневые повязки, 3D тканевые каркасы), ортопедия (костный цемент), биосенсоры, стоматология и другие.

Гидрогели на основе акриловой кислоты и акриламида широко известны и обладают рядом положительных характеристик: низкой стоимостью, чувствительностью к внешним условиям, высокой сорбционной емкостью и не являются токсичными. В то же время их применение сильно ограничивается низкими физико-механическими свойствами и отсутствием собственной биологической активности.

Обладая большим количеством значимых свойствами, наночастицы используются в разных областях науки. Детонационные наноалмазы (ДНА) отличаются уникальной комбинацией биологически значимых свойств, которые обеспечивают им преимущество по сравнению с другими наночастицами. Наличие функциональных групп на поверхности ДНА обеспечивает хорошую конъюгацию с полимерными и биомолекулами. Кроме того, ДНА обладает биологической активностью, отмеченной многими авторами [1]. Немодифицированные ДНА нарушают жизненный цикл вирусов, рост микромицетов и продукцию белка микроорганизмов. Таким образом, внедрение наноалмазных частиц в полимерную сетку выполняет сразу две положительные функции: наделяет материал биологической активностью, что позволяет использовать его в медицинских целях, и улучшает физико-механические свойства.

В работе была получена серия из 12 образцов ПКМ на основе акриловых гидрогелей и ДНА. Образцы отличались между содержанием связующего агента (0-0,3 масс. %) и наполнителя (0-0,75 масс. %). Для подтверждения улучшения механических характеристик гелей проводилось реологическое исследование. В ходе осцилляционного эксперимента были получены зависимости динамических модулей от частоты. Также было проведено исследование скорости гелеобразования от содержания наполнителя. В результате было установлено, что увеличение содержания наполнителя приводит к улучшению механических свойств и увеличению скорости гелеобразования.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Shugalei I. V., Voznyakovskii A. P., Garabadzhiu A. V., Tselinskii I. V., Sudarikov A. M., Plyushin M. A. Russian Journal of General Chemistry, **2013**, 83, 851–883.

## ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОГО ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

Чуйков Н.С., Ермакова Л.Э., Волкова А.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7-9.  
st101521@student.spbu.ru*

В последние годы все более пристальный интерес к детонационному наноалмазу (ДНА) вызван открывающимися перспективами успешного применения ДНА в биомедицине, что в свою очередь обуславливает значимость и актуальность исследования процессов структурообразования в водных дисперсиях ДНА в зависимости от факторов, определяющих возможность получения агрегативно устойчивых нанозолей ДНА, а также их стабильность и функциональные свойства при введении в организм. К таким факторам относятся состав и концентрация солевого фона, рН, полидисперсность системы, состав поверхности частиц, обусловленный условиями получения порошков детонационного наноалмаза.

В связи с этим в настоящей работе изучалось влияние концентрации растворов соли (NaCl) и рН (3 – 9.5) на агрегативную устойчивость дисперсий ДНА, полученного термообработкой исходного порошка «сырца» с рН<sub>изт</sub> 7, с помощью методов турбидиметрии, динамического рассеяния света (ДРС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Методами динамического потенциометрического титрования и лазерного доплеровского электрофореза было установлено, что во всем исследуемом диапазоне рН заряд поверхности частиц ДНА и дзета-потенциал отрицателен. Исследование морфологии, структуры и состава поверхности частиц ДНА были изучены методами СЭМ, рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК-Фурье спектроскопии, комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА).

Для исследованного гидрозоль ДНА (частичная концентрация порядка  $10^{10}$  частиц/см<sup>3</sup>) определены экспериментальные и теоретические пороги медленной и быстрой коагуляции. В рамках классической и расширенной теории ДЛФО проведен расчет энергии парного взаимодействия частиц ДНА с учетом полидисперсности исходного водного золь и немонотонности первичных агрегатов при условии постоянства заряда поверхности и потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-23-00333.

Исследования проведены с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного центра Научного парка СПбГУ по направлению «Нанотехнологии», Ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Оптическое и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

# ДИЗАЙН ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ БИС- И ТРИС[2-(1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ)ЭТИЛ]АМИНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ С 3d-МЕТАЛЛАМИ

Шутилов И.Д.<sup>1</sup>, Стрельникова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Овсянников А.С.<sup>1</sup>, Литвинов И.А.<sup>1</sup>  
Дороватовский П.В.<sup>3</sup> Соловьева С.Е.<sup>1</sup>, Антипин И.С.

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

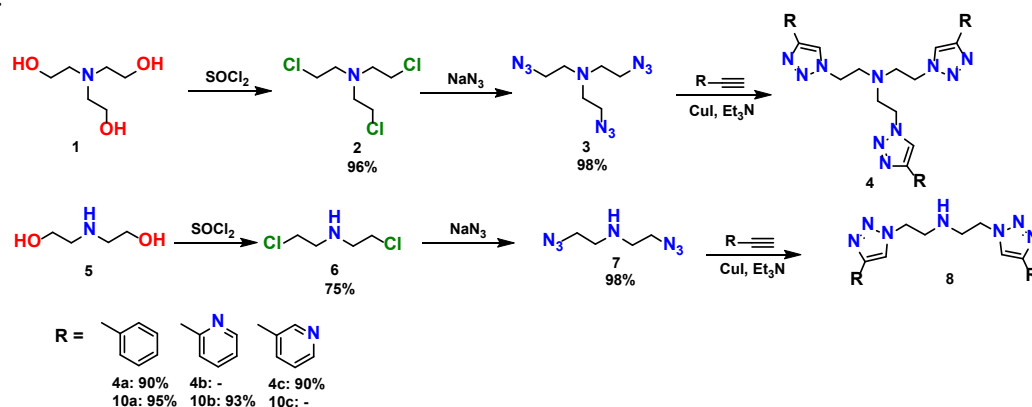
<sup>2</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>3</sup> Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия  
iliyashutilov308@gmail.com

Разработанная Шарплесом реакция азид-алкинового [3+2] циклоприсоединения, катализируемая солями Cu(I) с получением 1,4-дизамещенных 1,2,3-триазолов нашла широкое применение в самых разных областях, таких как химия полимеров, материаловедение, медицинская химия и супрамолекулярная химия [1].

Благодаря наличию трех атомов азота в пятичленном гетероциклическом кольце, триазолильный фрагмент обладает ярко выраженными координирующими свойствами по отношению к катионам d-элементов, а также способен вступать в водородное взаимодействие с соответствующими молекулами Н-доноров. Известно, что их с катионами Ag(I), Pd(II), Ru(III), Cu(II) способны проявлять различные функциональные свойства, в частности, могут находить применение в катализе, а также фотохимии [2-3].

В данной работе представлен синтез новых полидентатных лигандов на основе бис- и трис-[2-(1,2,3-триазол-1-ил)этил]аминов, их структура подтверждена комплексом физикохимических методов, включая монокристалльный РСА. Кроме этого, в результате взаимодействия с некоторыми Н-донорами и катионами переходных металлов получены новые Н-связанные молекулярные сетки и координационные полимеры в кристаллической фазе, структура которых установлена с помощью монокристалльного РСА.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Aradhana N., Pramod S. *Tetrahedron Lett.*, **2020**, *61*, 152-509.
2. Schweinfurth D., Hettmanczyk L., Suntrup L., Sarkar B. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, **2017**, *643*, 554-584.
3. Yuliia P., Piasta K., Khomenko D. *RSC Adv.*, **2021**, *11*, 23442–23449.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10139.

# ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРНЫХ НИТРОГРУПП ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ НА СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ НОВЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА (II)

Шутилов И.Д.<sup>1</sup>, Стрельникова Ю.В.<sup>1,2</sup>, Овсянников А.С.<sup>1</sup>, Исламов Д.Р.<sup>2</sup>,  
Дороватовский П.В.<sup>3</sup> Соловьева С.Е.<sup>1</sup>, Антипин И.С.

<sup>1</sup> *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский  
научный центр РАН, Казань, Россия*

<sup>2</sup> *Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*

<sup>3</sup> *Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия  
iliyashutilov308@gmail.com*

Полиядерные кластеры 3d-металлов широко изучаются в связи с их потенциальным применением в качестве новых магнитных материалов, катализе, инкапсулировании гостевых молекул, разделении и хранении газов, электрохимии [1-4]. (Тиа)каликс[4]арены, благодаря предорганизованной структуре, являются эффективными лигандами для формирования различных полиметаллических кластеров в кристаллической фазе, включая комплексы на основе катионов марганца (II), потенциальные молекулярные магнетики, люминесцентные материалы или катализаторы [5, 6].

В данной работе представлены синтез и кристаллическая структура четырех новых кластеров на основе марганца (II), на основе ди- и тетранитротиакаликс[4]аренами в конформациях конус и частичный конус. В результате проведенного монокристалльного РСА установлена взаимосвязь структуры комплексов от количества акцепторных нитрогрупп на верхнем ободе макроцикла на структурный мотив полиядерных комплексов.

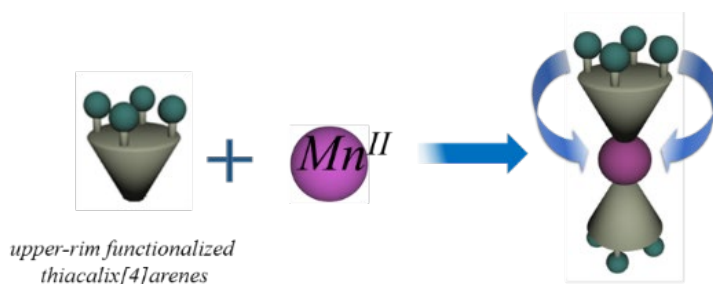


Рисунок 1. Образование новых полиядерных комплексов марганца (II) с использованием ди- и тетранитротиакаликс[4]аренов

1. C. Papatriantafyllopoulou, E. E. Moushi, G. Christou and A. J. Tasiopoulos, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 1597–1628.
2. R. Cook, Y. R. Zheng and P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 734–777
3. S. Zarra, D. M. Wood, D. A. Roberts and J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 419–432
4. T. S. Koblenz, J. Wassenaar and J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 247–262
5. Scott J. Dalgarno, Euan K. Brechin et al., *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 7521 – 7530
6. Aldoshin, S. M.; Sanina, N. A.; Solovieva, S. E.; Antipin, I. S.; Dmitriev, A. I.; Morgunov, R. B. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2014**, 63, 1465

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-73- 20035.

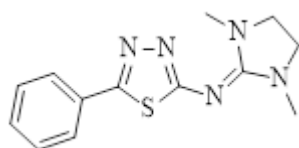
# О ВОЗМОЖНОСТИ РАСЧЕТА АДсорбЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАДИАЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ МЕТОДОМ КРАЕВЫХ УГЛОВ СМАЧИВАНИЯ

Щербань М.Г.<sup>1</sup>, Плотникова М.Д.<sup>1</sup>, Мельников П.Г.<sup>1</sup>, Шитоева А.Д.

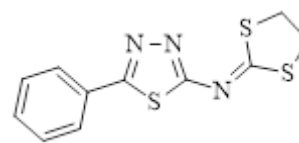
<sup>1</sup>Пермский государственный исследовательский университет, 614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15.  
ma-she74@mail.ru

В последние годы одним из наиболее перспективных классов ингибиторов для нефтяной промышленности являются композиции гетероциклических соединений. Эти молекулы содержат гетероатомы, такие как N, S и O, фенильные кольца,  $\pi$ -связи и различные функциональные группы [1], которые обеспечивают значительное покрытие металлической поверхности и обеспечивают защиту от коррозии путем адсорбции на поверхности металла. В ряде случаев данные соединения проявляют поверхностную активность, что выражается в их более выраженной адсорбции на защищаемой металлической поверхности.

В работе были синтезированы и исследованы в качестве ингибиторов кислотной коррозии малоуглеродистой стали в 1 М растворе соляной кислоты производные 2-амино-1,3,4-тиадиазола: N-(1,3-диметилимидазолидин-2-илиден)-5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-амин и N-(1,3-дителиолан-2-илиден)-5-фенил-1,3,4-тиадиазол-2-амин (образец 1 и 2 соответственно).



Образец 1



Образец 2

Установлено, что данные соединения в диапазоне концентраций 12,5 – 200 мг/л снижают поверхностное натяжение растворов 1 М HCl и понижают краевые углы смачивания. Это дает возможность определения типа изотермы адсорбции не только классическим методом электрохимической импедансной спектроскопии [2], но и методом краевых углов смачивания [3]. Результаты обоих методов коррелируют между собой. Изотерма адсорбции имеет S-образный вид и хорошо описывается уравнением, представленным в работе [4], предлагающей островковый механизм формирования адсорбционного слоя при небольших концентрациях. При измерении краевых углов смачивания в этих условиях наблюдался значительный разброс экспериментальных результатов, что подтверждает данную гипотезу.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wang H. L., Fan H. B., Zheng J. S. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, 77, 655-661.
2. Plotnikova, M. D., Solovyev, A. D., Shein, A. B., Vasyanin, A. N., Sofronov, A. S. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, **2021**, 10(3), 1336-1354.
3. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Сумм Б.Д. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*, **2004**, 43(3), 186 – 194.
4. Zhanga F., Chena Sh., Dong L., Lei Y., Liua T., Yin Y. *Applied Surface Science*, **2011** 257, 2587–2591



# АДСОРБЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ПАВ – КРЕМНЕЗЕМ

Эльтеков А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской Академии  
Наук, Москва, Россия, 119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4  
a.eltekov@gmail.com*

Фундаментальные исследования взаимодействия поверхностно-активных веществ (ПАВ) с твердыми телами различной природы способствуют успешному развитию технологических процессов на основе ПАВ. [1, 2]. В настоящее время особый интерес представляют неионогенные ПАВ, которые считаются наиболее экологичными благодаря высокой скорости биоокисления их молекул при утилизации.

Адсорбенты нового поколения семейства СБА-15 и МСМ-41, поровое пространство которых представляет собой регулярные каналы цилиндрической формы, были синтезированы темплатным способом. Характеристики синтезированных адсорбентов были определены по результатам электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и низкотемпературной адсорбции азота [3, 4]. Особенно актуально изучение адсорбции водных растворов неионогенных ПАВ синтезированными кремнеземными адсорбентами нового поколения СБА-15 и МСМ-41. В настоящей работе измерены изотермы адсорбции неионогенных ПАВ из водных растворов кремнеземными мезопористыми адсорбентами СБА-15 и МСМ-41 при двух температурах. В работе были изучены неионогенные ПАВ *n*-алкил-полиоксиэтилены и *n*-алкил-глюкозиды, состав которых контролировался методом масс-спектрометрии МАЛДИ.

Было показано, что изотермы адсорбции неионогенных ПАВ из водных растворов на гидрофильных поверхностях синтезированных кремнеземных адсорбентов СБА-15 и МСМ-41 имеют S-образную (сигмоидную) форму: в области низких равновесных концентраций изотерма адсорбции неионогенных ПАВ практически линейна, при высоких равновесных концентрациях ПАВ наблюдается резкий подъем с последующим почти горизонтальным участком (плато), характеризующим постоянство величины адсорбции ПАВ (насыщение) адсорбционного пространства молекула неионогенного ПАВ [3-5].

Для описания экспериментальных изотерм адсорбции неионогенных ПАВ из водных растворов адсорбентами СБА-15 и МСМ-41 в широкой области равновесных концентраций было использовано общее уравнение изотермы адсорбции ПАВ. Были рассчитаны константы уравнения равновесия в системе неионогенный ПАВ – кремнеземный адсорбент и обсуждены их зависимости от структуры ПАВ, размеров пор адсорбента и температуры эксперимента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Rosen M. J., Kunjappu J.T. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York, **2004**, 576.
2. Zhang R., Somasundaran P. *Adv. Colloid. Interfac. Sci.*, **2006**, 123-126, 213-229.
3. Eltekov A.Y., Findenegg G.H. *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1150, 236-240.
4. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К. VI Всерос. Каргинская конф., Москва **2014**, 656-657.
5. Eltekov A.Yu. *Sorption and chromatography processes*, **2015**, 15, 456-463.

# АДСОРБЦИЯ ГЛОБУЛЯРНЫХ БЕЛКОВ КРЕМНЕЗЕМНЫМИ СИТАМИ

Эльтеков А.Ю., Эльтеков Ю.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской Академии  
Наук, Москва, Россия, 119071 Россия, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4  
a.eltekov@gmail.com*

Фундаментальные исследования адсорбции водорастворимых биополимеров пористыми твердыми телами внесли заметный вклад в развитие коллоидной химии дисперсных систем. Они важны не только для развития теории межмолекулярных взаимодействий, но и для решения различных прикладных задач. Результаты таких исследований позволили выяснить закономерности поведения белковых макромолекул на поверхности и в порах твердых тел, а также оценить влияние таких факторов, как рН среды, химическое состояние поверхности и пористость адсорбента на конформацию макромолекул белка в водном растворе и энергию адсорбции.

В настоящей работе изучена адсорбция глобулярного белка - альбумина сыворотки крови быка (БСА) из водных растворов пористыми кремнеземами при двух температурах. В качестве пористых кремнезёмов были применены макропористые стекла, силикагели и силохромы, обладающие молекулярно-ситовыми свойствами. Анализ зависимостей максимальных величин адсорбции альбумина от диаметров пор кремнеземных адсорбентов позволил оценить размеры структурных образований макромолекул белков в водных растворах при 293 К и изменение структуры белков при повышении температуры до 318 К.

Сравнение видимых размеров белковых макромолекул, рассчитанных по изотермам адсорбции и полученных по рентгеноструктурным данным, позволяет предположить, что образуются адсорбционные слои, прочно (необратимо) связанные с поверхностью вблизи отверстий пор сорбентов. Эти слои препятствуют или полностью блокируют миграцию макромолекул БСА в полости сорбентов размером менее 20 нм. Самоорганизация адсорбционных слоев может быть обусловлена гидратными взаимодействиями гидрофобных групп макромолекул и электростатическими взаимодействиями, приводящими к образованию электрического двойного слоя. Эффективные размеры макромолекул, рассчитанные без учета толщины адсорбционных слоев и электростатического отталкивания, могут быть завышены в 2-3 раза. Рассмотрен вклад ассоциации белковых молекул, накопленных вблизи отверстий пор в адсорбенте.

Обсужден механизм взаимодействия глобулярных белков с поверхностью пористых кремнезёмов и влияние температуры на адсорбцию белков.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Eltekov A.Yu. *J. Chromatography A*, **2005**, *1100*, 15-19.
2. Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **2010**, *46*, 56-59.
3. Eltekov A.Yu., Eltekov Yu.A. *Sorption and Chromatography Processes*, **2018**, *18*, 810-815.

## ГЕМИНИ-АМФИФИЛ НА ОСНОВЕ СПЕРМИНА С РАЗВЕТВЛЕННЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Яковлев О.А., Пучков П.А., Маслов М.А.

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,  
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия  
119571, Россия, г. Москва, просп. Вернадского, 86  
Oleg21byan@yandex.ru*

Генная терапия – перспективное направление для создания мРНК вакцин. Она основана на введении мРНК вируса, для выработки иммунитета от инфекционных заболеваний. Для введения мРНК необходимо использовать систему доставки. В качестве невирусной системы доставки можно использовать катионные липосомы, которые конструируют на основе липофильных компонент. Катионные липосомы обладают рядом преимуществ: сходством с химическим составом мембран клеток, низкой цитотоксичностью, возможностью варьирования размеров, низкой иммуногенностью, биodeградируемостью.

В качестве основного компонента катионных липосом выступает катионный гемини-амфифил, который обеспечивает упаковку мРНК за счет электростатического взаимодействия и её перенос в клетки. Гемини-амфифилы представляют собой симметричные молекулы, которые обладают более низкой ККМ по сравнению со своими «моно» аналогами, что позволяет формировать катионные липосомы с меньшим количеством вещества. Структурные компоненты гемини-амфифила играют ключевую роль в эффективности доставки мРНК. Например, известно, что модификация аминокислотных гидроксильными заместителями способствует снижению рКа, что может улучшать эффективность высвобождения мРНК в цитоплазму клеток [1]. В данной работе нами получен гемини-амфифил на основе спермина, модифицированного разветвленными алкильными заместителями и гидроксипропиловыми группами.

Синтез осуществляли в несколько стадий. В начале получали региоселективное производное спермина, а по реакции Гриньяра получали гептадекан-9-ол, и его гидроксильную группу активировали действием карбонилдиимидазола. На следующей стадии проводили конденсацию производного спермина и активированного производного гептадекан-9-ола. Затем удаляли защитную группу и по вторичным аминным группам вводили гидроксипропиловые группы действием оксирана, что приводило к получению целевого соединения.

Таким образом, был получен гемини-амфифил, который будет использован для создания катионных липосом с последующим изучением физико-химических характеристик и эффективности доставки мРНК.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Staci Sabnis, E Sathyajith Kumarasinghe, Timothy Salerno, Tatiana Ketova. *Molecular Therapy*, **2018**, 26, 1509-1542.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-10168, <https://rscf.ru/project/23-73-10168/>

## ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В ФИЗИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ

Ярышева А.Ю., Назаров А.И., Ярышева Л.М.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991, Россия, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр.3  
alyonusha@gmail.com*

Деформация полимеров по механизму крейзинга в физически-активных жидких средах (ФАЖС) известна как проявление эффекта Ребиндера. Крейзинг сопровождается самодиспергированием полимера и формированием наноразмерной фибриллярно-пористой структуры, которая может выступать в роли матрицы нанокомпозитов или полимер-полимерных смесей. До настоящего времени основные результаты по крейзингу были получены для гидрофобных частично кристаллических и аморфных полимеров. Однако в близко связанных с жизнедеятельностью человека областях (в медицине, в быту и др.), существует потребность в широком использовании гидрофильных полимеров. В связи с этим исследование условий реализации крейзинга для гидрофильных полимеров является актуальной задачей и представляет научный и практический интерес.

В данной работе в качестве гидрофильного полимера выбран поливиниловый спирт (ПВС) со степенью кристалличности 47 % - нетоксичный, биосовместимый полимер с ценными оптическими, газоразделительными, механическими и другими полезными функциональными свойствами. Исходя из способности жидкости пластифицировать полимер и/или понижать его поверхностную энергию, были определены ФАЖС по отношению к пленкам ПВС. Исследованы механические свойства и структура ПВС при деформировании в ФАЖС различной природы (алифатические спирты, углеводороды, хлорированные углеводороды, природные масла).

Установлено, что особенностью деформации ПВС является зависимость механизма крейзинга от исходного влагосодержания в полимере, температуры деформирования и введения пластификаторов, то есть определяется факторами, влияющими на температуру стеклования аморфной фазы. Вытяжка ПВС в ФАЖС по механизму классического крейзинга осуществляется в условиях, когда температура стеклования аморфной фазы полимера выше температуры деформирования. Этот вид деформации сопровождается развитием множества крейзов, чередующихся с участками недеформированного полимера. По мере снижения температуры стеклования ПВС наблюдается переход от классического к межкристаллитному крейзингу, для которого характерно развитие фибриллярно-пористой структуры в пространстве между ламелями.

Таким образом, в работе исследованы условия реализации классического и межкристаллитного крейзинга при деформировании пленок ПВС в ФАЖС, получены гидрофильные полимерные материалы с пористостью до 55 об.%, которую можно контролировать степенью растяжения пленок, что в дальнейшем при введении в пористую структуру модифицирующих добавок позволит получить новые функциональные нанокомпозитные материалы на основе гидрофильного полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 23-23-00180.

ISBN 978-5-6050079-0-6



9 785605 007906 >



Конференция проходит при поддержке:

