

**НАУЧНО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«СИРИУС»**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ
МЕЖДУНАРОДНОЙ МОЛОДЕЖНОЙ
НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ
РАЗВИТИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ»**

**16 -18 ноября 2022 г.
СОЧИ**

Редакционная коллегия:

Иванов Д.А., Ахьямова А.Ф., Бовсуновская П.В., Пирязев А.А., Есаулова И.Г.
Современные тенденции развития функциональных материалов: Материалы докладов Международной молодежной научной конференции (16–18 ноября 2022 г., Научно-технологический университет «Сириус», Сочи, Россия) / под ред. Иванов Д.А., Ахьямова А.Ф., Бовсуновская П.В., Пирязев А.А., Есаулова И.Г. – Сочи: Научно-технологический университет «Сириус», 2022. – 69 с.

Материалы Международной молодежной научной конференции «Современные тенденции развития функциональных материалов» (16–18 ноября 2022 г., Научно-технологический университет «Сириус», Сочи, Россия) включают доклады, представленные учеными из России и других стран. Конференция посвящена обсуждению актуальных направлений исследований в области умных материалов на основе мягких сред, включая биоматериалы; функциональных материалов для высокотехнологичных применений, а также современных методов исследования материалов.

Книга может быть интересна широкому кругу специалистов в области химии, физики, биотехнологии, медицины и др., а также преподавателям, аспирантам и студентам химических, физических и биоинженерных специальностей.

Публикации изложены в авторской редакции с минимальными техническими исправлениями.

Оглавление

Изучение кинетики кристаллизации и надмолекулярной структуры композитов на основе термопластичных полиуретанов и наночастиц серебра	5
Саморегенерируемые полимерные пленки «гость-хозяин» на основе тиалированного пиллар[5]арена и Моксифлоксацина гидрохлорида, способные к подавлению роста патогенных биопленок	6
Синхротронные исследования эволюции структуры функциональных материалов под действием внешних факторов	7
Разработка современного остеопластического материала для регенеративной хирургии костного скелета челюстей	8
Перспективы развития метода нанокалориметрии для in-situ исследований	9
Исследование биомеханических свойств эритроцитов с помощью методов зондовой микроскопии	10
Мягкий магнитный робот для минимально инвазивного удаления биопленок из уретральных катетеров	11
Влияние природы осадителя на механизм структурообразования, структуру и свойства полипропиленовых мембран, получаемых методом N-TIPS	12
Определение кинетики сорбции аэрогелей в диоксиде углерода при сверхкритических параметрах состояния методами спектроскопии ЯМР ^{13}C	13
Новые магнитные и оптические материалы на основе боратов: какие данные можно получить с помощью комбинации экспериментальных методов?	14
Твердотельные среды на основе органических красителей	15
Концентрация магнитных наночастиц в оболочке полиэлектrolитных микрокапсул как ключ к управлению частотой низкочастотного магнитного поля для изменения проницаемости оболочек	16
Синтез блок-сополимеров на основе стирола и различных (мет)акрилатов	17
Исследование оптических свойств углеродных точек из о-фенилендиаминa при изменении полярности и pH среды	18
Разработка способа получения и активации металл-органического каркаса Sr-BDC	19
Циклодекстрины и металл-органические каркасы на их основе как носители иммуномодулятора барицитиниба	20
Каталитическое превращение диоксида углерода в циклические карбонаты в мягких условиях	21
Металлорганические каркасные структуры MIL-88a как аддитивная модификация протонно-обменных мембран для водородных топливных элементов	22
Комбинаторный подход к получению ультратонких гибридных материалов на основе оксида графена и хромофоров для органической электроники	23
Влияние фазового состава на антибактериальные свойства материалов для изготовления биокерамики	24
Кристаллохимический дизайн новых твердотельных люминофоров на основе Ba-содержащих боратов редкоземельных элементов для LED светодиодов	25
Электрокаталитический синтез как универсальный подход к получению веществ с добавленной стоимостью, синтезу важных в промышленном отношении прекурсоров для фармацевтических препаратов и пластмасс, повышению ценности побочных продуктов биомассы и очистке сточных вод	26
Разработка и исследование новых мембран со смешанной матрицей на основе поливинилиденфторида	27
Разработка антибактериального покрытия на основе наноразмерных оксидных структур и нанокристаллической целлюлозы	28
Изучение физико-механических свойств самоармированных композиционных материалов на основе ориентированного волокна сверхвысокомолекулярного полиэтилена	29
Использование электронного носа с чувствительным слоем на основе оксида цинка допированного алюминием для оценки качества переработанного пластика	30
Электроактивные наномодифицированные эластомеры: технологические аспекты изготовления и перспективы применения	31
Синтез и применение магнитных наночастиц для микроскопии сверхвысокого разрешения	32
Изучение роста наночастиц в процессе индукционно потоковой левитации на модельной системе	

золото.....	33
Оценка эффективной усиливающей площади поверхности подложек для SERS-спектроскопии	34
Нитрозильный комплекс железа с тиосульфатными и тиомочевинными лигандами: особенности связывания с альбумином и влияние на активность фосфодиэстеразы циклического гуанозинмонофосфата.....	35
Водные дисперсии наночастиц оксида тантала для тераностики.....	36
Получение и исследование свойств микрокристаллических модификаций рибофлавина для биотехнологических применений.....	37
Гибридные материалы с магнитными свойствами на основе натурального шелка паука.....	38
Влияние углеродных материалов на характеристики редокс-активных полимеров.....	39
Новые первапорационные мембраны на основе поливинилового спирта, модифицированного Zr-MOFs.....	40
Разработка антибактериальных покрытий на основе титан-ванадиевых оксидных нанопленок методом атомно-слоевого осаждения.....	41
Прямой синтез наноструктурного и наносферического кремнезема методом индукционной потоковой левитации: синтез, разработка и каталитическое применение.....	42
Супрамолекулярные комплексы для доставки лекарственных средств.....	43
Физико-химические свойства и биосовместимость эмульсий, стабилизированных полисахаридными и гибридными металлоксид/полисахаридными частицами.....	44
Рентгеноструктурные исследования пероксосольватов и гидразиносольватов.....	45
Образование/разложение продуктов разряда в магний-кислородных аккумуляторах с апротонным электролитом.....	46
Наночастицы на основе пиллар[5]аренов и Cu(I) для детектирования и связывания CO ₂	47
Исследование особенностей самосборки сверхмягких графт-сополимеров.....	48
Исследование эволюции фазового состава при нагреве в системе «никель-алюминий» методом дифракции синхротронного излучения.....	49
Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты: синтез и экстракционные свойства.....	50
Новые термоэлектрические полимерные материалы.....	51
Магнитные наноконкомпозиты на основе карбоната кальция в качестве управляемого носителя для доксорубина.....	52
Температурные превращения двойных фосфатов магния-натрия при получении биокерамики..	53
Технология защиты материальной продукции методом 3D гелевой печати.....	54
Визуализация макрофагов in vivo с использованием флуоресцентных микрокапсул в качестве модельного носителя для доставки лекарственных средств.....	55
Углеродный субстрат как фактор, определяющий состав и свойства микробных полигидроксиалканоев.....	56
Сверхразрешающая оптическая микроскопия с помощью микросфер.....	57
Дизайн новых органических полупроводниковых материалов. Влияние морфологии на зарядово-транспортные характеристики.....	58
Комбинированное оптическое исследование поведения функциональных плазмонных наночастиц внутри раковых клеток млекопитающих.....	59
Циклометаллированные комплексы иридия(III) с N-бензилбензимидазолами – синтез, строение и свойства.....	60
Метод корреляции цифровых изображений: основы, алгоритмы, применения и примеры в задачах материаловедения.....	61
Новые Янус структуры для фотокаталитического расщепления воды.....	62
Роль активных форм кислорода в биологической активности фуллеренолов различной структуры. Биоллюминесцентный мониторинг.....	63
Жидкие металлы в создании материалов для высокотехнологичных применений.....	64
Новые огнеупорные композиты на основе пенополиуретана и природных наноматериалов.....	65
Волокна на основе углеродных нанотрубок со вкрученными частицами золота.....	66
Поляризационно-оптические свойства кристаллов GaSe:S в терагерцовом спектральном диапазоне.....	67
Разработка методов синтеза наноконюгатов на основе оксида графена и детонационного наноалмаза для систем адресной доставки лекарств.....	68
(NH ₄) ₃ N(Ge ₇ O ₁₆)(H ₂ O) _{2.72} - прекурсор для монолитных GeO ₂ -аэрогелей.....	69

Изучение кинетики кристаллизации и надмолекулярной структуры композитов на основе термопластичных полиуретанов и наночастиц серебра

Абукаев А.Ф.^{1,2,3}, Горбунова М.А.^{2,3}, Иванов Д.А.^{2,3}, Анохин Д.В.^{2,3}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

³Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: abukaev.af@phystech.edu

Термопластичные полиуретаны (ТПУ) являются линейными блок-сополимерами и относятся к классу адаптивных термочувствительных материалов. Широкое применение ТПУ в медицине, обусловлено биосовместимостью, биоразлагаемостью и широкой доступностью. Также они демонстрируют эффект памяти формы, температура переключения механических свойств которого близка к температуре человеческого тела. С целью настройки электропроводности, антибактериальных, механических и термических характеристик ТПУ в них вводят металлические нанонаполнители [1]. Ранее было показано, что композиты ТПУ и наночастиц оксида железа (III) демонстрируют способность к локальному нагреву под действием магнитного поля [2].

В данной работе методами синхротронного рентгеновского рассеяния в больших углах и дифференциальной сканирующей калориметрией изучен процесс кристаллизации композитов ТПУ на основе поли(1,4-бутиленгликоль) адипината (ПБА) и поли-ε-капролактон диола (ПКЛ) с различным содержанием наночастиц серебра: 0, 0.5, 1 мас.%. Показано, что введение наночастиц приводит к уменьшению показателя Аврами с 2.53 до 2.10, что свидетельствует об изменении механизма нуклеации. В процессе отжига наблюдается рост общей кристалличности и уменьшение доли β-фазы, что свидетельствует о переходе в более стабильную α-фазу. При этом, наночастицы серебра приводят к замедлению полиморфного перехода. Кроме того, наночастицы влияют на супрамолекулярную организацию полимера в виде изменения периода закручивания кольцевых сферолитов ПКЛ. Это объясняется конкуренцией процессов фазового разделения жестких и мягких блоков и кристаллизации полиэфира. Подобное поведение сопровождается понижением фазового контраста и уменьшением механических напряжений на поверхности ламели.

Проведенные исследования важны для изготовления новых адаптивных функциональных материалов с возможностью тонкой надстройки механических и термических характеристик. Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки (№ регистрации ААА-А19-119032690060-9).

Литература

1. Anokhin D.V, Gorbunova M.A., Badamshina E.R. Recent Advances in the Synthesis and Application of Thermoplastic Semicrystalline Shape Memory Polyurethanes // Polymer science, series B. 2020. V. 62. P. 427.

2. Mohr R., Kratz K., Weigel T., Lucka-Gabor M., Moneke M., Lendlein A. Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2006. V. 103. P. 3540.

Саморегенерируемые полимерные пленки «гость-хозяин» на основе тиалированного пиллар[5]арена и Моксифлоксацина гидрохлорида, способные к подавлению роста патогенных биопленок

Александрова Юлия Игоревна

Аспирант, 3 г.о.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М.

Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: a.julia.1996@mail.ru

Основной проблемой при борьбе с инфекционными заболеваниями является образование биопленок патогенных микроорганизмов и вирусов, которые проявляют резистентность к известным антибиотикам [1, 2]. До 80 % всех бактериальных инфекций человека связаны с образованием биопленок патогенными микроорганизмами [2]. Наряду с этим, образование микробных биопленок ускоряет коррозию металлов, приводит в негодность медицинское оборудование. Использование полимерных композиций, способных длительно ингибировать образование биопленок, позволит устранить эти недостатки [3, 4]. А за счет новых «умных» функций, таких как саморегенерация, контролируемая адгезия микробных клеток, формирование систем гость-хозяин (макроцикл /антибиотик или антисептик), супрамолекулярные полимеры являются перспективными компонентами для антибактериальных материалов.

В данном исследовании были получены пленки, содержащие фрагменты пиллар[5]арена, с использованием тиол/дисульфидной окислительно-восстановительной сшивки. Полученные пленочные структуры продемонстрировали способность к самозаживлению под действием кислорода воздуха. Методами электронной спектроскопии поглощения, двумерной ^1H - ^1H NOESY и DOSY ЯМР спектроскопии была показана способность пиллар[5]арена, входящего в состав пленок, образовывать комплексы с антимикробным препаратом фторхинолонового ряда – моксифлоксацина гидрохлоридом состава 2:1 ($\lg K_{\text{acc}} = 6.20$). Содержащие моксифлоксацин пленки на основе тиалированного пиллар[5]арена эффективно подавляли развитие биопленок патогенных микроорганизмов *Staphylococcus aureus* и *Klebsiella pneumoniae* на адгезивных поверхностях.

Предложенные нами уникальные биоматериалы, устойчивые к внешним условиям, могут найти применение в качестве новых форм полимерных антибактериальных покрытий с функцией самозаживления в медицинских учреждениях для улучшения санитарно-гигиенической обстановки, развивая высокотехнологичное здравоохранение и технологии здоровьесбережения.

Литература

1. Parsek, M.R. Bacterial Biofilms: An Emerging Link to Disease Pathogenesis / M.R. Parsek, P.K. Singh // Annu. Rev. Microbiol. – 2003. – V. 57. – № 1. – P. 677-701.
2. Verderosa, A.D. Bacterial Biofilm Eradication Agents: A Current Review / A.D. Verderosa, M. Totsika, K.E. Fairfull-Smith // Front. Chem. – 2019. – V. 7. – 824.
3. Boudarel, H. Towards standardized mechanical characterization of microbial biofilms: analysis and critical review /H. Boudarel, J. D. Mathias, B.Blaysat, M. Grédiac //NPJ Biofilms Microbiomes. – 2018. – V. 4. – P.1-15.
4. Verderosa, A.D. Bacterial Biofilm Eradication Agents: A Current Review / A.D. Verderosa, M. Totsika, K.E. Fairfull-Smith // Front. Chem. – 2019. – V. 7. – P.824.

Синхротронные исследования эволюции структуры функциональных материалов под действием внешних факторов

Анохин Денис Валентинович

*Старший научный сотрудник
МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, Россия
E-mail: anokhin@icp.ac.ru*

Полимерные и жидкокристаллические материалы, способные контролируемым образом менять свои свойства под внешними воздействиями, называют «умными». Такие материалы привлекают в последние годы большой интерес, поскольку сочетают простоту получения и широкий спектр параметров, характерный для синтетических материалов с адаптивным поведением живых систем. Изменение электронных, транспортных и механических свойств под действием нагрева, УФ-облучения, изменения влажности, pH и т.д. связано с наличием у «умных» материалов разнообразия 2D и 3D наноструктур, сформированных на различных иерархических уровнях. Для их изучения требуются новые *in situ* экспериментальные подходы с высоким временным и пространственным разрешением.

В представленном докладе дается несколько примеров использования комплексных методов изучения структуры и свойств адаптивных материалов с применением синхротронного источника. Такие методы позволяют определить механизмы формирования многоуровневой морфологии тонких пленок клинообразных амфифильных соединений для получения на их основе органических цеолитов [1]. Анализ динамики структурообразования термопластичных полиуретанов в процессе деформации позволяет сделать важные выводы о природе эффекта памяти формы в подобных полимерах [2]. Использование метода сверхбыстрой калориметрии на чипе выявляет движущие силы кристаллизации многокомпонентных систем и природу полиморфизма полимеров [3]. Представленные результаты могут быть использованы для разработки оригинальных подходов к получению новых материалов.

Благодарности

Работы выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2022-1117 от 30.06.2022 г.).

Литература

1. Grafkskaia, K. N.; Anokhin, D. V.; Zimka, B. I.; Zhu, X.; Ivanov, D. A. An “on–off” switchable cubic phase with exceptional thermal stability and water sorption capacity // *Chem. Comm.* 2017, V.53, p.13217-13220.
2. Anokhin, D.V.; Gorbunova, M.A.; Abukaev, A.F.; Ivanov, D.A. Multiblock thermoplastic polyurethanes: In situ studies of structural and morphological evolution under strain. // *Materials*. 2021, V.14(11), p.3009-3016.
3. M.A. Gorbunova et al. // The effect of separation of blocks on the crystallization kinetics and phase composition of poly(butylene adipate) in multi-block thermoplastic polyurethanes. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2022, 24, 902-913.

Разработка современного остеопластического материала для регенеративной хирургии костного скелета челюстей

Афонин И.С.¹, Апанасевич В.И.¹

Научный руководитель: Апанасевич Владимир Иосифович, д.м.н., профессор.

¹ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России

В работе представлено исследование биохимических свойств синтезированного остеопластического материала на основе оксида циркония CaSiO_3 , допированного фосфатами кальция ГАП ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и ТКФ ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Исследована способность данного материала ускорять процессы регенерации в кости, за счет биоактивного состава. Опытным путем доказано отсутствие токсического воздействия материала на организм подопытного.

Цель исследования. Определить степень токсического воздействия синтезированной биокерамики на организм подопытного, а также опытными путем доказать ее остеокондуктивные\остеоиндуктивные свойства.

Материалы и методы. Для достижения поставленных целей экспериментальным путем лунка удаленного нижнего резца кролика заполнялась дисперсной формой биокерамического материала. Для определения наличия или отсутствия воспалительных реакций в организме у подопытного берется кровь на анализ (на 2,4,8,16,24 сутки). Одновременно проводятся рентгенологические исследования зоны интереса-нижней челюсти, для отслеживания динамики процессов регенерации костной ткани.

Результаты и обсуждения. В ходе проведения эксперимента забор крови осуществлялся в ветеринарной клинике, при асептических условиях. Забор крови производится из ушной вены кролика. Пауза в кормлении выдержана в течении 8 часов перед анализами. Исходя из полученных нами данных по клиническому анализу крови, процессов воспалительного характера в организме кролика не выявлено, все основные показатели колеблются в интервале нормы. Повышение уровня кальция в крови свидетельствует о процессе костной регенерации после удаления зуба.

Динамическое наблюдение рентгенограмм показывает картину регенерации костной ткани в области лунки удаленного зуба. Об этом свидетельствует увеличение плотности костной структуры лунки от +37ЕН на первые сутки и до +1090ЕН на шестьдесят третьи сутки. Контур лунки прекращает прослеживаться уже на 35-е сутки, признаков остеолита не выявлено. Окружающие мягкие ткани интактны. Замыкательная пластинка альвеолярного гребня н/челюсти четкая, ровная, прослеживается на всем протяжении.

Выводы. В работе экспериментальным путем было подтверждено отсутствие токсичности данного материала, об этом свидетельствует картина крови, показатели которой находятся в пределах нормы. Также рентгенологически подтверждено участие данного материала в процессе заживления лунки удаленного зуба. Данная биокерамика может быть рассмотрена как материал биокерамического класса, со свойствами схожими с костью, которая бы участвовала в репаративном остеогенезе дефектов костной ткани.

Литература

1. *Родионов И.В.* Научные подходы к созданию биосовместимых имплантационных материалов. – Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2004. – 9с
2. *Juhász J.A., Best S.M.,* Bioactive ceramics: Processing, structures and properties, *J.Mater. Sci.* 47 (2012) 610–624. doi:10.1007/s10853-011-6063-x.
3. *Fini M., Giavaresi G., Torricelli P., et al.* Osteoporosis and biomaterial osteointegration, *Biomed. Pharmacother.* 58 (2004) 487–493. doi: 10.1016/j.biopha.2004.08.016.
4. *Stevens M.M.,* Biomaterials for bone tissue engineering, *Mater. Today.* 11 (2008) 18–25. doi:10.1016/S1369-7021(08)70086-5.

Перспективы развития метода нанокалориметрии для *in-situ* исследований

А.Ф. Ахьямова^{1,2}, Е.А. Берсенева¹, Е.В. Ковов², А.П. Мельников^{1,2}, Д.А. Иванов^{1,2,3}

¹*Институт проблем химической физики РАН*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

³*Научно-технологический Университет “Сириус”*

В настоящее время разрабатывается и совершенствуется широкий спектр аналитических экспресс-методов, позволяющих проводить физико-химический анализ различных органических соединений. Работа посвящена исследованию микроколичеств лекарственных препаратов и полимерных материалов, принципиально новым методом, а именно комбинацией нанокалориметрии и рамановской спектроскопии, а также вопросов, связанных с термодинамикой процессов полиморфизма в данных материалах.

Стоит учитывать, что обсуждаемый экспресс-метод отвечает ряду необходимых требований, которые, с одной стороны, обеспечивают быстрый анализ фармацевтических препаратов (время эксперимента – менее 100 миллисекунд), а, с другой стороны, дают наиболее полную информацию о структуре и теплофизических свойствах материала. Помимо чрезвычайно высокой скорости эксперимента, метод имеет еще одно ключевое преимущество, а именно, обладает сверхвысокой чувствительностью к образцу, а значит, позволяет работать со сверхмалыми количествами веществ (от 1 нанограмма). Сочетание данных характеристик: высокая чувствительность и быстрое действие – важно для практического применения в областях, связанных с разработкой и контролем качества лекарственных препаратов, а также полимерных материалов, где именно это играет одну из решающих ролей в выборе метода исследования. Именно в этих областях исследования масса образца лимитирована либо высокой стоимостью синтеза нового препарата, либо малым количеством поставляемого материала. Поэтому разработка данных экспресс-методов в перспективе поможет в оптимизации и ускорении процесса анализа, увеличении его точности, а также уменьшению стоимости контроля над качеством. Используемый в работе метод нанокалориметрии помимо всего прочего дает возможность его интеграции с другими экспериментальными методиками, например с рамановской микроскопией. Разработанный полимерный держатель и зажим позволяют обеспечить необходимую фиксацию образца в процессе эксперимента. Используемый в работе метод нанокалориметрии, помимо всего прочего, дает возможность его интеграции с другими экспериментальными методиками, например с поляризационной оптической микроскопией, атомно-силовой микроскопией и рентгеновской дифракцией [1,2].

В ходе работы было проведено совмещение методов нанокалориметрии с Рамановской микроскопией и получены данные о градиенте температуре на нитрид кремниевой мембране чипа в зависимости от расстояния до нагревателей. Отработана методика фокусировки луча заданной мощности на образце массами порядка нескольких нанограммов. Отработан процесс калибровки для мощностей менее 15 %, при которых не фиксируется процесс деформации нитрид-кремниевой мембраны калориметрического сенсора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ в рамках проекта № 22-73-00081.

Литература

1. *Melnikov A.P., Rosenthal M., Rodygin A.I., Doblaz D., Anokhin D.V., Burghammer M., Ivanov D.A.* Re-exploring the doublemelting behavior of semirigid-chain polymers with an in-situ combination of synchrotron nano-focus X-ray scattering and nanocalorimetry // *Eur Polym J.* 2016. V.81. P. 598-606.

2. *Gaisford S.* Calorimetry for amorphous content quantification// *European pharmaceutical review.* 2007. V.3. P. 50-52.

Исследование биомеханических свойств эритроцитов с помощью методов зондовой микроскопии

Ахметова А.И.¹, Советников Т.О.², Яминский И.В.²

Инженер, к.ф.-м.н.

¹НИИ ФХБ имени А.Н.Белозерского МГУ, Москва, Россия

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

E-mail: akhmetovaai@my.msu.ru

Механические характеристики клеточной мембраны являются важным показателем целостности структуры, а также могут свидетельствовать о начале развития некоторых патологий. Отклонения в форме, размерах, жесткости или шероховатости клеточных линий начинают связывать с конкретными диагнозами. И одним из наиболее наглядных инструментов, позволяющий решать подобные задачи, является атомно-силовая микроскопия (АСМ).

В данной работе сравнивались морфология и геометрические характеристики эритроцитов, измеренные с помощью АСМ на воздухе на покровном стекле и с помощью СКМ (сканирующей капиллярной микроскопии) в жидкости на полилизине. Среднее значение шероховатости, измеренное с помощью АСМ по 10 эритроцитам, при расчете среднеквадратичной шероховатости по выделенному кадру составила 48,9 нм, при измерении по 5 сечениям Ra 31 нм, Rq 36 нм. По результатам измерений можно охарактеризовать средний профиль как имеющий узкие пики и впадины, при этом по параметру асимметрии в выборке поровну эритроцитов, имеющих глубокие поры в рельефе и имеющих выступы [1].

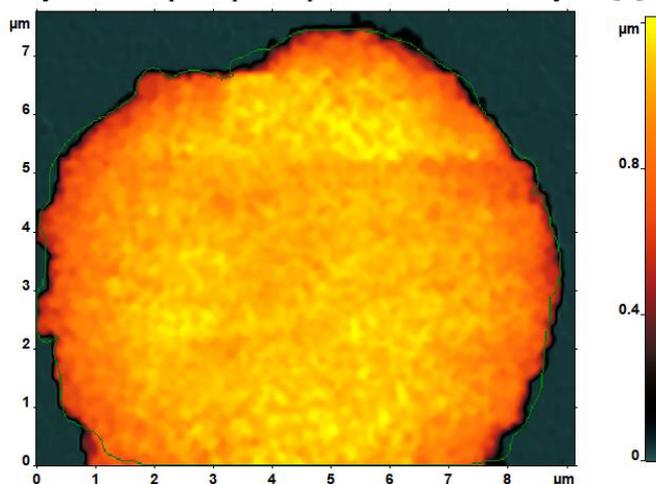


Рисунок 1. СКМ-изображение эритроцита, зеленой линией выделена область, по которой рассчитывается среднеквадратичное отклонение от плоскости.

Значение объема эритроцита в СКМ по сравнению с исследованиями на воздухе на АСМ значительно изменилось, почти в 7 раз, а шероховатость осталась почти неизменной – Ra 35 ± 6 нм по данным СКМ и 31 ± 5 нм по данным АСМ. Таким образом, можно сделать вывод, что поверхность мембраны эритроциты не претерпевает значительных деформаций в процессе высыхания. Важным преимуществом СКМ перед остальными методами является несиловое воздействие на объект исследования в процессе измерения, а также возможность проводить исследования в естественной среде – в жидкости.

Литература

1. Синицына О. В., Ахметова А. И., Яминский И. В. Атомно-силовая микроскопия эритроцитов: новые диагностические возможности // *Медицина и высокие технологии*. 2022. № 1. 9–12.

Мягкий магнитный робот для минимально инвазивного удаления биопленок из уретральных катетеров

Бабурова П.И., Кладько Д.В.

Студент

Национальный исследовательский университет ИТМО,
Химико-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: baburovapolina1999@gmail.com

Катетер-ассоциированная уретральная инфекция – заболевание, связанное с ношением постоянного уретрального катетера, заселением его колониями бактерий и образованием биопленки, в особенности актуальное для пожилых людей и пациентов стационара. Ежегодно регистрируется более 600000 случаев катетер-ассоциированной уретральной инфекции, 15000 из которых заканчиваются летальным исходом [1]. Основным подходом для профилактики уретральной инфекции является использование антимикробных и антиадгезионных покрытий для катетеров. Главный недостаток такого метода связан с развитием устойчивости бактерий к антибиотикам, также с высокой токсичностью и не селективностью используемых агентов [2]. Следовательно, на данный момент не существует эффективного метода профилактики или ликвидации биопленки из уретрального катетера, кроме травматического и дорогостоящего удаления и замены его на новый каждые несколько дней.

В этой работе мы демонстрируем мягкого магнитного робота как новый, минимально инвазивный, безопасный и эффективный подход к удалению биопленки из уретрального катетера *in vitro*. Мы описываем дизайн эволюции роботов, начиная с простой 2D-пластины и заканчивая 3D-октаграмом, чтобы найти наиболее эффективную конструкцию для удаления биопленки. Так, были изготовлены семь дизайнов робота (размер 4,5x15 мм), охарактеризованы и протестированы в присутствии вращающегося магнитного поля. Перед экспериментальной проверкой предложенной концепции мы использовали мультифизическое моделирование, чтобы спрогнозировать возможность удаления биопленки под действием напряжения сдвига жидкости, возникающего при вращении робота под действием магнитного поля. Моделирование было реализовано с помощью COMSOL Multiphysics 6.0. Магнитные роботы продемонстрировали превосходную эффективность удаления биопленки из катетера Нелатона 20F для штаммов грамотрицательных и грамположительных бактерий (*Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus aureus*). Полная очистка катетера была достигнута роботом-октаграмом (скорость $2,88 \pm 0,6$ мм/с) при частоте 15 Гц и амплитуде 10 мТл, что также согласуется с результатами моделирования.

Литература

1. Stewart S. et al. Epidemiology of healthcare-associated infection reported from a hospital-wide incidence study: considerations for infection prevention and control planning //Journal of Hospital Infection. – 2021. – Т. 114. – С. 10-22.
2. Koo H. et al. Targeting microbial biofilms: current and prospective therapeutic strategies //Nature Reviews Microbiology. – 2017. – Т. 15. – №. 12. – С. 740-755.

Влияние природы осадителя на механизм структурообразования, структуру и свойства полипропиленовых мембран, получаемых методом N-TIPS

Баско А.В., Юров М.Ю., Лебедева Т.Н., Почивалов К.В.

*Научный сотрудник
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
г. Иваново, Россия
E-mail: avb@isc-ras.ru*

Одним из наиболее распространенных методов получения микрофильтрационных мембран из частично кристаллических (ЧК) полимеров является метод термически индуцированного фазового распада (ТИФР, TIPS), который заключается в приготовлении гомогенной смеси ЧК полимера с растворителем при повышенной температуре, формовании из нее прекурсора мембраны в виде полого волокна или плоской пленки, его охлаждении и экстракции растворителя из пор самопроизвольно формирующегося капиллярно-пористого тела. В последнее время все большее внимание привлекает модификация этого метода (N-TIPS), предполагающая охлаждение смеси в среде осадителя. Однако до настоящего времени этот метод применялся только для получения мембран из полярных полимеров, таких как поливинилиденфторид и ацетат целлюлозы.

В данной работе метод N-TIPS впервые использован для получения мембран из неполярного полимера – изотактического полипропилена (ПП). Кроме того, впервые изучено влияние природы осадителя на структуру и свойства получаемых мембран.

ПП мембраны были получены методом N-TIPS из содержащих 20% полимера смесей ПП с соразтворителем, состоящим из равных количеств диоктилфталата и дибutilфталата за счет погружения сформированного при 210°C прекурсора мембраны в виде тонкой пленки и различные спирты: изопропанол, 1-гексанол, 1-деканол и воду комнатной температуры. Показано, что природа осадителя оказывает существенное влияние на структурообразование только в поверхностных слоях мембран, в которых за время охлаждения успевают реализоваться диффузионные процессы. Структура поверхностного слоя зависит от кинетики различных массообменных процессов на границе прекурсора мембраны с осадителем. В случае использования воды, которая является инертной как по отношению к полимеру, так и по отношению к растворителю, в отсутствие массообменных процессов формируется малопористый поверхностный слой, содержащий лишь поры с размерами не более 100 нм. В случае использования изопропанола и гексанола, которые являются плохими растворителями по отношению к полимеру, но хорошо смешиваются с компонентами соразтворителя в поверхностном слое формируется ячеистая структура, размер пор в которой составляет до 2 мкм (в случае изопропанола) и до 15 мкм (в случае гексанола). Несмотря на то, что деканол при повышенной температуре является хорошим растворителем для ПП, при формировании мембран методом N-TIPS он также служит осадителем, но в результате диффузии его внутрь прекурсора мембраны вблизи его поверхности формируется структура, состоящая из отдельных сферолитов и их агломератов, лежащих на взаимонепрерывной структуре мембраны в целом.

В докладе обсуждены механизмы структурообразования различных слоев мембран и тенденции изменения их структуры и эксплуатационных свойств при изменении природы осадителя.

Определение кинетики сорбции аэрогелей в диоксиде углерода при сверхкритических параметрах состояния методами спектроскопии ЯМР ^{13}C

Белов Константин Васильевич

Аспирант

ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова» Российской академии наук

E-mail: kvb@isc-ras.ru

Аннотация. Данная работа посвящена методу определению кинетических параметров процессов сорбции scCO_2 аэрогеля на основе диоксида кремния (SiO_2) с применением подхода ЯМР ^{13}C . Комплексный подход к анализу изменений спектральных характеристик сигналов – позволил определить искомые величины, характеризующие процессы сорбции и набухания аэрогеля в среде scCO_2 . Кроме того, проведено сравнение полученных величин для двух различных систем, включающих «чистый» аэрогель и импрегнированный лекарственным соединением.

Применение сверхкритических флюидных технологий (СКФТ) становится все более востребованным и актуальным при решении подобного рода задач. Сверхкритический диоксид углерода (scCO_2) из-за ряда его уникальных свойств, таких как: низкая вязкость, высокая проникающая способность и умеренные критические параметры состояния является одним из наиболее подходящих растворителей с применением СКФТ. Использование scCO_2 является одним из возможных путей в процессах импрегнации пористых материалов лекарственными соединениями. Однако, такие процессы на сегодняшний день находятся лишь на стадии апробации и пока не внедрены в массовое производство. Поэтому разработка эффективных подходов и подбор кинетических параметров импрегнации пористых материалов медицинского назначения с заданными свойствами является одной из актуальных задач.

В представляемой работе в качестве такого (пористого) материала был выбран аэрогель на основе SiO_2 . Представляя собой сверхлегкую (минимальная плотность – 1 кг/м^3), мезопористую структуру с высокой удельной площадью поверхности и пористостью (95–99 % от общего объема), аэрогели находят применение в самых разнообразных сферах науки, таких как биология, химия, а также медицина и фармацевтика. В качестве импрегнированного лекарственного соединения был выбран представитель нестероидных противовоспалительных препаратов – мефенамовая кислота, которая применяется в медицине как жаропонижающее и обезболивающее средство.

С использованием спектроскопии ядерного магнитного резонанса ^{13}C были определены кинетические характеристики сорбции и набухания «чистого» аэрогеля и импрегнированного мефенамовой кислотой в среде scCO_2 . Установлены особенности проведения такого рода эксперимента. Полученная информация о значениях интегральных интенсивностях, химических сдвигах и полуширинах сигнала scCO_2 от времени позволила сделать соответствующие выводы о параметрах сорбции аэрогелей в растворе scCO_2 . Дополнительно, с использованием RR-COSY ЯМР эксперимента, установлено относительное количество собрированного scCO_2 аэрогелем.

Полученные результаты могут служить научной основой для создания материалов медицинского назначения с заданными свойствами путем подбора кинетических параметров процессов импрегнации аэрогелей.

Новые магнитные и оптические материалы на основе боратов: какие данные можно получить с помощью комбинации экспериментальных методов?

Бирюков Ярослав Павлович

Старший научный сотрудник
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: y.p.biryukov@gmail.ru

В настоящее время в современной науке и промышленности развивается множество направлений, одними из которых являются разработка дешевых, ресурсосберегающих технологий получения новых материалов с полезными свойствами для высокоточных приложений и поиск фундаментальных зависимостей «состав–структура–свойства». Бораты рассматриваются как перспективные материалы, благодаря широкому спектру проявляемых ими свойств. Настоящая работа посвящена исследованию новых и известных синтетических и природных боратов, кристаллизующихся в системах $MO-M'_2O_3-B_2O_3$ ($M - Fe^{2+}, Mg; M' - Fe^{3+}$) и $BaO-REE_2O_3-B_2O_3$ ($REE - Lu, Eu$), перспективных для поиска новых соединений, выявления на их основе кристаллохимических критериев для разработки новых материалов для приложений спинтроники и светодиодов.

В первой системе комплексом *in situ* методов (терморентгенография, мёссбауэровская спектроскопия, магнитометрия и термический анализ) впервые были исследованы структурные особенности и магнитные свойства полученных твердофазным методом синтеза $FeVO_3$ и Fe_3VO_6 , а также природных вонсенита и халсита (оба – с идеализированной формулой Fe_2FeVO_5). В $FeVO_3$ и Fe_3VO_6 были установлены температуры магнитного АФМ↔ПМ перехода, а методом терморентгенографии в области переходов выявлено скачкообразное изменение КТР. В вонсените и халсите с температурой обнаружены каскады магнитных переходов, а также области отрицательного и нулевого термического расширения, что позволяет рассматривать их как прототипы магнитострикционных материалов для спинтроники [1].

В системе $BaO-Lu_2O_3-B_2O_3$ обнаружены и синтезированы два новых бората, моноклинный нового структурного типа $Ba_6Lu_5B_9O_{27}$ и кубический $Ba_3Lu_2B_6O_{15}$, на основе которых также получены новые поли- и монокристаллические люминофоры: настраиваемые (от синего к красному) $Ba_3Lu_2B_6O_{15}:Eu^{3+}$ и красноизлучающие (близкие к стандарту NTSC) $Ba_6Lu_5B_9O_{27}:Eu^{3+}$ для использования в wLED приложениях. Методами PCA и оптической спектроскопии как для первых, так и для вторых экспериментально установлено, что эффект тушения люминесценции связан с началом замещения наименьших полиэдров $[LuO_6]$ [2].

Работы поддержаны Министерством науки и высшего образования РФ (№ 0081-2022-0002, ИХС РАН), в части исследования железосодержащих боратов – РФФИ № 22-77-00038.

Литература

1. Biryukov, Y.P., Zinnatullin, A.L., Cherosov, M.A., Shablinskii, A.P., Yusupov, R.V., Bubnova, R.S., Vagizov, F.G., Filatov, S.K., Avdontceva, M.S., Pekov, I.V. Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions // Acta Cryst. B. 2021, V. 77. p. 1021–1034.
2. Bubnova, R.S., Povolotskiy, A.V., Biryukov, Y.P., Kolesnikov, I.E., Volkov, S.N., Filatov, S.K. Cation sites occupation and luminescence of novel red-emitting phosphors $Ba_6(Lu_{1-x}Eu_x)_5B_9O_{27}$ ($x = 0.02-0.2$) // Ceramics International. 2022, V. 48. p. 15966–15974.

Твердотельные среды на основе органических красителей

Бочарникова Е.Н., Чайковская О.Н., Безлепкина Н.П., Солодова Т.А.

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет,
г. Томск, Россия.

E-mail: bocharnikova.2010@mail.ru

Привлекательной альтернативой жидкостным активным средам являются твердотельные. Однако выбор материалов, пригодных для использования в качестве твердотельных матриц органических красителей и удовлетворяющих жестким эксплуатационным требованиям, ограничен. Среди них можно выделить две основные группы твердотельных матриц: полимерные и неорганические микрокомпозиционные матричные элементы на основе натриевоборосиликатного пористого стекла и зольгельные.

Исследовано поглощение ряда красителей: метиленовый синий (N,N,N',N'-тетраметилтионина хлорид тригидрат, 3,7-бисдиметиламинофенотиазин хлорид), метиленовый зеленый (малахитовый зеленый, тетраметил-4,4-диаминотрифенилметан, бриллиантовый зеленый), бромкрезоловый пурпурный (5,5'-дибром-о-крезолсульфоталеин), кристаллический фиолетовый (N,N,N',N',N'',N''-гексаметил-парарозанилин хлорид) (рис. 1) в жидких растворах и в твердом полиуретан-акрилатном эластопolyмерном носителе.

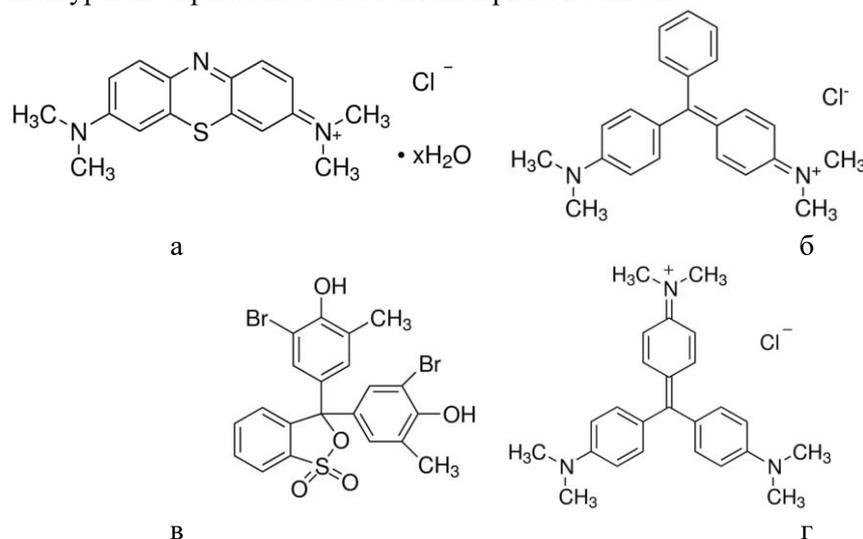


Рисунок 1 – Структурные формулы исследуемых красителей: а) метиленовый синий, б) метиленовый зеленый, в) бромкрезоловый пурпурный, г) кристаллический фиолетовый

Показана перспективность создания твердотельных сред, окрашенных изученными соединениями, для различных оптических устройств, используемых в современных технологиях. Это лазерно-активные среды в области 550-565 нм на основе трехкомпонентных силикатных матриц с высоким порогом лазерного разрушения и сенсорные среды на основе исследуемых красителей, внедренных в органический полимер. Получены спектральные, энергетические и ресурсные характеристики генерации твердотельных элементов. Рассмотрена возможность использования полученных твердотельных датчиков методом усиления флуоресценции при связывании с антибиотиками для селективного и чувствительного их определения в биологических средах.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Концентрация магнитных наночастиц в оболочке полиэлектролитных микрокапсул как ключ к управлению частотой низкочастотного магнитного поля для изменения проницаемости оболочек

Бурмистров Иван Андреевич

Аспирант, младший научный сотрудник

*Институт кристаллографии имени Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Москва, Россия*

E-mail: burmiivan@gmail.com

Использование низкочастотного магнитного поля (НЧМП) является перспективным методом управления проницаемостью магниточувствительных полиэлектролитных микрокапсул. При таком воздействии энергия магнитного поля преобразуется преимущественно во вращательное движение магнитной наночастицы в полимерной оболочке без значительного нагрева [1]. Такое движение может вызвать деформацию оболочки, тем самым повысив ее проницаемость [2].

Полиэлектролитные магниточувствительные микрокапсулы были получены методом послойной адсорбции. Оболочка микрокапсул включает 6 слоев противоположно заряженных полимеров (поли-(аллиламина гидрохлорид) и поли-(стиролсульфонат)) и один слой магнитных наночастиц (МНЧ), который находился посередине.

В экспериментальной части работы было показано, что максимальное количество инкапсулированного модельного вещества высвобождается на разных частотах (50 и 77 Гц) для разных партий капсул. При помощи компьютерного моделирования было показано, что под действием НЧМП вращение МНЧ носит резонансный характер. Дополнительно было показано, что увеличение момента силы, действующей со стороны оболочки микрокапсулы на МНЧ, приводит к увеличению частоты магнитного поля, при которой амплитуда вращения МНЧ достигает максимума. Мы предполагаем, что изменение концентрации магнитных наночастиц в оболочке микрокапсул позволит управлять величиной частоты НЧМП для изменения скорости высвобождения инкапсулированных молекул.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-1109.2021.1.3).

Литература

1. *Y. I. Golovin, S. L. Gribanovskii, D. Y. Golovin, N. L. Klyachko, and A. V. Kabanov*, “Single-domain magnetic nanoparticles in an alternating magnetic field as mediators of local deformation of the surrounding macromolecules,” *Phys. Solid State*, vol. 56, no. 7, pp. 1342–1351, 2014.
2. *D. Luo, R. N. Poston, D. J. Gould, and G. B. Sukhorukov*, “Magnetically targetable microcapsules display subtle changes in permeability and drug release in response to a biologically compatible low frequency alternating magnetic field,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 94, no. October 2018, pp. 647–655, 2019.

Синтез блок-сополимеров на основе стирола и различных (мет)акрилатов

Вашуркин Д.В.^{1,2}, Иванов Д.А.^{1,2}, A. Avgeropoulos³

Аспирант

¹*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН*

²*Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова*

³*Department of Materials Science*

Engineering, University of Ioannina, Greece

E-mail: dmvav21@gmail.com

Целью работы является синтез и исследование свойств и структуры линейных и нелинейных блок-сополимеров на основе стирола и различных (мет)акрилатов. Полученные соединения могут быть использованы в качестве исходных компонентов для создания новых материалов с уникальными химическими, физическими и механическими свойствами.

Известно, что блок-сополимеры способны самоорганизовываться в различные наноразмерные морфологии, включая сферы, цилиндры, кубические структуры и ламели в зависимости от молекулярной массы, объемной доли блоков и параметра взаимодействия между химически различными сегментами. Архитектура и последовательность блоков также играют значительную роль в формировании наблюдаемых микрофазово разделенных структур. Таким образом, подобрав необходимые параметры, можно синтезировать блок-сополимеры с четко определенной структурой, в которую в процессе формирования можно внести различные наполнители.

Основной интерес представляют соединения, обладающие взаимопроникающими структурами, гироидами, так как они могут иметь уникальные свойства по сравнению с полимерами цилиндрической или ламеллярной структуры. Одним из перспективных направлений является создание материалов с фотонной запрещенной зоной на полимерной основе, которое может быть реализовано с помощью блок-сополимеров с гироидной структурой.

На данном этапе работы были получены несколько типов гомополимеров и диблок-сополимеров на основе стирола и различных (мет)акрилатов. Все образцы были охарактеризованы с помощью гель-проникающей хроматографии, а некоторые дополнительно с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученные по найденным в ходе литературного обзора методикам полимеры показали удовлетворительные молекулярно-массовые характеристики ($PDI \sim 1,3$), в связи с этим методики были доработаны с учетом особенностей конкретной лабораторной установки (оптимизированы температура, продолжительность синтеза). После этого были получены образцы, которые показали хорошие молекулярно-массовые характеристики: в широком диапазоне молекулярных масс сохранялась низкая полидисперсность.

Таким образом, на данном этапе работы оптимизированы методики синтеза гомополимеров стирола и некоторых акрилатов. По этим методикам были получены гомополимеры с различной молекулярной массой и низкой полидисперсностью ($PDI < 1,15$). Начат процесс синтеза диблок-сополимеров. На текущий момент получены диблок-сополимеры с удовлетворительными характеристиками ($PDI \sim 1,2-1,35$). Для улучшения молекулярно-массовых характеристик необходим дальнейший поиск оптимальных условий проведения синтеза и очистки.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А19-119101590029-0.

Исследование оптических свойств углеродных точек из о-фенилендиамина при изменении полярности и рН среды

Ведерникова А.А., Мирущенко М.Д., Ушакова Е.В.

Аспирант

Университет ИТМО, Факультет Фотоники, г. Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vvedernikova.anna@gmail.com

Сегодня разработка наноматериалов с сенсорными свойствами вызывает большой научный интерес из-за спроса на недорогие нетоксичные коллоидные наночастицы с высокой чувствительностью и селективностью для различных биомедицинских и экологических приложений. Углеродные точки (С-точки) являются многообещающими кандидатами для таких применений, поскольку они демонстрируют уникальные оптические свойства с интенсивным настраиваемым излучением, кроме того, они являются биосовместимыми и имеют простые и недорогие методы синтеза [1].

В данной работе мы разработали протоколы синтезов С-точек из о-фенилендиамина с различными оптическими свойствами в зависимости от дополнительных прекурсоров и реакционной среды. Полученные С-точки представляют собой N-допированные (N,S-допированные в случае добавления тиомочевины) сферические частицы размером менее 10 нм с излучением, наблюдаемым в спектральной области 300–600 нм в зависимости от их химического состава. С-точки сохраняют стабильную морфологию и положение пиков поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) при изменении температуры в широком диапазоне (20-80°C) в течение 6 месяцев.

Полученные С-точки могут одновременно действовать как абсорбционно-флуоресцентные зонды для полярности растворителя с $\Delta S/\Delta E_N^T$ до 85, для ΔE_N^T от 0,099 до 1,0. Кроме того, С-точки на основе о-фенилендиамина показали как абсорбционную, так и эмиссионную реакцию для значений рН в диапазоне 3,0–8,0. При этом при возбуждении на 360 нм происходит перераспределение интенсивности излучения ФЛ, а при возбуждении на 450 нм наблюдается сдвиг пика излучения ФЛ. Данные свойства позволяют использовать полученные образцы для проверки рН в нечистой воде или смеси растворителей. Мы полагаем, что полученные нанозонды на основе С-точек будут иметь высокий спрос в различных сенсорных приложениях.

Литература

1. Pan L. *et al.* Near-infrared emissive carbon dots for two-photon fluorescence bioimaging //Nanoscale. – 2016. – Т. 8. – №. 39. – С. 17350-17356.

Разработка способа получения и активации металл-органического каркаса Sr-BDC

Водяшкин А.А.

Аспирант

*Российский университет дружбы народов,
институт биохимической технологии и нанотехнологии
E-mail: vodyashkin_aa@pfur.ru*

Создание способов синтеза новых функциональных материалов на основе металл-органических каркасных структур (МОКС) является перспективным направлением в материаловедении. В частности, металл-органические соединения стронция обладают сочетанием таких уникальных свойств, как высокая сорбционная способность, активно развитая поверхность, возможность химической модификации, биосовместимость [1]. В связи с этим МОКС стронция могут применяться в различных сферах, таких как катализ (изготовление высокодисперсных гетерогенных катализаторов), адсорбция (очистка и хранение газов, изготовление селективных мембран), а также для хранения и преобразования энергии [2]. Особо стоит отметить, что металл-органические соединения стронция и карбоновых кислот проявляют высокую биосовместимость по отношению к организму и могут применяться для решения различных биомедицинских задач [3]. Целью данной работы является разработка метода получения МОКС стронция и терефталевой кислоты (Sr-BDC), а также изучение влияния активации МОКС на его свойства и характеристики.

Основным методом получения МОКС стронция был выбран сольвоотермальный синтез. В ходе работы было изучено влияние различных факторов, таких как продолжительность и температура синтеза. Кроме того, была исследована возможность активации структуры МОКС (удаление растворителя) с помощью этанола.

Морфология получаемых металл-органических каркасных структур является основополагающим фактором, влияющим на физико-химические свойства, поэтому для всех образцов было проведено исследование кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа (XRD). Также для определения размера и формы МОКС стронция применялась сканирующая электронная микроскопия. Для изучения термостабильности МОКС был проведен термогравиметрический анализ. Удаление растворителя из пор МОКС было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Кроме того, было установлено, что растворитель (ДМФА) оказывает значительное влияние на кристаллическую структуру и удельную поверхность МОКС, что необходимо учитывать при применении МОКС стронция в качестве сорбента, носителя или катализатора.

В результате работы предложен новый способ получения МОКС стронция и терефталевой кислоты. Наряду с этим, проведен комплексный физико-химический анализ образцов до активации и после. Установлено, что процесс удаления растворителя из пор может являться ключевым этапом, влияющим на физико-химические и биологические свойства МОКС.

Литература

1. *Mallakpour S., Nikkhoo E., Hussain C. M.* Application of MOF materials as drug delivery systems for cancer therapy and dermal treatment //Coordination Chemistry Reviews. – 2022. – Т. 451. – С. 214262.
2. *Ye G. et al.* Alkali/alkaline earth-based metal–organic frameworks for biomedical applications //Dalton Transactions. – 2021. – Т. 50. – №. 47. – С. 17438-17454.
3. *Li Z. et al.* Sr/PTA metal organic framework as a drug delivery system for osteoarthritis treatment //Scientific reports. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 1-7.

Циклодекстрины и металл-органические каркасы на их основе как носители иммуномодулятора барицитиниба

Гарибян А.А.

Аспирант

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

E-mail: gaa@isc-ras.ru

Большинство используемых настоящее время лекарственных соединений (ЛС) плохо растворимы в воде и проявляют серьезные побочные эффекты. Актуальным решением данных проблем является применение солюбилизаторов и систем доставки ЛС. Циклодекстрины (cyclodextrins, CDs) – циклические олигосахариды природного происхождения, состоящие из разного количества глюкопиранозных остатков, замкнутых в цикл, который имеет гидрофобную внутреннюю полость и гидрофильную внешнюю поверхность. Циклодекстрины используются для улучшения физико-химических свойств широкого ряда органических соединений (в том числе и ЛС) за счет способности образовывать с ними комплексы включения. В результате образования включений по типу «хозяин-гость» можно добиться повышения растворимости и биодоступности лекарственных препаратов.

Кроме того, циклодекстрины служат основой для создания более сложных супрамолекулярных ансамблей – металл-органических каркасов (metal-organic frameworks, MOFs). MOFs – это кристаллические структуры, состоящие из органических лигандов и координирующих их ионов металлов. MOFs на основе природных циклодекстринов имеют разную морфологию и свойства. Например, γ CD-MOF обладает развитой удельной поверхностью благодаря образованию трехмерных кубических структур, состоящих из 6 молекул γ CD, что позволяет инкапсулировать в образующиеся поры низкомолекулярные ЛС. В то же время, β CD-MOF образуется благодаря самосборке «туннельных» структур, в которые также могут адсорбироваться молекулы ЛС.

Модельным лекарственным соединением для данного исследования был выбран барицитиниб (BCN) – иммуномодулятор нового поколения, проявляющий также противовоспалительный и противоопухолевый эффекты.

Цель данной работы заключалась в улучшении физико-химических свойств барицитиниба за счет образования комплексов включения с природными циклодекстринами и путем иммобилизации лекарства в металл-органические каркасы на их основе.

Было выявлено влияние природных α -, β - и γ -циклодекстринов на важные фармацевтические свойства барицитиниба, такие как мембранная проницаемость и растворимость в стандартных буферных растворах (рН 1.6 и 6.8), моделирующих среду желудочно-кишечного тракта. Определены константы устойчивости комплексов, предложен механизм их образования, проанализировано влияние размеров макроциклической полости на процессы комплексообразования. Композиты MOF-BCN были получены разными методами и охарактеризованы с привлечением методов рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии. Исследованы процессы высвобождения барицитиниба из данных носителей. Полученные результаты могут быть полезны при создании новых рецептур лекарственного соединения, предназначенного для терапии аутоиммунных заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №21-73-00119).

Каталитическое превращение диоксида углерода в циклические карбонаты в мягких условиях

Головачева А.А.

Аспирант

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

E-mail: a.golovacheva.chem@yandex.ru

До сих пор источниками углерода C₁ были высокотоксичные цианид-ионы (или синильная кислота), монооксид углерода, фосген и т.д. Альтернативным возобновляемым источником углерода C₁ является диоксида углерода [1]. Однако высокая энергия активации молекулы CO₂ ограничивает его применение в синтезе ценных органических продуктов. В качестве решения указанной проблемы были разработаны каталитические системы для упрощения протекания реакции циклоприсоединения диоксида углерода к оксидам алкенов с образованием циклических карбонатов при атмосферном давлении и температуре не выше 90°C, с высоким выходом продукта и меньшей нагрузкой на окружающую среду.

В качестве катализаторов реакции были использованы полиэлектролиты с различными функциональными группами – полимерные ионные жидкости. Катализаторы на их основе содержат катионы аммония и имидазолия с различными противоионами (I⁻, Br⁻, Cl⁻, OH⁻) и функциональными фрагментами (основные и кислотные группы). Данные каталитические системы позволяют проводить реакцию при атмосферном давлении ($p(\text{CO}_2) \leq 1$ атм) и температуре 50–70°C с выходом продукта – циклических карбонатов – близким к 100%. Введение различных функциональных групп в полимер на стадии его синтеза позволяет варьировать эффективность катализатора, вследствие чего можно добиться большего выхода целевого продукта, используя меньшую концентрацию катализатора (менее 1 мольного %).

Каталитическая активность полученных каталитических систем исследовалась на реакции циклоприсоединения диоксида углерода к эпихлоргидрину с получением хлорметилэтиленкарбоната.

Литература

1. Fujihara T., Tsuji Y. Carboxylation reactions using carbon dioxide as the c₁ source via catalytically generated allyl metal intermediates // *Frontiers in Chemistry*. 2019, №7.

Металлоорганические каркасные структуры MIL-88a как аддитивная модификация протонно-обменных мембран для водородных топливных элементов

Горбань Иван Евгеньевич

Аспирант

Южный Федеральный Университет, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: Gorivan96@gmail.com

Электрохимические методы хранения (аккумуляторы, суперконденсаторы) и преобразования (топливные элементы, ТЭ) энергии в настоящее время являются лучшими решениями для ряда задач человечества, таких как: сокращение глобальных выбросов CO₂, освоение арктики и космоса. Водородные топливные элементы с протонно-обменной мембраной являются перспективным источником энергии с широким спектром применений, таких как транспорт, стационарная энергетика и даже портативные устройства [1, 2]. Данные топливные элементы представляют собой два электрода (анод и катод) между которыми располагается протонно-обменная мембрана. Функции мембран заключаются в обеспечении каналов для миграции и транспорта протонов, а также для разделения газовых реагентов и изоляции электронов [3]. Идеальная мембрана должна иметь высокую протонную проводимость в условиях низкой влажности и хорошую электрохимическую и механическую стабильность. Важнейшим свойством мембран является их способность удерживать воду, поскольку проводимость мембран напрямую зависит от уровня гидратации мембраны. Использование металлоорганических каркасов (МОК) в синтезе полимерных мембран позволяет улучшить их свойства за счет их высокой удельной площади поверхности и большого размера пор. Например, МОК MIL-88a состоит из тримеров железа (Fe₃O), связанных друг с другом фумаровой кислотой. Сотовая структура и состав позволяют MIL-88a изменять свою кристаллическую структуру и диаметр пор с 13 Å до 10 Å за счет изменения температуры МОК, а также присутствия и типа гостевых молекул. Это свойство позволяет контролировать сорбционную способность MIL-88a, что необходимо для фильтрации, хранения и разделения жидкостей и газов.

В этой работе металлоорганическая каркасная структура MIL-88a использовалась для модификации новой протонообменной мембраны, состоящей из сегментов полисульфона (PSU), полифенилсульфона (PPSU) и поли(эфирсульфона) (SPES). Полученный материал был полностью охарактеризован для определения его эффективности при использовании в топливных элементах и батареях. Таким образом, модификация мембран SPES при помощи MIL-88a увеличивает их водопоглощение с 24% до 53% при 30°C и ионную проводимость с 15,8 мСм/см до 26,5 мСм/см при 90°C и относительной влажности равной 90%. Модифицированная мембрана была испытана на водородном топливном элементе, где удельная мощность в рабочих условиях достигала 1040 мВт/см². Результаты проведенного исследования демонстрируют, что полученные гибридные мембраны могут быть эффективно использованы в качестве твердого электролита в водородных топливных элементах.

Литература

1. *Jacobson, M.Z., W.G. Colella, and D.M. Golden*, Cleaning the Air and Improving Health with Hydrogen Fuel-Cell Vehicles. Science, 2005. 308: p. 1901 - 1905.
2. *Hickner, M.A., et al.*, Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs). Chemical reviews, 2004. 104 10: p. 4587-611.
3. *Parnian, M.J., et al.*, High durability sulfonated poly (ether ether ketone)-ceria nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cell applications. Journal of Membrane Science, 2018. 556.

Комбинаторный подход к получению ультратонких гибридных материалов на основе оксида графена и хромофоров для органической электроники

Гусарова Е.А.^{1,2}, Звягина А.И.², Александров А.Е.², Аверин А.А.², Тамеев А.Р.², Калинина М.А.²

студент

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
E-mail: liisagus@mail.ru

Ультратонкие гибридные материалы на основе графена представляют собой активно развивающийся класс наноматериалов, который обладает потенциальными применениями в области катализа, сенсорики, оптоэлектроники и фотовольтаики. В данной работе был разработан комбинаторный подход к получению функционально различных двумерных гибридов с использованием одного исходного набора компонентов, включающего оксид графена (ОГ), периленовый хромофор (PDI-PA), полидиацетиленовое поверхностно-активное вещество (PDA) и нитрат никеля в качестве источника двухвалентных ионов. Компоненты были собраны с помощью водородных или координационных связей в слоистые покрытия толщиной 8-20 нм. Полученные гибридные наноматериалы были интегрированы в электронные устройства с общей архитектурой ИТО/гибридный материал/2-TNATA/Al. В зависимости от состава, гибриды придают полученным устройствам различные эксплуатационные характеристики. Сочетание оксида графена с фотоактивным полимером PDA привело к снижению контактного сопротивления в монослое ОГ за счет "залечивания" дефектов-пустот между нанолитами оксида графена. При этом нами было показано, что разделение электрон-дырочных пар на границе раздела ОГ/ PDA под действием электрического поля приводит к увеличению поверхностной электропроводимости материала на 6 порядков до $46,4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ по сравнению с проводимостью индивидуальных компонентов [1].

Мы продемонстрировали, что сочетание оксида графена с полимером PDA в электронном устройстве обеспечивает появление фотоэлектрических свойств, в то время как добавление ионов никеля превращает гибрид в эффективные дырочно-транспортные слои. С другой стороны, сочетание двух хромофоров (PDA и PDI-PA) в одном материале приводит к получению многофункционального наноэлемента, который работает как нелинейный резистор, диод или фотодиод в зависимости от архитектуры устройства. Разработанный комбинаторный подход к получению наноэлементов на основе гибридных материалов может быть применен к различным органическим молекулам широкого класса, что открывает перспективы тонкого настраивания свойств электронных устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-13-00279.

Литература

1. Gusarova, E.A.; Zvyagina, A.I.; Aleksandrov, A.E.; Kuzmina, N.V.; Shabatin, A.V.; Averin, A.A.; Tameev, A.R.; Kalinina, M.A. *Colloid and Interface Science Com.*, **2022**, 46, 100575.

Влияние фазового состава на антибактериальные свойства материалов для изготовления биокерамики

Дейнеко Дина Валерьевна

Доцент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: deynekomsu@gmail.com

β -модификация трикальцийфосфата (β -ТСР) является синтетическим аналогом природного минерала витлокит $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6$. В то же время, β -ТСР в комбинации с гидроксилapatитом (НАР) является компонентом костной ткани человека. При этом создание биокерамики и композитов из β -ТСР является более предпочтительным ввиду его большей растворимостью по сравнению с НАР и более быстрым формированием собственной костной ткани организмом. Основной проблемой в процессе установки и замены поврежденных имплантатов является возможность инфицирования патогенными микроорганизмами самого имплантата или место его установки, что ведет затруднению реабилитации или расширения лечения. Использование антибиотиков не всегда может обеспечить необходимую защиту от развития инфекции. Таким образом, новым подходом к решению данной проблемы является допирование синтетических материалов, из которых изготавливается имплантат, различными ионами, которые обладают антибактериальными свойствами и не демонстрируют цитотоксических свойств при низких концентрациях. Такими ионами могут служить Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} и др.

В работе были синтезированы фосфаты $\text{Ca}_{2.573}\text{Fe}_{0.285}(\text{PO}_4)_2$ (Fe-ТСР) и $\text{Ca}_{2.715}\text{M}_{0.285}(\text{PO}_4)_2$, $\text{M} = \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} методом осаждения. Образцы исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА), который показал формирование фазы β -ТСР в случае $\text{Ca}_{2.573}\text{Fe}_{0.285}(\text{PO}_4)_2$ и смеси фаз со структурами β -ТСР и НАР, в случае $\text{Ca}_{2.715}\text{M}_{0.285}(\text{PO}_4)_2$. Оценка антибактериального действия замещенных трикальцийфосфатов была произведена на референс-штамм *Escherichia coli* в питательной среде ГРМ-агар (ФБУН ГНЦ ПМБ, Оболенск, Россия), водный раствор NaCl в качестве буфера (БР). В 24-луночный планшет помещали по 0.1 г или 0.01 г каждого из препаратов замещенных ТСР с 0.5 мл БР. Еще в одну лунку без препарата также добавляли 0.5 мл БР (контрольный образец). Одновременно во все лунки вносили 0.06 мл суспензии референс-штамма, разведенной в 10^3 раз. Инкубировали при температуре 37°C в течение 6 ч. По окончании культивирования из каждой лунки отбирали по 0.1 мл суспензии, десятикратно титровали до разведения в 10^7 раз, и делали высеив по 0.1 мл из всех разведений на питательную среду в чашках Петри для подсчета численности КОЕ (6 h).

Оценка антибактериальной активности 0.1 г препаратов Fe-ТСР показала, что через 6 ч инкубирования под действием препарата с уровень КОЕ референс-штамма достоверно упал до нуля. Под действием других препаратов (Ni-ТСР и Co-ТСР) количество КОЕ референс-штамма осталось на уровне контрольного образца.

Большой антибактериальный эффект препарата Fe-ТСР связан, по-видимому, с его фазовым составом (β -ТСР) и полным внедрением Fe^{3+} в кристаллическую структуру и его последующим высвобождением в раствор. Препараты Ni-ТСР и Co-ТСР содержали большое количество второй фазы со структурой НАР, что замедлило высвобождение активных ионов в раствор и, соответственно минимальный антибактериальный эффект.

Кристаллохимический дизайн новых твердотельных люминофоров на основе Ва-содержащих боратов редкоземельных элементов для LED светодиодов

Демина Софья Владимировна

Студент

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: demina.sofiya@bk.ru

Разработка источников света нового поколения является актуальной задачей в настоящее время, поскольку светодиоды (LED) применяются во множестве приложений, среди которых – источники освещения, матрицы экранов и многие другие. В свою очередь, для решения такой задачи требуется и разработка новых люминофоров, являющихся ключевым компонентом светодиода.

В качестве предлагаемых материалов выступают полученные впервые (или планируемые к получению) перспективные концентрационные серии твердых растворов $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{BO}_3)_4$ [1], $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ [2], $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ [3], $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$.

Бораты $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$, были получены методом кристаллизации из расплава. Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ была впервые уточнена в анизотропном приближении. Бораты кристаллизуются в ромб. синг., пр. гр. *Pnma*. В структуре есть три независимые кристаллографические позиции для катионов. Все позиции разупорядочены. Впервые было изучено термическое поведение боратов $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ и получены перспективные люминесцентные термометры.

Новые твердые растворы $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ впервые были получены кристаллизацией из стеклокерамики. Бораты кристаллизуются в гекс. синг. пр. гр. *P6₃*. Кристаллическая структура содержит изолированные треугольники BO_3 , ориентированные в плоскости *ab*. Катионы Ba и Bi практически статистически распределены по трем независимым позициям, расщепленным на Ba и Bi подпозиции. Впервые были уточнены кристаллические структуры для разных концентраций Eu. Бораты являются перспективными настраиваемыми красноизлучающими люминофорами. Также были получены бораты $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ с целью изучения их люминесцентных свойств и проведения содопирования для повышения эффективности люминесценции боратов $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$. Бораты $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ и $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ изоструктурны.

Исследования проведены в ИХС РАН в рамках гос. задания (0081-2022-0002), а также с использованием оборудования ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ.

Литература

1. Demina S.V., Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Filatov S.K. Thermal Expansion of Borate $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ // Glass Physics and Chemistry. 2021, V. 47, № 6, P. 722–725.
2. Demina S.V., Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Bubnova R.S., Biryukov Y.P., Firsova V.A., Filatov S.K. Synthesis, crystal structure, photoluminescence of $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ and thermal expansion of $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ // Ceramics Int. 2022. – in press.
3. Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Kolesnikov I.E., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Avdontceva M.S., Demina S.V., Filatov S.K. Novel red-emitting color-tunable phosphors $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0-0.40$): study of the crystal structure and luminescence // Solid St. Chem. 2022, № 307, P. 122837.

Электрокаталитический синтез как универсальный подход к получению веществ с добавленной стоимостью, синтезу важных в промышленном отношении прекурсоров для фармацевтических препаратов и пластмасс, повышению ценности побочных продуктов биомассы и очистке сточных вод

Дмитриева А.П., Медведев Ю.Ю., Кривошапкина Е.Ф., Клинкова А.А.

Аспирантка, 1 курс

Национальный исследовательский университет ИТМО, проспект Кронверский, 49, Санкт-Петербург, 197101

E-mail: dmitrieva@scamt-itmo.ru

Производство химической продукции - энергозатратный процесс, полагающийся в основном на ископаемые источники энергии. Сопутствующие сжиганию топлива выбросы парниковых газов в атмосферу приводят к неконтролируемому изменению климата. Необходимость замены невозобновляемых источников энергии на альтернативные, стимулирует развитие новых технологий, способных уменьшить или использовать избыточные выбросы диоксида углерода. Электрохимические методы являются перспективной альтернативой существующим промышленным методам синтеза ценных химических соединений, так как они могут опираться на энергию, производимую возобновляемыми источниками (солнечные электростанции, ГЭС, ветряные электростанции, и др.), и преобразовывать ее в более стабильную и транспортабельную форму – энергию химических связей.

Несмотря на значительные успехи электроорганического синтеза, эта область все еще находится на начальном уровне развития с точки зрения использования эффективных и селективных катализаторов процессов. Так, например до сих пор не получены оптимальные методы синтеза наноструктурированных катализаторов для ряда электрохимических процессов. Наноструктурированные электрокатализаторы могут не только положительно повлиять на селективность уже используемых в промышленности процессов и их энергетику, но и способствовать внедрению новых перспективных процессов в практику. Таким образом, важным направлением исследовательской деятельности является разработка эффективных электрокатализаторов для катодного генерирования реакционноспособных интермедиатов с их последующим использованием в промышленно важных реакциях сочетания, кросс-сочетания и присоединения по кратным и C=O связям.

Выполнение проектов осуществляется при грантовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10165).

Разработка и исследование новых мембран со смешанной матрицей на основе поливинилиденфторида

*Дубовенко Р.Р.¹, Маркелов Д.А.^{1,2}, Кузьминова А.И.^{1,2}, Золотарев А.А.^{1,2},
Дмитренко М.Е.^{1,2}, Ермаков С.С.¹, Пенькова А.В.^{1,2}*

Студент 2 курса магистратуры

*¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, г. Санкт-Петербург,
Российская Федерация*

*² Университет «Сириус», пгт Сириус, Российская Федерация
E-mail: st062444@student.spbu.ru*

На сегодняшний день мембранные технологии активно применяют в химической, нефтехимической, фармацевтической, медицинской, пищевой промышленности, а также в сфере очистки сточных вод. Мембранные методы хорошо себя зарекомендовали, благодаря своей высокой энергоэффективности, возможности проведения процесса при температуре окружающей среды, легкости внедрения в производство, возможности непрерывного и автоматического процесса и безотходности. Первапорация используется для разделения низкомолекулярных компонентов: азеотропных смесей, смесей изомеров и термически неустойчивых веществ. Классическим приложением процесса испарения через мембрану является дегидратация спиртовых азеотропных смесей, в то время как ультрафильтрация используется для отделения низкомолекулярных веществ от высокомолекулярных (белков, вирусов, бактерий и др.).

Главной задачей в области мембранных процессов остается создание и изучение новых материалов, обладающих достаточной селективностью разделения и производительностью. Мембраны со смешанной матрицей (МСМ) относят к мембранам нового поколения из-за уникальных свойств, сочетающих присущие полимерам и неорганическим наполнителям преимущества.

В данной работе были получены и исследованы новые мембраны на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), модифицированного TiO_2 , МУНТ- TiO_2 , ГО- TiO_2 , Ag- TiO_2 . Выбор добавок был обусловлен их стабильностью, возможностью переработки и хорошими фотокаталитическими свойствами. Разработанные МСМ были охарактеризованы с помощью ИК и ЯМР спектроскопии, СЭМ, АСМ, ТГА, измерением углов смачивания и проведения экспериментов по набуханию. Транспортные свойства были исследованы в процессах первапорации смеси вода/изопропанол и ультрафильтрации эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) в воде и раствора бычьего сывороточного альбумина (БСА). Было показано, что введение модификаторов в ПВДФ привело к существенному улучшению транспортных и антифоулинговых характеристик мембран.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, НТУ «Сириус», ОАО «РЖД» и Образовательного Фонда «Талант и успех» в рамках научного проекта № 20-38-51022. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: «Нанотехнологии», Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Криогенный отдел, Магнитно-резонансные методы исследования, Инновационные технологии композитных наноматериалов, Методы анализа состава вещества, Вычислительный центр СПбГУ, Физические методы исследования поверхности, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Разработка антибактериального покрытия на основе наноразмерных оксидных структур и нанокристаллической целлюлозы

Духова Ю. С.¹, Евдокимова А.В.²

Студент

¹Ивановский государственный политехнический университет,
институт информационных технологий, естественных и гуманитарных наук,
кафедра естественных наук и техносферной безопасности, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: juliaduhova200@mail.ru

В последнее время поиск инновационных материалов для изготовления умного текстиля усилился, чтобы удовлетворить ожидания и потребности потребителей, поскольку текстильный материал играет ключевую роль в эволюции человеческой культуры. Кроме того, текстильные материалы обеспечивают прекрасную среду для роста микробов из-за их большой площади поверхности и способности удерживать влагу. В частности, патогенные бактерии, присутствующие на поверхности ткани, могут вызывать серьезные кожные инфекции.

Придание материалам антимикробных свойств преследует две основные цели: защиту от действия микроорганизмов и от действия патогенной микрофлоры объектов, соприкасающихся с текстильными материалами [1]. Для придания антибактериальных свойств используются наночастицы ионов металлов металлических соединений, которые отображают определенную степень эффекта стерилизации [2].

Появление устойчивости бактерий к наночастицам серебра из-за чрезмерного использования более дешевых солей-предшественников и отличной антимикробной активности недавно привлекло внимание ученых к наночастицам меди и оксида меди. Наночастицы оксида меди (CuO) обладают широким спектром применения, например, CuO используется для удаления красителей, изготовления наночастиц, газовых датчиков, полупроводников, органического катализа, преобразования солнечной энергии и многое другое. По сравнению с обычным порошком оксида меди наночастицы оксида меди проявляют превосходную каталитическую активность и селективность.

Настоящая работа направлена на разработку антибактериальных покрытий с помощью новых типов гибридных органо-неорганических наноматериалов, полученных на основе водных суспензий nanoцеллюлозы и наночастиц CuO.

Для получения стабильной водной суспензии наночастиц целлюлозы был использован метод, основанный на первичном растворении исходного сырья в растворе комплексного аммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$ на первой стадии, и регенерацией посредством кислотного гидролиза (с применением 20 %-й H_2SO_4) на второй.

Наночастицы CuO были получены методом простого горения. Для получения наночастиц CuO в качестве исходных материалов были взяты нитрат меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) и лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$).

В данном исследовании проведен комплексный анализ физико-химических, а также адсорбционных и антибактериальных свойств полученных материалов. Установлено, что применение nanoцеллюлозы в качестве биоматрицы в сочетании с наночастицами оксида меди позволяет получить биосовместимые материалы, обладающие новыми антибактериальными свойствами.

Литература

1. *Shanmugasundaram, O.L.* Application of nanotechnology to textile finishing - A review / O.L. Shanmugasundaram // *Textile Review*. – 2009. – № 11. – P.135-139.
2. *Антонова, М.В.* Методы придания антибактериальных свойств текстильным волокнам / М.В. Антонова, И.В. Красина, С.В. Илюшина // *Вестник казанского технологического университета*. – 2014. – Т. 17, № 18. – С. 56-63.

Изучение физико-механических свойств самоармированных композиционных материалов на основе ориентированного волокна сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Жеребцов Дмитрий Дмитриевич

*Аспирант
НИТУ «МИСиС»
ИНМиН, Москва, Россия
E-mail: Dmitry_Zherebtsov@bk.ru*

Самоармированные композиционные материалы (СКМ) являются новым классом композиционных материалов, которые даёт возможность преодолеть разрыв в характеристиках между компонентами композитов, предоставляет возможность облегчения композитов, а также даёт возможность для простой вторичной переработки по сравнению с традиционными композиционными материалами. Такие ограничения в СКМ преодолеваются за счет использования одного и того же материала в качестве матрицы и в качестве армирующего элемента. Наибольший интерес с точки зрения изучения и изготовления СКМ являются композиты на основе волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) из-за рекордной удельной прочности, инертности, высокой демпфирующей способности, а также высокому сопротивлению пореза, что позволит применять данные композиты в медицине, в средствах индивидуальной защиты, в спорте и во многих других отраслях.

В данной работе представлено два метода изготовления самоармированного композита на основе волокон СВМПЭ. В первой варианте предлагается одностадийный способ изготовления СКМ на основе волокон СВМПЭ методом горячего прессования. Исходные волокна помещаются в пресс-форму под высоким давлением, где происходит нагрев до определённой температуры (от температуры плавления исходных волокон СВМПЭ до температур, превышающих на 40 °С температуру плавления). При достижении заданной температуры происходит выдержка в течение 10 минут. После охлаждения образуется композит, где матрицей является изотропный СВМПЭ, образующийся при частичном поверхностном плавлении каждого волокна, а армирующим элементом является не переплавленная часть волокон. Второй вариант предполагает пропитку волокна полиэтиленом низкого давления (ПЭНД), растворенного в оксилоле в пропорции 3мг/10мл. Волокна проходят через раствор ПЭНДа, попадая через фильеру, диаметром 0.4 мм, образуя при этом филамент с содержанием волокон около 70%. После пропитки, полученный филамент сушился для удаления ксилола и в последующем прессовался при таких же режимах, как и исходные волокна в первом этапе.

В ходе работы было показано, что изменение температуры и давления позволяет варьировать количество переплавленного СВМПЭ, а, следовательно, соотношение между матрицей и армирующим элементом, что позволяет контролировать свойства композиционных материалов. Было показано, что образцы с добавлением ПЭНД показали лучшие свойства при испытаниях на разрыв и изгиб, что позволяет сделать вывод о том, что при одностадийном изготовлении волокна между волокнами не образуется достаточно сильного взаимодействия. Дальнейшие исследования данных материалов будут направлены на исследование межфазного взаимодействия СКМ на основе пропитанных и не пропитанных волокон СВМПЭ.

Использование электронного носа с чувствительным слоем на основе оксида цинка допированного алюминием для оценки качества переработанного пластика

Зайцев В.Д.,¹ Федоров Ф.С.,¹ Гойхман Б.В.,¹ Масленников А.Н.,² Машуков В.И.,³ Симоненко Н.П.,⁴ Симоненко Т.Л.,⁴ Габдулина Д.М.,³ Коваленко О.В.,³ Симоненко Е.П.,⁴ Дубинина Т.С.,¹ Горин Д.А.,¹ Насибулин А.Г.¹

Аспирант 2-ого г/о

¹*Сколковский институт науки и технологий, Центр фотонных наук и инженерии, Москва, Россия*

²*ООО «СИБУР», Москва, Россия*

³*ООО «СИБУР-Полилаб», Москва, Россия*

⁴*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

E-mail: valeriy.zaytsev@skoltech.ru

В связи с ежегодным ростом спроса на полимерную продукцию в различных областях, в том числе в областях пищевой и фармацевтической промышленности, возрастает роль качественной переработки пластмасс для дальнейшего внедрения таких материалов в производственный процесс [1]. Однако действующие сертифицированные стандарты ISO [2] и ГОСТ-Р по анализу качества полимеров требуют сложной пробоподготовки материалов; также данные методики трудно интегрировать в производственную технологию переработки полимеров. С этой точки зрения перспективным выглядит использование компактных и селективных мультисенсорных систем [3], способных различать сложные газовые составы в пространстве изучаемых запахов полимеров.

В нашем подходе, мы использовали массив из полупроводниковых сенсоров на основе оксида цинка, допированного алюминием, в сочетании с методами распознавания образов в качестве нового, быстрого и селективного способа оценки качества первичных и переработанных материалов из полиэтилена высокой плотности. Результаты свидетельствуют о высокой корреляции откликов электронного носа к летучим соединениям с поверхности гранул полимеров, демонстрируя быстрое (время анализа одной пробы - 2 минуты) и высокоселективное (точность распознавания – 98.5%) определение пластиков различной природы на основе запаха, связанного с эмиссией летучих веществ.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда №21-73-10288, <https://rscf.ru/project/21-73-10288/>.

Литература

1. Yates J., Denney M., Rolker H.B., White H., Kalamatianou S., Kadiyala S. A systematic scoping review of environmental, food security and health impacts of food system plastics. // *Nat. Food*. 2021, V. 2. p. 80–87.
2. <https://www.fda.gov/food/packaging-food-contact-substances-fcs/recycled-plastics-food-packaging> (U.S. Food & Drug Administration).
3. Oleneva E., Kuchmenko T., Drozdova E., Legin A., Kirsanov D. Identification of plastic toys contaminated with volatile organic compounds using QCM gas sensor array. // *Talanta*. 2020, V. 211. P. 120701.

Электроактивные наномодифицированные эластомеры: технологические аспекты изготовления и перспективы применения

Земцова Н.В.¹, Щегольков А.В.²

¹Аспирант, ²Доцент

*Тамбовский государственный технический университет,
Управление подготовки и аттестации кадров высшей квалификации, Тамбов, Россия
E-mail: natasha_paramonova_68@mail.ru*

Электроактивные полимеры способны преобразовывать электрическую энергию в механическую [1, 2], при этом меняя свою форму и размеры, а также положение в пространстве, что позволяет использовать такие материалы в робототехнике и системах автоматического управления. Одним из вариантов электроактивных полимеров являются электроактивные эластомеры, модифицированные углеродными наноматериалами, а именно многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). Использование эластичной матрицы позволяет существенно расширить рабочие диапазоны управляемой деформации в трехмерном пространстве как с точки зрения выполняемой механической работы, так и с точки зрения условий эксплуатации.

В этом отношении наномодифицирование или наноструктурирование эластомеров с помощью МУНТ или графена является доступным и технологически эффективным приёмом, для реализации которого могут быть использованы методы направленного синтеза наноструктурных материалов (СВЧ, электродуговой синтез и CVD), технологические методы механохимии и ультразвуковой обработки, а также подходы 3D моделирования и прототипирования [3]. Использование 3D моделирования и прототипирования позволяет создавать адаптированные под различные технологические задачи структурно связанные элементы, для которых подобраны оптимальные режимные и конструктивные параметры, а также условия стабильного электропитания. В процессе структурных модификаций матриц эластомеров, а также оптимизации формы изделия на основе наноструктурированного эластомера могут быть использованы технологии нейронных сетей как на стадии синтеза углеродных наноструктур, так и на стадии модификации эластомеров, а также управления электроактивными материалами в составе технической системы.

Возможность сочетания в одном материале разнообразных функций (тензометрии и электроактивности) обеспечивает формирование компактных и энергоэффективных устройств, для которых доступны широкие спектры применения: от сферы промышленных задач до медицины и биотехнологий. Представленная концепция получения и применения электроактивных материалов с программируемой деформацией соответствует направлению Индустрии 4.0 и носит инновационный характер.

Литература

1. Fu G., Shi Q., He Y., Xie L., Liang Y. Electroactive and photoluminescence of electrospun P(VDF-HFP) composite nanofibers with Eu³⁺ complex and BaTiO₃ nanoparticles. *Polymer*, 2022, v. 240, pp. 124496. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124496.
2. Madden J.D.W. Chapter Chapter 2. Dielectric elastomers as high-performance electroactive polymers. *Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers*, 2008, pp. 13-21. DOI: 10.1016/B978-0-08-047488-5.00002-2.
3. Sui X., Downing J.R., Hersam M.C., Chen J. Additive manufacturing and applications of nanomaterial-based sensors. *Materials Today*, 2021, v. 48, pp. 135-154. DOI: 10.1016/j.mattod.2021.02.001.

Синтез и применение магнитных наночастиц для микроскопии сверхвысокого разрешения

Иванова А.В., Иванова Е.В.

Аспирант

*Московский Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
институт новых материалов и нанотехнологий, Москва, Россия*

E-mail: super.fosforit@yandex.ru

Исследование взаимодействия макробиомолекул в клетке на субмолекулярном уровне до сих пор является нерешенной проблемой. Электронная микроскопия - единственный источник получения информации об исследуемом объекте предел разрешения, которого составляет единицы ангстрем и позволяет успешно визуализировать биомолекулы, размер которых составляет единицы нанометров, что разрешает с высокой точностью проводить исследования по установлению локализации внутриклеточных структур. В данном проекте мы предлагаем использовать просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) с энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДС) и наночастицы сложных оксидов железа в составе высокоспецифичных зондов. Разный элементный состав получаемых зондов облегчит задачу распознавания сайтов связывания и позволит увеличить количество исследуемых мишеней. Благодаря полученной методом ПЭМ-ЭДС карте распределения элементов будет сделан вывод о расположении высокоспецифичных зондов на различных сайтах связывания, например, для точного определения антител-связывающих эпитопов в составе антигенов.

В результате проделанной работы было получено четыре типа наночастиц сложных оксидов железа (Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4) в дибензиловом эфире в присутствии поверхностно-активных веществ. Морфологические исследования наночастиц были проведены методом ПЭМ. Методом рентгенофазового анализа была определена доменность синтезированных наночастиц. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) было проведено исследование по определению количественного элементного состава синтезированных наночастиц. Ковалентную модификацию поверхности наночастиц осуществляли молекулами 3,4-дигидроксифенилуксусной кислоты, а также молекулами производными полиэтиленгликоля, что позволило получить гидрофильные монодисперсные наночастицы. Физико-химическая характеристика полученных наночастиц была дополнена данными ИК-спектроскопии, были зарегистрированы соответствующие ИК-спектры для каждой стадии синтеза по каждому типу наночастиц. Загрузку моноклональных антител на наночастицы осуществляли по карбодиимидному методу, наличие антител в конюгате определяли методом непрямого иммунофлуоресцентного анализа на мезенхимальных стволовых клетках человека, клетках 4Т1 мышцы и клетках РС3 человека. Загрузку молекул антител на монодисперсные наночастицы определяли тестом Брэдфорда. Была подготовлена и изучена ультраструктура клеток РС3 человека методом ПЭМ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-13-00438

Изучение роста наночастиц в процессе индукционно потоковой левитации на модельной системе золота

Капинос А.А., Марков А.Н., Воротынцева А.В., Грачев П.П., Клейман Г.М.

Аспирант

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

E-mail: kapinos98@gmail.com

В последнее время наночастицы различных форм и размеров стали неотъемлемыми компонентами многих областей: медицина, полупроводниковые материалы, катализ, конструкционные материалы и др. Столь широкое применение наночастиц обусловлено возникновением в них новых, уникальных физико-химических свойств, которые не характерны для больших аналогов.

Перспективным методом получения наночастиц является индукционно потоковая левитация (ИПЛ). Данный метод основан на бесконтактном нагреве образца в состоянии левитации, за счет чего образование наночастиц происходит в бесконтактном процессе (отсутствует контакт со стенками реактора), что выгодно отличает этот метод от других. Метод является новым, поэтому в настоящее время происходит изучение его возможностей в получении не только наночастиц, но и различных структур.

Данная работа направлена на изучение кинетики образования и роста наночастиц получаемых методом ИПЛ. Исследование процесса, а также математическое описание образования наночастиц является важной задачей не только для изучения возможностей метода, но и для построения автоматизированной системы, которая позволит, изменяя параметры экспериментальной установки, получать наночастицы с желаемыми характеристиками.

Для реализации цели была написана математическая модель роста и образования наночастиц. Правильность расчетов математической модели необходимо было проверить экспериментально. В качестве экспериментальной модельной системы было выбрано золото, поскольку наночастицы из такого элемента, даже при очень малых размерах, позволяют работать на атмосфере. Для построения экспериментальной модели, был изготовлен специальный кварцевый реактор. Предполагалось, что основной рост наночастиц происходит вблизи зоны левитации, поэтому в 8 точках непосредственно в режиме «in-situ» на расстоянии до 200 мм от испаряемой капли отбирались образцы получаемых наночастиц золота. Было проведено три независимых эксперимента (для верификации) в одинаковых условиях. Полученные ПЭМ микрофотографии обрабатывались для получения усредненного статистического распределения наночастиц по размерам в рамках двух независимых экспериментов (суммарно было обработано **304 ПЭМ микрофотографии**). В ходе проделанной работы была построена зависимость среднего размера наночастиц от расстояния до испаряемой капли.

Сравнение двух кривых распределения по размерам частиц экспериментальной и расчётной, показало хорошую сходимость полученных результатов. Полученные кривые достаточно хорошо совпадают по форме, расположению и величине максимума распределения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-79-10097) и Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории "Лаборатория «умных» материалов и технологий" проект № FSSM-2021-0013.

Оценка эффективной усиливающей площади поверхности подложек для SERS-спектроскопии

Кожина Е.П.^{1,2}, Бедин С.А.^{1,2,3}, Пирязев А.А.^{4,5}

Младший научный сотрудник

¹Московский педагогический государственный университет, ИФТИС, Москва, Россия

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

³ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники» РАН, Москва, Россия

⁴Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

⁵Научно-технологический университет «Сириус», Сочи, Россия

E-mail: liza.kozhina.99@mail.ru

В работе предлагается новая методика оценки эффективной усиливающей площади поверхности подложек с массивом нанопроволок для SERS спектроскопии, что поможет найти вероятность того, что при фокусировке в случайную точку на поверхности, рамановский спектрометр задетектирует усиленный сигнал от молекулы, а не спектральный шум. Данная оценка производится за счет картирования SERS спектров молекулы на большой площади поверхности (больше 400 квадратных микрон). Было получено, что эффективная усиливающая площадь зависит от количества агломерирующий нанопроволок на поверхности подложек. Чтобы таких контактов стало больше, предлагается использовать оригинальную методику получения одномерных многокомпонентных наноструктур на примере НП, с использованием электрохимического осаждения в порах трековых мембран. Изменяя параметры синтеза (композиции электролита, прикладываемого потенциал, время осаждения и т.д.) и шаблона (размеров пор, пористости), можно управлять элементным составом, структурой, оптическими и магнитными свойствами одномерных НП и их массивов [2]. Новизна заключается в имплементации уже известных методик шаблонного синтеза для создания магнитно-оптических массивов наноструктур с использованием плазмонных металлов, которые можно использовать для усиления сигнала в методах спектроскопии, основанных на плазмонном резонансе.

Ранее мы показали [3], что при выращивании на металлической подложке большого числа свободностоящих нанопроволок склонных к агломерации за счёт капиллярных сил. Поскольку подложки со слоевыми нанопроволоками Ag-Ni-Ag имеют магнитную компоненту, то помощи внешнего магнитного поля можно дополнительно управлять агломерацией НП. Таким образом, наличие внешнего магнитного поля во время измерений SERS спектров способствует созданию интенсивного локального электрического поля для молекул, которые расположены между вершинами соседних нанопроволок, что дополнительно приводит к повышению интенсивности SERS сигнала на несколько порядков.

Литература

1. Kaniukov E.Y., Shumskaya E.E., Kutuzau M.D., Borgekov D.B., Kenzhina I.E., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V. Ferromagnetic Nanotubes in Pores of Track Membranes for the Flexible Electronic Elements // Devices and Methods of Measurements. 2017. Т. 8, № 3. с. 214-221.
2. Vivas L.G., Ivanov Y.P., Trabada D.G., Proenca M.P., Chubykalo-Fesenko O., Vazquez M. Magnetic properties of Co nanopillar arrays prepared from alumina templates // Nanotechnology. 2013. Т. 24, № 10. с. 105703.
3. Kozhina E.P., Bedin S.A., Nechaeva N.L., Podoynitsyn S.N., Tarakanov V.P., Andreev S.N., Grigoriev Y.V., Naumov A.V. Ag-Nanowire Bundles with Gap Hot Spots Synthesized in Track-Etched Membranes as Effective SERS-Substrates // Applied Sciences. 2021. Т. 11, № 4. с. 1375

Нитрозильный комплекс железа с тиосульфатными и тиомочевинными лигандами: особенности связывания с альбумином и влияние на активность фосфодиэстеразы циклического гуанозинмонофосфата

Кормухина А.Ю.^{1,2}, Татьяненко Л.В.², Покидова О.В.², Санина Н.А.^{1,2,3}

Студент

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико–химической инженерии, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

³Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского государственного областного университета, Черноголовка, Россия

E-mail: alex.kormukhina2015@yandex.ru

Результатом многочисленных исследований реакций монооксида азота (NO) *in vivo* стало открытие одной из основных функций данной молекулы в качестве важнейшего регулятора сердечно-сосудистой системы. Нитрозильные комплексы железа (НКЖ) представляют собой природные депо NO, а их синтетические аналоги имеют ряд преимуществ перед другими экзогенными донорами NO [1].

В ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН был синтезирован комплекс, состоящий из катионных моноядерных динитрозильных комплексов железа с тиомочевинными лигандами и анионного биядерного тетранитрозильного комплекса железа с тиосульфатными лигандами (далее комплекс **1**) [2]. Результаты исследования [3] позволили выявить биологическую активность комплекса **1** в качестве эффективного цитопротектора. В настоящей работе приведены результаты изучения NO-донорной активности комплекса **1**, влияния бычьего сывороточного альбумина на его распад, а также действие комплекса на ферментативные функции фосфодиэстеразы (ФДЭ).

В спектрах поглощения двойной системы «комплекс **1** - альбумин» наблюдается появление широкой полосы в области 370-410 нм, которое может указывать на образование высокомолекулярного белок-связанного комплекса. С помощью метода флуоресцентной спектроскопии изучено взаимодействие комплекса с альбумином, вычислена константа связывания и радиус Ферстера. По реакции Грисса получены кинетические кривые накопления нитрит-ионов, которые являются основным продуктом превращения NO в водных аэробных растворах.

Активность ФДЭ в присутствии и отсутствии комплекса **1** определяли спектрофотометрическим методом по накоплению неорганических фосфатов. Показано, что в концентрации 0,01 mM комплекс тормозит действие фермента на (70±7) %.

Таким образом, полученные в данной работе результаты позволяют рекомендовать данный НКЖ для дальнейшего изучения в качестве потенциального лекарственного препарата антигипертензивного и вазодилататорного действия.

Работа по исследованию трансформации комплекса в присутствии бычьего сывороточного альбумина выполнена за счет гранта президента (№ МК-1634.2021.1.3.), синтез комплекса и изучение влияния комплекса на активность фосфодиэстеразы - по теме Государственного задания, № гос. регистрации № АААА-А19-119071890015-6.

Литература

1. Pecto D.C., et.al. Toward the optimization of dinitrosyl iron complexes as therapeutics for smooth muscle cells // *Molecular Pharmaceutics*. 2019, №16(7). p.3178–3187.
2. Sanina N.A., et.al. Nitrosyl iron complexes with enhanced NO donating ability: synthesis, structure and properties of a new type of salts with DNIC dication $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{NO})_2]^{2+}$ // *New Journal of Chemistry*. 2015, №39(2). p.1022–1030.
3. Gizatullin A. R., et.al. Effect of Dinitrosyl iron complexes (NO Donors) on the metabolic processes in human fibroblasts // *Doklady Biochemistry and Biophysics*. 2018, №483(1). p. 337–340.

Водные дисперсии наночастиц оксида тантала для тераностики

Кошевая Е.Д.^{1,2}, Морозов В.Н.^{1,3}, Колыванова М.А.¹, Храмов Е.В.⁴, Светогоров Р.Д.⁴,
Кривошапкина Е.Ф.⁵, Кривошапкин П.В.⁵

Младший научный сотрудник

¹ Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна ФМБА России, Москва, Россия

² Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

³ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия

⁵ Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: katiakosh@gmail.com

Тераностика – это новое перспективное направление в сфере разработки лекарств, которое предполагает использование одного препарата для одновременной терапии и диагностики заболеваний, например, онкологии. В данной работе в качестве платформы для создания таких препаратов предлагается использовать наночастицы (НЧ) оксида тантала. Благодаря высокому коэффициенту поглощения рентгеновского излучения, НЧ Ta₂O₅ могут выступать радиосенсибилизаторами при лучевой терапии с одновременной визуализацией НЧ в опухоли методом рентгеновской компьютерной томографии. Допирование матрицы оксида редкоземельными элементами (Eu, Er/Yb) позволяет использовать НЧ Ta₂O₅ также и для высокоточной люминесцентной диагностики.

В данной работе были подобраны условия синтеза НЧ Ta₂O₅, Ta₂O₅:Eu, Ta₂O₅:Er/Yb. Структура, состав и морфология НЧ были охарактеризованы при помощи комплекса физико-химических методов анализа: рентгеновской порошковой дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES, EXAFS). Изучены люминесцентные свойства допированных НЧ при возбуждении ИК- и УФ-излучением. Коллоидно-химические характеристики водных золей изучены в широком диапазоне pH и концентраций фонового электролита, для описания поведения систем провели расчеты энергий взаимодействия частиц по теории ДЛФО [1]. В результате были подобраны условия получения устойчивых золей НЧ Ta₂O₅ без использования сурфактантов с концентрацией 0.2 – 20 мг/мл. Стандартный МТТ-тест показал, что НЧ не оказывают существенного цитотоксического действия на клетки (фибробласты сосочкового слоя дермы, мезенхимальные стволовые клетки) во всем исследуемом диапазоне концентраций (0 – 200 мкг/мл). Полученные золи обладают высокой рентгеноконтрастностью (450 HU для золя 20 мг/мл), что было продемонстрировано *in-vivo* [2]. Радиосенсибилизирующее действие НЧ Ta₂O₅ было изучено на модели плазмидной ДНК, а также на клетках линии фибробластов человека.

Литература

1. Koshevaya E. et al. Electrosurface properties and acid-base equilibria of Ta₂O₅ and Ta₂O₅: Eu nanoparticles in NaCl solutions //Surfaces and Interfaces. – 2022. – Т. 29. – С. 101713.
2. Koshevaya E. et al. Surfactant-free tantalum oxide nanoparticles: synthesis, colloidal properties, and application as a contrast agent for computed tomography //Journal of Materials Chemistry B. – 2020. – Т. 8. – №. 36. – С. 8337-8345.

Получение и исследование свойств микрокристаллических модификаций рибофлавина для биотехнологических применений

Крикунова Полина Вадимовна

Аспирант

ФНИЦ Кристаллография и фотоника РАН, Москва, Россия

krikunova.pv@gmail.com

Последние 80 лет антибиотикотерапия применяется для лечения широкого спектра заболеваний, что приводит к повышению резистентности бактерий к известным лекарствам. В частности, образование биопленок препятствует проникновению действующего вещества и способствует сохранению патогенов. Одним из перспективных методов лечения является фотодинамическая терапия (ФДТ) с использованием фотосенсибилизирующих соединений [1]. Рибофлавин – природный фотосенсибилизатор, способный генерировать большое количество активных форм кислорода при облучении УФ и синим светом. Антимикробная эффективность витамина В2 была исследована в работах [2, 3, 4].

Коммерчески доступный рибофлавин, по данным рентгенофазового анализа, относится к А-типу и представляет собой игольчатые кристаллы оранжевого цвета. При перекристаллизации рибофлавина под действием кислот образуются кристаллогидраты типа В/С – короткие игольчатые кристаллы, собранные в пучки или шарики. В отличие от коммерческого рибофлавина и структур, полученных при добавлении кислот, полиморфная модификация рибофлавина, синтезированная добавлением раствора диметилсульфоксида (ДМСО), обладает высокой гидрофильностью, что значительно повышает ее биодоступность.

Антибактериальная активность полученных микрокристаллических структур была продемонстрирована по отношению как к грамположительным, так и к грамотрицательным бактериям. Все исследуемые образцы обладают ярко выраженными антибактериальными свойствами, что проявляется значительным подавлением количества КОЕ исследуемых бактерий. Однако метастабильные формы демонстрируют более высокую растворимость в воде и, как следствие, более высокую биодоступность, а изменение формы кристаллов открывает возможности для различных применений.

Литература

1. Krammer, B., Verwanger, T. Basic Biological Mechanisms of Photodynamic Diagnosis/Photodynamic Therapy. Photodynamic Medicine: From Bench to Clinic. The Royal Society of Chemistry. 2016. p. 63–74.
2. Shahzad, S., Ashraf, M.A., Sajid, M., Shahzad, A., Rafique, A., Mahmood, M.S. Evaluation of synergistic antimicrobial effect of vitamins (A, B1, B2, B6, B12, C, D, E and K) with antibiotics against resistant bacterial strains // Journal of Global Antimicrobial Resistance. 2018, №13. p. 231–236.
3. Makdoui, K., Goodrich, R., Bäckman, A. Photochemical eradication of methicillin-resistant Staphylococcus aureus by blue light activation of riboflavin // Acta Ophthalmologica. 2017, №95. p. 498–502.
4. Faddy, H.M., Fryk, J.J., Watterson, D., Young, P.R., Modhiran, N., Muller, D.A., Keil, S.D., Goodrich, R.P., Marks, D.C. Riboflavin and ultraviolet light: impact on dengue virus infectivity // Vox Sanguinis. 2016, №111. p. 235–241.

Гибридные материалы с магнитными свойствами на основе натурального шелка паука

Крючкова А.В., Кривошапкин П.В.

*Аспирант; доктор химических наук, доцент
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

Данная работа нацелена на разработку методик получения магнитных биоактивных гибридных материалов на основе натурального шелка паука, перспективных для использования в гибкой электронике и мягкой робототехнике в качестве альтернативы искусственным полимерам, свойства которых не всегда отвечают требованиям прочных функциональных материалов [1]. Одним из наиболее эффективных способов модификации шелка паука является включение в его структуру различных наночастиц, что приводит к изменению тепловых, магнитных и механических свойств [2]. В этой работе использовались пауки *Holothele incei* из подотряда *Mugalomorphae* для создания сверхпрочных гибридных материалов с магнитными свойствами на основе натурального паучьего шелка путем влияния на биосинтетические процессы паука золем магнетита.

Были получены стабильные водные золи наночастиц магнетита со средним гидродинамическим радиусом 30 нм и ζ -потенциалом +30 мВ. Магнитные золи были введены с помощью шприца во взрослых особей боливийских пауков *Holothele incei*. Паукам из контрольной группы инъекцию не вводили. Снимки компьютерной томографии демонстрируют, что наночастицы магнетита сконцентрированы в нижней части брюшной полости, предположительно, в области расположения шелковой железы паука. Содержание железа в шелке, производимым инъецированными пауками оставило 1,6%, в контрольной группе железо не было обнаружено. На ИК-спектрах биоинтегрированных волокон паучьего шелка наблюдались характерные пики, соответствующие колебаниям функциональных групп оксида железа, подтверждающие наличие наночастиц магнетита, встроенных в структуру шелка. Магнитоуправляемость полученных материалов была изучена во вращающемся магнитном поле катушек Гельмгольца с частотой 200 Гц и амплитудой 15 мТл. На модифицированных волокнах, как и на нативных, наблюдаются спиральные структуры по ширине волокна, ориентированные перпендикулярно и приблизительно равные диаметру волокна. Несмотря на то, что форма этих структур подобна структурам в нативных волокнах, они менее отчетливо видны, упакованы под углом. Введение неорганических наночастиц в структуру волокна паутины существенно влияет на ее свойства. В первую очередь это приводит к повышению прочности волокна, что демонстрирует зависимость модуля Юнга, составляющую для магнитных волокон $71,00 \pm 4$ ГПа, по сравнению с $39,43 \pm 4$ ГПа для нативных нитей паучьего шелка.

Предполагается, что прочностные свойства улучшились за счет образования новых связей в структуре между β -листами и цепями в аморфной фазе. Таким образом, наночастицы магнетита способствуют преобразованию конформации белка паутины из случайных последовательностей в β -листы, взаимодействуя с боковой цепью карбоновых кислот шелка и изменяя его ориентацию.

Литература

1. Wen D. L. et al. Recent progress in silk fibroin-based flexible electronics // *Microsystems & nanoengineering*. – 2021. – Т. 7. – №. 1. – С. 1-25.
2. Kiseleva A. P., Krivoshapkin P. V., Krivoshapkina E. F. Recent advances in development of functional spider silk-based hybrid materials // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – Т. 8. – С. 554.

Влияние углеродных материалов на характеристики редокс-активных полимеров

Кузнецова Л.С., Каманина О.А., Арлянов В.А., Чайка К.Д.

Аспирант

Тульский государственный университет, естественно-научный институт, Тула, Россия

E-mail: l.s.latunina@gmail.com

Редокс-активные полимеры являются сложносоставными материалами, состоящими из молекул электроактивных соединений, ковалентно связанных с полимерной матрицей (органической или неорганической). Данные полимеры активно применяются в конструкции аналитических устройств, поскольку решают основную проблему биосенсоров второго поколения, а именно: предотвращают вымывание медиатора и позволяют создавать безреагентные устройства на своей основе [1]. Сочетание редокс-активных полимеров с углеродными материалами открывает новую сферу композитных материалов, обладающих уникальными свойствами. Эти свойства включают в себя преимущества обоих классов составляющих композит компонентов и дают возможность получать гибридные материалы с улучшенным переносом электронов в биосенсорах, биосовместимостью и высокой технологичностью.

Для создания композитных материалов использовали в качестве преобразователя сигнала графитовый печатный электрод. На рабочую поверхность электрода наносили композитный материал на основе кремнийорганических матриц, ковалентно связанных с различными медиаторами электронного транспорта и модифицированных углеродными нанотрубками (одностенными и многостенными). Подтверждение структуры композитов проводили с помощью инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Исследование переноса электронов, определение лимитирующих стадий и сопротивления полученных композитов проводили методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии, соответственно. Аналитические и метрологические характеристики были исследованы методом амперометрии.

По результатам проведенных исследований было определено эффективное соотношение прекурсоров для состава кремнийорганической матрицы: 3-аминопропилтриэтоксисилан:тетраэтоксисилан=1:4; определены наиболее эффективные медиаторы: нейтральный красный и нильский синий. На наиболее эффективных составах композитных материалов показано, что углеродные нанотрубки приводят к улучшению характеристик, в частности, увеличивают скорость переноса электронов и чувствительность ответов датчиков, что связано с особенностями их строения.

Апробация биосенсоров на основе полученных композитных материалов проводилась на образцах крови человека. Результаты, полученные биосенсорным и стандартным методом различаются незначимо (корреляция $R^2 = 0.9536$). Показано, что полученные композиты можно использовать для иммобилизации фермента в составе биосенсоров для определения глюкозы.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых - кандидатов наук договор № МК-4049.2022.1.3

Литература

1. Yuan M., Minteer S. D. Redox polymers in electrochemical systems: From methods of mediation to energy storage //Current Opinion in Electrochemistry. – 2019. – Т. 15. – С. 1-6.

Новые первапорационные мембраны на основе поливинилового спирта, модифицированного Zr-MOFs

Кузьмина А.И., Дмитренко М.Е., Пенькова А.В.

Ассистент, к.х.н.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.kuzminova@spbu.ru

В последние годы мембранные технологии находят все большее распространение в различных областях промышленности, так как они имеют большие преимущества по сравнению с традиционными методами разделения жидких смесей. Для эффективного применения мембранных технологий требуются мембраны с заданными физико-химическими и транспортными характеристиками на основе новых функциональных материалов.

В данной работе были разработаны новые мембраны для первапорации на основе поливинилового спирта, модифицированного металлоорганическими каркасными структурами на основе Zr – Zr-MOFs: MIL-140A, MIL-140A-УК-ЭДТА и MIL-140A-УК. Первапорация является одним из самых популярных мембранных процессов разделения низкомолекулярных компонентов, в том числе смесей изомеров, азеотропных смесей и смесей термически нестабильных компонентов. Улучшение характеристик ПВС мембран было достигнуто благодаря уникальным физико-химическим и структурным свойствам модификатора Zr-MOFs (размер пор, форма частиц, термическая и химическая стабильность, большая удельная поверхность), которые приводят к изменению шероховатости и гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности и степени набухания ПВС мембран. Были разработаны два типа ПВС и ПВС/Zr-MOFs мембран: диффузионные и композиционные, в которых тонкий селективный слой нанесен на пористую подложку на основе полиакрилонитрила (ПАН). Для увеличения стабильности мембран в разбавленных водных растворах было проведено сшивание полимерных цепей с помощью глутарового альдегида (ГА). Синтезированные Zr-MOFs были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и измерения удельной поверхности. Структура разработанных мембран исследовали методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Изменение физико-химических свойств мембран изучали с помощью термогравиметрического анализа, экспериментов по набуханию и измерения углов смачивания. Транспортные характеристики мембран были изучены при первапорационном разделении смеси вода/изопропанол в широком диапазоне концентраций. Было получено, что композиционная мембрана из сшитого ПВС с 10 масс.% MIL-140A имеет оптимальные транспортные характеристики при дегидратации изопропанола (12–100 масс.% воды) при 22 °С: удельная производительность 0,15–1,33 кг/(м²ч), 99,9 масс.% воды в пермеате. Данная мембрана является перспективной для использования в промышленной дегидратации спиртов.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам СП-2506.2022.1. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: «Нанотехнологии», Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Криогенный отдел, Методы анализа состава вещества, Наноконструирование фотоактивных материалов Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Разработка антибактериальных покрытий на основе титан-ванадиевых оксидных нанопленок методом атомно-слоевого осаждения

Максумова А.М.* , Хидирова С.Т., Максумова И.М., Гаджимурадов С.Г., Абдулагатов А.И.,
Абдулагатов И.М.

* Аспирант

Дагестанский государственный университет,
химический факультет, Махачкала, Россия
E-mail: abay.maksumova2016@yandex.ru

Применение TiO_2 в качестве фотоактивного материала ограничено в связи с низкой фоточувствительностью TiO_2 в видимой области спектра, вследствие значения ширины запрещенной зоны, равной $\sim 3,2$ эВ, что соответствует УФ области спектра. Это не позволяет использовать фотокаталитические, а следовательно, и бактерицидные, свойства TiO_2 при естественном или искусственном освещении. Одним из методов, позволяющим сместить область поглощения в видимую часть спектра, является легирование кристаллической решетки TiO_2 атомами металлов. В данной работе проведено исследование процесса термического атомно-слоевого осаждения (АСО) тонких пленок оксида титана, легированного ванадием (TiV_xO_y) и тестирование антибактериальных свойств полученных покрытий.

Титан-ванадиевые оксидные (TiV_xO_y) нанопленки осаждались методом атомно-слоевого осаждения (АСО) с использованием тетрахлорида титана ($TiCl_4$), оксотрихлорида ванадия ($VOCl_3$) и воды. Исследование процесса роста пленок осуществляли *in situ* методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ). При 115 °С были показаны линейность роста пленок с количеством циклов и самоограничиваемость поверхностных реакций галогенидов и H_2O . В работе получены два типа пленок $Ti_{0,9}V_{0,1}O_3$ и $Ti_{0,5}V_{0,5}O_3$ с низким и высоким содержанием ванадия, соответственно. Содержание примесей атомов Cl в полученных пленках было ниже чувствительности спектрометра (~ 0.2 ат.%). Значения плотности пленок $Ti_{0,9}V_{0,1}O_3$ и $Ti_{0,5}V_{0,5}O_3$ были 3.5 и 3.3 г/см³, соответственно. Среднеквадратичная шероховатость пленок составляла примерно 4.0 Å. Значения ширины запрещенной зоны пленок $Ti_{0,9}V_{0,1}O_3$ и $Ti_{0,5}V_{0,5}O_3$ составили 3.05 и 2.85 эВ, соответственно. Все полученные пленки имели аморфную структуру. Полученные пленки проявляют антибактериальные свойства, что было изучено путем нанесения пленок состава $Ti_{0,9}V_{0,1}O_3$ на грыжевые сетки. Данное покрытие было нанесено с целью улучшения их антибактериальных свойств и для предотвращения возникающих послеоперационных осложнений. Антибактериальная эффективность данного покрытия на грыжевой сетке при проведении экспериментов на животных показало значение $98-99\%$ (в сравнении с грыжевой сеткой без антибактериального покрытия) [1]. Также на основе данного материала разработан способ увеличения срока хранения продуктов питания в упаковочных материалах, заключающийся в том, что на пищевой контейнер методом атомно-слоевого осаждения наносится титан-ванадиевая оксидная нанопленка состава $Ti_{0,9}V_{0,1}O_3$, которая показала превосходные антибактериальные свойства.

Литература

1. Abdulagatov I.M., Ragimov R.M., Khamidov M.A., Maksumova A.M., Abdullaeva N.M. ALD coated polypropylene hernia meshes for prevention of mesh-related post-surgery complications: An experimental study in animals // Biomedical Materials. 2022. V. 17, № 1. ID. 015006. DOI: 10.1088/1748-605X/ac361e

Прямой синтез наноструктурного и наносферического кремнезема методом индукционной потоковой левитации: синтез, разработка и каталитическое применение

Марков А.Н., Капинос А.А., Грачев П.П., Клейман Г.М., Емельянов А.В., Воротынцева А.В.

Младший научный сотрудник

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23,

Нижний Новгород, 603022, Россия

E-mail: markov.art.nik@gmail.com

В работе для получения кремнезёмных упорядоченных структур с высокой удельной поверхностью применялся метод индукционной потоковой левитации. Данный метод является газофазным, где с поверхности расплавленного образца, находящегося в состоянии индукционной левитации, испаряются атомы с последующей конденсацией до наночастиц. В работе исходным компонентом являлся поликристаллический кремний. Метод предназначен для левитации токопроводящих объектов, поэтому в работе кремний предварительно нагревали при помощи прецизионной омической печи до температуры 800 С, после чего перемещали в область левитации (индуктор). Для окисления испаряющегося кремния в систему подавалась смесь из аргона и кислорода. В классическом синтезе были получены наносферические полые частицы SiO₂, собираемые на тканевом фильтре. Так же проводился синтез, где атомарный пар собирался в барботере с раствором структурообразующего агента (Pluronic F-127). Полученный в данном случае кремнезем представлял собой упорядоченную структуру ячеистого типа, напоминающего SBA-15.

Полученные наносферы и наноструктуры исследовались методами: SEM, SEM-EDS, TEM, HR-TEM, GISAXS, roqometry, DLS, DRIFTS. Охарактеризованные наносферы методами SEM и TEM представляли собой моодисперсные наночастицы с удельной поверхностью 1117,7 м²/г и средним размером 23 нм, имеющие логарифмически нормальное узкое распределение частиц по размерам. Характеристика с использованием TEM показала, что частицы представляют собой полые сферы с толщиной стенки примерно 2 нм.

Для образца, полученного барботированием через раствор структурообразователя на микрофотографиях SEM и TEM обнаружена четкая сотовая структура с дальним порядком. Средний диаметр пор составляет 8 нм, а удельная поверхность - 930 м²/г.

Таким образом в работе представлен новый метод синтеза пористых сорбентов на основе диоксида кремния методом ИПЛ, позволяющий осуществлять прямой синтез моодисперсного сферического или наноструктурного кремнезема. На основе полученных кремнезёмов синтезированы каталитические системы, которые проявили высокую каталитическую активность в реакции диспропорционирования ТХС, основной реакции процесса «Юнион-карбид» получения поли- и монокристаллического кремния.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-79-10097) и Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории "Лаборатория «умных» материалов и технологий" проект № FSWR-2022-0008.

Супрамолекулярные комплексы для доставки лекарственных средств

Марьясевская А.В.^{1,2}, Анохин Д.В.^{1,2}, Иванов Д.А.^{1,2}

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН

²Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

E-mail: alina.maryasevskaya@yandex.ru

Комплексообразование полимерных цепей низкомолекулярными амфифильными лигандами посредством нековалентных взаимодействий является распространенным способом создания наноструктурированных надмолекулярных структур. Из-за несовместимости между полимером и неполярной частью лигандов эти комплексы самоорганизуются в структуры, демонстрирующие микрофазное разделение, в частности, такие материалы образуют везикулы, например, липоплексы, которые самоорганизуются в многослойную структуру, состоящую из чередующихся слоев нуклеиновых кислот и липидов.

В данной работе была изучена самосборка комплекса блок-сополимера PDMAEA-*b*-PNIPAM с клинообразной амфифильной кислотой в объеме и в водных суспензиях. Структура этого комплекса представляет собой бислои лигандов с частично пересекающимися алкильными хвостами и головными группами, связанными с полимерной цепью PDMAEA, рис. 1. В водной суспензии эти комплексы образуют стабильные моно- и мультиламеллярные везикулы, которые были исследованы методами ДСР, малоуглового рентгеновского рассеяния, крио-ПЭМ и атомно-силовой микроскопии. Было обнаружено, что структура комплекса в стенках везикул аналогична структуре в объеме, где полимерные цепи расположены между бислоями, образованными молекулами лиганда. Наличие в лиганде азофрагмента делает систему чувствительной к УФ-излучению, а термочувствительного PNIPAM, в качестве одного из полимерных блоков, может вызывать коллапс везикул и высвобождение их содержимого. Варьирование степени нейтрализации данных комплексов не приводит к изменению конформации основной цепи полимера, таким образом, наличие большого количества свободных сайтов связывания позволит включать различные функциональные молекулы в структуру везикул. Данный подход будет применен для разработки высокоэффективных векторов для доставки лекарственных препаратов.

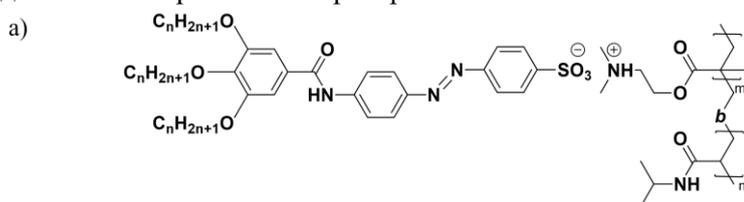


Рисунок 1.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А19-119101590029-0).

Физико-химические свойства и биосовместимость эмульсий, стабилизированных полисахаридными и гибридными металлоксид/полисахаридными частицами

Михайлов В.И.¹, Торлопов М.А.¹, Мартаков И.С.¹, Васенева И.Н.¹, Легкий Ф.В.¹, Вахнина Н.А.², Алисултанова Н.Ж.², Падерин Н.М.², Ситников П.А.¹

Старший научный сотрудник, кандидат химических наук

¹Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», Институт химии, Сыктывкар, Россия

²Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», Институт физиологии, Сыктывкар, Россия

E-mail: mikhaylov@lufs.ru

Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами (эмульсии Пикеринга), в отличие от классических эмульсий обычно обладают более низкой токсичностью и высокой стабильностью при хранении и действии солей, кислот и оснований. Твердые частицы-стабилизаторы необратимо адсорбируются на границе раздела масло/вода и образуют эффективный защитный экран для капель. Такого рода системы перспективны для использования в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности.

Широко известными эмульгаторами Пикеринга являются нанокристаллы целлюлозы (НКЦ), которые способны смачиваться обеими жидкостями и благодаря анизотропной форме позволяют увеличить занимаемую межфазную площадь. Однако высокий поверхностный заряд НКЦ с сульфатированной поверхностью ингибирует их адсорбцию на границе раздела ввиду сильного электростатического межчастичного отталкивания. В данной работе впервые проведено изучение формирования эмульсий, стабилизированных полученными по методике авторов коллектива стержневидной и дисковидной НКЦ с близкой к нативной природой поверхности.

В качестве эмульгаторов все чаще применяют гетероагрегаты противоположно заряженных в водной среде частиц, что, с одной стороны, позволяет погасить высокий поверхностный заряд исходных частиц без введения электролитов, с другой – придать эмульсии новые свойства. Нами изучены стабильность и свойства эмульсий, стабилизированных гетероагрегатами полисахаридных нанокристаллов и магнетита с различным соотношением компонентов. Определены оптимальные соотношения компонентов эмульгатора для формирования физически стабильных эмульсий.

Проведена оценка возможности применения эмульсий в качестве систем доставки жирорастворимых соединений в живые организмы. Имитация пищеварения *in vitro* показала стабильность капель всех эмульсий в условиях ротовой полости и желудка и их разрушение на стадии тонкого кишечника, что позволяет доставлять биологически-активные вещества в неизменном виде до кишечника. Отмечено отсутствие острой и хронической токсичности исходных наночастиц и стабилизированных ими эмульсий оливкового масла, что подтверждает их биосовместимость. На модели лабораторных крыс проведена оценка защитного действия ионол-содержащей эмульсии, стабилизированной частицами НКЦ/магнетит на параметры крови и печени крыс при повреждении печени тетрахлорметаном. Установлено, что введение ионол-содержащей эмульсии оказывает гепатопротекторный эффект при повреждающем действии CCl_4 .

Таким образом, полученные эмульсии Пикеринга могут быть применены для адресной доставки жирорастворимых лекарств в живые организмы, что полезно для людей с нарушением функции желудочно-кишечного тракта.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-73-10091.

Рентгеноструктурные исследования пероксосолеватов и гидразиносолеватов

Навасардян Мгер Арменович

Научный сотрудник

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,
Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа, Москва, Россия

E-mail: navasardyan@igic.ras.ru

В пероксосолеватых органических соединений выявлены и исследованы разупорядоченность молекулы пероксида водорода по двум и по трем позициям: обнаружено, что и основные, и минорные компоненты образуют водородные связи с одними и теми же атомами. В структурах пероксосолеватов 2-аминоникотиновой кислоты $2C_6H_6N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$ (1) и N-оксида лидокаина $C_{14}H_{22}N_2O_2 \cdot 3H_2O_2$ (2) впервые установлено образование беспрецедентно больших пентамерного и додекамерного дискретных кластеров из молекул пероксида водорода [1].

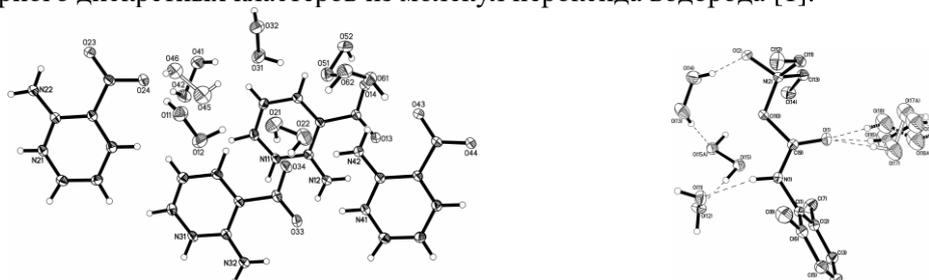


Рис. 1. Независимая область элементарной ячейки (слева – структура 1, справа – структура 2) Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью. Минорная компонента неупорядоченности показана открытой линией. Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

В структуре гидразиносольвата 18-краун-6 эфира $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 2N_2H_4$ (3) впервые обнаружен необычный изоморфизм с гидратным аналогом – тетрагидратом 18-краун-6 эфира $C_{12}H_{24}O_6 \cdot 4H_2O$ (4) [2,3]. В структуре гидразиносольвата-гидрата ацетата тетрабутиламмония (n -Bu) $_4$ N $^+$ OAc $^-$ •0.9(N $_2$ H $_4$)•0.1(H $_2$ O) (5) обнаружена и кристаллографически доказана склонность к изоморфному замещению гидразина водой аналогично изоморфному замещению пероксида водой [2].

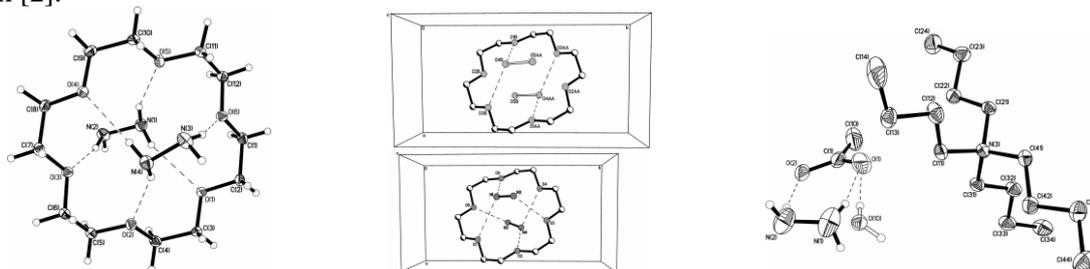


Рис. 2. Независимая область элементарной ячейки (слева – структура 3, справа – структура 5) и взаимное расположение молекул в структурах 3 и 4 (посередине). Вид вдоль оси с. Водородные связи между молекулами воды показаны открытыми линиями; другие обозначены штриховыми линиями. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-ной вероятностью.

Литература

1. Grishanov D.A., Navasardyan M.A. et al. // *Angew. Chemie. Wiley*, 2017. Vol. 129, № 48. P. 15443–15447.
2. Navasardyan M.A., Kuz'mina L.G., Churakov A. V. // *CrystEngComm. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 21, № 38. P. 5693–5698.
3. Pustovgar E.A. et al. // *Thermochim. Acta. Elsevier B.V.*, 2010. Vol. 510, № 1–2. P. 154–159.

Образование/разложение продуктов разряда в магний-кислородных аккумуляторах с апротонным электролитом

Назаров М.А.¹, Захарченко Т.К.², Иноземцева А.И.³

¹ студент, Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² к.х.н., с.н.с., Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ м.н.с., Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: Mikhail.Nazarov@student.msu.ru

На данный момент активно ведутся разработки металл-воздушных химических источников тока, в том числе на основе Mg, которые обладают высоким значением теоретического напряжения и емкостными характеристиками, используют безопасные и недорогие компоненты, а также способны обеспечить плотность энергии, в несколько раз превышающую таковую для наиболее энергоёмких сейчас литий-ионных аккумуляторов.

В перезаряжаемой Mg-O₂ ячейке с апротонным электролитом в процессе разряда происходит растворение Mg анода, а на катоде протекает восстановление молекулярного кислорода с образованием нерастворимых соединений магния: Mg(OH)₂, MgO, MgO₂ или Mg(O₂)₂ [1, 2]. Точный состав продукта разряда окончательно не установлен. Осаждение этих соединений на электроде блокирует дальнейшее протекание электрохимических процессов в ячейке, а также существенно затрудняет процесс заряда. Для решения этой проблемы было предложено вводить в состав электролита йодный медиатор, который, согласно литературным данным [3], способен растворять продукт разряда, однако этот эффект малоизучен и требует дополнительных исследований.

Результаты исследования методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что продуктом разряда Mg-O₂ ячейки является MgO₂, при этом среди продуктов отсутствуют MgO и Mg(OH)₂. Кроме того, методы РФЭС и ЦВА указывают на возможное присутствие супероксидной компоненты (MgO₂⁺) среди продуктов разряда. По результатам циклической вольтамперометрии предложены элементарные стадии восстановления O₂ в электролите 0.1 M Mg(ClO₄)₂ в ДМСО: образование ионов O₂⁻, а также MgO₂⁺ с дальнейшим химическим разложением до MgO₂. Методом спектрофотометрии установлен факт растворения предполагаемых продуктов разряда (MgO, MgO₂) в растворах I₂ в ДМСО при комнатной температуре. Причём по обеим реакциям, со сходимостью 96% к оксиду и 97% к пероксиду, был установлен первый порядок. Также для них были рассчитаны константы скорости реакций, составившие 1.2*10⁻⁴ с⁻¹ для MgO и 1.45*10⁻⁴ с⁻¹ для MgO₂.

Таким образом, в данной работе был предложен механизм образования и установлен состав продукта разряда Mg-O₂ аккумулятора с электролитом на основе ДМСО, а также была показана эффективность йодного медиатора для растворения оксида и пероксида магния при комнатной температуре.

Литература

1. Reinsberg, P.; Bondue, C.; Baltruschat, H. *Electrochimica Acta* (2016) 214-221.
2. Bhauriyal, P.; Rawat, K. S.; Bhattacharyya, G.; Garg, P.; Pathak, B. *Chemistry - An Asian Journal* 13(21) (2018) 3198-3203.
3. Shiga, T.; Hase, Y.; Kato, Y.; Inoue, M.; Takechi, K. *Chem. Commun.* 49 (2013) 9152.

Наночастицы на основе пиллар[5]аренов и Cu(I) для детектирования и связывания CO₂

Назмутдинова В.А., Александрова Ю.И., Шурник Д.Н., Стойков И.И.

*Студент, 5 курс специалитета
Казанский (Приволжский) Федеральный университет,
Химический институт им.А.М.Бутлерова, Казань, Россия
E-mail: n-vika-art@mail.ru*

Одной из глобальных экологических проблем является увеличение выбросов парниковых газов, которые способствуют глобальному потеплению и значительному изменению климата планеты. Наибольшее негативное влияние среди таких газов оказывает постоянно растущая антропогенная эмиссия CO₂. Данная проблема до сих пор остается актуальной, несмотря на большой технологический прогресс и экологические нормы современного производства и техники. Однако полный переход к экологичному производству не представляется возможным как с позиции технологии получения, добычи, хранения и переработки сырья, так и с позиции экономики страны. В связи с этим важным шагом является разработка эффективных наносистем детектирования, хранения парниковых газов (CO₂).

В данной работе впервые были получены металлоорганические супрамолекулярные флуоресцентные наноагрегаты на основе нового деказамещенного пиллар[5]арена, содержащего фрагмент 4-тиапиридина, и катионов Cu⁺ в виде порошка. Комплексом физических методов (¹H, ¹³C ЯМР и ИК спектроскопии, MALDI масс-спектрометрии) установлена структура полученных агрегатов.

Методом электронной спектроскопии поглощения с помощью статистической модели BindFit установлены количественные характеристики взаимодействия макроцикла, содержащего фрагменты 4-тиапиридина, с катионами Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Pd²⁺, Cu⁺. Определены величины констант ассоциации (K_{асс.}=727-49936). Методами современной аналитической микроскопии подтверждено образование сферических нанометровых агрегатов между пиллар[5]ареном, содержащим фрагменты 4-тиапиридина, и катионами Cu(I) (101 нм, PDI=0.053), и Cd(II) (56 нм, PDI=0.126). Показано разгорание флуоресценции при формировании наноагрегатов исследуемого макроцикла только в присутствии катионов Cu(I) как в растворе, так и в твёрдом состоянии.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено наличие Cu(I) в порошке агрегата макроцикл/Cu(I), а также методом лазерной конфокальной микроскопии была подтверждена флуоресценция порошка в широком интервале длин волн. Комплексом физических методов подтверждено взаимодействие флуоресцентных наночастиц макроцикл/Cu(I) с CO₂, сопровождающееся полным тушением флуоресценции, уменьшением размеров агрегатов до 81 нм и процессами агломерации.

Таким образом, разработанные нами подходы к получению супрамолекулярных флуоресцентных наночастиц на основе новых пиридиновых производных пиллар[5]арена и катионов Cu(I) успешно проявили себя в качестве селективного флуоресцентного датчика на CO₂. Прогресс в данной области позволит эффективно детектировать CO₂ с помощью высокочувствительной флуоресцентной спектроскопии, а также будет шагом к созданию новых высокотехнологичных наноматериалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-73-10166.

Исследование особенностей самосборки сверхмягких графт-сополимеров

Никитина Е.А.^{1,2,4}, Шейко С.С.³, Иванов Д.А.^{1,4}

¹ Институт проблем химической физики Российской академии наук

² Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

³ Университет Северной Каролины, г. Чапел Хилл, США

⁴ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

E-mail: nikitina.ea@phystech.edu

Биологические ткани демонстрируют уникальное сочетание механических свойств, а именно низкий модуль упругости ($E_0 \sim 10^2 - 10^5$ Па) в совокупности с высоким коэффициентом деформационного упрочнения ($\beta \sim 1$) и высоким пределом прочности ($\sigma_{\max} > 10$ МПа) [1]. Тогда как эластичность и прочность живых тканей обеспечивается фибриллярным белком коллагеном, создание синтетических полимерных материалов с аналогичным набором свойств является сложной задачей.

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа изучались особенности самосборки новых сверхмягких и сверхпрочных щёточных графт-сополимеров состава $\text{poly}[\text{MMA-g}(\text{PDMS/PMMA})]$ (Рисунок 1). Исследовалась зависимость структуры и механических свойств образцов от различных архитектурных характеристик -- степени полимеризации боковых цепей, частоты их пришивки, длины основной цепи. Для этого в луче синхротронного излучения проводились эксперименты по *in situ* нагреванию и растяжению материалов.

Из кривых малоуглового рассеяния были получены данные о размере сферических доменов, их полидисперсности, а также масштабе упорядочения в системе, было рассчитано агрегационное число (Рисунок 1). Было получено, что в то время как расстояние между доменами сильно меняется при растяжении в два и более раза, размеры доменов не претерпевают значительных изменений. Были сделаны выводы о характере структурных изменений во время нагрева.

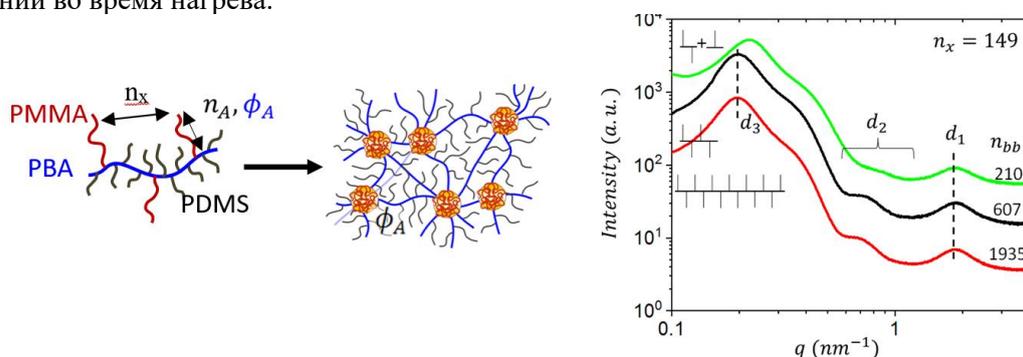


Рисунок 1. Слева: схема строения полимера. Справа: кривые SAXS, здесь n_{bb} -- степень полимеризации основной цепи; пик d_1 соответствует расстоянию между основными цепями, d_2 указывает на средний радиус доменов, d_3 на расстояние между ними.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-1117 от 30 июня 2022 г.)

Литература

1. F. H. Silver, P. B. Snowhill, D. J. Foran // Ann Biomed Eng. – 2003. – Vol. 31, No. 7. – P. 793-803.

Исследование эволюции фазового состава при нагреве в системе «никель-алюминий» методом дифракции синхротронного излучения

Огнева Татьяна Сергеевна

Старший научный сотрудник

Новосибирский государственный технический университет, научно-исследовательская лаборатория Физико-химических технологий и функциональных материалов,

Новосибирск, Россия

E-mail: pandorra.06@mail.ru

Метод дифракции синхротронного излучения является одним из наиболее современных и точных методов изучения фазового состава в ходе реакций. Синхротронные методы позволяют зафиксировать образование и распад некоторых соединений, которые невозможно обнаружить другими методами структурных исследований. В работе была изучена эволюция фазового состава в ходе реакции при нагреве смеси порошков никеля и алюминия до температуры 830 °С. Цель работы заключается в изучении эволюции фазового состава в системе Ni-Al, а также в определении температурных и временных диапазонов существования интерметаллидных соединений в процессе реакции.

Для эксперимента был подготовлен порошок состава Ni₇₅-Al₂₅ (ат.%). Образец нагнали до 830 °С за 1 час 24 минуты, скорость нагрева образца составляла 10 °С/мин. Далее образец выдерживали в печи в течение 1 часа и охлаждали при комнатной температуре со скоростью 50 °С/мин. Эксперимент проводили в атмосфере аргона с давлением 80 Па. Картины дифракции были получены при помощи источника синхротронного излучения Petra III - немецкого электронного синхротрона (Deutsches Elektronen-Synchrotron - DESY) на базе немецкого исследовательского центра Helmholtz-Zentrum Geesthacht. Энергия излучения составляла 100 кэВ, длина волны – 0,124 Å, размер пятна контакта – 1 × 1 мм. В ходе исследования использовали 2D детектор Perkin Elmer XRD1621, разрешение которого составляло 2048 × 2048 пикселей. Расстояние от образца до детектора составляло 1837 мм.

В ходе расшифровки картин дифракции было установлено, что при температуре ~585 °С на 59 минуте эксперимента происходит выделение небольшого количества фазы NiAl₃ и зарождение фазы Ni₂Al₃. Соединение NiAl₃ существует чуть менее трех минут и полностью исчезает одновременно с рефлексами алюминия, когда при температуре 606 °С на 62 минуте эксперимента протекает бурная реакция с образованием Ni₂Al₃, NiAl и Ni₃Al. Рефлексы алюминия полностью исчезают при температуре ~608 °С. При дальнейшем нагреве фаза Ni₂Al₃ постепенно растворяется и полностью исчезает спустя ~74 минуты с начала эксперимента. Параллельно этому процессу происходит постепенный рост интенсивности рефлексов фазы Ni₃Al, что свидетельствует об увеличении объемной доли этой фазы. Полученные в работе результаты дополняют и известные данные о реакции в системе Ni-Al и уточняют температурные диапазоны существования интерметаллидных фаз в процессе нагрева смеси порошков Ni и Al.

Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты: синтез и экстракционные свойства

Петров В.С., Евсюнина М.В., Матвеев П.И., Лемпорт П.С., Ненайденко В.Г.

Аспирант 1 з/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vs.petrov25@gmail.ru

Мировое использование ядерной энергии неуклонно растет. Вместе с этим все более остро встает проблема переработки отработавшего ядерного топлива [1]. Разработка высокоселективных экстрагентов [2] для жидкостной экстракции направлена на решение проблемы утилизации опасных радионуклидов, образующихся при переработке ядерного топлива.

Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты демонстрируют высокие значения коэффициентов селективности для разделения актинидов и лантанидов [2,3]. Ранее мы показали, что варьирование заместителей при амидных атомах азота может играть ключевую роль в настройке экстракционных свойств синтезируемых экстрагентов [4].

Мы продолжили молекулярный дизайн новых фенантролиндиамидов, изучили их координационную химию на примере некоторых f-элементов и обнаружили ещё более эффективные экстрагенты для разделения лантанидов и актинидов. Также полученные знания позволили нам создать принципиально новые макроциклические фенантролиндиамиды (рис. 1).

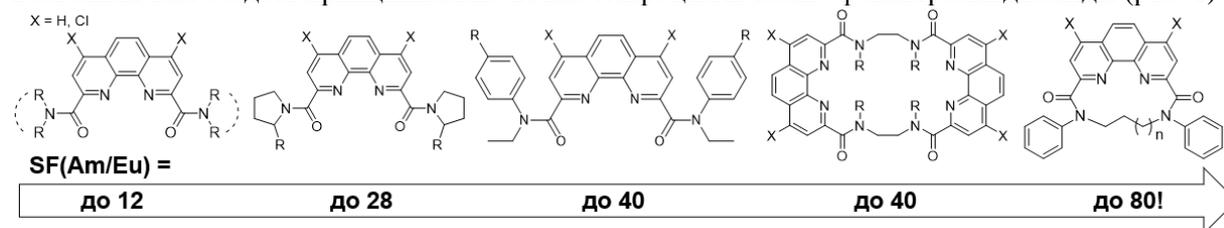


Рисунок 1. Спектр полученных фенантролиндиамидов.

Строение полученных соединений подтверждено современными физико-химическими методами анализа, в том числе ЯМР, ИК, HRMS и PCA. Продолжается исследование координационных и экстракционных свойств полученных макроциклических диамидов по отношению к различным f-элементам, а также молекулярный дизайн новых фенантролиндиамидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант №21-73-10067.

Литература

1. OECD/NEA, The Role of Nuclear Energy in a Low-carbon Energy Future, Paris, 2012, **6887**.
2. Leoncini, A., Huskens, J., Verboom, W. *Chem. Soc. Rev.* 2017, **46**, 7229.
3. Dehaut J., Williams N. J., Shkrob I. A., Luo H., Dai S. *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 11624.
4. Lemport P. S. et al. *RSC Adv.*, 2020, **10**, 26022.

Новые термоэлектрические полимерные материалы

Пирязев А.А.^{1,2,3}, Анохин Д.В.^{1,2,3}, Холзина В.О.⁴, Аккуратов А.В.¹, Кузнецов И.Е.¹,
Иванов Д.А.^{1,2,3}

¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН

²Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

³НТУ Сириус

⁴Московский Политехнический Университет

E-mail: stunnn@gmail.com

В данной работе приводятся результаты исследования структуры новых проводящих полимеров, обладающих термоэлектрическими свойствами, и их корреляция с оптоэлектронными свойствами. Изучение фазового поведения проводили методами синхротронной рентгеновской дифракции в геометрии со скользящим пучком, используя специальную ячейку для проведения *in situ* измерений при различных температурах. Показана возможность управления текстурой тонких пленок полученных соединений путем подбора термической истории.

Термоэлектрические генераторы относятся к перспективным источникам энергии: они не содержат движущихся частей, не потребляют жидкости или газы, а также могут использовать тепло, рассеивающееся в атмосфере. Полимерные проводящие материалы имеют достаточно низкий эффект Зибек относительно металлов или сплавов, однако полимеры дешевле в производстве (могут применяться растворные технологии), они легче по весу и могут наноситься на большинство поверхностей. Важной особенностью полимеров является возможность настройки их функциональности варьируя состав полимера и условия приготовления пленок.

Однако на сегодняшний день, большинство из известных органических систем имеют достаточно низкий термоэлектрический эффект, что обусловлено неоптимальной морфологией и структурой межфазных границ, приводящих к снижению подвижности носителей заряда по направлению температурного градиента. Одним из способов управления структурой и термоэлектрическими свойствами таких систем является выбор условий приготовления образца. Для установления связи структуры и предьстории приготовления применяли метод дифракции со скользящим пучком в реальном времени при помощи синхротронного излучения. Измерения проводили на синхротроне, высокая интенсивность излучения которого позволяет сократить время экспозиции.

Проведены исследования термостабильности и фазового поведения новых термоэлектрических полимеров на основе чередующихся звеньев бензодитиофена, тиофена и бензотиадиазола и на основе чередующихся звеньев тиазолотиазола, тиофена и бензотиадиазола в объеме и в тонких пленках. Показано, что исследуемые полимеры формируют упорядоченную жидкокристаллическую текстуру, подобраны оптимальные температуры отжига для каждой системы. Рентгеноструктурные данные показывают, что ориентация сопряженных фрагментов основной цепи нормальна по отношению к подложке (*edge-on*). Это обеспечивает эффективный транспорт носителей заряда вдоль пленки и позволит в дальнейшем изготавливать термоэлектрические устройства с градиентом температуры на разных концах подложки. Кроме того, жидкокристаллическая природа тонких пленок открывает возможности для увеличения размеров упорядоченных доменов в плоскости пленки при высокотемпературном отжиге и улучшению эффекта Зибек в термоэлектрических устройствах на основе данных полимеров за счет снижения числа межфазных границ в активном слое.

Работа была выполнена в рамках государственного задания № АААА-А19-119101590029-0.

Магнитные нанокompозиты на основе карбоната кальция в качестве управляемого носителя для доксорубина

Попова В.К.¹, Дмитриенко Е.В.²

¹Аспирант III года, мл. науч. сотр., ²зав. лаб., ст. науч. сотр., канд. хим. наук
Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,
Новосибирск, Россия
E-mail: elenad@niboch.nsc.ru

Материалы на основе карбоната кальция широко используются в биомедицинских исследованиях. Однако применение таких материалов в качестве наноносителей (менее 200 нм) ограничено низкой стабильностью материала в водных и физиологических растворах [1]. Магнитные наночастицы, в том числе смешанный оксид железа, перспективны в качестве компонентов систем доставки и визуализации. Однако существует ряд проблем с их биобезопасностью и склонностью к агрегации [2]. При получении композита на основе этих частиц возможна суперпозиция их полезных свойств, а также преодоление преград дальнейшей биомедицинской применимости.

В работе получены композиты магнитных наночастиц карбоната кальция (МСаНЧ) с переменным количеством магнитного ядра размером до 150 нм. Наноматериалы охарактеризованы методами динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. Показана стабильность размера частиц от времени в водных растворах pH 5,0-7,4, а также фетальной бычьей сыворотке и культуральной среде до 9 дней. Показана высокая эффективность связывания МСаНЧ с модельным лекарством – доксорубицином (DOX) равная 1900 мкг / мг. Продемонстрирован pH-зависимый профиль высвобождения DOX из композита – МСаНЧ/DOX. Методом МТТ показано отсутствие токсичности наноматериала в концентрациях вплоть до 2 мг / мл, а также сохранение эффективности лекарства в композите МСаНЧ/DOX.

Разработан протокол воспроизводимого получения композитных наночастиц карбоната кальция с магнитными свойствами (МСаНЧ) размером менее 150 нм. Показана стабильность полученных МСаНЧ при pH от 5,0 до 7,4, а также в растворах: фетальная бычья сыворотка и культуральная среда – ДМЕМ. Продемонстрированы высокая эффективность связывания МСаНЧ с доксорубицином, а также pH-зависимый профиль разрушения этого взаимодействия. МСаНЧ не обладают токсическим эффектом, а их связанный с доксорубицином вариант не уступает по эффективности индивидуальному лекарству. Таким образом, полученные результаты демонстрируют перспективность МСаНЧ для биомедицинских применений.

Исследование поддержано базовым бюджетным финансированием ПФНИ ГАН №121031300042-1, РФФ 21-74-00120, программой ФСИ «УМНИК-Хелснет».

Литература

1. Maleki Dizaj S. et al. An update on calcium carbonate nanoparticles as cancer drug/gene delivery system // Expert opinion on drug delivery. 2019, №16(4). p. 331-345.
2. Włodarczyk A. et al. Magnetite Nanoparticles in Magnetic Hyperthermia and Cancer Therapies: Challenges and Perspectives // Nanomaterials. 2022. №12(11). p. 1807.

Температурные превращения двойных фосфатов магния-натрия при получении биокерамики

Преображенский И.И., Путляев В.И.

аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: preo.ilya@yandex.ru

В последнее время фосфаты магния вызывают интерес для создания новых резорбируемых керамических материалов для инженерии костной ткани. Несмотря на то, что в основном для создания биоматериалов используют фосфаты кальция, они характеризуются низкой растворимостью при имплантации *in vivo*. За счет большего энтальпийного вклада в гидратацию катиона биокерамика на основе фосфатов магния будет характеризоваться более высокой скоростью резорбции [1, 2]. Для получения биокерамических материалов необходимо исследование температурных превращений исходных компонентов. Целью данной работы явилось исследование температурных превращений двойных фосфатов магния натрия и также соединений системы $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$ с целью дальнейшего получения биокерамических материалов.

Для синтеза исходных порошков использовали твердофазный синтез: ортофосфат магния $Mg_3(PO_4)_2$ получали при обжиге смеси пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$ и оксида магния MgO при $1100^\circ C$ в течение 10 часов, двойные фосфаты магния-натрия $MgNaPO_4$ и $Mg_4Na(PO_4)_3$ получали при найденных оптимальных условиях обжига смесей пирофосфата магния и карбоната натрия для $MgNaPO_4$ и двойного фосфата магния-натрия и ортофосфата магния для $Mg_4Na(PO_4)_3$ [3]. Для исследования фазовых соотношений готовили смеси на основе синтезированных порошков Mg_4NaPO_4 и $Mg_3(PO_4)_2$. Перед проведением термического анализа и РФА полученные смеси обжигали при температуре $800^\circ C$ в течение 48 часов. Для оценки области гомогенности соединений системы $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$ и области нестехиометрии $MgNaPO_4$ использовали керамические материалы и проводили рентгеноспектральный микроанализ (РСМА).

По результатам термического анализа для $MgNaPO_4$ наблюдается два эндотермических эффекта при охлаждении: при $727^\circ C$ и при $893^\circ C$, для двойного ортофосфата магния-натрия $Mg_4Na(PO_4)_3$ характерно наличие экзо-эффекта при $T=1025^\circ C$ при охлаждении и эндо-эффекта при $T=1141^\circ C$ в случае нагревания. С использованием РСМА была показана область гомогенности для керамических образцов системы $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$, а также область нестехиометрии для $MgNaPO_4$. Таким образом, результаты работы о наличии и характере фазовых переходов двойных фосфатов магния-натрия позволяют сделать оценку границ фазовых полей в двойной системе $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$, и могут быть использованы при дальнейшем получении керамических материалов на основе фосфатов магния-натрия.

Литература

1. Razavi M., Fathi M., Savabi O., Tayebi L., Vashae D. (2020). Biodegradable magnesium bone implants coated with a novel bioceramic nanocomposite. *Materials*, 13(6), 1315.
2. He F., Yuan X., Lu T., Wang Y., Feng S., Shi X. et al. (2022). Preparation and characterization of novel lithium magnesium phosphate bioceramic scaffolds facilitating bone generation. *Journal of Materials Chemistry B*, 10(21), 4040-4047.
3. Преображенский И.И., Путляев В.И. (2022). Синтез и фазовые превращения соединений системы $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$ в качестве перспективных фаз для изготовления биокерамики. *Неорганические материалы*, 58(4), 367-373.

Технология защиты материальной продукции методом 3D гелевой печати

Рябченко Е.О., Егорова В.В., Дмитриева М.А., Кривошапкина Е.Ф.

Аспирант, 1 курс

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

E-mail: ryabchenko@scamt-itmo.ru

Материалы для предотвращения подделок и мошенничества в сфере товаров массового потребления представляются важным направлением в науке. Производители во всем мире несут потери в 10-15% годового дохода из-за подделки их продукции. На данный момент в науке представлен широкий спектр методов защиты от подделок, но большинство из них имеет проблемы в реализации.

Один из таких методов защиты основан на использовании оптических эффектов и активных материалов в виде элементов: квантовых точек, голографических изображений, водяных знаков и т.д. Однако, эти методы имеют классическую проблему, основанную на невозможности реализации на геометрически и топологически сложных поверхностях, которыми богаты многие товары массового спроса, а также имеют слабую защиту от имитации [1].

В качестве решения проблемы нами выдвигается использование экструзионной 3D-печати гелем: нанокolloидные чернила покрывают сложные поверхности вне зависимости от их топологии, а также обеспечивают высокую степень защиты за счет флуоресценции в комбинации со специфической оптической активностью. В данной работе мы используем гелеобразные чернила на основе нанокристаллической целлюлозы (CNC) и углеродных точек (CDots).

В нашей работе были синтезированы два типа CDots методом сольвотермального синтеза из смеси лимонной кислоты и мочевины в растворителях: синие (вода) и красные (диметилформамид) по типу эмиссии. Чернила также проявляют поляризационную активность. Совмещение оптических свойств позволило использовать для чернил двухфакторную аутентификацию.

В ходе работы, мы также исследовали реологические, оптические и механические свойства полученных чернил. Установлено, что чернила обладают хорошей стойкостью к атмосферным факторам, наравне с некоторыми оксидными покрытиями. Полученные чернила были успешно напечатаны на 3D-принтере Cellink Bio X. Оптимизация композиции и параметров печати привели к достаточно высокой точности процесса, при высокой скорости нанесения чернила на поверхность.

Полученные чернила показали свою перспективность для дальнейшего использования. Наши дальнейшие планы в этой работе - разработка методов печати на сложных поверхностях с геометрической и топологической точек зрения и использование новых оптических эффектов для защиты от подделок.

Работа выполнена при поддержке государственного задания № FSER-2022-0002 в рамках национального проекта «наука и университеты».

Литература

1. Bozhkova, T., Spiridonov I., Shterev K. Overview of security printing types and trends in its future development // Bulgarian Chem. Comm. 2017, №49. p. 195–201.

Визуализация макрофагов *in vivo* с использованием флуоресцентных микрокапсул в качестве модельного носителя для доставки лекарственных средств

Сапач А.Ю.^{1,2}, Синдеева О.А.¹, Котелевцев Ю.В.¹, Сухоруков Г.Б.^{1,3,4}

Аспирант

¹ Сколковский институт науки и технологий, Инновационный центр "Сколково", 143025, Москва, Россия

² Первый государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, ул. Трубецкая, 8/2, 119991 Москва, Россия

³ Сибирский государственный медицинский университет, Московский тракт, 2, Томск 634050, Россия

⁴ Лондонский университет королевы Марии, Лондон E1 4NS, Великобритания.

E-mail: Anastasiia.Sapach@skoltech.ru

В последние годы клеточная терапия предлагает перспективный подход к персонализированной медицине. "Троянский конь" - актуальная тема использования собственных клеток организма для доставки лекарственных носителей в клеточной терапии. Способность подвижных клеток к хемотаксису повышает адресность доставки в поврежденные участки организма. Именно макрофаги инициируют и поддерживают воспалительный каскад в области поражения, привлекают туда другие иммунные клетки на ранних этапах развития воспаления. С помощью загрузки макрофагов контейнером можно также решить проблему оценки биораспределения инжектированных клеток в живом организме. Носители могут содержать флуоресцентный краситель, который позволяет использовать контейнер в качестве метки для отслеживания миграции макрофагов *in vivo*.

Цель исследования заключалась в разработке подхода для биовизуализации макрофагов *in vivo*. В качестве клеточной метки, а также в качестве модельного внутриклеточного контейнера мы используем широко изученные и прочные полиэлектролитные капсулы микронного размера с конъюгированными флуоресцентными метками в качестве груза (BSA-Cy7) и слоя (RITC-BSA в оболочке) для мониторинга клеток во флуоресцентной микроскопии и визуализации *in vivo*. Поглощение клеток, влияние на жизнеспособность клеток, подвижность клеток при интернализации капсул клетками и потенциальный обмен капсулами между клетками были изучены *in vitro* и выявили незначительное влияние на поведение импрегнированных клеток и надежное закрепление капсул в клетках. Анализ *in vivo* и *ex vivo* введенных клеток показал их преимущественное накопление в печени (>60%), составляя до 5% всех макрофагов в печени, содержащих интернализированные капсулы, что говорит о способности веществ быть доставленными в орган.

Это делает подход пригодным для изучения клеточной терапии, где можно наблюдать за поведением введенных клеток и отслеживать их судьбу.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-15-00292).

Углеродный субстрат как фактор, определяющий состав и свойства микробных полигидроксиалканоатов

Сапожникова Кристина Юрьевна

Аспирант

Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия
E-mail: kristina.sap@list.ru

Полигидроксиалканоаты (ПГА) – это биополимеры, синтезируемые и запасаемые внутриклеточно микроорганизмами в качестве резерва углерода и энергии [1]. Уникальность ПГА обусловлена сочетанием свойств термопластичности, биоразлагаемости и биосовместимости, что позволяет создавать материалы на основе этих полимеров для различных сфер применения (фармацевтика, медицина, сельское хозяйство и др.) [2]. Наиболее изученный и освоенный представитель семейства ПГА – гомополимер поли(3-гидроксибутират) (П(ЗГБ)) – обладает высокой кристалличностью, что делает его достаточно жестким и хрупким, тем самым ограничивая его практическое применение [1,2]. Улучшение свойств полимеров на основе ПГА – это острая проблема, требующая поисковых исследований, которую можно решить введением в состав и повышением доли мономеров, отличных от ЗГБ, путем варьирования основного и прекурсорного источника углерода.

В настоящей работе исследованы закономерности синтеза сополимеров П(ЗГБ-со-ЗГВ-со-4ГВ) природным штаммом *Cupriavidus necator* В-10646 на фруктозе и масляной кислоте в качестве основного С-субстрата с добавками γ -валеролактона в качестве предшественника мономеров 3-гидроксиалерата (ЗГВ) и 4-гидроксиалерата (4ГВ). Разработаны и реализованы режимы ферментации с контролируемым дозированием γ -валеролактона, позволившие получить сополимеры с различным соотношением мономеров ЗГВ (от 7.3 до 30.7 мол.%) и 4ГВ (от 1.9 до 5.4 мол.%) при выходе биомассы бактерий 8.2 ± 0.2 г/л и ПГА 80 ± 2 %. С применением ВЭЖХ, ДТА и ДСК, X-Ray, РЭМ, АСМ исследованы физико-химические свойства сополимеров и полученных на их основе пленок. Соплимеры характеризуются сниженной степенью кристалличности (C_x 38-49 %), пониженными температурными и молекулярно-массовыми характеристиками $T_{пл}$ (45-87 °С), $T_{дегр}$ (200-250 °С) и $T_{стекл}$ (–10-0.5 °С); M_n (45-87 кДа), M_w (200-248 кДа) по сравнению с гомополимером П(ЗГБ) и сополимерами П(ЗГБ-со-ЗГВ). Исследованы свойства поверхности пленок, изготовленных из полученных сополимеров. Разработанные режимы ферментации позволили получить в культуре природного штамма семейство сополимеров П(ЗГБ-со-ЗГВ-со-4ГВ) с высоким содержанием ЗГВ и 4ГВ со сниженными показателями температуры плавления и кристалличности, что создает основу для масштабирования продуктивного синтеза полученных сополимеров.

Литература

1. Koller M., Mukherjee A. Polyhydroxyalkanoates – linking properties, applications, and end-of-life options // Chemical and Biochemical Engineering Quarterly. 2020, №34(3). p. 115-129.
2. Sudesh K., Abe H. Practical guide to microbial polyhydroxyalkanoates. UK, London: ISmithers. 2010.

Сверхразрешающая оптическая микроскопия с помощью микросфер

Сенотрусова С.А.¹, Ахметова А.И.², Яминский И.В.³

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

¹студент, физический факультет

²аспирант, факультет биоинженерии и биоинформатики

³профессор, физический факультет

E-mail: senotrusova.sa18@physics.msu.ru

Оптическая микроскопия – один из самых мощных методов визуализации объектов, при котором не разрушается образец. Однако разрешающая способность современных оптических микроскопов ограничена дифракцией световых волн на апертуре объектива. Актуальной является задача получения изображений с преодолением данного дифракционного предела, которая сегодня активно решается с помощью микросферной микроскопии.

Метод микросферной оптической микроскопии впервые был продемонстрирован в прошлом десятилетии [1], после чего получил значительную популярность из-за своей эффективности и удобства реализации. Микросфера помещается на поверхность исследуемого образца, являясь дополнительным оптическим «усилителем». Линза фокусирует падающий свет в световое пятно и передает изображение ближнего поля контактирующего с ней объекта в мнимое изображение, которое визуализируется в объективе оптического микроскопа, что позволяет достичь более высокого разрешения. Причиной данной способности является необычный характер распространения оптического излучения в частице сферической формы, а также разница показателей преломления материала линзы и окружающей среды.

Преимуществами данного метода исследования является возможность работы с образцом в видимом свете, без сложной предварительной обработки, в режиме реального времени, в жидкости и на воздухе. Это может быть существенно важно для чувствительных биологических образцов. Кроме того, последние исследования описывают совмещение микросферной оптической микроскопии с другими высокоинформативными методами исследования – флуоресцентной микроскопией [2], рамановской спектроскопией [3] и др.

В работе приведены результаты реализации метода микросферной микроскопии в режимах проходящего и отраженного света. Были проведены исследования с использованием прозрачных микролинз из таких материалов, как BaTiO₃ (диаметром от 20 мкм до 100 мкм), TiO₂ (диаметром от 10 до 60 мкм) и полиметилакрилата (диаметром 9 мкм). Исследования проводились и на воздухе, и в жидкой среде (использовались силиконовое и иммерсионное масла). С помощью микролинзовой оптической микроскопии были получены изображения топологий микросхем, образцов с нанесенным покрытием с полыми структурами от 1 до 20 мкм, а также биологических образцов: красных кровяных клеток, наблюдение которых проводилось в режиме реального времени, благодаря чему была реализована визуализация трансформации эритроцита в эхиноцит. В результате было получено разрешение менее 150 нм и преодолен дифракционный предел.

Литература

1. Z. Wang, W. Guo, L. Li, B. Luk'yanchuk, A. Khan, Z. Liu, Z. Chen, and M. Hong, "Optical virtual imaging at 50 nm lateral resolution with a white-light nanoscope," *Nat. Commun.* 2, 218 (2011).
2. H. Yang, N. Moullan, J. Auwerx, and M. A. Gijs, "Super-resolution biological microscopy using virtual imaging by a microsphere nanoscope," *Small* 10(9), 1712–1718 (2014).
3. Das, G. M., Laha, R., and Dantham, V. R. Photonic nanojet-mediated SERS technique for enhancing the Raman scattering of a few molecules. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47, Issue 8, pp. 895–900 (2016).

Дизайн новых органических полупроводниковых материалов. Влияние морфологии на зарядово-транспортные характеристики

Сидельцев М.Е.¹, Кузнецов И.Е.¹, Анохин Д.В.^{1,2}, Иванов Д.А.^{1,3}, Аккуратов А.В.¹

Аспирант

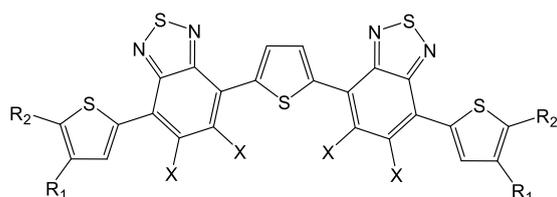
¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Россия, г. Черноголовка

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва

³Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Научно-технологический университет «Сириус», Россия, Краснодарский край, пгт. Сириус

E-mail: Sideltsev.max@yandex.ru

Органическая электроника интенсивно развивается на протяжении последних двух десятилетий [1] и открывает большие перспективы в создании гибких, легких и дешевых устройств [1-3]: органические солнечные батареи, фотодетекторы, транзисторы и т. д. Однако невысокие зарядово-транспортные характеристики большинства известных органических полупроводниковых материалов являются одной из причин, ограничивающих массовое внедрение этих устройств на рынок. В данной работе была разработана серия новых сопряженных молекул **M1-M4**, которые в жидкокристаллической фазе способны образовывать упорядоченные структуры, демонстрирующие улучшенный транспорт носителей зарядов.



M1: R₁=octyl, R₂=2-ethylhexyl, X=H; **M2:** R₁=octyl, R₂=2-ethylhexyl, X=F
M3: R₁=2-ethylhexyl, R₂=octyl, X=H; **M4:** R₁=2-ethylhexyl, R₂=octyl, X=F

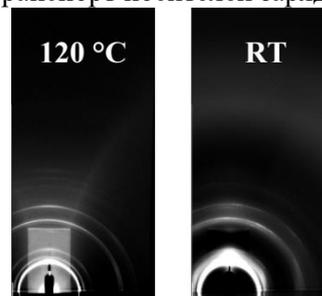


Рисунок 1. Молекулярные формулы M1-M4 и GIWAXS M2

Показано, что незначительная вариация в составе и строении соединений, приводит к существенным изменениям их оптоэлектронных, морфологических и зарядово-транспортных свойств (рис. 1). Соединения **M2** и **M4** показали высокую степень упорядоченности и высокие подвижности зарядов, что показывает их высокий потенциал как полупроводников.

Работа выполнена при поддержке фондом РНФ (грант № 21-73-10182)

Литература

1. Chen F. C. Organic semiconductors //Encyclopedia of Modern Optics. – Elsevier, 2018. – С. 220-231.
2. Ostroverkhova O. Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications //Chemical reviews. – 2016. – Т. 116. – №. 22. – С. 13279-13412.
3. Luceño-Sánchez J. A., Díez-Pascual A. M., Peña Capilla R. Materials for photovoltaics: State of art and recent developments //International journal of molecular sciences. – 2019. – Т. 20. – №. 4. – С. 976.

Комбинированное оптическое исследование поведения функциональных плазмонных наночастиц внутри раковых клеток млекопитающих

Смирнов А.Н., Шевчук А.И., Свинко В.О., Деменьшин А.И., Смирнов А.А., Соловьева Е.В.

Аспирант

Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: alexnicksmirnow@gmail.com

Функциональные материалы на основе наноструктур благородных металлов являются уже не только объектом академического интереса, но уверенно входят в повседневную жизнь [1,2]. Эффект усиления сигнала за счет явления плазмонного резонанса позволяет уменьшить предел обнаружения соединений, а тепловое рассеяние наночастиц открывает возможности управляемого точечного воздействия, в частности фототермальной терапии онкологических заболеваний. Однако, несмотря на активные исследования и испытания на животных моделях, на сегодняшний день на рынке не представлено продуктов, одобренных для диагностических или терапевтических целей *in vivo*, так как накоплено недостаточно данных и понимания взаимодействия наночастиц с живыми объектами.

В представляемом докладе будут рассмотрены результаты исследования поглощения и распределения наночастиц в монослоях клеточных линий PANC-1, HeLa, HEK293 и HEP G2, полученные с использованием конфокальной флуоресцентной микроскопии, усиленного поверхностью комбинационного рассеяния и усиленного поверхностью вынужденного комбинационного рассеяния, проведено сопоставление с результатами светлопольной и сканирующей электронной микроскопии. В качестве модельных наночастиц исследованы золотые нанокости, обладающие пиком плазмонного резонанса, захватывающим область электромагнитного спектра 600-800 нм, таким образом позволяя их использовать при различном возбуждении – 632.8 и 785 нм. Поверхность частиц была модифицирована флуорофором цианином 5.5 амином, позволяющим достичь резонансных условий и покрыта оболочками различной природы.

Полученные данные свидетельствуют о формировании агломератов наночастиц внутри клеток *in situ*. Комбинированные данные оптических исследований позволяют говорить о присутствии эффекта «горячих точек», что проявляется в виде сигнала комбинационного рассеяния высокой интенсивности от отдельных областей внутри клетки, в то время как сигнал флуоресценции распределен более равномерно при изучении аналогичных образцов. Результаты представляют не только фундаментальный, но и прикладной интерес, так как контролируемое получение «горячих точек» внутри клеток способно еще сильнее повысить эффективность аналитических и терапевтических методик, основанных на использовании плазмонных наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета, проект № 92350587. Авторы благодарят Ресурсные центры СПбГУ: «Оптическое и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Междисциплинарный центр нанотехнологии» и «Центр молекулярных и клеточных технологий».

Литература

1. Yadav S. et al. SERS Based Lateral Flow Immunoassay for Point-of-Care Detection of SARS-CoV-2 in Clinical Samples. // ACS Appl Bio Mater. American Chemical Society, 2021. Vol. 4, № 4. P. 2974–2995.
2. www.nanopartz.com/plasmonic-pcr.asp (Plasmonic PCR).

Циклометаллированные комплексы иридия(III) с N-бензилбензимидазолами – синтез, строение и свойства

Смирнов Д.Е.^{1,2}, Жарова А.О.^{1,2}, Беззубов С.И.¹

Студент

¹Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН им. Н.С.

Курнакова, Москва, Россия

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,

Москва, Россия

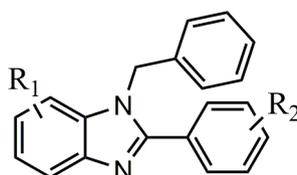
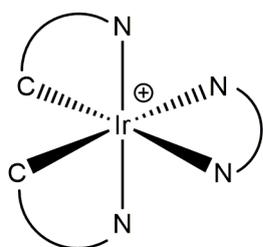
E-mail: danza4077@gmail.com

Циклометаллированные инертные комплексы иридия(III) могут быть рассмотрены[1,2] как потенциальная замена комплексам Ru(II) в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах. На данный момент, основными проблемами внедрения этих комплексов является недостаточное светопоглощение в видимой области спектра и высокие окислительно-восстановительные потенциалы.

Ранее в нашей лаборатории[3] были исследованы комплексы иридия(III), содержащие в качестве циклометаллированных (C^N) лигандов 2-арил-1-фенилбензимидазолы. При этом модификации подвергался только циклометаллированный фрагмент бензимидазола. При замене C^N лигандов на 2-арил-1-бензилбензимидазолы появляется возможность варьировать заместители как в бензимидазольном, так и в циклометаллированном фрагменте, что позволяет расширить уже существующие гипотезы о влиянии заместителей на свойства комплексов. В качестве якорного (N^N) лиганда был выбран 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин, который оказался оптимальным для рутениевых аналогов.

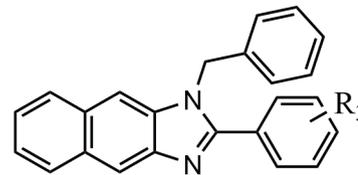
Практическая часть выполнялась в 4 этапа. Сначала в 2 стадии были синтезированы C^N лиганды, охарактеризованные спектроскопией ЯМР ¹H и ¹³C.

Синтез целевых разнолигандных комплексов иридия(III) производился в 2 этапа. На первой стадии были получены димерные нейтральные комплексы [Ir(C^N)₂Cl]₂, охарактеризованные спектроскопией ¹H ЯМР и частично РСА. На финальной стадии были синтезированы катионные комплексы [Ir(C^N)₂(N^N)]⁺. Полученные комплексы были охарактеризованы ¹H ЯМР, РСА, HRMS, спектроскопией поглощения и люминесценции, циклической вольтамперометрией.



R₁=3,4-H, 3,4-Cl, 3,4-Me, 3,4-F
R₂=4-H, 4-Cl, 4-*t*-Bu, 3,4-OMe

C^N:



R₃=4-H, 4-Cl, 4-Me, 3,4-OMe

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда проект № 22-23-01171.

Литература

1. Baranoff E. et al. Cyclometallated Iridium Complexes as Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells // Chem. - Asian J. 2010. Vol. 5, № 3. P. 496–499.
2. Sinopoli A. et al. Hybrid Cyclometalated Iridium Coumarin Complex as a Sensitiser of Both n- and p-Type DSSCs // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 2016, № 18. P. 2887–2890.
3. Bezzubov S.I. et al. Iridium(III) 2-Phenylbenzimidazole Complexes: Synthesis, Structure, Optical Properties, and Applications in Dye-Sensitized Solar Cells // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 2016, № 3. P. 347–354.

Метод корреляции цифровых изображений: основы, алгоритмы, применения и примеры в задачах материаловедения

Статник Е.С., Салимон А.И., Корсунский А.М.

Аспирант

Сколковский институт науки и технологий,
центр цифровой инженерии, Москва, Россия

E-mail: eugene.statnik@skoltech.ru

Корреляция цифровых изображений (КЦИ) – это бесконтактный метод измерения полей полной деформаций. Начиная с 1975 года, данный метод был значительно оптимизирован и адаптирован к широкому кругу задач и применений, используя различные типы сигналов, тем самым позволяя извлекать поля деформаций на разных масштабных уровнях. Например, использование КЦИ в медицине позволило картировать деформацию на тканевом уровне (оценка эластичности кожи [1], деформации сосудистой сети [2] или индивидуальных ячеек трабекулярной кости [3], а также для диагностики рака [4]) или внутри отдельных клеток [5], используя оптические и конфокальные микроскопы.

Целью данной работы является демонстрация применения метода корреляции цифровых изображений на разных масштабных уровнях для различных инженерных материалов *in situ*, т.е. с характеристикой структуры и свойств материала под нагрузкой. В рамках данной работы будут показаны спроектированные и разработанные решения лаборатории Иерархически Структурированных Материалов (Сколтех, Москва, Россия), а также отмечены нюансы и сложности реализации комплексных передовых экспериментов.

Литература

1. Evans, S.L.; *et al.* Measuring the mechanical properties of human skin in vivo using digital image correlation and finite element modelling // J Strain Anal Eng Des 2009, 44(5), 337-345.
2. Genovese, K.; *et al.* An improved panoramic digital image correlation method for vascular strain analysis and material characterization. J Mech Behav Biomed Mater 2013, 27, 132-142.
3. Verhulp, E.; *et al.* A three-dimensional digital image correlation technique for strain measurements in microstructures. J Biomech 2004, 37(9), 1313-1320.
4. Krehbiel, J.D.; *et al.* Digital image correlation for improved detection of basal cell carcinoma. Exp Mech 2010, 50(6), 813-824.
5. Verbruggen S.W.; *et al.* Altered mechanical environment of bone cells in an animal model of short- and long-term osteoporosis. Biophys J 2015, 108(7), 1587-1598.

Новые Янус структуры для фотокаталитического расщепления воды

Суханова Е.В., Попов З.И.

аспирант; к.ф.-м.н.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, г. Москва, Россия

E-mail: yekaterina.sukhanova@phystech.edu

В настоящее время остро стоит проблема поиска новых способов получения экологически чистого топлива, поскольку с каждым годом мировое потребление электроэнергии стремительно увеличивается (по оценкам достигнет более 30 ТВт к 2050 [1]), одновременно с ростом выбросов парниковых газов в атмосферу [2]. Фотокаталитическое расщепление воды, с использованием солнечной энергии представляется наиболее перспективным направлением для получения экологически чистого водорода. Для проведения данной реакции необходимы полупроводниковые материалы-катализаторы. Первым таким материалом стал диоксид титана, однако он не способен поглощать в видимом диапазоне света, содержащем ~50% мощности падающего солнечного излучения, и характеризуется низкой квантовой эффективностью в ~10%, поэтому поиск новых катализаторов является актуальным направлением исследований. Двумерные материалы обладают высоким потенциалом в этой области из-за большой площади поверхности и малым путям миграции фотогенерированных носителей заряда. Особый интерес привлекают двумерные “Янус”-структуры, обладающие двумя неэквивалентными поверхностями, преимущество которых заключается в наличии дополнительного дипольного момента в поперечном направлении, что может улучшить разделение носителей заряда и снять ограничение на минимум ширины запрещенной зоны (более 1,23 эВ) из-за разного значения работы выхода электрона на противоположных сторонах структур, позволяя на одной структуре осуществлять процесс генерации кислорода и водорода.

В работе впервые была предложена новая “Янус”-структура $A'-XMoY$ ($X/Y = O, S, Se, Te$) и исследованы ее свойства методом теории функционала электронной плотности (DFT). Показано, что все монослои проявляют полупроводниковые свойства и характеризуются высоким значением поглощения света в видимой и ультрафиолетовых областях солнечного спектра. Среди всех рассмотренных структур $A'-SMoTe$ является наиболее перспективным кандидатом для получения водорода как в нейтральной, так и в кислой средах и обладает высоким значением квантовой эффективности. Кроме того, рассчитанные спектры комбинационного рассеяния призваны облегчить экспериментальный поиск предложенной структуры. Полученные результаты показали, что семейство дихалькогенидов переходных металлов все еще может содержать новые динамически устойчивые структуры с важными для практического применения свойствами и перспективой синтеза для последующего внедрения в фотокаталитические ячейки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20183.

Литература

1. Jafari T. et al. Photocatalytic Water Splitting—The Untamed Dream: A Review of Recent Advances: 7 // Molecules. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2016. Vol. 21, № 7. P. 900.
2. WATER W.C. WMO greenhouse gas bulletin. 2019.

Роль активных форм кислорода в биологической активности фуллеренолов различной структуры. Билюминесцентный мониторинг

Сушко Е.С.^{1,2}, Степин Е.А.³, Кичеева А.Г.^{1,4}, Сачкова А.С.⁵, Внукова Н.Г.^{2,3}, Чурилов Г.Н.^{2,3},
Кудряшева Н.С.^{1,3}

Младший научный сотрудник

¹Институт биофизики СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия;

²Институт физики СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия;

³Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия;

⁴ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

⁵Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: kkovel@yandex.ru

Фуллеренолы – водорастворимые полигидроксилированные производные фуллеренов, наноразмерные биологически активные соединения, перспективные агенты для разработки лекарственных препаратов.

В работе проведен анализ токсичности и антиоксидантной активности фуллеренолов различной структуры: $C_{60,70}O_y(OH)_x$, где $x + y = 10-12$; $Gd@C_{82}O_y(OH)_x$, где $x + y = 20-24$; $C_{60}O_y(OH)_x$, $C_{60,70}O_y(OH)_x$, где $x + y = 24-28$; $C_{60,70}O_y(OH)_x$, $Fe_{0,5}C_{60}O_y(OH)_x$, $Gd@C_{82}O_y(OH)_x$, где $x + y = 40-42$. Для мониторинга токсичности растворов фуллеренолов использовали люминесцентные клеточные и ферментативные биотесты (соответственно светящиеся морские бактерии и их ферментативные реакции), где главный тестируемый параметр физиологической активности – интенсивность билюминесценции. Для характеристики токсичности фуллеренолов определяли их концентрации, ингибирующие билюминесценцию тестовых систем на 50%. Антиоксидантную активность фуллеренолов изучали в растворах модельных окислителей (1,4-бензохинона и $K_3[Fe(CN)_6]$); по уменьшению токсичности растворов модельных окислителей рассчитывали коэффициенты антиоксидантной активности. Содержание активных форм кислорода (АФК) оценивали в экспериментальных растворах, определяли корреляции с токсичными/антиоксидантными характеристиками.

В работе продемонстрирован высокий потенциал люминесцентных биотестов для сравнения биологической активности фуллеренолов. Все исследуемые фуллеренолы продемонстрировали токсичность при высоких концентрациях ($>10^{-3}$ г/л) и антиоксидантную способность при низких. Токсичность и антиоксидантная активность фуллеренолов связаны с уменьшением содержания АФК в исследуемых растворах. Меньшей токсичностью, большей антиоксидантной активностью обладают фуллеренолы в структуре которых количество кислородосодержащих групп (КГ) равно $\frac{1}{2}$ количества атомов углерода в каркасе, что связано с соотношением размера фрагментов гидрофобной π -системы и количеством полярных (гидрофильных) КГ. Фуллеренолы интенсивнее ингибируют билюминесценцию бактериального биотеста, чем ферментативного, что связано наличием дополнительных путей воздействия на гидрофобные фрагменты бактериальной клеточной мембраны. Антиоксидантный эффект фуллеренолов зависит от амфифильных характеристик среды и максимален в растворах органического окислителя – 1,4-бензохинона. Фуллеренолы ускоряют ферментативные НАДН-зависимые реакции, что приводит к ускорению билюминесцентных реакций и вносит вклад в их антиоксидантный эффект.

Жидкие металлы в создании материалов для высокотехнологичных применений

Фальчевская А.С., Шарова Е.А., Леончук С.С., Виноградов В.В.

Аспирант

Университет ИМТО, химико-биологический кластер, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: falchevskaya@scamt-itmo.ru

Жидкие металлы (Ga, GaIn, GaInSn) — класс материалов, обладающих как металлическими, так и флюидными свойствами. В последнее десятилетие этот материал проник практически во все аспекты материаловедения, а именно в области биомедицины, оптики, катализа и гибкой электроники. Даже в контексте наноауки жидкие металлы зарекомендовали себя как инструменты для самых разных целей. Стоит отметить, что микро- и наночастицы из жидкого галлия можно получить, просто диспергируя каплю металла в ультразвуковой ванне, что привлекло экспериментаторов к его использованию. Такой подход выгодно отличает их от других наночастиц, полученных другими, более трудоемкими методами.

В последнее время все большее внимание в различных областях науки уделяется переходным металлам. Это связано с их коммерческой доступностью, большим разнообразием и широким спектром свойств, которые в ряде случаев превосходят аналогичные показатели для благородных металлов (золота, серебра, платины, палладия). Для придания дополнительных свойств (например, оптических или каталитических), а также для их усиления многие наночастицы превращают в полые нанокапсулы, которые можно легко легировать различными веществами. В то же время, когда речь идет исключительно о металлических нанокапсулах, способы их получения сильно ограничены. В нашем исследовании нам удалось получить библиотеку полых частиц с помощью реакции гальванического замещения с использованием жидких наночастиц галлия в качестве «шаблона». Метод отличается простотой и универсальностью (галлий можно заменить более чем на 20 различных металлов). Его можно контролировать с точки зрения размера, степени замещения (соотношение металлов) и морфологии поверхности капсул [1]. Кроме того, мы экспериментально продемонстрировали лазерную настройку цвета и яркости для монолитных и полых микрокапсул из жидких металлов и их сплавов во всем видимом диапазоне, впервые показав этот эффект на металлических наноструктурах [2]. Исследования продолжились в нескольких направлениях. Первое из них связано с расширением базовой технологии до неводных сред. Таким образом удалось получить высококристаллические капсулы германия, что невозможно сделать в водных средах ввиду сильного гидролиза. Второе же перешло в макромасштаб и направлено на получение гибкой электроники, в том числе и методами аддитивных технологий. Такие материалы планируется применять в сферах энергетики и гибкой электроники.

Литература

1. Falchevskaya, A. S.; Prilepskii, A. Y.; Tsvetikova, S. A.; Koshel, E. I.; Vinogradov, V. V. Facile Synthesis of a Library of Hollow Metallic Particles through the Galvanic Replacement of Liquid Gallium. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (5), 1571–1580.
2. Falchevskaya, A. S.; Kulachenkov, N. K.; Bachinin, S. V.; Milichko, V. A.; Vinogradov, V. V. Single Particle Color Switching by Laser-Induced Deformation of Liquid Metal-Derived Microcapsules. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (32), 7738–7744.

Новые огнеупорные композиты на основе пенополиуретана и природных наноматериалов

Чередниченко Кирилл Алексеевич, Копицын Дмитрий Сергеевич

Старший научный сотрудник

*Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
кафедра физической и коллоидной химии, Москва, Россия*

E-mail: cherednichenko.k@gubkin.ru

Полиуретан является шестым по объёмам производства полимером. Благодаря низкой плотности, высокой адсорбции, хорошей воздухопроницаемости, низкой деформации при сжатии, устойчивости к органическим растворителям, вентиляции, звукоизоляции и сохранению тепла пенополиуретан (ППУ) является наиболее широко используемым продуктом [1]. Однако одним из существенных недостатков ППУ является его лёгкая воспламеняемость [1].

Повышение огнеупорности ППУ достигается за счёт добавления различных пламягасящих добавок. Однако такие добавки могут выделять большое количество токсичных газов при горении [2]. В последнее время наблюдается растущая тенденция к поиску экологичных и устойчивых пламягасящих добавок. Так, в качестве пламягасящих добавок были использованы различные нано- и микроразмерные углеродные и алюмосиликатные материалы. Полученные результаты показали, что данные материалы значительно улучшают не только огнеупорные, но механические свойства [3]. Однако в ряде случаев широкое применение подобных добавок ограничено их высокой ценной (наноуглеродные материалы) и сложно масштабируемой методикой получения.

В данном исследовании природные алюмосиликатные нанотрубки (галлуазит) были использованы в качестве пламягасящей добавки для ППУ. Достоинствами галлуазита являются не только его высокая механическая и химическая стабильность, а также низкая цена [4], что делает его привлекательным материалом для крупнотоннажного производства, но и возможность модификации внешней поверхности нанотрубок или загрузки люмена различными соединениями. Впервые была использована методика *in situ* полимеризации, позволяющая дальнейшее масштабирование в промышленности. Полученные композитные пены показали более высокую огнеупорность по сравнению с исходным ППУ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00228, <https://rscf.ru/project/22-79-00228/>

Литература

1. Pan, H., Lu, Y., Song, L., Zhang, X., Hu, Y. Construction of layer-by-layer coating based on graphene oxide/ β -FeOOH nanorods and its synergistic effect on improving flame retardancy of flexible polyurethane foam // *Compos. Sci. Technol.* 2016, 129, 116.
2. Dasari, A., Yu, Z.-Z., Cai, G.-P., Mai, Y.-W. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials // *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 1357.
3. Pan, H., Pan, Y., Wang, W., Song, L., Hu, Y., Liew, K.M. Synergistic Effect of Layer-by-Layer Assembled Thin Films Based on Clay and Carbon Nanotubes To Reduce the Flammability of Flexible Polyurethane Foam // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 14315.
4. Abdullayev, E., Lvov, Y. Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, 11(11), 10007.

Волокна на основе углеродных нанотрубок со вкрученными частицами золота

Четыркина М.Р., Дмитриева В.А., Новиков И.В., Гольдт А.Е., Федоров Ф.С., Насибуллин А.Г.

*Аспирант; Аспирант; Аспирант; Сотрудник, к.х.н.; Сотрудник, к.т.н.; Сотрудник, д.т.н.
Сколковский Институт Науки и Технологий, Лаборатория Наноматериалов, Москва, Россия
E-mail: margarita.chetyrkina@skoltech.ru*

Носимая электроника, получившая приложение для ряда биомедицинских применений, в настоящий момент активно развивается как с точки зрения создания новых материалов, способов их интегрирования, так и расширения выполняемых ими функций [1]. Волокна на основе углеродных нанотрубок (УНТ) обладают уникальным рядом физических свойств, что делает их привлекательным объектом для носимых биомедицинских девайсов. Наличие гибкости наряду с химической стабильностью и высокими показателями электрической проводимости позволяют применять волокна из УНТ в качестве проводов, а также как платформу для создания сенсоров, генераторов энергии и элементов для накопления. Тем не менее, свойства материала могут быть усовершенствованы благодаря некоторым подходам. Во-первых, так как волокна представляют собой микро-материал, собранный из отдельных нано-элементов, или УНТ, то можно улучшать их свойства через уплотнение и же допинг. Во-вторых, на уровне уже микро-материала также можно манипулировать его структурой через физическое воздействие, элиминируя при этом микродефекты, такие как поры или пустоты. Наконец, введение дополнительной составляющей, например, в виде золотых частиц, также может улучшать физические свойства.

В представленной работе мы комбинировали вышеперечисленные способы для увеличения электрических характеристик волокон из УНТ, полученных методом мокрого вытягивания [2]. Для денсифицирования мы использовали этанол, физическое скручивание образцов за счет двустороннего твистинга. Эффект допирования был протестирован также, как и ранее для пленок [3], с помощью инкубации в растворе HAuCl_4 . Введение и рост золотых частиц в составе волокна из УНТ был проведен через скручивание волокна в растворе HAuCl_4 . Для оценки электропроводимости мы использовали двухконтактный способ измерения, а с помощью сканирующей электронной микроскопии исследовали морфологию образцов.

Благодаря полученным результатам, мы выявили наилучший способ изготовления волокон из УНТ со вкрученными частицами золота, что в дальнейшем применимо для устройств носимой электроники как в качестве самостоятельного материала для соединения между отдельными электрическими элементами, так и в составе различных сенсоров. Исследование выполнено в рамках проекта РФФ, грант 21-73-10288.

Литература

1. Di, J. *et al.* Carbon-Nanotube Fibers for Wearable Devices and Smart Textiles // *Adv. Mater.* 2016, №47 (28). p. 10529–10538.
2. Zhilyaeva, M. A. *et al.* A novel straightforward wet pulling technique to fabricate carbon nanotube fibers // *Carbon.* 2019, (150). p. 69–75.
3. Goldt, A. E. *et al.* Highly efficient bilateral doping of single-walled carbon nanotubes // *J. Mater.* 2021, (9). p. 4514–4521.

Поляризационно-оптические свойства кристаллов GaSe:S в терагерцовом спектральном диапазоне

Шевченко Олеся Николаевна^{1,2}

Младший научный сотрудник

¹*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

²*Институт автоматизации и метрологии СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: o.shevchenko@nsu.ru

Особый интерес для инженерии устройств прикладной оптики в ТГц диапазоне частот представляет разработка эффективных детекторов излучения методами нелинейной оптики.

В данной работе проводится исследование кристаллов $\text{Ga}_{50\%}\text{Se}_{50-x\%}\text{S}_x$ (где $x = 0, 1.5, 6, 8, 11$) в качестве электрооптического детектора терагерцовых импульсов с помощью фемтосекундного лазерного излучения на длине волны 1,55 мкм. Исследованы свойства кристаллов в ИК- и терагерцовом (ТГц) диапазонах.

Было показано, что образец с содержанием S в количестве 6 % обеспечивает наибольшую эффективность детектирования. Произведена оценка электрооптического коэффициента кристаллов GaSe:S и обнаружено, что значение для наиболее чувствительного кристалла $\text{Ga}_{50\%}\text{Se}_{44\%}\text{S}_{6\%}$ имеет значение $r_{\text{eff}} = 1,262$ пм/В.

Данный проект профинансирован Министерством образования и науки Российской Федерации № FSUS-2020-0029.

Разработка методов синтеза наноконъюгатов на основе оксида графена и детонационного наноалмаза для систем адресной доставки лекарств

Шемчук Ольга Сергеевна

студент

*Санкт-Петербургский государственный университет,
Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: st063850@student.spbu.ru*

В настоящее время в области нанобиомедицины отмечается повышенный интерес к созданию систем адресной доставки лекарств. Синтез конъюгатов на основе оксида графена и карбоксилированных наноалмазов с различными цитостатическими препаратами имеет большое количество преимуществ: (i) применение различных подходов к синтезу конъюгатов (как ковалентная, так и нековалентная модификация) [1], (ii) возможность варьирования процента загрузки цитостатиков, проведения одновременной загрузки двух и более цитостатиков, а также присоединение векторной молекулы; (iii) более высокая эффективность терапевтического действия и меньшая токсичность. Однако данные о синтезе, гемосовместимости и цитотоксичности водорастворимых форм углеродных материалов с цитостатиками носят фрагментарный характер. Данная работа посвящена разработке методов синтеза, изучения биосовместимости и цитотоксичности различных систем адресной доставки лекарств на основе наночастиц (оксида графена и карбоксилированного наноалмаза) и цитостатических препаратов (доксорубицина, цитарабина, производных 1,3,5-триамина [2]).

Полученные наноматериалы охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов: элементный анализ, рентгенофазовый анализ, фотоэлектронная спектроскопия, твердотельная спектроскопия ЯМР, ИК-спектроскопия. Морфологию наночастиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа, термическую стабильность образцов изучали с помощью термогравиметрического анализа. Исследование биосовместимости, проведенное в данной работе, включало: гемолиз, агрегацию тромбоцитов, антиоксидантную активность *in vitro*, связывание с сывороточным альбумином человека (HSA), цитотоксичность (с использованием клеточных линий почки эмбриона человека (HEK293) и альвеолярной аденокарциномы человека (A549), аденокарциномы поджелудочной железы человека (PANC-1) и карциномы шейки матки человека (HeLa), изучение механизмов эндоцитоза, генотоксичность на модели мононуклеаров периферической крови человека (МКПК), изучение влияния конъюгатов на митохондриальный мембранный потенциал.

Исследование биосовместимости и биологической активности конъюгатов позволяет утверждать, что конъюгаты являются гемосовместимыми, проявляют антирадикальную активность, а также обладают меньшей системной токсичностью по сравнению с индивидуальными цитостатиками.

Литература

1. Abdelhalim A.O.E. et al. Graphene Oxide of Extra High Oxidation: A Wafer for Loading Guest Molecules // J Phys Chem Lett. 2021. p. 10015–10024.
2. Mikolaichuk O. v. et al. Biocompatibility and bioactivity study of a cytostatic drug belonging to the group of alkylating agents of the triazine derivative class // J Mol Liq. Elsevier B.V., 2021. Vol. 343. p. 117630.

$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_{2.72}$ - прекурсор для монолитных GeO_2 -аэрогелей

Веселова В.О.¹, Хвоцевская Д.А.^{1,2}, Гайтко О.М.¹

Аспирант

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: ibvarvara@yandex.ru

Удельная емкость ЛИА на основе GeO_2 может достигать 2152 мАч/г (теоретическая ёмкость графита - 372 мАч/г). Главным препятствием для промышленного использования GeO_2 является значительное изменение объема электрода при интеркаляции-деинтеркаляции лития. Использование nano-материалов с низкой кристаллическостью на основе GeO_2 позволяет повысить стабильность электрода за счет аккомодации механических напряжений, возникающих в результате объемного расширения. Высокая дисперсность также способствует быстрой диффузии ионов лития во время циклирования [1].

Высокая пористость и низкая степень кристалличности типичны для аэрогелей, однако на сегодняшний день работ, посвященных получению GeO_2 -аэрогелей (Далее - ГАГ), чрезвычайно мало, несмотря на химическое сходство кремния и германия. Ранее ГАГ были получены с использованием дорогостоящего и нестабильного этоксида германия в качестве прекурсора. Полученные ГАГ имели удельную поверхность до 155 м²/г, были хрупкими и непрозрачными. Какие-либо функциональные характеристики полученных материалов исследованы не были [2].

В настоящей работе для получения ГАГ была использована хорошо известная способность аммиачных растворов GeO_2 к формированию устойчивых гелей [3]. На первом этапе работы была изучена зависимость скорости гелеобразования от концентрации GeO_2 . Были подобраны растворители, пригодные для проведения сверхкритической сушки (СКС) и не разрушающие аквагель. Фазовый состав аэрогеля после завершения СКС был определен методом РФА и представлял собой $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_{2.72}$ вне зависимости от исходной концентрации геля. Затем был подобран режим отжига для разложения данного соединения без разрушения целостности аэрогеля. Методом спектроскопии КР было определено координационное окружение германия в полученном аморфном образце. Зависимость характеристик полученных образцов от параметров синтеза (концентрации GeO_2 , условий состаривания геля, растворителя, СК-флюида и т.д.) была исследована методами гелиевой пикнометрии, РЭМ, ПЭМ, ИК и ДТА/ТГ.

В результате проведенного исследования был разработан новый метод получения аэрогелей состава GeO_2 с удельной площадью до 700 м²/г и объемной пористостью 93,5%. Показана устойчивость анода на его основе в течение более чем 30 циклов перезарядки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 22-73-10182.

Литература

1. Zhang J. et al. Germanium-based complex derived porous GeO_2 nanoparticles for building high performance Li-ion batteries // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2018. Vol. 44, № 1. P. 1127–1133.
2. Chen G. et al. The synthesis and characterization of germanium oxide aerogel // *J. Non. Cryst. Solids.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 358, № 23. P. 3322–3326.
3. Вехов В.А., Витухновская Б.С., Доронкина Р.Ф. Изменение состояния и растворимости двуокиси германия в аммиачных растворах // *Журнал Неорганической Химии.* 1966. Vol. 11, № 2. P. 237–242.