

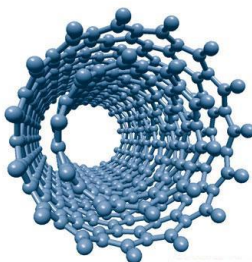
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РАН
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА РАН им. А.В. ТОПЧИЕВА РАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ РАН им. Г.А. КРЕСТОВА РАН
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ (ИвГУ)



ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Сборник научных статей
X Всероссийской школы-конференции
молодых ученых

Россия, Иваново, 16–20 июня 2025 г.



Иваново
Издательство «Ивановский государственный университет»
2025

УДК 544.7

ББК 24.5

О 644

Органические и гибридные наноматериалы: сборник научных статей X Всероссийской школы-конференции молодых ученых. Россия, Иваново, 16–20 июня 2025 г. – Иваново : Иван. гос. ун-т, 2025. – 189 с.

ISBN 978-5-7807-1496-5

В сборник включены статьи участников X Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы», которая состоялась на базе Ивановского государственного университета в г. Иваново 16–20 июня 2025 г. Материалы конференции посвящены разным аспектам исследования и использования наноматериалов.

Издание адресовано студентам, аспирантам, исследователям, работающих в этих областях, а также преподавателям соответствующих разделов физики и химии.

*Выпускается по решению редакционно-издательского совета
Ивановского государственного университета*

Ответственные за выпуск:

д-р хим. наук, проф. **М. В. Клюев**
канд. хим. наук, доц. **Н. А. Магдалинова**

ISBN 978-5-7807-1496-5

© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный университет», 2025

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная промышленность нуждается в специалистах в области создания и исследования наноструктурированных материалов и нанотехнологий. Эти области науки бурно развиваются, и новая информация накапливается весьма быстро. Для обмена новыми знаниями удобно использовать формат конференции с элементами научной школы для молодежи. С одной стороны, «школьники» слушают лекции признанных ученых, а, с другой, выступают сами и могут рассчитывать на консультации специалистов.

С 2005 года подготовка специалистов по нанотехнологиям и наноструктурированным материалам осуществляется в рамках НОЦ «Учебно-научный комплекс «Химическая физика», созданного Институтом проблем химической физики РАН (г. Черноголовка) (ныне ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН) и Ивановским государственным университетом. В 2008, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021 и 2023 гг. состоялись девять школ-конференций «Органические и гибридные наноматериалы».

Важно отметить, что лекции, прочитанные ведущими учеными в рамках школ, были изданы в виде коллективных монографий (их перечень приведен ниже). Эти книги успешно используются студентами и аспирантами, специализирующимися в области создания наноструктурированных материалов и нанотехнологий.

Десятая Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы» проводится вместе с Четвертой школой для студентов и молодых ученых «Водородные и металлгидридные энерготехнологии». Планируется как очное, так и дистанционное выступление лекторов и докладчиков. Желаем активно и плодотворно провести время, отведенное конференции.

От имени оргкомитета, чл.-корр. РАН В.Ф. Разумов, проф. М.В. Клюев.

Первая школа (19–23 августа 2008 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет» 2008. 184 с.)

Коллективная монография «Наноструктурированные материалы для запасаения и преобразования энергии» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2008. 451 с.).

Вторая школа (17–23 августа 2009 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2009. 208 с.)

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2009. 344 с.).

Третья конференция с элементами научной школы для молодежи (30 июня – 3 июля 2011 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные материалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2011. 168 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2011. 308 с.).

Четвертая конференция с элементами научной школы для молодежи (29 июня – 2 июля 2013 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные материалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2013. 140 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2013. 512 с.).

Пятая конференция с элементами научной школы для молодежи (29 июня – 2 июля 2015 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные материалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2015. 196 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения» (Иваново, Из-

дательство «Ивановский государственный университет», 2015. 676 с.).

Шестая Всероссийская школа-конференция молодых ученых (1–4 июля 2017 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные материалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 201. 226 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2017. 516 с.).

Седьмая Всероссийская школа-конференция молодых ученых (1–4 июля 2019 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные материалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2019. 220 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2019. 376 с.).

Восьмая Всероссийская школа-конференция молодых ученых (1–4 июля 2021 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2021. 260 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2021. — 368 с.).

Девятая Всероссийская школа-конференция молодых ученых (20–23 июня 2023 года)

Материалы см. в книге «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2023. 304 с.).

Коллективная монография «Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение» (Иваново, Издательство «Ивановский государственный университет», 2023. 404 с.).

МАТЕРИАЛЫ ЛЕКЦИЙ

КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИБРИДНЫХ ИК-ФОТОДЕТЕКТОРОВ

В.Ф. Разумов^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Московский физико-технический институт (Физтех),
г. Долгопрудный, Московская область, Россия
razumovvf@list.ru

Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют собой полупроводниковые нанокристаллы, спектрально-люминесцентные свойства которых можно регулировать в зависимости от их физического размера. Это явление было впервые обнаружено в 1981 г. А.Л. Екимовым и А.А. Онущенко из Государственного оптического института им. С.И. Вавилова в работе [1] на примере наночастиц CuCl , выращенных в многокомпонентных силикатных стеклах в процессе термически инициированного диффузионного фазового распада пересыщенного твердого раствора и теоретически обоснована Ал.Л. Эфросом и А.Л. Эфросом в работе [2]. Независимо Луис Брюс [3, 4] получил такую же зависимость для коллоидных растворов CdS . В 1993 г. Мурей, Норрис и Бавенди [5] предложили простой в исполнении и чрезвычайно эффективный химический метод синтеза квантовых точек, который получил название высокотемпературного коллоидного синтеза (ВТКС). Благодаря этому методу не только открылись новые возможности для исследования ККТ, но стали более понятны и реальные перспективы для их практического использования. Все это положило начало созданию принципиально нового класса люминофоров, люминесцентные свойства которых задаются средним размером наночастиц кристаллического полупроводника, изменяемого в

пределах 2–10 нм, при этом ширина спектра люминесценции отдельно взятой наночастицы при комнатной температуре составляет всего 20–30 нм, а положение спектра наночастицы может варьироваться в пределах порядка 100 нм относительно ширины запрещенной зоны массивного полупроводника. Таким образом, достаточно ограниченный набор полупроводниковых наночастиц типа AIBVI, AIBV или AIVBVI легко перекрывают спектральный диапазон от 0.3 до 10 мкм только путем варьирования их размера. ККТ нашли применение в светоизлучающих диодах, дисплеях, солнечных батареях, оптических усилителях, лазерах, в хемо- и биосенсорах, в биомедицинской диагностике. В 2023 году Мунджи Бавенди, Луису Брюсу и Алексею Екимову была присуждена Нобелевская премия по химии за открытие и синтез ККТ.

В настоящее время одним из перспективных направлений использования ККТ явилось новое поколение ИК-фотодетекторов на их основе [6]. Для современных средств ИК-визуализации большой интерес представляют ближне-волновый (0.8–2 мкм), средне-волновой (3–5 мкм) и длинно-волновой (8–12 мкм) диапазоны, которые являются областями прозрачности атмосферы. На сегодняшний день устройства формирования ИК-изображения, основанные на объемных и квантово-размерных эпитаксиальных материалах, доминируют на рынке. Такие полупроводниковые детекторы обеспечивают достаточно высокую чувствительность и быстродействие, но требуют охлаждения до низких температур, громоздки и довольно дороги. Поэтому в последнее десятилетие проводятся активные исследования систем ИК-визуализации, основные направления которых связаны с повышением рабочей температуры и использованием более дешевых материалов и технологий изготовления. ИК-фотодетекторы, основанные на полупроводниковых коллоидных квантовых точках (ККТ), вызывают большой интерес, так как они являются удобной и достаточно недорогой альтернативой существующим системам. Например, положение пика экситонного поглощения ККТ PbS может перестраиваться от видимого до ближнего ИК-диапазона. Они могут быть получены в коллоидных растворах, а их плотно упакованные слои могут быть нанесены на различные подложки, больших размеров. По-

тенциальными преимуществами ККТ являются гибкий выбор материала полупроводника и подложки, низкая стоимость, относительная простота изготовления и высокая плотность упаковки. В литературе уже имеются публикации о ИК-фотодетекторах на основе ККТ HgTe, демонстрирующих чувствительность в области 3–5 мкм и даже до 12 мкм.

В данном обзорном докладе обсуждаются наиболее важные результаты по созданию ИК-фотодетекторов, полученные в мире за последние несколько лет.

1. Екимов А.И., Онущенко А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34, No. 6. С. 363.
2. Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. // ФТП. 1982. Т. 16. С. 1209.
3. Brus L.E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 5566.
4. Brus L.E. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4403.
5. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 8706.
6. Ponomarenko V.P., Popov V.S., Shuklov I.A., Ivanov V.V., Razumov V.F. // Russ. Chem. Rev. 2024. V. 93, No. 4. RCR5113.

ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ГИБРИДНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

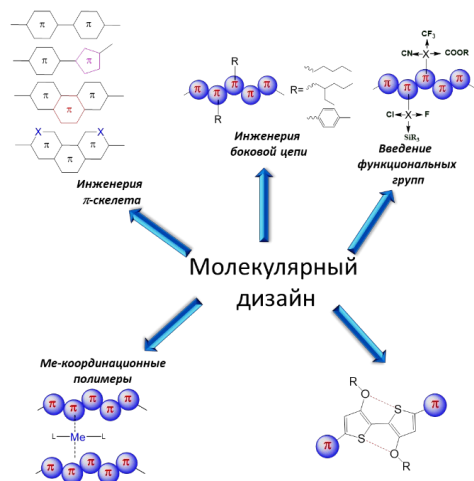
А.В. Аккуратов

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия
E-mail: akkuratow@yandex.ru

Устройства гибридной и органической электроники привлекают все больше внимания со стороны исследователей и коммерческих организаций ввиду их уникальных характеристик. Прежде всего, речь идет о возможности изготавливать гибкие и легкие устройства, которые можно интегрировать с одеж-

дой и упаковкой, производить биосовместимые устройства – чипы, сенсоры или детекторы [1]. Производительность устройств на основе органических и гибридных полупроводников во многом определяется подвижностями носителей зарядов используемых материалов, согласованностью энергий их граничных орбиталей с работой выхода электрода, а также морфологией и качеством тонких пленок. Эти свойства, в свою очередь, можно «настраивать» за счет оптимизации сопряженного скелета и боковых заместителей полупроводниковых соединений [2].

В данной работе рассмотрены некоторые подходы к дизайну сопряженных соединений с улучшенными зарядово-транспортными характеристиками и пленкообразующими свойствами (рис.). Направленная комбинация электронодонорных и электроноакцепторных блоков, а также инженерия боковых групп в скелете макромолекул позволила создать новые полупроводниковые материалы и разработать на их основе высокоэффективные органические и перовскитные солнечные батареи. КПД лучших устройств с перовскитным фотоактивным слоем достигает 19–20%, что в совокупности с превосходной эксплуатационной стабильностью ячеек делает возможным их применение в качестве автономных источников электропитания.



Некоторые подходы к разработке органических полупроводниковых материалов

Установленные взаимосвязи между строением материалов и характеристиками электронных устройств крайне важны для разработки более перспективных полупроводниковых материалов в будущем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (в рамках гос. задания FFSG-2025-0003).

1. Wu X., Fu W., Chen H. // ACS Appl. Polym. Mater. 2022. Т. 4. № 4. С. 609.

2. Kunkel C., Margraf J.T., Chen K., Oberhofer H., Reuter K. // Nat. Commun. 2021. Т. 12. С. 2422.

ПЛАЗМОННЫЕ НАНОАНТЕННЫ ПОВЫШАЮТ ХАРАКТЕРИСТИКИ УСТРОЙСТВ НАНОФОТОНИКИ НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

С.Б. Бричкин, Г.А. Лочин

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

В большинстве практических применений полупроводниковые коллоидные квантовые точки (ККТ) используются в виде твердых организованных слоев, но эффективность их характеристик необходимо повышать. Перспективным вариантом улучшения является использование ККТ совместно с плазмонными наноструктурами, состоящими из упорядоченных слоев наночастиц металлов, называемых также плазмонными нанодантеннами (ПНА) [1]. Под действием света в ПНА возникают поверхностные плазмоны, представляющие собой коллективные резонансные колебания электронов. Они могут быть ограничены внутри металлических наноструктур, создавая локализован-

ный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР), или распространяться на границе раздела между металлическими и диэлектрическими материалами, организуя поверхностные плазмонные поляритоны (ППП). ЛППР концентрируют свет до субволновых масштабов, приводя к увеличению локальной плотности поля до нескольких тысяч раз [2]. PPP могут возбуждать горячие электроны и вызывать рассеяние света в дальней зоне. Использование ПНА позволяет значительно увеличить поглощение света в слоях ККТ и, соответственно, существенно уменьшить необходимую толщину их слоев, что создает новые возможности для разработки различных устройств нанофотоники.

За последние десятилетия в большом количестве исследований были обнаружены проявления экситон-плазмонного эффекта в различных устройствах нанофотоники на основе ККТ при введении плазмонных наночастиц (ПНЧ) в их структуру. Использование ПНЧ существенно увеличивает интенсивность люминесценции слоев ККТ [3], повышает фототок неорганических и органических солнечных элементов [4] и чувствительность фотодетекторов [5]. Плазмонные фотосенсибилизаторы, основанные на резонансном переносе энергии от ПНЧ в полупроводник, не требуют электронного выравнивания зон [6], расширяя возможности проектирования материалов для солнечной энергетики и оптоэлектронных устройств. Максимальный эффект возбуждения излучающих ККТ наблюдается при оптимальном совпадении частоты поглощения ПНА с длиной волны излучения ККТ, которое называют спектральным резонансом [2]. В этом случае излучательные характеристики систем ККТ-ПНА могут быть существенно улучшены. Однако для достижения максимального эффекта плазмонных антенн необходимо выполнение не только условия спектрального резонанса. Крайне важную роль также играет оптимальное расстояние между излучающими ККТ и металлическими наночастицами, которое называют пространственным резонансом [7].

Таким образом, ПНА могут:

- повышать поглощение ККТ за счет сильных электрических полей, концентрируемых вблизи металлических наночастиц;

- уменьшать рекомбинацию фотогенерированных в ККТ пар электрон/дырка;
- увеличивать рассеяние входящего в ККТ излучения, что позволяет им собирать больше входящего излучения;
- обеспечивать дополнительные носители заряда за счет передачи энергии в системах металл/полупроводник;

Часто роль ПНА объясняется в рамках эффекта Пёрселла [8], который состоит в том, что скорость излучения осциллятора в резонаторе увеличивается по сравнению со скоростью его спонтанного излучения в свободное пространство. Плазмонный резонанс также увеличивает плотность состояний, что приводит к более высокой скорости испускания экситонов из-за эффекта Перселла. В случае, когда осцилляторами являются ККТ, а резонаторами – ПНЧ, эффект Пёрселла приводит к увеличению интенсивности люминесценции квантовых точек. При этом наибольшее усиление наблюдается при совпадении частоты переходов в ККТ с частотами мод резонаторов, то есть, когда полоса плазмонного поглощения и полоса излучения ККТ находятся в резонансе.

Между тем, механизмы взаимодействия между ПНЧ и ККТ могут быть более сложными. Упомянутые выше процессы относятся к слабому взаимодействию, когда экситоны и плазмоны сохраняют свою индивидуальность. Однако между ними возможны и более сильные взаимодействия, приводящие к образованию новых состояний, представляющих собой суперпозицию экситона и плазмона. Если ККТ и ПНЧ находятся в непосредственной близости, то в результате обмена энергией при плазмон-экситонном взаимодействии, возникают различные эффекты, включая интерференцию Фано [9] при среднем взаимодействии. В случае сильного взаимодействия плазмон и экситон больше не являются отдельными, а представляют собой гибридное состояние – плекситон. В системе плекситона генерируются две новые моды, известные, как эффект Раби [10]. Это явление приводит к расщеплению пиков как в спектрах рассеяния, так и в спектрах флуоресценции. Плекситоны, являясь гибридом плазмона и экситона, демонстрируют их лучшие свойства: высокую плотность энергии плазмонов и большую длину когерентности экситонов.

Экситон-плазмонное взаимодействие в структурах металл-полупроводник имеет большие перспективы для повышения характеристик различных объектов нанопотоники. Однако эффект представляет собой сложное многофакторное явление, в котором участвуют различные физические процессы, и для достижения максимального результата необходима строгая оптимизация условий их протекания. В настоящее время далеко не все механизмы этих процессов достаточно полно изучены. Поэтому дальнейшие исследования эффекта нанопотонии остаются чрезвычайно актуальными.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 124013000686-3 Фотоника молекулярных и наноразмерных систем).

1. Yang G., Niu Y., Wei H., Bai B., Sun H.-B. Greatly amplified spontaneous emission of colloidal quantum dots mediated by a dielectric-plasmonic hybrid nanoantenna // *Nanophotonics*. 2019. V. 8, No. 12. P. 2313–2319.

2. Kumar V., Nisika N., Kumar M. Modified Absorption and Emission Properties Leading to Intriguing Applications in Plasmonic–Excitonic Nanostructures // *Adv. Optical Mater.* 2021. V. 9, No. 2. P. 2001150.

3. Wang H., Xu L., Wu Y., Xu J., Ma Z., Chen K. Plasmon resonance-induced photoluminescence enhancement of CdTe/CdS quantum dots thin films // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 387. P. 1281–1284.

4. Pillai S., Green M.A. Plasmonics for photovoltaic applications // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2010. V. 94, No. 9. P. 1481–1486.

5. Garcí'a de Arquer F.P., Beck F.J., Bernechea M., Konstantatos G. Plasmonic light trapping leads to responsivity increase in colloidal quantum dot photodetectors // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100, No. 4. P. 043101.

6. Cushing S.K., Li J., Meng F., Senty T.R., Suri S., Zhi M., Li M., Bristow A.D., Wu N. Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134, No. 36. P. 15033–15041.

7. Dadi S., Altintas Y., Beskacak E., Mutlugun E. Plasmon enhanced emission of perovskite quantum dot films // *MRS Advances*. 2018. V. 3, No. 14. P. 733–739.

8. Purcell E.M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies // *Phys. Rev.* 1946. V. 69. P. 681.

9. Shah R.A., Scherer N.F., Pelton M., Gray S.K. Ultrafast Reversal of a Fano Resonance in a Plasmon-Exciton System // Phys. Rev. B. 2013. V. 88, No. 7. P. 075411:1–7.

10. Liu Z., Li J., Liu Z., Li W., Li J., Gu C., Li Z.-Y. Fano resonance Rabi splitting of surface plasmons // Sci. Rep. 2017. V. 7, No. 1. Pap. No. 8010.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ БЫЧИМ
СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ
И НАНОРАЗМЕРНЫМИ СИСТЕМАМИ ГИДРОФОБНЫХ
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ
АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА**

**С.В. Курмаз, Н.С. Емельянова, А.В. Жиленков,
Д.А. Полетаева, А.В. Смолина, И.И. Файнгольд**

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Наноматериалы являются важным элементом фотодинамической терапии онкологических и микробных заболеваний с целью повышения растворимости гидрофобных фотосенсибилизаторов (ФС), обеспечения их высокой загрузки, специфического нацеливания на клетки-мишени, сохранения постоянной скорости доставки и снижения токсического действия на здоровые клетки.

В работах [1–3] было предложено формировать структуры типа «хозяин-гость», где активным веществом являются гидрофобные флуоресцентные красители – метилфеофорбид *a* (МФФ) и тетрафенилпорфирилат цинка (ZnТФП), путем их включения в

полимерные наночастицы N-винилпирролидона с (ди)метакрилатами (ПНЧ). Они сохраняли свои полезные свойства (поглощение, флуоресценция, генерация активных форм кислорода и др.), и при инкубации их водных растворов с модельными биологическими объектами наблюдалось увеличение поглощения Q-полосы и сигнала флуоресценции [1, 2]. ПНЧ можно рассматривать не только как солюбилизаторы гидрофобных красителей, повышающие растворимость, но и промежуточные структуры для их переноса в наиболее распространенные белки, такие как альбумин, циркулирующие в крови и обеспечивающие доставку ФС в клетки и ткани.

Целью работы является экспериментальное и теоретическое исследование процессов, происходящих в водных растворах между бычьим сывороточным альбумином (БСА) и наноразмерными системами флуоресцентных красителей в составе ПНЧ с помощью УФ/видимой, флуоресцентной и ИК-спектроскопии, динамического рассеяния света, а также квантово-химического моделирования.

Квантово-химические расчеты проводились в программе Gaussian 09 [4]. Для расчета молекулы МФФ использовалась теория функционала плотности (DFT) с полной оптимизацией геометрии. В качестве метода и базиса использовались гибридный функционал TPSSH и базисный набор 6-31G*. Полуэмпирический метод AM1 использовался для оптимизации геометрии сайтов связывания различных структур.

Структуры МФФ-БСА изучались методом слепого молекулярного докинга по всей его поверхности с использованием программы AutoDock Vina 1.1.2 [5]. Пространственная структура лиганда была взята из оптимизированной геометрии МФФ. Структура БСА (субъединицы А и В) из 4f5t.pdb, полученная из Protein Data Bank, была использована для молекулярного докинга [6]. AutoDock Tools 1.5.6 [5] был использован для подготовки структур белка и лиганда для докинга. Размеры и положение пространства допустимых решений (ячейка GRID) были определены в AutoDock Tools 1.5.6 [5]. Результаты докинга из AutodocVina были обработаны с помощью программы Mol*3d Viewer [7]. Программный пакет AIMALL (версия 10.05.04) был использован для анализа волновых функций с помощью метода

QТАИМ [8]. Энергии межмолекулярных связей рассчитывались по формуле $E_{a-b} \approx 1/2v_c(r)$ [9], где E_{a-b} – энергия связи А-В, а $v_c(r)$ – плотность потенциальной энергии в критической точке связи А-В.

Из анализа данных по поглощению и флуоресценции водных смесей БСА и МФФ-ПНЧ различного состава сделано предположение, что изменения в спектрах могут быть связаны с протеканием следующих процессов: 1) адсорбция молекул БСА на структурах МФФ-ПНЧ; 2) образование структур БСА-(МФФ-ПНЧ), в которых молекулы МФФ, находящиеся на полярной оболочке ПНЧ1 или ПНЧ2, связываются с соответствующими группами белка; 3) переход молекул МФФ, находящихся на поверхности ПНЧ и слабо связанных с полимерными цепями, в сайты связывания БСА и образование структур БСА-МФФ.

В связи с этим было проведено квантово-химическое моделирование структур МФФ на основе ПНЧ1 и ПНЧ2, отличающихся химическим составом макромолекул, и оценены энергии межмолекулярных связей «гостевой» молекулы на поверхности частицы, образованной ПВП цепями и в ее гидрофобных областях, состоящих из (ди)метакрилатных звеньев. Показано, что в структурах МФФ-ПНЧ2 будут образовываться более прочные связи красителя с сополимером за счет акриловых звеньев, входящих в состав цепей.

Показана возможность образования «белковой короны» [10] на поверхности ПНЧ за счет межмолекулярных взаимодействий между атомами кислорода ПВП и атомами водорода БСА и между атомами водорода ПВП и группами COOH полярных отрицательно заряженных аминокислот.

Проведено квантово-химическое моделирование структур БСА-(МФФ-ПНЧ), в которых молекулы красителя, расположенные на полярной оболочке ПНЧ, связываются с соответствующими группами БСА. Оценена энергия связи БСА с поверхностью ПНЧ и предложен механизм перехода молекулы МФФ на один из четырех участков связывания белка. Основными аминокислотами БСА, с которыми связывается МФФ, являются лейцин, лизин, пролин и глутаминовая кислота.

Результаты молекулярного докинга показывают, что МФФ способен образовывать достаточно прочные комплексы с

БСА. Как следствие, БСА может выступать носителем гидрофобных красителей – потенциальных ФС и посредством механизмов, характерных для белковых структур, осуществлять их эффективную доставку в клетки-мишени.

Работа выполнена в рамках государственного задания (государственная регистрация № 124020500019-2).

1. Kurmaz S.V., Komendant R.I., Perepelitsina E.O., Kurmaz V.A., Emelyanova N.S., Filatova N.V., Amozova V.I., Balakina A.A., Terentyev A.A. New Amphiphilic Terpolymers of N-Vinylpyrrolidone with Acrylic Acid and Triethylene Glycol Dimethacrylate as Promising Drug Delivery: Design, Synthesis and Biological Properties In Vitro // Int. J. Mol. Sci. 2024. V. 25. P. 8422.

2. Rybkin A.Y., Kurmaz S.V., Urakova E.A., Filatova N.V., Sizov L.R., Kozlov A.V., Koifman M.O., Goryachev N.S. Nanoparticles of N-Vinylpyrrolidone Amphiphilic Copolymers and Pheophorbide *a* as Promising Photosensitizers for Photodynamic Therapy: Design, Properties and In Vitro Phototoxic Activity // Pharmaceutics. 2023. V. 15. P. 273.

3. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Komendant A.V., Ignatiev V.M., Emelyanova N.S., Shilov G.V., Stupina T.S., Filatova N.V., Lapshina M.A., Terentyev A.A. New amphiphilic terpolymers of N-vinylpyrrolidone with poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate and triethylene glycol dimethacrylate as carriers of the hydrophobic fluorescent dye // Polym. Bull. 2022. V. 79. P. 8905–8925.

4. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.

5. Trott O., Olson A.J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading // J. Comput. Chem. 2010. V. 31. P. 455–461.

6. Bujacz A. Structures of bovine, equine and leporine serum albumin // Acta Cryst. 2012. V. 68. P. 1278–1289.

7. Sehnal D., Bittrich S., Deshpande M., Svobodová R., Berka K., Bazgier V., Velankar S., Burley S.K., Koča J., Rose A.S. Mol* Viewer: modern web app for 3D visualization and analysis of large biomolecular structures // Nucleic Acids Res. 2021. V. 49. W431–W437.

8. AIMAll (Version 10.05.04), Todd A. Keith, T.K. Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2010 (aim.tkgristmill.com).

9. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. P. 170–173.

10. Emelyanova N.S., Kurmaz S.V., Poletaeva D.A., Zhilenkov A.V. Intermolecular interactions between bovine serum albumin and nanosized methyl pheophorbide systems based on amphiphilic N-vinylpyrrolidone copolymers: experimental studies and quantum-chemical modeling // Structural Chem. 7 February 2025.

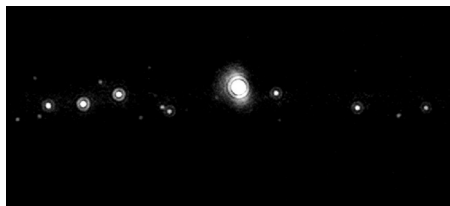
ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА УЛЬТРАМИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ, РАЗМЕРОВ И ПЛОТНОСТИ НАНОЧАСТИЦ

В.Н. Курьяков

Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва, Россия

Метод ультрамикроскопии позволяет измерять численную концентрацию наночастиц в жидких средах. Метод разработан Рихардом Зигмонди, нобелевским лауреатом 1925 года по химии. В основе данного метода лежит специальный способ освещения образца жидкости лазером под углом 90 градусов к оптической оси наблюдения. Наблюдение производится при помощи оптического микроскопа. Такой метод позволяет измерять концентрацию частиц размером до 10 нм (для металлических частиц). При этом сами наночастицы в оптический микроскоп не видны, наблюдается рассеяние лазерного излучения на отдельных частицах. Характерный вид поля зрения ультрамикроскопа представлен на рис. В сфокусированном луче лазера видны частицы, вне луча частиц не видно. Ограничений, связанных с дифракционным пределом здесь нет, поскольку, видны не сами частицы, а рассеяние от них.

Благодаря визуализации частиц таким способом становится возможным подсчитать их число в единице объема – измерить численную концентрацию, а также исследовать поведение частиц в реальном времени при воздействии на них различных физических полей, например, магнитного.



Характерный вид поля зрения ультрамикроскопа при наблюдении наночастиц SiO_2 ($R=55$ нм) в воде

Если для образца раствора наночастиц предварительно известна массовая концентрация (или ее можно измерить по сухому остатку) и материал наночастиц, то из измерений численной концентрации в таком образце, можно получить оценку среднего размера частиц:

$$M_1 = \frac{C_m}{C_N}; \quad M_1 = \rho \frac{4}{3} \pi R^3; \quad R = \sqrt[3]{\frac{3C_m}{4C_N \pi \rho}},$$

где M_1 – масса одной частицы, C_m и C_N – массовая и численная концентрация частиц в образце соответственно, ρ – плотность материала наночастиц, R – средний радиус частиц.

В работе проведены исследования водных растворов наночастиц (НЧ) золота (32 нм), водных дисперсий наноразмерных n -алканов (200 нм) и растворов наночастиц SiO_2 в воде (100 нм и 200 нм). Для всех образцов измерены концентрации и размеры наночастиц методами ультрамикроскопии [1]. Размеры частиц также измерены методами динамического рассеяния света (ДРС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Показано хорошее совпадение результатов измерений тремя различными методами для образцов коллоидного золота и наночастиц n -алкана. Для наночастиц SiO_2 измерения размера частиц методом ультрамикроскопии при табличных значениях плотности не дает результата схожего с ДРС и СЭМ. Только при плотности существенно ниже табличной для такого образца можно получить результат методом ультрамикроскопии, сравнимый с результатами, полученными другими методами. Можно предположить, что НЧ SiO_2 имеют пористую структуру, и плотность таких частиц отличается от табличного значения плотности SiO_2 . Таким образом, метод ультрамикроскопии позволяет по-

лучить оценку плотности материала наночастиц, что сложно сделать другими методами.

1. Описание метода ультрамикроскопии: [сайт]. URL: <http://npcounter.ru/> (дата обращения: 01.04.2025).

МЕХАНИЗМ ИОННОГО ПЕРЕНОСА В РАЗЛИЧНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ МАСШТАБАХ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ПО ДАННЫМ ЯМР

**Н.А. Слесаренко¹, А.В. Черняк^{1,2}, В.И. Волков¹,
О.В. Ярмоленко¹**

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Научный центр в Черноголовке Института физики твердого тела
им. Ю.А. Осипяна РАН, г. Черноголовка, Московская область, Россия

Литиевые источники тока находят применение для автономного энергоснабжения широкого спектра устройств – от портативной электроники (ноутбуки, сотовые телефоны, цифровые видеокамеры) до высокотехнологичных отраслей промышленности, включая автомобилестроение, космическую и авиационную технику, судостроение.

Создание высокоэффективных материалов для литиевых источников тока требует фундаментального изучения механизмов ионного и молекулярного транспорта. Хотя к настоящему времени проведены обширные исследования макроскопических процессов электро- и массопереноса, для понимания механизмов избирательного транспорта необходимо изучение диффузионных процессов катионов, анионов, молекул растворителя на микроуровне.

Наибольший интерес представляет взаимосвязь следующих принципиально важных характеристик, которые определяют ионный и молекулярный транспорт.

1. Строение ионных транспортных каналов в наномасштабах. Пространственная организация полимерной матрицы на субмикроскопическом уровне от 0.1 нм (размеры сольватированных ионов и молекул) до десятков нм характерные поперечные размеры и длина ионных каналов) определяет формирование транспортных путей для ионов. Исследование наноструктуры открывает возможности для направленного синтеза полимерных электролитов с заданными транспортными свойствами.

2. Существенную роль играет характер взаимодействия подвижных ионов с функциональными группами полимерной матрицы и сольватирующими молекулами растворителя. Данные о структуре ионных комплексов и механизмах их взаимодействия с полимерной основой необходимы для описания элементарных стадий диффузионного переноса.

3. Динамика элементарных диффузионных процессов. Критически важными параметрами являются: время жизни частицы в фиксированном состоянии, длительность трансляционного скачка, коэффициенты диффузии. Эти характеристики определяются структурой сольватных комплексов и позволяют устанавливать связь между микроскопическими процессами и макроскопическими транспортными свойствами.

Вопрос об элементарных диффузионных скачках логически вытекает из сказанного выше. Очевидно, что время элементарного скачка и высота потенциального барьера, который преодолевает частица при движении, в значительной мере обуславливаются структурой сольватных ионных комплексов. Такие сведения необходимы как для построения адекватных моделей переноса, так и для целенаправленного синтеза высокоэффективных полимерных электролитов.

Наряду с основными электрохимическими методами исследования электролитных систем в литературе хорошо зарекомендовал себя метод ЯМР [1–3]. В отличие от электрохимической импедансной спектроскопии, которая измеряет интегральную ионную проводимость, ЯМР с импульсным градиентом

магнитного поля (ЯМР с ИГМП) позволяет селективно измерять подвижность катионов и анионов.

В недавних исследованиях полимерных электролитов (ПЭ) на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ), с добавлением соли LiBF_4 и тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия (EMIBF_4) ионной жидкости (ИЖ) с различными растворителями сольватирующих катион Li^+ : 1,3-диоксолан (DOL), диглим (G2), тетраглим (G4) и этиленкарбонат (EC) были измерены коэффициенты диффузии (D_s) на ядрах ^1H , ^7Li и ^{19}F . Из рис. 1а видим, что проводимость в присутствии этиленкарбоната самая высокая.

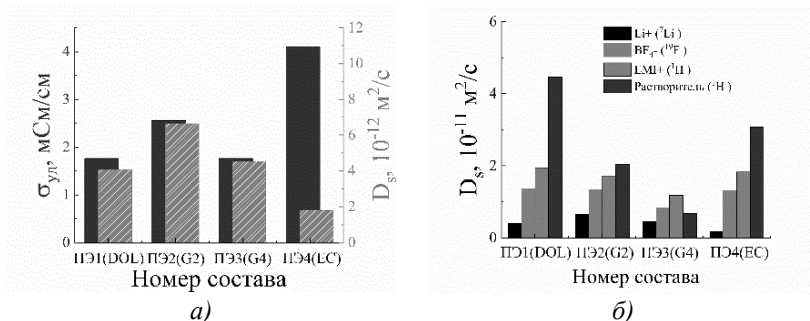


Рис. 1. Диаграммы сравнения при комнатной температуре
а) общей ионной проводимости и коэффициентов
самодиффузии на ядрах ^7Li и б) значений коэффициентов
диффузии (D_s) на ядрах ^1H , ^7Li , ^{19}F

Но следует понимать, что в проводимость вносят вклад как катионы лития, так и имидазолия (рис. 1б). А для литиевого аккумулятора важна именно проводимость лития, и судя по коэффициентам диффузии, его вклад здесь минимален.

Для получения информации о локальном транспорте применяют метод релаксации ЯМР. Времена ЯМР спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации зависят от частот модуляции локальных взаимодействий. Для ядер со спином $1/2$ (^1H и ^{19}F) релаксация спина происходит за счет модуляции магнитного диполь-дипольного взаимодействия.

Для ядер со спином $3/2$ (^7Li) характерна квадрупольная релаксация. Основным фактором, моделирующим процесс ре-

лаксации, является изменение градиента электрического поля, которое происходит при приходе или отходе катиона лития от атомов кислорода. Анализ температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации дает возможность оценить времена корреляции локального движения катионов Li^+ (рис. 2). Из соотношения Эйнштейна $D=l^2/6\tau_c$ была рассчитана длина элементарного скачка l , с помощью измеренных макроскопических коэффициентов диффузии методом ЯМР с ИГМП.

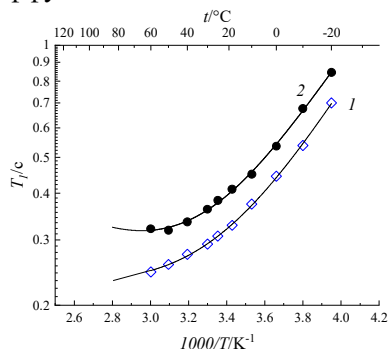


Рис. 2. Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 . Пунктирные линии – аппроксимация гауссовой функции. Номер 1 – ПЭ2 (G2) и 2 – ПЭ3(G4)

При этом l составляет 0.21 нм для образца ПЭ3(G4), что близко к длине химической связи Li-O .

Измерения выполнены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН и Научного центра в Черноголовке Института физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования и РФ, номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

1. Volkov V.I., Yarmolenko O.V., Chernyak A.V., Slesarenko N.A., Avilova I.A., Baymuratova G.R., Yudina A.V. Polymer

electrolytes for lithium ion batteries studied by NMR techniques // Membranes. 2022. V. 12. P. 416.

2. Chernyak A.V., Slesarenko N.A., Slesarenko A.A., Baymuratova G.R., Tulibaeva G.Z., Yudina A.V., Volkov V.I., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. Effect of the solvate environment of lithium cations on the resistance of polymer electrolyte/electrode interface in solid-state lithium battery // Membranes. 2022. V. 12. P. 1111–1126.

3. Volkov V.I., Chernyak A.V., Slesarenko N.A., Avilova I.A. Ion and Molecular Transport in Solid Electrolytes Studied by NMR // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 5011.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ В ТЕПЛОВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Ю.М. Шульга

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Сообщение посвящено работам по использованию материалов с фазовым переходом (МФП) в системах хранения тепловой энергии (ХТЭ). Потребность в таких системах возникает как следствие прерывистости возобновляемых источников энергии (ВИЭ), особенно солнечной и ветровой. Эта особенность ВИЭ является основным ограничением, когда речь идет о круглосуточной подаче энергии. Системы ХТЭ призваны обеспечить адаптацию ВИЭ к требованиям существующих энергосистем.

Обзор литературы по МФП для ХТЭ показал, что существует более 4 тысяч публикаций по этой тематике. По этой причине наше сообщение ограничивается рассмотрением только тех работ, которые посвящены использованием углеродных наноматериалов (УНМ) для модификации МФП твердое тело – жидкость с высокой скрытой теплотой плавления (более 100 Дж/г) и температурами перехода в диапазоне 30–100 °С. Органические

МФП, такие как парафины, алканы, сложные эфиры, жирные кислоты и спирты, являются наиболее привлекательными с точки зрения экологической безопасности. Модификация призвана устранить основной недостаток органических МФП – низкую теплопроводность. В нашем сообщении представлены наиболее интересные работы, в которых увеличение теплопроводности не сопровождается существенным снижением латентной теплоты плавления МФП.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер гос. регистрации 124013000757-0).

ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ОСНОВЕ ГЛИМОВ: ДИЗАЙН И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

О.В. Ярмоленко

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Литий-ионные аккумуляторы разрабатываются уже давно и продолжают совершенствоваться. Одно из важных направлений исследований – работоспособность при низких температурах, где состав электролита играет большую роль. Однако используемые карбонатные электролиты летучи, легковоспламеняемы и не стабильны при контакте с металлическим литием, особенно при длительной эксплуатации. Поэтому, в настоящее время все больше работ посвящено альтернативным электролитам. К таким можно отнести растворы литиевой соли в глимах – малолетучих и умеренно воспламеняемых ($T_{\text{всп}} \geq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) эфирных олигомерах с этиленоксидными звеньями $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ [1]. Глимы, благодаря своей краун-подобной структуре, способны

образовывать компактные сольватные комплексы с катионом лития, что обеспечивает лучший катионный транспорт и перенос заряда между электродами. Также они обладают низкой температурой плавления, что позволяет предположить возможность работы литиевого источника тока при температурах до $-30 \dots -60^\circ\text{C}$.

В работе [2] было показано, что при растворении соли лития в концентрации 1 М в тетраглиме вязкость раствора увеличивается в 3–4 раза за счет прочной координации катиона лития между двумя молекулами тетраглима. Для повышения безопасности (уменьшения утечки) электролитных растворов метод загущения является очень перспективным.

В нашей лаборатории предложен новый подход к созданию электролитов с широким интервалом рабочих температур на основе глимовых эфирных растворителей, состоящих из $n = 1, 2, 4$ этиленоксидных звеньев $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ совместно с высокомолекулярным аналогом – полиэтиленоксидом ($\text{MM} = 400$ тыс.).

1,3-Диоксолан (ДОЛ)	Диметоксиэтан (ДМЭ)	Бис(2-метоксиэтил) эфир (диглим, G2)
Диметилловый эфир тетраэтиленгликоля (тетраглим, G4)		
Бис(трифторметансульфонил)имид лития		Полиэтиленоксид (ПЭО), $\text{MM} = 400\ 000$

Рис. 1. Структуры исходных компонентов электролитов

Разработанные новые составы загущенных электролитов на основе 1 М $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI) в смешанных растворах глимов (диметоксиэтан, диглим и тетраглим) и 1,3-диоксолана с добавкой 1 мас.% полиэтиленоксида (ПЭО) имеют высокую проводимость более 8 мСм/см при 20°C и 4 мСм/см при -20°C [3]. Структуры исходных компонентов приведены на рис. 1.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля показана высокая подвижность катиона лития вплоть до -70°C .

Введение добавки полиэтиленоксида уменьшает сопротивление на границе с литием, особенно при низких температурах.

С помощью квантово-химического моделирования сольватных комплексов катиона лития в различных смесевых растворителях и в присутствии полиэтиленоксида показано, что полиэтиленоксид в среде низкомолекулярных аналогов образует спираль, вдоль которых транспорт катионов лития является более выгодным, чем в сольватированном состоянии из молекул растворителей (рис. 2).

Найдено, что лучшим составом для низких температур по проводимости и совместимости с границей лития является 1 М LiTFSI в смеси диоксолан/диметоксиэтан/диглим/тетраглим (1:2:2:1 об.) + 1 мас. % ПЭО.

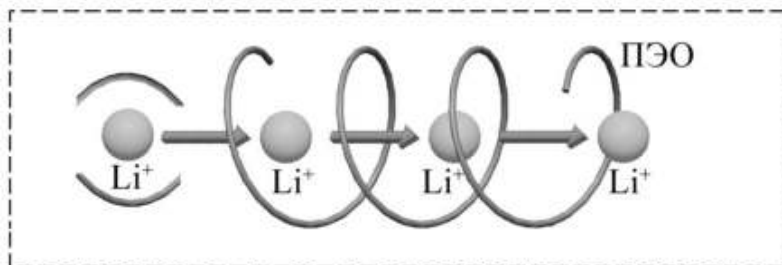


Рис. 2. Схема транспорта катиона Li^+ в электролите 1 М LiTFSI в смеси глимов в присутствии полиэтиленоксида (ПЭО)

Ресурсные испытания данного электролита в литиевом аккумуляторе с полиимидным катодом при $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ показали высокую стабильную емкость 140 мАч/г для таких низких температур.

*Работа выполнена по теме Проекта № 075-15-2024-532
Министерства науки и высшего образования РФ.*

1. Lecce D.D., Marangon V., Jung H.-G., Tominaga Y., Greenbaum S., Hassoun J. Glyme-based electrolytes: suitable solutions for next-generation lithium batteries // Green Chemistry. 2022. V. 24. P. 1021-1048.

2. Баймуратова Г.Р., Хатмуллина К.Г., Тулибаева Г.З., Якущенко И.К., Трошин П.А., Ярмоленко О.В. Загущенный электролит на ос-

нове тетраглима для органических электродных материалов // Известия АН. Сер. хим. 2022. № 10. С. 2108-2115.

3. Слесаренко А.А., Тулибаева Г.З., Юдина А.В., Слесаренко Н.А., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В. Низкотемпературные загущенные электролиты на основе соли $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ в смешанных растворах глимов для литиевых источников тока // Известия АН. Сер. хим. 2024. Т. 73, № 11. С. 3267-3274.

МАТЕРИАЛЫ ДОКЛАДОВ

НОВЫЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

М.Г. Абдуллаев

Дагестанский государственный университет,
г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия

Возрастающий интерес современных исследователей к вопросу каталитического синтеза различных азотсодержащих органических соединений обусловлен большой практической и теоретической значимостью [1], так как каталитические системы существенно превосходят по эффективности не только химические методики синтеза, но и некоторые устаревшие каталитические процессы [2]. В этой связи, является актуальным поиск новых и совершенствование существующих катализаторов синтеза аминов разнообразного строения. Хотя, каталитический синтез азотсодержащих органических соединений гидрированием, гидрогенизационным аминированием и гидрогенизационным ацилированием изучен достаточно хорошо, остались вопросы неза тронутые исследователями [3–5]. Например, практически отсутствуют данные по металлополимерам и, как следствие, их сопоставление с известными классическими гетерогенными аналогами, а также практически не удалось найти работ, посвященных выбору наиболее оптимальных условий проведения реакции гидрогенизации.

На примере модельных реакций гидрирования некоторых нитроаренов изучены каталитические характеристики новых палладий или никельполимеров на основе анионитов и катионитов, их свойства сопоставлены с классическими гетерогенными аналогами. В работе получены и изучены следующие катализаторы:

Катализаторы на основе металлополимерных анионитов:

1) АН-1-Pd (Ni) – комплекс палладия с политриметилол-меламином, зерна черного цвета (восстановленный металл), анионит от желтого до коричневатого цвета гранулы диаметром 0.5–1.0 мм;

2) АН-108-э-Pd(Ni) – комплекс палладия с анионитом этилендиаминового типа, зерна черного цвета (восстановленный палладий), анионит желтого цвета гранулы диаметром 1.0 мм;

3) АВ-17-8-Pd(Ni) – комплекс палладия с аминированным хлорметилированным сополимером стирола и дивинилбензола, зерна черного цвета (восстановленный металл), полупрозрачный анионит желтого цвета гранулы диаметром 1.0 мм.

Катализаторы на основе металлополимерных катионитов:

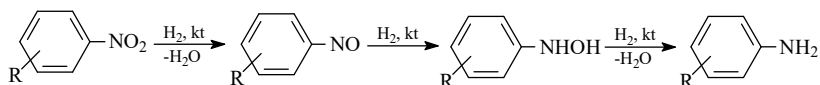
1) КУ-2-8-Pd (Ni) – это многофункциональная сильнокислотная смола. Основной характеристикой катионитов является присутствие в составе кислотных групп, водород которых может обмениваться на ионы металлов, имеющихся в растворе, в частности на комплексные ионы тетрахлорпалладоата калия. Сильнокислотный катионит КУ-2-8 – негорючий, неплавкий материал, не растворимый и не ядовитый. Представляет собой зерна сферической формы, способные набуханию и нерастворимые в воде. Гранулы размером 0.5–2 мм имеет цвет от желтого до коричневого. После восстановления палладийсодержащего или никельсодержащего комплекса катионита приобретает черный цвет;

2) КФ-1-Pd(Ni) – палладий или никельсодержащий катализатор на основе слабокислотного катионита сополимерного типа КФ-1 (катионит фосфорнокислый). Катализатор и катионит механически прочны, устойчивы к органическим растворителям и кислотам. Нестоек к щелочам и окислителям. Н-форма катионита способна к ионному обмену только в сильнощелочной среде. Катионит и катализатор на его основе – черные зерна размером 0.3–2 мм. Аниониты и катиониты обладают универсальным свойством к набуханию, которое зависит от природы полимера и растворителя.

Каталитические свойства металлополимеров сопоставлены со свойствами классических гетерогенных аналогов:

1. Pd/C – палладий на угле, мелкозернистый порошок черного цвета;
2. Ni/C – никель на угле, мелкозернистый порошок черного цвета;
3. Pd/CaCO₃ – катализатор Линдлара. (Pd/CaCO₃ обработанный ацетатом свинца), порошок серого цвета.
4. Ni/CaCO₃ – катализатор Линдлара на основе никеля, порошок серого цвета.

В предварительно оптимизированных условиях ($P_{H_2} = 1$ атм, 20–40 °С) реакция гидрирования ароматических нитросоединений нитробензола, *n*-нитротолуола, *n*-этоксинитробензола и этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты до анилина, *n*-толуидина, *n*-этоксанилина и этилового эфира *n*-аминобензойной (анестезина) в присутствии изученных катализаторов протекает в кинетической области по схеме:



В качестве примера приведены результаты исследований гидрогенизации этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты на изученных катализаторах в таблице.

Сравнительная оценка гетерогенных и металлополимерных катализаторов в гидрировании этилового эфира *n*-нитробензойной кислоты до этилового эфира *n*-аминобензойной кислоты (анестезина)

№ п/п	Катализатор	$k_{эф.}$, моль/(л·с·кг кат.)	Выход, %
1	Pd/CaCO ₃	0.290	95.5
2	Pd/C	0.245	92.4
3	AB-17-8-Pd	0.179	90.0
4	АН-1-Pd	0.170	88.5
5	АН-108-э-Pd	0.167	81.7
6	КУ-2-8-Pd	0.150	76.4
7	КФ-1-Pd	0.114	75.9

Условия: растворитель этанол 10–50 мл, субстрат 0.1–0.5 моль/л, давление водорода 1 атм, температура 20–25 °С, катализатор 0.2 г (содержание палладия 4 масс.%).

Сопоставление полученных в работе результатов эмпирических исследований палладиевых катализаторов на примере не только стерически не затрудненных субстратов с имеющимися в научной литературе данными показал, что исследованные системы не уступают своим аналогам как по природе каталитических металлов, так и по природе полимерных подложек. Следовательно, полученные данные можно рассматривать как перспективные модели получения некоторых азотсодержащих аминов, в том числе и лекарственных веществ, жидкофазным гидрированием соответствующих нитросоединений в мягких условиях, что не маловажно и с точки зрения экологии химических и фармацевтических производств.

1. Белецкая И.П., Анаников В.П. Почему развитая страна не может существовать без органической химии // ЖОрХ. 2015. Т. 51. Вып. 2. С. 159–164.

2. Белецкая И.П., Кустов Л.М. Катализ – важнейший инструмент «зеленой» химии // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 6. С. 493-515.

3. Клюев М.В., Вайнштейн Э.Ф. Металлсодержащие полимеры – особый тип катализаторов. Ивановского государственного университета, 1999, с. 158.

4. Клюев М.В., Абдуллаев М.Г., Чориев А.У. Монография, г. Карши, Узбекистан, изд., «ILM-FAN-MANAVIYAT», 2024, 217 с. ISBN 978-9910-717-85-7.

5. Абдуллаев М.Г. Новые палладийсодержащие полимерные катализаторы синтеза эналаприла // Хим.-фарм. журн. 2022. Т. 56. № 10. С. 48–51.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ pH ПО ДАННЫМ ЯМР ИГМП

И.А. Авилова¹, А.В. Черняк^{1,2}, О.В. Краевая¹, П.А. Трошин¹,
В.И. Волков¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²НЦЧ Института физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Известно, что на ассоциацию амфифильных производных фуллерена C_{60} в водных растворах оказывает влияние pH среды. Например, в работе [1] показано, что при нейтральном и слабокислом pH среды растворимость амфифильных [3:3]-гексакисаддуктов очень низкая, но при понижении pH до 5 растворимость в воде увеличивается. Авторы [2] установили, что кислая среда способствует усилению степени молекулярной ассоциации для различных типов инкапсулированных атомов в гидроксиллированных фуллеренах и эндофуллеренах.

Метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) позволяет напрямую измерить коэффициенты диффузии молекул в растворах и оценить размеры ассоциатов с использованием модели Стокса–Эйнштейна. В эксперименте ЯМР ИГМП из спектров ЯМР с помощью преобразования Фурье можно выделить отдельные диффузионные компоненты, а также оценить парциальные коэффициенты диффузии, что позволяет применить этот метод для изучения ассоциации производных фуллерена C_{60} в водных растворах.

В настоящей работе представлены результаты исследований процессов ассоциации пентазамещенных производных фуллерена C_{60} с присоединенными остатками пролина и флурбипрофена в водных растворах с различным значением pH методом ЯМР ИГМП.

В таблице представлены структуры исследуемых производных фуллерена C_{60} .

Структурные формулы объектов исследования

I		пентазамещенное производное фуллерена C_{60} с присоединенными остатками пролина
II		пентазамещенное производное фуллерена C_{60} с присоединенными остатками флурбипрофена

Для выявления зависимости ассоциации водорастворимых производных фуллерена C_{60} от pH раствора были исследованы соединения **I** и **II**, растворенные в сильнощелочной (>12), нейтральной (~ 7) и сильнокислой (<2) средах. Для всех образцов были получены и охарактеризованы диффузионные затухания. С использованием модели Стокса-Эйнштейна были рассчитаны гидродинамические радиусы частиц исследуемых соединений.

Для обоих соединений сделан вывод, что изменение pH отражается на ассоциации молекул в водных растворах. Гидродинамические радиусы ассоциатов уменьшаются при понижении кислотности среды.

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

1. Braun M., Hartnagel U., Ravanelli E. Amphiphilic [5:1]- and [3:3]-Hexakisadducts of C_{60} // Eur. J. Org. Chem. 2004. V. 2004. Iss. 9. P. 1983–2001.

2. Суясова М.В., Лебедев В.Т., Седов В.П. и др. Агрегирование и самоорганизация фуллеренолов в растворах. Часть 2. Эндофуллеренолы гадолиния. Препринт НИЦ КИ – ПИЯФ 3005. Гатчина, 2017. 28 с.

ТРИАЗИНЫ – МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ С МЕЗОГЕННЫМИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

О.Б. Акопова, Н.В. Жарникова, А.И. Смирнова,
Н.В. Бумбина, Н.В. Усольцева

Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

В последние годы интенсивно развивается область по созданию новых полифункциональных наноматериалов, обладающих уникальными свойствами в сравнении со своими макроскопическими аналогами. Востребованными являются органические наноматериалы, имеющие ряд преимуществ: большое разнообразие химических структур, настраиваемые электронные и оптические свойства. Вариация этих свойств достигается путем точного управления размером, формой, условиями синтеза и соответствующей функционализацией молекул. Все это вызывает несомненный интерес и показывает актуальность исследований в данном направлении (рис. 1) [1–3].

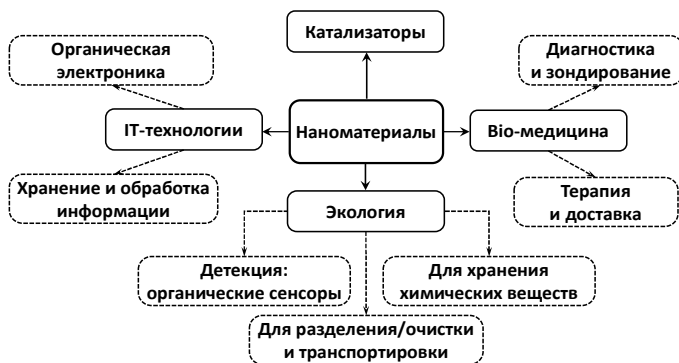


Рис. 1. Области применения наноматериалов [1–3]

Учитывая актуальность таких наноматериалов, в настоящее время проводится поиск новых соединений, которые отве-

чали бы требованиям полифункциональности и могли быть встроены в гетероструктурированные надмолекулярные ансамбли, придавая им определенные свойства. Одним из компонентов ансамблей являются производные триазины, на базе которого созданы и создаются немезогенные [4, 5] и мезогенные [6–12] люминесцентные наноматериалы (рис. 1, 2). Триазины (triazine) – класс химических соединений, в структуре которых присутствует шестичленный гетероцикл с тремя атомами азота. По положению атомов азота существуют три типа триазинов: 1,2,3-триазин, 1,2,4-триазин и 1,3,5-триазин. Данный обзор касается, в основном, 1,3,5-триазина, который используется в синтезе жидкокристаллических (ЖК) соединений [6–11]. По сравнению с другими ароматическими структурами люминесцентные ЖК на основе 1,3,5-триазина представляют интерес из-за наличия ядра, которое имеет высокое сродство к электрону, являясь электроноакцепторной единицей. Включение трех атомов азота в π -сопряженный остов молекулы позволяет изменять значения энергетической щели между HOMO и LUMO орбиталями и, тем самым, модулировать оптические, электрические свойства и межмолекулярные взаимодействия [6–11]. Возможность поочередного замещения атомов хлора в циануровой кислоте создает условия для синтеза широкого набора функционализированных производных триазина.

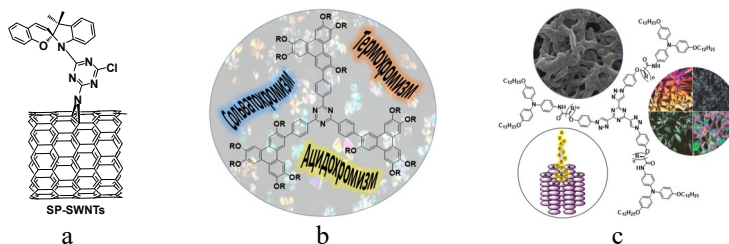


Рис. 2. Примеры производных триазина: а) как синтон в структуре, связывающий спиропиран (SP) с углеродными нанотрубками (SWNTs); б) трифенилен-триазины с эффектами сольва-, термо- и ацидохромизма; в) трифениламин-триазины с эффектами водородной связи (BC) и хиральности в полупроводниках и гелях

Ранее, в обзоре [4] нами были рассмотрены немезогенные производные триазина с люминесцентными свойствами и термически активированной замедленной флуоресценцией (TADF), наличие которой позволяет значительно увеличивать квантовый выход.

Сочетание мезоморфизма с флуоресцентными свойствами может оказать существенное влияние на производительность электрооптических устройств, например, таких как OLEDs.

Мезогенные производные триазина с TADF встречаются лишь в отдельных сообщениях [5, 9]. Пример использования люминесцентного немезогенного производного триазина как синтона в создании многокомпонентного ансамбля молекулярных микро-/наноматериалов приведен на рис. 2а [3], а на рис. 2б,с приведены структуры мезогенных триазинов с колончатými мезофазами и флуоресценцией, которые проявляют сольвато-, термо- и ацидохромизм [6], а также используются как гели и полупроводники за счет эффектов ВС и хиральности [11].

В представленном обзоре анализируются публикации, преимущественно последних десяти лет, по мезогенным производным триазина, проявляющим колончатые мезофазы и обладающим флуоресцентными свойствами [6–12]. Обзор включает несколько разделов, в которых обсуждаются: молекулярный дизайн, моделирование, прогноз мезоморфизма, влияние молекулярной структуры производных триазина на жидкокристаллические люминесцентные свойства, а также основные направления и стратегии синтеза триазинов. Кроме того, кратко излагаются сведения по применению производных триазина в качестве мезогенных и люминесцентных наноматериалов.

Работа поддержана Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2023-0009 для Ивановского государственного университета).

1. Baig N., Kammakakam I., Falath W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges // Mater. Adv. 2021. V. 2, No. 6. P. 1821–1871.

2. Busseron E., Ruff Y., Moulin E., Giuseppone N. Supramolecular self-assemblies as functional nanomaterials // Nanoscale. 2013. V. 5, No. 16. P. 7098–7140.

3. Setaro A., Adeli M., Glaeske M., Przyrembel D., Bisswanger T., Gordeev G., Maschietto F., Faghani A., Paulus B., Weinelt M., et al. Pre-

serving π -conjugation in covalently functionalized carbon nanotubes for optoelectronic applications // *Nat. Commun.* 2017. V. 8, No. 1. P. 14281.

4. Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В. Люминесцентные наноматериалы на основе производных триазина // *Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023. 404 с. (Гл. 8. С. 289–336).*

5. Rosa N.M.P., Borges I. Star-shaped molecules with a triazine core: (TD)DFT investigation of charge transfer and photovoltaic properties of organic solar cells // *Braz J. Phys.* 2024. V. 54, No. 252.

6. Zeng C., Hu P., Wang B., Fang W., Zhao K., Donnio B. Star-shaped triphenylene-triazine multi-stimuli responsive discotic liquid crystals: synthesis, properties and applications // *Acta Chimica Sinica.* 2023. V. 81, No. 5. P. 469–479.

7. Nunes da Silva F., Luciano H.M., Stadlober C.H., Farias G., Durola F., Eccher J., Bechtold I.H., Bock H., Gallardo H., Vieira A.A. Columnar liquid crystalline glasses by combining configurational flexibility with moderate deviation from planarity: extended triaryltriazines // *Chem. Eur. J.* 2023. V. 29, No. 24. e202203604.

8. Bhagavath P., Shetty R., Sunil D. 1,3,5-Triazine-based liquid crystals: an up-to-date appraisal of their synthetic design and mesogenic properties // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2020. V. 45, No. 5. P. 378–409.

9. Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В. Дискотические и поликатенарные гетероциклические соединения как полифункциональные материалы для нанотехнологий // *Свидетельство о гос. регистрации баз данных № 2024620435. Дата гос. регистрации в Реестре баз данных 26.01.2024. 123 с.*

10. Bala I., Kaur H., Maity M., Yadav R.A.K., De J., Gupta S.P., Jou J.H., Pandey U.K., Pal S.K. Electroluminescent aggregation-induced emission-active discotic liquid crystals based on alkoxy cyanostilbene-functionalized benzenetricarboxamide with ambipolar charge transport // *ACS Appl. Electron. Mater.* 2022. V. 4, No. 3. P. 1163–1174.

11. Martínez-Bueno A., Martín S., Ortega J., Folcia C. L., Termine R., Golemme A., Giménez R., Sierra T. Effect of hydrogen bonding and chirality in star-shaped molecules with peripheral triphenylamines: liquid crystal semiconductors and gels // *Chem. Mater.* 2024. V. 36, No. 9. P. 4343–4356.

12. Zharnikova N.V., Akopova O.B., Kazak A.V., Nikitin K.S., Usoltsev S.D., Pigolkina N.A., Giricheva N.I., Smirnova A.I., Kulev V.A., Kholodkov I.V., Marfin Yu.S., Usoltseva N.V. Effect of alkyloxy substituents on mesomorphic and photophysical properties of star-shaped tristiazolotriazines // *Liq. Cryst.* 2023. V. 50, No. 7–10. P. 1296–1309.

МЕЗОПОРИСТЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЕССЕРИВАНИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

А.В. Анисимов, А.В. Акопян, О.О. Гуль

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

Рост потребления углеводородного топлива и других источников энергии усугубляет экологические проблемы, так как приводит к увеличению выбросов CO_2 , SO_x , NO_x , твердых частиц и других загрязняющих веществ, оказывающих вредное воздействие на окружающую среду. Существуют различные методы обессеривания углеводородного сырья с использованием водорода и без него. Гидроочистка – самый распространенный метод, требующий жестких условий (высокие температура и давление), больших капиталовложений и приводящий к нежелательным побочным реакциям. Существуют и другие способы удаления серосодержащих соединений, не предполагающие использования водорода: окислительное обессеривание, биодесульфуризация, экстракционное обессеривание и адсорбционное обессеривание. Окислительное обессеривание признается наиболее перспективным благодаря мягким условиям реакций, доступным окислителям, и простоте процесса экстракции, используя различия в свойствах сульфонов и углеводородных компонентов, таких как температура кипения и полярность. В литературных источниках подробно рассматривается использование монометаллических катализаторов для окислительных реакций, а также влияние отдельных металлов на процесс окисления сернистых соединений. Тем не менее, синергетический эффект, возникающий при взаимодействии двух металлов, остается недостаточно изученным в этом процессе. В ходе настоящей работы были синтезированы молибденсодержащие катализаторы на основе SBA-15 методом одностадийной соконденсации, обладающие структурными характеристиками, схожими с таковыми

для катализаторов, полученных традиционным методом пропитки, и проявляют высокую активность и стабильность в окислительном обессеривании модельных смесей, содержащих ДБТ, с использованием в качестве окислителя пероксида водорода. Анализ текстурных характеристик синтезированных катализаторов и носителей показал, что при использовании метода пропитки не происходит существенного изменения пористой структуры SBA-15. Катализаторы, полученные путем соконденсации, напротив, показали изменение формы и ширины петли гистерезиса при увеличении содержания молибдена, что свидетельствует об искажении структуры пор. По данным метода рентгенофазового анализа (РФА) отсутствие четкой фазы оксида молибдена(VI), а также сопоставление полученных дифрактограмм носителя и катализатора свидетельствуют, что носитель был успешно модифицирован без изменений в его структуре. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), синтезированных носителя и катализаторов 5%Mo/SBA-15 свидетельствуют о сохранении структуры SBA-15 после модификации оксидами металла. Изотермы адсорбции/десорбции азота всех образцов катализаторов относятся к IV типу с выраженной петлей гистерезиса, что подтверждает их мезопористую структуру. Методом РФЭС в составе катализатора были обнаружены кислород, кремний, углерод, молибден и железо. Присутствие фазы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ в катализаторе FeMo/SBA-15 было подтверждено методом РФА – 2.16, железо в фазе $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ находится в электронодефицитном состоянии. Для сравнения каталитической активности с молибденсодержащим Al-SBA-15 были синтезированы биметаллические катализаторы, содержащие другой наиболее изученный и перспективный металл окислительного обессеривания – вольфрам. По данным метода адсорбции-десорбции азота при низких температурах все синтезированные образцы катализаторов обладают изотермами IV типа с характерной петлей гистерезиса, указывающей на наличие мезопористой структуры. При нанесении металлов на мезопористый SBA-15 наблюдается снижение величин площади поверхности, объема и размера пор ввиду экранирования поверхности носителя оксидами металла. Добавление алюминия к носителю значительно повышает кислотность катализатора: По данным про-

свечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) полученные катализаторы обладают упорядоченной гексагональной структурой с системой параллельных каналов, частицы оксида вольфрама равномерно распределены в порах носителя Al-SBA-15, что указывает на высокую дисперсность оксида вольфрама на поверхности носителя, поскольку отдельных кристаллов оксида вольфрама не наблюдается. При окислительном обессеривании в присутствии бифункционального катализатора, содержащего молибден и железо, наряду с окислением ДБТ происходит и разложение пероксида водорода. Эффективность бифункционального катализатора достигает максимума при двукратном избытке окислителя, дальнейшее увеличение концентрации пероксида водорода приводит к снижению конверсии ДБТ из-за ускоренного разложения пероксида водорода с образованием воды, которая ингибирует окисление ДБТ. Данные метода ЯМР Al^{27} по локальному окружению алюминия в образцах Al-SBA-15 свидетельствуют, что сигнал при 0 ppm указывает на присутствие алюминия в виде октаэдров AlO_6 в окружении шести атомов кислорода, сигнал при 50 ppm соответствует тетраэдрам AlO_4 . Сравнение активности катализатора, содержащего 5 мас.% молибдена, и катализатора, содержащего 5 мас.% вольфрама показал, что удельная каталитическая активность вольфрамсодержащего катализатора при окислении ДБТ в два раза выше, чем у его молибденового аналога. Повышенная кислотность катализатора, достигаемая за счёт присутствия в его составе алюминия, и болеевысокое содержание вольфрама увеличивают скорость окисления. Снижение концентрации вольфрама до 5 мас.% в 5%-ном катализаторе Al-SBA-15 не влияет существенно на эффективность, поскольку сопоставимые результаты были достигнуты за то же время. Кислый катализатор демонстрирует более высокую активность по сравнению с катализатором без алюминия благодаря большему содержанию кислотных центров Льюиса. Для сероочистки дизельной фракции был выбран наиболее эффективный в окислительном обессеривании модельных смесей катализатор на основе вольфрама и алюминия 5%W/5%Al-SBA-15. Для оценки влияния этого параметра на процесс. При содержании общей серы в модельной смеси до 500 ppm за 30 минут происходит полное окисление ДБТ. При

увеличении содержания серы с 500 до 1000 ppm наблюдается снижение конверсии ДБТ, а при содержании серы до 10000 ppm этот процесс существенно замедляется. Для преодоления проблемы воды в реакционной смеси в нее добавляли ацетонитрил, что позволило частично связать воду и удалить окисленные продукты с поверхности катализатора. Это привело к тому, что процессы экстракции и окисления происходят одновременно внутри системы, значительно увеличивая конверсию ДБТ при обессеривании модельного топлива. В оптимальных условиях окисления дизельной фракции алюмосиликат, содержащий оксид вольфрама, оказывает более эффективное воздействие на сернистые компоненты дизельной фракции, чем алюмосиликат с оксидом молибдена. После пяти циклов катализатор сохранял активность в окислении сернистых соединений дизельной фракции.

Гуль О.О., Домашкина П.Д., Акопян А.В., Сенявин А.В., Анисимов А.В. Катализаторы на основе оксида вольфрама и Al-SBA-15 для окисления сернистых соединений нефтяного происхождения // Нефтехимия. 2024. Т. 64, № 2. С. 163–174.

ТЕФЛОНОВАЯ ДОБАВКА В ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КАТОДОВ

**Г.Р. Баймуратова, А.В. Мумятов, Д.П. Кирюхин,
Г.А. Кичигина, П.П. Куш, О.В. Ярмоленко, О.А. Краевая,
П.А. Трошин**

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Электролиты играют ключевую роль в работе аккумуляторов, обеспечивая ионную проводимость между электродами и участвуя в электрохимических реакциях. Их состав и свойства напрямую влияют на емкость, напряжение, срок службы и безопасность батарей.

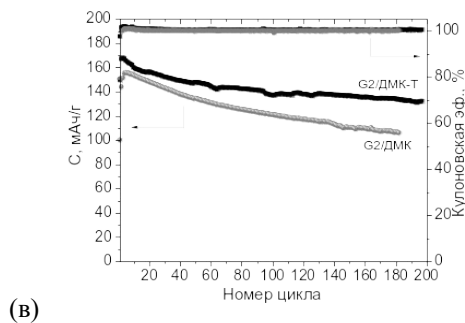
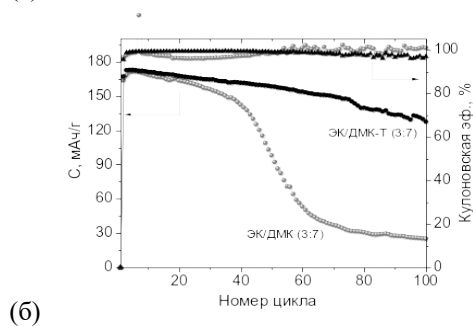
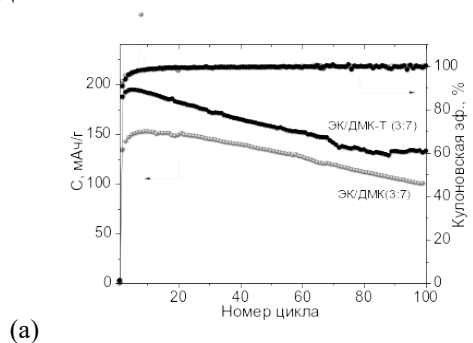
Важную роль в электролитах выполняют добавки, улучшающие их свойства. Зачастую в качестве добавки или в качестве отдельного компонента электролита выступают фторорганические соединения, такие как фторэтилен карбонат, этил дифторацетат, 1,1,2,2-тетрафторэтил-2,2,3,3-тетрафторпропиловый эфир и многие другие. Их добавление позволяет повысить пожаробезопасность аккумуляторов, а также обеспечивает более высокую стабильность при циклировании за счет создания оптимальных интерфейсов между электролитами и электродами.

В данной работе в качестве добавки в электролиты предложено использовать теломеры тетрафторэтилена (4 мас. %), синтезированные радиационно-химическим способом в диметилкарбонате (ДМК). На основе полученного раствора (ДМК-Т) готовили электролиты с добавлением этиленкарбоната (ЭК)/ДМК-Т в соотношениях 1:1 и 3:7, а также диглима (G2)/ДМК-Т (1:1).

На первом этапе работы были исследованы физико-химические свойства полученных электролитов. Добавка тефлона в электролитную систему практически не влияет на ионную проводимость, которая составила 8–9 мСм см⁻¹. Вольтамперометрические исследования показали, что верхняя граница ок-

© Баймуратова Г.Р., Мумятов А.В., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Ярмоленко О.В., Краевая О.А., Трошин П.А., 2025

на электрохимической устойчивости (отн. Li^+/Li) находится в диапазоне 4–5 В. Также была исследована совместимость границ электрод/электролит. Было показано, что электролиты с добавкой тефлона уменьшают сопротивление на границе электрод/катод.



Зависимость удельной емкости и кулоновской эффективности от номера цикла для ячеек Li//NCA (а), Li//NMC (б), K//PI (в)

На втором этапе работы были изготовлены литиевые аккумуляторы с неорганическими (LiNiCoAlO_2 (NCA), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)) и органическими (полиимид, PI) катодами [1]. Результаты ресурсных испытаний ячеек Li//NCA, Li//NMC, K//PI с электролитами с добавкой тефлона и без нее приведены на рис. Видно, что электролит с тефлоновой добавкой увеличивает и стабилизирует разрядную емкость, что может быть связано с формированием оптимальных границ электрод-электролит.

Таким образом, в рамках данного исследования разработан новый электролит для литиевых и калиевых аккумуляторов, полученный радиационно-химическим методом. Ключевой особенностью разработанного электролита является наличие в составе олигомеров тефлона, что позволило достичь значительно улучшения эксплуатационных характеристик аккумуляторов с неорганическими и органическими катодами.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2024-532.

1. Баймуратова Г.Р., Мумятов А.В., Капаев Р.Р., Трошин П.А., Ярмоленко О.В. Влияние состава электролита на параметры аккумулятора системы полиимид–литий // Электрохимия. 2021. Т. 57. С. 429–436.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТ- И НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, АКТИВНЫХ В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ МАГНИЯ

Р.К. Баймуратова¹, С.А. Можжухин¹, Г.И. Джардималиева^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Московский авиационный институт, г. Москва, Россия

Растущая потребность в автономных источниках энергии наравне с необходимостью перехода к экологически чистым энергоносителям стимулирует развитие водородной энергетики [1]. Использование металлгидридных систем для хранения водорода считается наиболее многообещающей стратегией, поскольку такие системы могут обеспечивать достижение высоких показателей объемной и гравиметрической плотности хранения (установленные Министерством энергетики США): массовая водородоемкость – не менее 5.5 масс.% [2], объемная водородоемкость – не менее 0.040 кг/м³ [3], выходное давление 5–12 бар при температуре разложения гидрида от 60 до 120 °С.

Магний является наиболее востребованным при разработке современных систем хранения водорода, поскольку обладает высокой распространенностью в земной коре (около 2.35 масс.%), является дешевым, а также способен обеспечивать высокую массовую (7.6 масс.%) и объемную (0.110 кг/м³) водородоемкость [4]. Чистый магний, используемый в качестве материала для хранения водорода, демонстрирует низкие кинетические характеристики в процессах абсорбции и десорбции водорода. Это связано с несколькими факторами: (1) образованием оксидной пленки на поверхности магния, (2) медленной скоростью диффузии водорода в объеме MgH₂/Mg и (3) высокой термодинамической стабильностью связи Mg–H. Для улучшения кинетики абсорбции и десорбции водорода, а также для снижения температуры этих процессов добавляют катализаторы или

легируют магний другими элементами, такими как V, Co, Zr, Ti, Nb, Mo и Ni. В последнее время в качестве катализаторов для гидрирования и дегидрирования магния начали использовать материалы, полученные методом контролируемого термолиза металл-органических каркасных соединений (МОКС, англ. metal-organic frameworks, MOFs) [4].

Наноккомпозиты, содержащие биметаллические наночастицы кобальта и никеля (CoNi) представляют собой универсальные и эффективные материалы для ряда важных химических и энергетических процессов. Так, биметаллические частицы кобальта и никеля активно используются в электрокаталитической реакции выделения кислорода, в процессах Фишера-Тропша, в реакциях гидрирования, в качестве активного материала для получения суперконденсаторов и сенсоров [5].

В данной работе для получения биметаллических наночастиц CoNi, защищенных пористой углеродной оболочкой, был использован ранее разработанный подход по получению гетерометаллических наноккомпозитов заданной морфологии с помощью их контролируемого термолиза [6]. Предлагаемый подход позволяет достичь высокой концентрации мелкодисперсных гетерометаллических наночастиц, равномерно защищенных формируемой *in situ* пористой углеродной оболочкой. Показано, что получаемые таким образом наноккомпозиты, обладают развитой удельной поверхностью, имеют микро- и мезопористую структуру, проявляют ферромагнитные и полупроводниковые свойства. Продемонстрированная каталитическая активность свидетельствует о перспективности получаемых систем для процессов водородной энергетики: в гидрировании/дегидрировании магния.

Состав, структура и распределение полученных биметаллических наноккомпозитов были исследованы с использованием таких методов, как элементный и рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия и сканирующая электронная микроскопия. Было обнаружено, что получаемые наночастицы в основном состоят из кубической фазы Co_2Ni_3 с некоторым количеством гексагональной фазы Co. Они имеют удлиненную гексагональную или сферическую формы, а их размеры варьируются от 15 до 25 нано-

метров. Коэрцитивная сила нанокompозитов варьировалась от 190 до 212 Э, а электропроводность – от 0.72 до 1.4 См/м, что аналогично значениям, полученным в полупроводниковых материалах.

Авторы выражают благодарность Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку (Соглашение № 075-15-2024-654, уникальный идентификатор РФ-2251.61324X0111), а также д.х.н. Тарасову Б.П. и к.х.н. Лотоцкому М.В. за помощь в интерпретации полученных результатов.

Работа выполнена в соответствии с темой государственного задания № гос. регистрации № 124013000757-0.

1. Manoharan Y. et al. Hydrogen fuel cell vehicles; current status and future prospect // Applied Sciences. 2019. V. 9. No. 11. P. 2296.
2. Von Colbe J.B. et al. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives // Int. J. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. No. 15. P. 7780–7808.
3. Yartys V.A. et al. Magnesium based materials for hydrogen-based energy storage: Past, present and future // Int J Hydrog Energy. 2019. V. 44. No. 15. P. 7809–7859.
4. Shao H. et al. Thermally stable Ni MOF catalyzed MgH_2 for hydrogen storage // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. No. 76. P. 37977–37985.
5. Cheng R. et al. Construction of MOF-derived plum-like NiCo@C composite with enhanced multi-polarization for high-efficiency microwave absorption // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 609. P. 224–234.
6. Kugabaeva G.D. et al. Polymer-Assisted Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Bimetallic FeCo- and FeNi/N-Doped Carbon Nanocomposites // Magnetochemistry. 2023. V. 9. No. 10. P. 213.

ТОКОПРОВОДЯЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАГРЕВАТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА

С.А. Баскаков^{1,2}, Ю.В. Баскакова^{1,2}, С.С. Красникова¹,
Ю.М. Шульга¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Общество с ограниченной ответственностью «ГРАФЕНОКС»,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

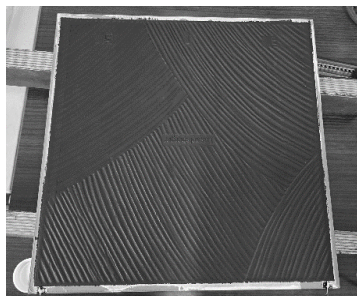
Рис – один из самых распространённых злаков в мире, и его производство ежегодно создает огромное количество отходов, в частности рисовую шелуху. Этот побочный продукт составляет около 20% от массы неочищенного риса, и его утилизация представляет серьёзную экологическую и экономическую проблему. Однако при правильном подходе шелуха может стать ценным ресурсом для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Основная сложность естественной утилизации заключается в том, что рисовая шелуха плохо разлагается в природе из-за высокого содержания кремнезёма (SiO_2). Традиционные методы утилизации – сжигание или захоронение – приводят к загрязнению воздуха и почвы. По данным Министерства сельского хозяйства РФ, в 2024 году в России собрано около 1.26 млн тонн риса. При обмолоте неминуемо образуется 220–250 тыс. тонн шелухи. Большая часть шелухи скапливается на мельницах и крупных заводах, создавая проблему хранения и утилизации. Переработка рисовой шелухи в ценные продукты не только решает проблему отходов, но и создаёт новые источники дохода для сельскохозяйственных регионов. Кроме того, это снижает нагрузку на экосистему, способствуя развитию экономики замкнутого цикла. В настоящее время из рисовой шелухи получают некоторые полезные продукты: топливные брикеты, биоуголь, аморфный диоксид кремния, который в свою очередь используется в производстве стекла и в микроэлектронике.

© Баскаков С.А., Баскакова Ю.В., Красникова С.С., Шульга Ю.М., 2025

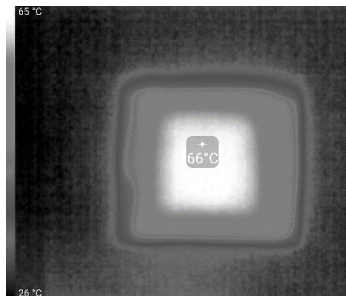
Добавки шелухи применяют в строительных материалах: арболит (легкий бетон), теплоизоляция, укрепляющие добавки в кирпичи. Однако тема получения из рисовой шелухи продуктов с более высокой добавочной стоимостью остается открытой и актуальной в настоящее время. В данной работе предпринята попытка перевести рисовую шелуху из разряда проблемных отходов в разряд ценного сырья.

Нами был получен ряд полезных продуктов из рисовой шелухи, на основе которых был получена жидкая токопроводящая композиция на водной основе, использованная в качестве резистивного тепловыделяющего слоя в керамическом нагревательном элементе. В качестве связующего было использовано жидкое натриевое стекло, полученное из золы рисовой шелухи гидротермальным методом. Делигнификацией рисовой шелухи были получены рисовый лигнин и целлюлоза. Лигнин был использован в качестве поверхностно активного вещества – так называемого диспергатора, используемого для смачивания токопроводящих частиц. Целлюлозу методом кислотного гидролиза переводили в микрокристаллическую форму и использовали как реологическую добавку для загущения композиции. В качестве токопроводящего наполнителя использовали графит и технический углерод. Токопроводящая композиция наносилась на керамическую плитку размером 300×300×8 мм с помощью кисти. По противоположным сторонам плитки наносили полоски медной фольги, играющие роль электродов. На рис. представлены фотография образца керамического нагревателя на основе разработанной композиции и тепловой его профиль, полученный с помощью тепловизора.

Таким образом, нами была разработана жидкая токопроводящая композиция на водной основе, компоненты которой были получены из отходов сельскохозяйственной деятельности – рисовой шелухи и предложен вариант ее применения в тонком керамическом нагревательном элементе, который может быть использован в качестве бытового источника тепла для отопления помещений различного назначения.



а



б

Фотография образца керамического нагревателя на основе разработанной композиции и тепловой профиль нагревателя в процессе работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (номер государственной регистрации 124013000757-0).

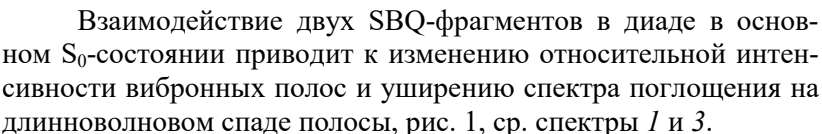
САМООРГАНИЗАЦИЯ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОВАЛЕНТНО-СВЯЗАННЫХ БИС-СТИРИЛБЕНЗОХИНОЛИНОВЫХ ДИАДАХ: ВЛИЯНИЕ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

М.Ф. Будыка, Т.Н. Гавришова, В.М. Ли

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Супрамолекулярные системы (СМС) позволяют регулировать положение составляющих компонентов относительно друг друга и, таким образом, управлять их свойствами. СМС образуются в результате процессов самосборки и самоорганизации, для чего используются невалентные взаимодействия разного

Мы исследуем диады, в которых два стирилбензохинолиновых (SBQ) фрагмента связаны между собой ковалентным «мостиком». Мостик сближает SBQ-фрагменты, что облегчает взаимодействие их π -систем и приводит к образованию свернутых конформеров с π -стэкинг структурой. Такая предорганизация способствует протеканию в диадах реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП), ниже эта реакция показана на примере диады **D44B**; в результате реакции образуется циклобутан **CB44B**.



Квантовохимические DFT-расчеты с использованием гибридного функционала M06-2X, учитывающего дисперсионные силы, теоретически обосновывают полученные результаты. По расчетам, свернутый конформер диады **B** стабильнее развернутого конформера **A** на 17.87 ккал/моль, рис. 2. Два SBQ-фрагмента расположены один над другим в параллельных плоскостях, расстояние между реагирующими двойными связями составляет 4.06 Å (в конформере **A** – 24.72 Å).

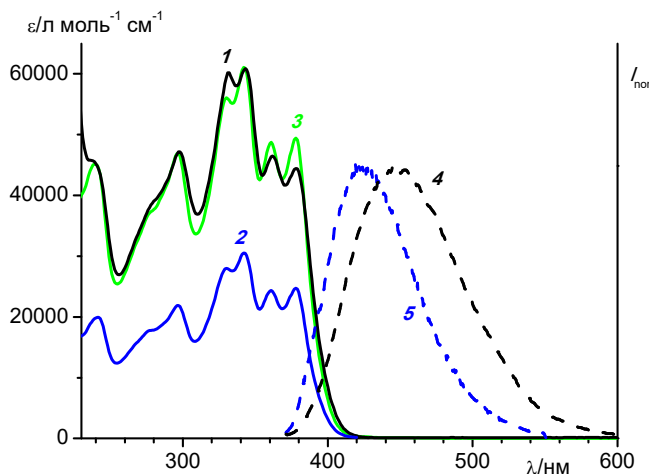


Рис. 1. Спектры поглощения (сплошные линии) *EE*-изомера диады **D44B** (1) и модельного SBQ-фотохрома (*E*)-3-(4-метоксистирил)-бензо[*l*]хинолина (2); спектр диады, полученный как сумма спектров модельных соединений (3); нормированные спектры флуоресценции (пунктирные линии) *EE*-изомера диады **D44B** (4) и модельного SBQ-фотохрома (5), записанные при возбуждении светом 361 нм

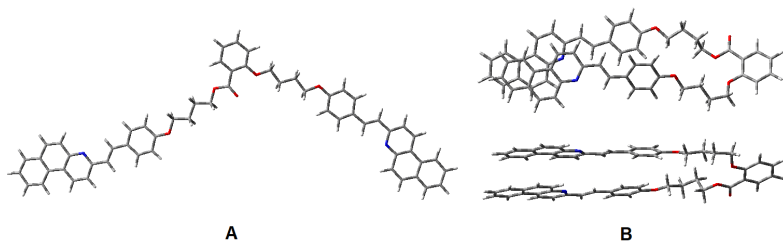


Рис. 2. Структуры конформеров диады **D44B**, развернутого конформера **A** и свернутого конформера **B** (вид сверху и сбоку), оптимизированные на уровне M06-2X/6-31G*

Спектры флуоресценции свидетельствуют, что SBQ-фрагменты в диаде **D44B** взаимодействуют не только в основном S_0 -состоянии, но и в возбужденном S_1 -состоянии. Спектр флуоресценции диады **D44B** уширен и значительно сдвинут в длинноволновую область по сравнению со спектром модельного

SBQ-фотохрома (т.е. мономера), рис. 1, ср. спектры 4 и 5, при этом спектры возбуждения флуоресценции диады и мономера практически совпадают. Оба этих факта – длинноволновый сдвиг спектра флуоресценции при совпадении спектров возбуждения флуоресценции указывают на внутримолекулярное образование излучающего эксимера из двух SBQ-фотохромов в возбужденном состоянии диады.

Протекание в диаде **D44B** реакции ФЦП свидетельствует об образовании также и реакционного эксимера, поскольку последний является интермедиатом на пути образования циклобутана. Спектральные изменения при облучении диады **D44B** светом 372 нм в области длинноволновой полосы поглощения, рис. 3, характерны для протекания двух параллельных реакций – фотоизомеризации (ФИ) и ФЦП. Обе реакции обратимы, но реакция ФЦП в этих условиях протекает необратимо, поскольку продукт реакции – циклобутан **CB44B** – не поглощает действующий свет и образуется количественно.

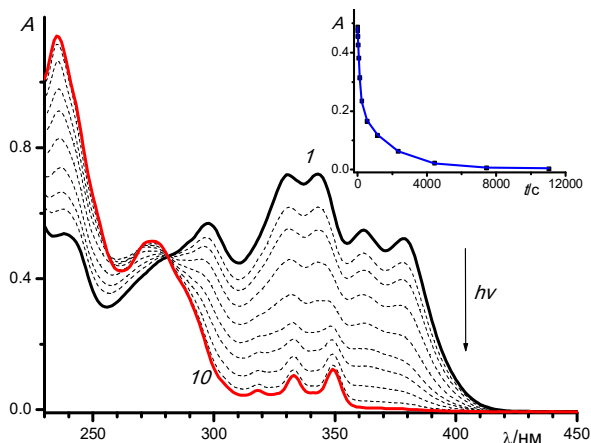


Рис. 3. Спектральные изменения при облучении диады **D44B** светом с длиной волны 372 нм. Вставка: изменение оптической плотности на длине волны облучения

Отметим, что обе фотохимические реакции, наблюдаемые в возбужденной диаде **D44B** – ФИ и ФЦП – коррелируют со

структурой низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), заполняемой в возбужденном S_1 -состоянии, рис. 4.

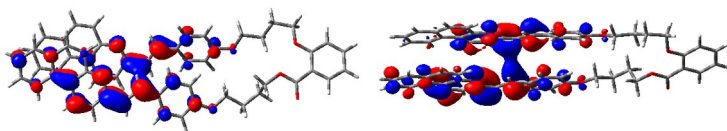


Рис. 4. НВМО для свернутого конформера диады **D44B-B**, расчет на уровне M06-2X/6-31G*, вид сверху и сбоку

НВМО делокализована по обоим SBQ-фотохромам и является разрыхляющей по двойным связям этиленовых групп обоих фотохромов, что создает предпосылки для изомеризации этих связей в S_1 -состоянии, а положительное перекрывание лепестков π -орбиталей, локализованных на разных этиленовых группах, создает предпосылки для образования новой (циклобутановой) C-C связи при заполнении орбитали в S_1 -состоянии.

На примере нескольких диад было показано, что пара «диада-циклобутан» является фотохромом нового типа, функционирующим по механизму реакции ФЦП, где диада является открытым изомером, а циклобутан – закрытым.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации 124013000686-3.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

**Ю.С. Букичев, Л.М. Богданова, М.Л. Бубнова, С.Е. Закиев,
Г.И. Джардималиева**

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Эпоксидные полимеры находят широкое применение в авиационной, автомобильной промышленности и электронике благодаря их высоким механическим свойствам, термической стабильности и диэлектрическим характеристикам. Для улучшения эксплуатационных параметров этих материалов активно исследуются методы их модификации с использованием нанонаполнителей, способных оказывать значительное влияние на физико-механические, теплофизические и электрофизические свойства, релаксационное поведение полимерных матриц. Нами ранее показано, что введение наночастиц диоксида титана (TiO_2) может существенно изменять физико-механические свойства [1], что обусловлено их взаимодействием с полимерной матрицей. Введение жестких наночастиц может приводить к изменению релаксационных переходов матрицы, что и влечет за собой изменение других ее свойств и требует детального изучения. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния размера и концентрации наночастиц TiO_2 на релаксационные процессы и температуру стеклования (T_g) эпоксидных нанокмпозитов.

В качестве полимерной матрицы использовалась эпоксидная смола ЭД-20, отверждаемая 4,4'-диаминодифенилметаном. Такой состав позволяет получить жесткий прочный эпоксидный полимер (ЭП). Наночастицы TiO_2 , синтезированные плазмохимическим методом со средними размерами (d_{cp}) 46 и 100 нм (далее $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$), вводились в состав композита в качестве наполнителя. Исследование релаксационных процессов

© Букичев Ю.С., Богданова Л.М., Бубнова М.Л., Закиев С.Е.,
Джардималиева Г.И., 2025

проводилось методом динамического механического анализа с использованием прибора DMA 242 C (Netzsch-Gerätebau GmbH, Германия) в режиме сканирования по температуре от -140 до 210 °C (2 °/мин) при фиксированных частотах 0.1 ; 1 и 10 Гц в атмосфере гелия для образцов размером $10 \times 3 \times 0.1$ мм.

В результате анализа температурных зависимостей модуля потерь (E'') были выявлены две основные области релаксации: γ -релаксация в низкотемпературной области (от -150 до -10 °C), связанная с локальными подвижностями боковых групп полимерных цепей, и α -релаксация в области температуры стеклования (от 120 до 180 °C), соответствующая сегментальной подвижности макромолекул. Установлено, что введение наночастиц TiO_2 приводит к увеличению интенсивности релаксационных пиков в области α -перехода, что свидетельствует о формировании межфазных взаимодействий между наполнителем и матрицей, повышающих локальные напряжения и ограничивающих подвижность полимерных цепей.

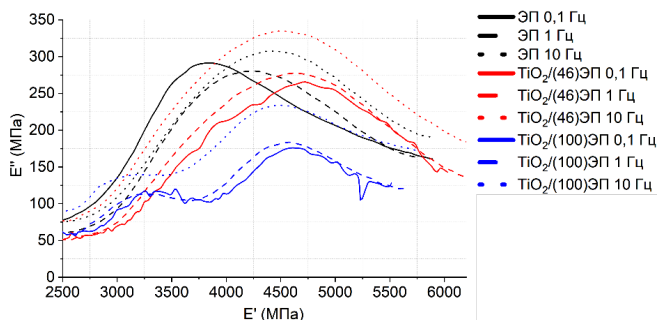


График Коула-Коула для исходного ЭП, и наполненного $\text{TiO}_2(46)$ и $\text{TiO}_2(100)$ (5 масс. %), при фиксированных частотах 0.1 , 1 и 10 Гц

При этом обнаружены существенные различия в поведении композитов в зависимости от размера наночастиц. В нанокompозитах, содержащих $\text{TiO}_2(100)$, наблюдались дополнительные релаксационные максимумы в диапазоне от -25 до 25 °C, что может быть связано с образованием областей с пониженной степенью сшивки вследствие нарушения структуры матрицы крупными частицами. Напротив, наночастицы $\text{TiO}_2(46)$ способствовали повышению температуры стеклования на 7 –

16 °C (по данным $\text{tg}\delta$), тогда как введение более крупных $\text{TiO}_2(100)$ приводило к снижению T_g на 8–21 °C, что, вероятно, обусловлено стерическим затруднением процессов сшивки полимерной матрицы.

Дополнительный анализ с использованием диаграмм Коула-Коула подтвердил структурные различия между исследуемыми композитами (рис.). Форма кривой на такой диаграмме позволяет судить о степени однородности системы: симметричная полукруговая форма характерна для однородных материалов с единым механизмом релаксации, тогда как отклонения от идеальной формы свидетельствуют о наличии структурной неоднородности или нескольких релаксационных процессов. Нанокompозиты с $\text{TiO}_2(46)$ характеризовались более однородной структурой, в то время как введение $\text{TiO}_2(100)$ приводило к расщеплению максимумов и появлению дополнительных, что свидетельствует об увеличении гетерогенности системы.

Таким образом, размер и концентрация наночастиц TiO_2 оказывают значительное влияние на релаксационные процессы эпоксидных нанокompозитов. Малые наночастицы ($d_{\text{cp}} = 46$ нм) эффективно интегрируются в структуру полимерной сетки, способствуя увеличению степени сшивки и повышению T_g , тогда как более крупные частицы ($d_{\text{cp}} = 100$ нм) препятствуют полной сшивке компонентов матрицы, что приводит к образованию областей с пониженной плотностью сшивки и снижению термической стабильности материала.

Работа выполнена по теме государственного задания (№ 124013000722-8, 124013000757-0 и 124020800013-7) с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

1. Bukichev Yu.S., Bogdanova L.M., Lesnichaya V.A., Chukanov N.V., Golubeva N.D., Dzhardimalieva G.I. Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Nanocomposites with Titanium Dioxide Nanoparticles // Applied Sciences. 2023. V. 13(7). P. 4488.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСИЙ ФУЛЛЕРЕНА ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

А.Р. Гатауллин, В.А. Абрамов, С.А. Богданова

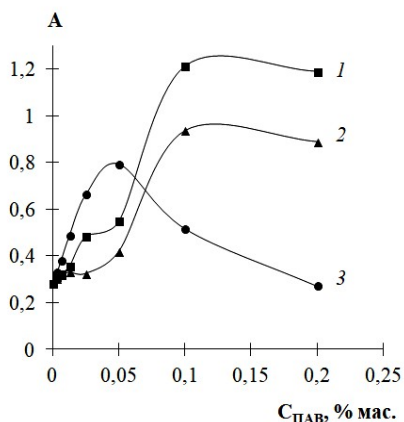
Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань, Россия

Создание полимерных гелевых систем для трансдермального введения лекарственных препаратов с заданными структурно-механическими и физико-химическими характеристиками, а также с регулируемым высвобождением активных веществ под действием электрического тока, является актуальной задачей, лежащей на пересечении таких областей, как медицинская химия, фармакология, биохимия, полимерная и коллоидная химия. Одним из основных ограничений при использовании таких гелей в электрофорезе лекарственных средств является их недостаточная электропроводность, что снижает эффективность доставки действующих веществ. Решением этой проблемы является модификация гелевых систем с использованием углеродных наноструктур (УНС), способных улучшать реологические и электрические свойства гелей [1–3]. Для реализации этих свойств крайне важно достичь равномерного распределения наночастиц в объеме геля, что возможно только при их предварительной дезагрегации. Эффективным методом диспергирования УНС является ультразвуковая обработка в водных растворах дерматологически мягких поверхностно-активных веществ (ПАВ) [4]. В связи с этим целью данной работы было получение устойчивых дисперсий фуллерена C_{60} и исследование влияния углеродного наноматериала на свойства полимерных гелей на основе редкосшитой полиакриловой кислоты.

В работе использован фуллерен C_{60} (ООО «НеоТекПродакт», г. Санкт-Петербург). В качестве ПАВ были использованы ионные (додецилсульфат натрия, сульфосукцинат натрия, лаурилсаркозинат натрия) и неионогенные (Твин-80, децилглюкозид, оксиэтилированный жирный спирт с варьируемой степенью

оксиэтилирования, Полосамер-184) поверхностно-активные вещества. Дисперсии получены ультразвуковой обработкой фуллерена в водных растворах ПАВ с использованием диспергатора МЭЛФИЗ (22 кГц, 50 Вт, 40 мин). Оптическая плотность коллоидных систем определена с помощью спектрофотометра PD-303 при длине волны 360 нм через сутки и через 5 суток после УЗ-обработки. Полученные дисперсии вводились в гелевые композиции на основе редкосшитой полиакриловой кислоты (TEGO Carbomer 141G, 0.4% мас.) в качестве водной фазы. Структурно-механические свойства гелей исследовались с помощью ротационного вискозиметра «Reotest», а их электрические характеристики – с использованием кондуктометра МАРК-603. Антиоксидантная активность полученного геля определена фосфомолибденовым методом.

В ходе работы было показано, что применение ПАВ при ультразвуковой обработке наноматериала способствует увеличению концентрации фуллерена C_{60} в дисперсиях в 3.3–4.3 раза. Максимальное содержание фуллерена C_{60} было получено при использовании Твина-80, оксиэтилированного жирного спирта со степенью оксиэтилирования $n=10$ и Полосамера-184 (рис.).



Зависимость оптической плотности дисперсий фуллерена C_{60} через 1 сутки после УЗ обработки от концентрации ПАВ:
1 – Твин-80; 2 – Полосамер-184; 3 – сульфосукцинат натрия

Показано, что введение фуллерена C_{60} в гели снижает предел текучести и вязкость в 1.2–1.5 раза по сравнению с базовой композицией. Установлено, что с увеличением содержания C_{60} электропроводность гелей увеличивается в 1.2–1.7 раза. Антиоксидантная активность геля с фуллереном C_{60} превышает антиоксидантную активность базового геля в 1.3 раза (табл.).

Антиоксидантная активность гелей

№ п/п	Гелевая система	АОА, мгАК/г
1	Базовый гель	1628
2	Гель с C_{60}	2099

Результаты исследования указывают на перспективность использования дисперсий фуллерена как модифицирующих добавок для разработки гелевых систем доставки лекарств с улучшенными реологическими и электрическими свойствами.

Работа выполнена за счет Гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан» (соглашение №111/2024-ПД от 16.12.2024).

1. Гатауллин А.Р., Абрамов В.А., Богданова С.А., Сальников В.В., Зуев Ю.Ф., Галяметдинов Ю.Г. Получение дисперсий углеродных нанотрубок в растворах оксиэтилированных жирных спиртов для модифицирования гелевых систем // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86, № 4. С. 422–435.

2. Абрамов В.А., Богданова С.А., Гатауллин А.Р., Галяметдинов Ю.Г. Модифицирование реологических и электрических свойств гелей углеродными нанотрубками и неионогенными поверхностно-активными веществами // Вестник Технологического университета. 2023. Т. 26, № 10. С. 125–128.

3. Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Абрамов В.А., Галяметдинов Ю.Г. Реологические и электрические свойства гелей с углеродными

ми нанотрубками и оксиэтилированным алкилфенолом // Вестник Технологического университета. 2024. Т. 27, № 10. С. 10–15.

4. Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Алексеева М.С., Галяметдинов Ю.Г. Влияние адсорбционного взаимодействия поверхностно-активных веществ с фуллереном C_{60} на его ультразвуковое диспергирование в мицеллярных средах // Вестник Технологического университета. 2018. Т. 21, № 12. С. 19–23.

МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА

Т.М. Гулиева, Н.И. Курбанова

Институт Полимерных Материалов Министерства Науки
и Образования Азербайджанской Республики,
г. Сумгаит, Азербайджанская Республика

В настоящее время развитие техники выдвигает проблему создания новых типов полимерных материалов с комплексом свойств, которыми не обладают известные полимерные композиты. Термопластичные эластомеры (ТПЭ) относятся к широко изученной группе полимеров, которые обладают свойствами резины, сохраняя при этом преимущества термопластов в обработке. ТПЭ потенциально пригодны для вторичной переработки, и, кроме того, их можно формовать и подвергать экструзии [1, 2].

В последние годы повышенное внимание уделяется композиционным материалам, содержащим наноразмерные слоистосиликатные или металлсодержащие наполнители, которые уже при небольших количествах (до 5 масс.%) в полимерной матрице приводят к увеличению модуля упругости, прочности, повышению термо-, теплостойкости и устойчивости к горению, снижению газопроницаемости материала [1–3].

В связи с этим особый интерес вызывает применение наночастиц оксидов металлов в производстве термоэластопластов на основе полиолефинов и каучуков с целью повышения их физико-механических и эксплуатационных свойств.

Объектами исследования были термоэластопластичные композиции на основе изотактический полипропилена (ПП) («Каплен» марки 01 030) и бутадиен-стирольного каучука с 23% стирола, марки SBR-1500 (БСК) при их соотношении 50:50. В качестве наполнителя использовали наночастицы оксида цинка (ZnO), стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэтилена высокого давления (МПЭ) фирмы «Олента» (Россия), полученные механо-химическим методом в расплаве полимера. Содержание наночастиц 5 масс.%, размер 26 ± 1.0 нм, степень кристалличности 35 ч 45% [4], наполнитель вводился в количестве 0.5, 1.0, 2.0 масс.ч. Наноккомпозитные полимерные материалы получены путем смешения ПП с БСК и цинксодержащим нанонаполнителем (НН) на лабораторных вальцах при температуре 165–170 °С в течение 15 мин. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 190 °С и давлении 10 МПа.

Исследованы физико-механические и теплофизические свойства полученных наноккомпозитов.

В таблице представлены физико-механические и теплофизические показатели полученных композиционных материалов.

Физико-механические и теплофизические показатели композиционных материалов

Состав композиции (масс.%), ПП/ БСК/НН	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С
50/50/0	8.76	48	113
50/50/0.3	15.39	46	120
50/50/0.5	18.51	48	130
50/50/1.0	16.15	45	125

Как видно из данных табл., введение в состав композиции 0.5 масс.% НН приводит к увеличению показателя прочности при сохранении значения относительного удлинения. Увеличе-

ние концентрации НН более 0.5 масс.% ведет к снижению прочности композита (16.15 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы.

Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав ПП/БСК нанонаполнителя приводит к увеличению показателя теплостойкости от 110 до 130 °С. При этом введение 1.0 масс.% НН приводит к увеличению показателя теплостойкости до 125 °С, дальнейшее увеличение количества НН ведет к снижению показателя теплостойкости, что обусловлено, вероятно, микродефектностью полученного композита.

Исследован показатель текучести расплава (при температуре 190 °С и нагрузке 5 кг) полученных нанокompозитов. Выявлено, что нанокompозиты на основе ПП/БСК не обладают текучестью и могут перерабатываться только методом прессования.

Используемые в работе металлсодержащие наночастицы, располагаясь на границе межфазного слоя структурных элементов ПП, БСК и МПЭ, способствуют формированию в расплаве композиции гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокompозита способствуют увеличению центров кристаллизации, приводящих в целом к улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелкосферолитной структуры.

Резюме:

Исследовано влияние нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида цинка, стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэтилена высокого давления, полученные механо-химическим методом в расплаве полимера, на свойства композитов на основе ПП/БСК.

Выявлено улучшение прочностных и деформационных показателей полученных нанокompозитов что, по-видимому, связано с эффектом межфазного взаимодействия цинксодержащих наночастиц в матрице МПЭ с компонентами полимерной композиции ПП/БСК.

1. Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Нигматуллина А.И., Сабиров Р.К., Кузнецова О.А., Ахмерова Л.З. Упруго-гистерезисные свой-

ства динамических термозластопластов, модифицированных нанонаполнителем // Пластические массы. 2012. № 4. С. 42–45.

2. Guliyeva T.M., Kurbanova N.I. Properties of metal-containing nanocomposites on the basis of isotactic polypropylene and butadiene nitrile rubber // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. Suppl. 2. P. S60–S64.

3. Михайлин Ю.А. Полимерные нанокмпозиционные материалы // Полимерные материалы. 2009. № 7. С. 10–13.

4. Kurbanova N.I., Aliyev A.T., Guliyeva T.M., Ragimova C.K., Axmadbekova C.F., Ishenko N.Y., Nurullayeva D.R. Metal-containing nanoparticles in maleinized polyethylene matrix // PolyChar 26 World Forum on Advanced Materials. Georgiya. 2018. Tbilisi. P. 59.

НАНОРАЗМЕРНЫЙ ТЕТРАЯДЕРНЫЙ КЛАСТЕР КОБАЛЬТА. СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ В ИСКУССТВЕННОМ ФОТОСИНТЕЗЕ

**З.М. Джабиева, Г.В. Шилов, В.Ю. Ильященко,
А.И. Дмитриев, М.В. Жидков, Т.А. Савиных, Т.С. Джабиев**

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой наноразмерные неорганические соединения – кластеры, которые привлекли большое внимание в последние годы из-за их функциональных свойств и практического применения в катализе, медицине, оптике и магнетизме. Как правило, ПОМ чувствительны к рН раствора, и можно удалить одну или несколько октаэдров MO_6 в слабокислой или основной среде, образуя вакантные ПОМ. Эти неполные ПОМ можно использовать в качестве строительных блоков для дальнейшего получения новых типов наноразмерных соединений с высокоактивными атомами кисло-

© Джабиева З.М., Шилов Г.В., Ильященко В.Ю., Дмитриев А.И., Жидков М.В., Савиных Т.А., Джабиев Т.С., 2025

рода. Одним из типичных примеров является внедрение ионов переходных металлов в свободные ПОМ, что приводит к образованию структур сэндвич-типа. При получении ПОМ структуры сэндвич-типа имеют важное значение, потому что они могут поглощать больше ионов металлов путем взаимодействия двух или более свободных ПОМ. Поскольку ПОМ имеют структуру, размер, свойства, то они могут использоваться в качестве лигандов по отношению к оксофильным ионам переходных металлов.

В данной работе исследованы строение и свойства нового тетраэдрадного кластера Co(II) с вольфрамованадатными лигандами и Li^+ противокатионами: $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и проведено сравнение с аналогичным кластером с Р-гетероатомом в ПОМ $\text{Li}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (**2**). Кластер **1** синтезирован в водном растворе при взаимодействии стехиометрических количеств $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при pH 4.8. После добавления LiCl получены пластинчатые монокристаллы путем медленного испарения растворителя. Кластер **1** состоит из 2-х лакунарных фрагментов $\alpha\text{-V}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{VW}_9\text{O}_{34})]^{10-}$ Кеггина, связанных через ромбовидную группу Co_4O_{14} , что приводит к сэндвич-структуре (рис. 1).

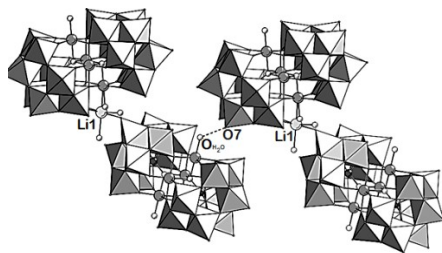


Рис. 1. Полиэдральное изображение анионов $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ и их соединение через Li1 и $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}(1) \cdots \text{O}(7)$

Два атома кобальта 1 имеют искаженную октаэдрическую координационную сферу. $\text{Co}(1)$ связан с одной молекулой воды. Сравнивая координационную сферу с аналогом **2** октаэдры CoO_6 в **1** слегка искажены по сравнению с **2**. ^{51}V ЯМР исследования **1** свидетельствуют о сохранении структуры в растворе ($\delta = 507.1$ мд), а в кластере **2** ^{31}P ЯМР показал $\delta = -13.2$ мд. Состав **1** определен методом ESI-масс-спектрометрии (рис. 2).

В масс-спектре присутствуют 4-х зарядные ионы с различным количеством атомов лития и водорода с сохранением полианиона $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$. Кластер **1** термически стабилен, при нагревании до 500 °С, теряется лишь кристаллизационная вода. Потеря массы, определенная методом ТГА, составляет 12.8%, что соответствует 35.8% молекулам H_2O .

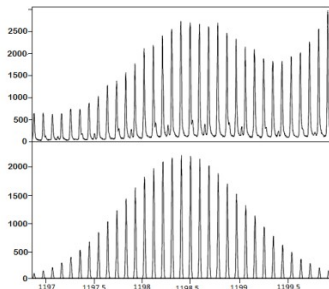


Рис. 2. Изотопное распределение в ESI-масс-спектре аниона $\text{Li}_3\text{H}_3[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{VW}_9\text{O}_{34})]^{10-}$ с $m/z = 1198.401$

Характеристики магнитной восприимчивости кластеров **1** и **2** были вначале определены из ионных эффектов четырех октаэдрически координированных, т.о. орбитально вырожденных, частиц $\text{Co}(\text{II})$ ($^4\text{T}_1$, $S = 3/2$) и из слабых обменных взаимодействий между этими четырьмя центрами, связанными двумя μ -кислородными мостиками на $\text{Co}\cdots\text{Co}$ контакт.

Исследованы температурные зависимости произведения $\chi_m T$ (χ_m — молярная магнитная восприимчивость на Co_4O_{14} и обратной магнитной восприимчивости $\chi_m^{-1} T$ (рис. 3).

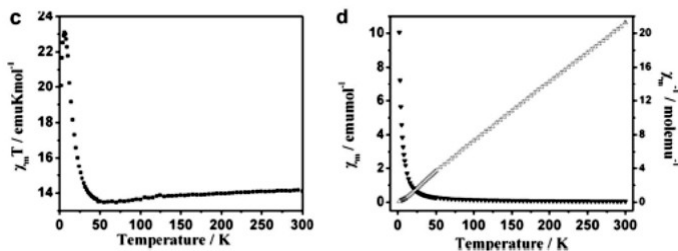


Рис. 3. Температурные зависимости $\chi_m T$ и $\chi_m^{-1} T$ кластера **1**

Значение $\chi_m T$ плавно снижается до $13.52 \text{ эму} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что обусловлено спин-орбитальным взаимодействием $\text{CoII} \cdots \text{CoII}$. Далее происходит непрерывный резкий рост до $23.11 \text{ эму} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при температуре 6К, что обусловлено внутримолекулярным взаимодействием $\text{CoII} \cdots \text{CoII}$. С понижением температуры до 2 К $\chi_m T$ снижается до $20.11 \text{ эму} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, что связано с опустошением возбужденных подуровней из-за спин-орбитального взаимодействия $\text{CoII} \cdots \text{CoII}$. В кластере **2** с понижением температуры T до 2 К происходит экспоненциальный спад $\chi_m T$, который связан с проявлением антиферромагнитных взаимодействий $\text{CoII} \cdots \text{CoII}$ [1]. Поведение зависимости $\chi_m^{-1} T$ объясняется законом Кюри-Вейсса $\chi^{-1} = (T - \Theta)/C$. Определенная из закона константа Вейсса $C = -6.98 \text{ К}$, указывает на антиферромагнитные свойства. Зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля при 2 К показывает насыщение для кластера **1**, а в кластере **2** происходит медленное увеличение намагниченности, указывающее на антиферромагнитное взаимодействие в кластере **2**. Дополнительно рассчитали константы ферромагнитного обмена между частицами кобальта J1 и J2. (рис. 4).

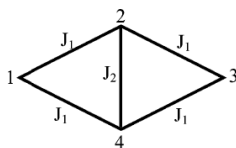


Рис. 4. Схема ферромагнитного обмена между частицами $\text{CoII} \cdots \text{CoII}$

В кластере **1** $J1 = +2.10 \text{ см}^{-1}$, $J2 = +0.71 \text{ см}^{-1}$, а в кластере **2** $J1 = -0.04 \text{ см}^{-1}$, $J2 = +2.41 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с экспериментальными данными. Кластеры **1** и **2** являются эффективными катализаторами реакции фотохимического окисления воды в присутствии фотосенсибилизатора RuCl_2 , акцептора электронов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и катализатора **1**. Эффективность каталитической системы в присутствии **1** выше (число оборотов катализатора $\text{TON} = 420$ и квантовый выход $\Phi = 0.68$) по сравнению с катализатором **2** ($\text{TON} = 330$, $\Phi = 0.46$).

Работа выполнена в рамках госзадания № 124020200104-8.

1. Джабиева З.М., Ильященко В.Ю., Савиных Т.А. и др. Фотохимическое окисление воды, катализированное четырехъядерным комплексом кобальта (II) с полиоксовольфрамфосфатными лигандами и литиевыми противокатионами, в искусственном фотосинтезе // ХВЭ. 2025. Т. 59, № 1. С. 46–52.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ С ВКЛЮЧЕНИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

В.Г. Емельянова^{1,2}, Е.В. Щитовская^{1,2}, Л.Г. Колзунова¹

¹Институт химии Дальневосточного отделения

Российской академии наук, г. Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

Создание нанокompозитов на основе полимеров с активным компонентом в виде наночастиц металлов, распределенных по объему полимерной матрицы, которая сохраняет их высокую активность и препятствует оседанию или агломерации, является приоритетным направлением в развитии современной нанохимии. Такие гибридные материалы с распределенными по объему полимера наночастицами (1–100 нм) металлов или оксидов металлов известны как нанокompозиты [1].

Мультифункциональные композиты, в которых матрицей является полимерный материал с металлическим наполнителем, широко востребованы. Различные сочетания металла и полимера позволяют получать композиционные материалы с новыми функциональными свойствами: высокой коррозионной стойкостью, улучшенными механическими и термическими характеристиками, а также легкостью и низкой стоимостью обработки [1–3]. Их использование дает значительный экономический эффект в таких приоритетных областях, как окружающая среда, здоровье человека, энергетика, химия, медицина, компьютерные технологии, а также для создания высокочувствительных селектив-

ных электродов и различного рода сенсоров, катализаторов и электрокатализаторов [4, 5].

Проведенные нами ранее исследования показали возможность формирования методом электрополимеризации пленочных композиционных покрытий на основе полиметилоакриламидной (PMAA) матрицы с включением наночастиц Au [6, 7], Ag [8], Pt [9], TiO_2 [10], ультрадисперсного политетрафторэтилена [11]. Были установлены оптимальные режимы формирования и физико-химические характеристики нанокомпозитов, показана возможность их использования в качестве сенсоров и электрокатализаторов.

В настоящее время нами разрабатывается одностадийная технология электрохимического синтеза нанокомпозитов с включением в PMAA биметаллических наночастиц платины и золота (PMAA/AuNPs-PtNPs). Такие наноматериалы интересны тем, что присутствие наночастиц двух благородных металлов может вызывать синергетический эффект [12, 13].

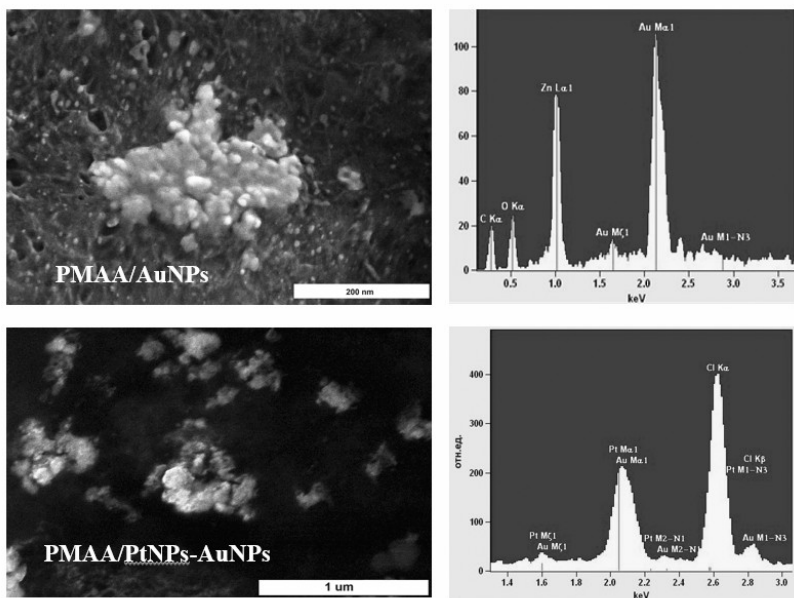


Рис. 1. СЭМ снимки и энергодисперсионные спектры композитов

Включение AuNPs и PtNPs в РМАО матрицу подтверждено как визуально, так и методами рентгенофазового анализа (РФА), плазмонного резонанса и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным анализом (рис. 1).

Формирование нанокомпозитных пленок на электроде сопровождается снижением плотности тока (рис. 2), которое обусловлено изоляцией поверхности электрода непроводящей полимерной матрицей. При внедрении биметаллических наночастиц в РМАО остаточный ток возрастает.

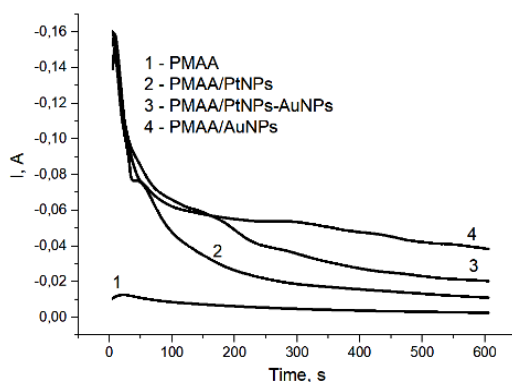


Рис. 2. Изменение плотности тока в процессе электролиза

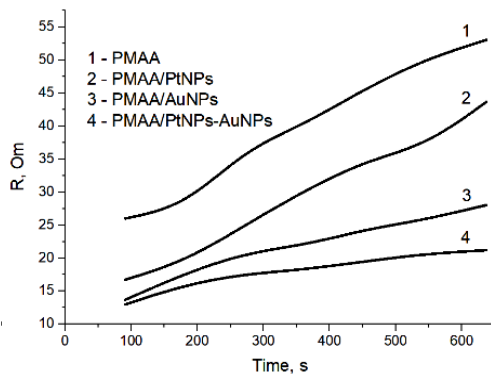


Рис. 3. Зависимость сопротивления пленки от времени электролиза

С этим хорошо согласуются результаты импедансных измерений, проведенных при частоте 100000-0.1 Гц непосредственно в процессе электролиза (рис. 3). Из рис. 3 следует, что в процессе формирования нанокompозитов по мере роста времени электролиза увеличивается сопротивление, обусловленное ростом толщины осаждаемого на электроде покрытия.

Работа выполнена в рамках Госзадания ФГБУН ИХ ДВО РАН, тема 3 FWFN-0205-2022-0001.

1. Sahu S.K., Boggarapu V., Sreekanth P.S.R. Improvements in the mechanical and thermal characteristics of polymer matrix composites reinforced with various nanofillers: A brief review // *Mater. Today*: 2024. V. 113. P. 1–8.

2. Sahu S.K., Badgayan N.D., Samanta S., Sreekanth P.S.R., Quasistatic and dynamic nanomechanical properties of HDPE reinforced with 0/1/2 dimensional carbon nanofillers based hybrid nanocomposite using nanoindentation // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 203. P. 173–184.

3. Badgayan N.D., Sahu S.K., Samanta S., Sreekanth P.S.R., An insight into mechanical properties of polymer nanocomposites reinforced with multidimensional filler system: a state of art review // *Mater. Today: Proc.* 2020. V. 24. P. 422–431.

4. Yang X., Li S., Yang Y., Huang X. et al. Novel AuNPs/Fe-MOF based molecularly imprinted electrochemical sensors for detection of hydroxy- α -sanshool and hydroxy-(α + β)-sanshool in *Zanthoxylum bungeanum Maxim.* and its processed products // *Microchem. J.* 2025. V. 209. P. 112873.

5. Фахльман Б. Химия новых материалов и нанотехнологии. / Интеллект. 2011. 464 с.

6. Kolzunova L., Shchitovskaya E., Karpenko M. Polymethylolacrylamide/AuNPs Nanocomposites: Electrochemical Synthesis and Functional Characteristics // *Polymers*. 2021. V. 13(14). P. 2382.

7. Kolzunova L., Shchitovskaya E., Karpenko M. Characteristics of electrochemical formation and catalytic properties of polymethylolacrylamide/AuNPs composite // *Appl. Nanoscience*. 2022. V. 12. Iss. 2. P. 3363-3372.

8. Shchitovskaya E.V., Kolzunova L.G., Karpenko M.A. Electrochemical Immobilization of Silver Nanoparticles in a

Polymethylolacrylamide Matrix. // Russ. J. Electrochem. 2020. V. 56, No. 5. P. 379–387.

9. Shchitovskaya E.V., Kolzunova L.G., Kuryavii V.G., Slobodyuk A.B. Electrochemical Formation and Properties of Polymethylolacrylamide Film with Inclusion of Platinum Particles. Russ.J.Electrochem. 2015. V. 51, № 12. P. 1097–1107.

10. Колзунова Л.Г., Рунов А.К. Электрохимический синтез и свойства композита полиметилолакриламид/ TiO_2 // Вестник ДВО РАН. 2018. № 5. С. 34–41.

11. Kolzunova L.G., Shchitovskaya E.V. Single-Step Electrochemical Synthesis of Composite Polymethylolacrylamide/Ultrafine Polytetrafluoroethylene // Russ. J. Electrochem. 2023. V. 59, No. 10. P. 774–786.

12. Lakhdari D., Lakhdari N., Laourari I., Berchi A. Bimetallic composite catalyst based on NiCu alloy supported on PVA/PANI film polymer for electrodegradation of methanol // J. Ind. and Eng. Chem. 2023. V. 124. P. 422–430.

13. Han C., Li H., Zhao B., Chen M. Ultrasensitive electrochemical detection of miDNA-21 in human serum based on synergistic signal amplification by conducting polymers and bimetallic nanoparticles // Microchem. J. 2024. V. 207. P. 111956.

ВЛИЯНИЕ БЛОКА А' В ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫХ ПОЛИМЕРАХ С $[X-DA'D]_n$ АРХИТЕКТУРОЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ УСТРОЙСТВ ГИБРИДНОЙ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Д.С. Заmoreцков¹, А.Н. Живчикова^{1,2}, Н.Г. Никитенко¹,
М.М. Теплякова², И.Е. Кузнецов¹, И.А. Конушкин¹,
А.В. Аккуратов¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Сколковский институт науки и технологий, г. Москва, Россия

В настоящее время научное сообщество активно развивает технологии использования возобновляемой энергии, среди которых солнечный свет занимает одно из ключевых мест. Преобразование солнечного света в электричество с помощью солнечных батарей является одним из наиболее перспективных направлений. Особое внимание уделяется гибким и легким перовскитным фотопреобразователям, которые демонстрируют высокий коэффициент полезного действия (КПД), сопоставимый с традиционными кремниевыми аналогами [1]. Однако низкая фотостабильность перовскитных материалов и их склонность к деградации под воздействием кислорода и влаги остаются серьезными препятствиями на пути к их широкому применению. Эти факторы снижают КПД и ограничивают срок службы устройств. Одним из возможных решений данной проблемы является использование органических дырочно-транспортных материалов (ДТМ) на основе сопряженных полимеров с архитектурой $[X-DA'D]_n$. Такие материалы не только улучшают экстракцию и транспорт носителей заряда, но и предотвращают деградацию перовскитных элементов, удерживая продукты распада и способствуя восстановлению структуры активного материала. Ранее нами были разработаны два новых сопряженных полимера, сочетающих бензодитиофенсодержащий блок X и тиофен-

пиразин-тиофеновую DA'D систему. Устройства на основе этих материалов показали КПД около 17%.

В текущем исследовании мы сосредоточились на изучении влияния центрального блока А' на характеристики перовскитных фотопреобразователей. Была синтезирована серия новых полимеров, в которых в качестве фрагмента А' использовались пиридин, дифторбензол, диметоксибензол и бензол. Результаты показали, что снижение сродства к электрону центрального блока А' приводит к ухудшению характеристик солнечных батарей. КПД устройств снижался в ряду: пиразин (17.5%) → пиридин (16.5%) → бензол (14.4%). Для улучшения характеристик была проведена структурная модификация бензольного фрагмента с использованием различных функциональных групп. В результате были созданы два новых сопряженных полимера с 1,4-диметоксибензолом (Ph-OMe) и 1,4-дифторбензолом (Ph-F) в качестве блока А'. Это позволило значительно повысить КПД устройств: до 18.5% для Ph-OMe и до 19.1% для Ph-F. Устройства на основе Ph-F продемонстрировали напряжение холостого хода 1040 мВ, плотность тока короткого замыкания 23.0 мА/см² и фактор заполнения 79%.

Полученные результаты мы связываем не только с донорными или акцепторными свойствами центрального фрагмента А', но и с внутримолекулярными нековалентными взаимодействиями, такими как S...O и S...F. Эти взаимодействия способствуют планаризации сопряженного скелета полимеров, что улучшает их зарядово-транспортные свойства. Таким образом, разработанные полимеры представляют собой перспективные материалы для создания высокоэффективных и стабильных перовскитных солнечных батарей. Их уникальные оптоэлектронные характеристики открывают новые возможности для развития гибридной электроники и устойчивых технологий будущего.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках госзадания 125032604426-5 (FFSG-2025-0003).

1. Li X., Zhang Y., Wang Z. High-efficiency flexible perovskite solar cells with improved stability // Nat. Energy. 2024. V. 9. No. 3. P. 215–224.

МЕМБРАННЫЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ В РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

К.О. Ибрагимова¹, М.А. Ахмедов²

¹Дагестанский государственный университет,
г. Махачкала, Россия

²Аналитический центр коллективного пользования Института Физики
Дагестанского федерального исследовательского центра РАН,
г. Махачкала, Россия

Электромембранная система, состоящая из ионообменной мембраны в контакте с исследуемым раствором в условиях протекания электрического тока, является объектом для детального исследования. В настоящей работе проведено электрохимическое исследование реакции электроокисления диметилсульфоксида (ДМСО) на платиновом электроде в кислом и щелочном растворах. В ходе экспериментов оценено влияние мембран на эффективность и селективность процесса. Результаты исследования позволят лучше понять механизмы процесса анодного электролиза ДМСО и оптимизировать условия его проведения.

Изменение эксплуатационных свойств и электрохимической активности полимерных ионообменных мембран зависит от тока, температуры, а также в результате контакта их поверхности с кислотами, щелочами и органическими компонентами.

Целью работы является изучение влияния различных мембран на процесс анодного окисления ДМСО в кислой и щелочной средах.

В работе использованы следующие реактивы: серная кислота, диметилсульфоксид, гидроксид натрия (все марки «о.с.ч.»), бидистиллированная вода.

Для препаративного электролиза водных растворов ДМСО применялся платиновый анод ($S=8 \text{ см}^2$). Катодом служила графитовая пластина. Ток подводили от выпрямителя постоянного тока со стабилизированным напряжением – ТУРЕ: TR-9252. Электролиз проводили при контролируемых плотностях

тока в электролизерах без разделения и с разделением анодного и катодного отделений мембранами МК-40, МА-40 (кафедра Электрохимии КубГУ) и фторполимернойсульфкатионитовой мембраной МФ-4СК(ОАО «Пластполимер»). Высокая электропроводность и идеальная селективность мембран обеспечивает высокую производительность процесса электролиза.

После окончания электролиза раствор нейтрализовывали, упаривали, а затем охлаждали. По мере охлаждения выпадают белые игольчатые кристаллы, представляющие собой диметилсульфон (ДМСО₂) и расплывающаяся на воздухе кристаллическая масса идентифицированная в кислой среде как метансульфокислота (МСК) и метансульфонат натрия в щелочной среде. Количественное определение проводили гравиметрическим методом и методом титрования. Данные препаративного электроокисления ДМСО в присутствии фонового электролита при различных плотностях тока в диафрагменном и бездиафрагменном электролизере приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 1

Данные препаративного электроокисления 0.2 М раствора ДМСО на платиновом электроде в растворе 0.5 М Н₂SO₄

j, A/cm ²	Мембрана	Q, A/ч	Конечный продукт	Выход, %
0.015	отсутствует	0.536	ДМСО ₂	92
	МФ-4СК	1.072	ДМСО ₂	57
	МК-40	1.072	ДМСО ₂	59
	МА-40	1.072	ДМСО ₂	52
0.120	отсутствует	1.072	МСК	94
	МФ-4СК	2.144	МСК	57
	МК-40	2.144	МСК	60
	МА-40	2.144	МСК	50

Идентификация продуктов электросинтеза проводилась с помощью газового хроматографа с масс-селективным детектором МАЭСТРО МСД (AgilentTechnologie, США, 2011), а также путем регистрации спектров на спектральном комплексе комбинационного рассеяния – DXR SmartRamanResearch (ThermoScientific, США) с лазерным возбуждением ($\lambda=532$ нм и

мощностью 10 мВт), спектральный диапазон измерения 50–3500 см⁻¹, время интегрирования каждого скана 20 с.

Таблица 2

Данные препаративного электроокисления 0.2 М раствора ДМСО на платиновом электроде в растворе 0.5 М NaOH

j, A/cm ²	Мембрана	Q, A/ч	Конечный продукт	Выход, %
0.005	отсутствует	0.536	ДМСО ₂	89
	МФ-4СК	1.072	ДМСО ₂	52
	МК-40	1.072	ДМСО ₂	57
	МА-40	1.072	ДМСО ₂	50
0.018	отсутствует	1.072	Метансульфонат натрия	90
	МФ-4СК	2.144	МСК	54
	МК-40	2.144	МКС	58
	МА-40	2.144	Метансульфонат натрия	50

Диметилсульфон представляет собой кристаллическое вещество в форме игольчатых кристаллов белого цвета, $t_{пл} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует справочному значению его температуры плавления [1]. Метансульфокислота, синтезируемая путем электролиза водных растворов диметилсульфоксида, получается в виде расплывающейся на воздухе массы высокой чистоты [2, 3].

Из таблиц видно, что в отсутствии диафрагмы выход по веществу максимальный, что указывает на хорошую окислительную способность ДМСО. При наличии диафрагмы максимальный выход наблюдался при использовании мембраны марки МК-40, минимальный при МА-40. Так как ДМСО обладает свойством «кроссовер эффекта» и проникает в катодное отделение, то соответственно концентрация исходного вещества в анодном отделении понижается и это сказывается на выходе конечного продукта. В присутствии мембраны получены конечные продукты высокой.

1. Пат. 2377235 РФ МПК C07C315/02. Способ получения диметилсульфона / Ш.Ш. Хидиров, К.О. Омарова, Х.С. Хибиев; заявитель и

патентообладатель ГОУ ВПО ДГУ; заявл. 10.06.2009 г.; опубл. 27.12.2009.

2. Пат. 2344126 РФ МПК C07C309/04. Способ получения метансульфонокислоты / Ш.Ш. Хидиров, К.О. Омарова, Х.С. Хибиев; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО ДГУ; заявл. 19.11.2007 г.; опубл. 20.01.2009.

3. Ибрагимова К.О., Хидиров Ш.Ш., Сулейманов С.И. Кинетика электроокисления диметилсульфоксида в кислой и щелочной среде // Электрохимия. 2024. Т. 60, № 8. С. 574–586.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ ШИФФА НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И АЛЬДЕГИДОВ

**М.А. Касаткина¹, Е.С. Турилова¹, Н.А. Магдалинова¹,
М.С. Груздев², М.В. Клюев¹**

¹Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

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

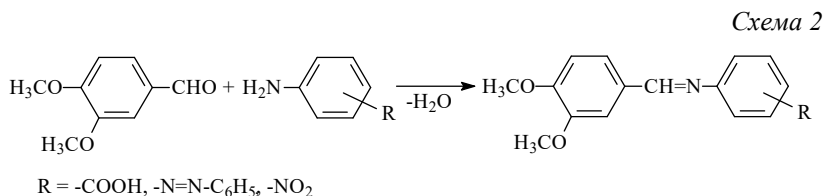
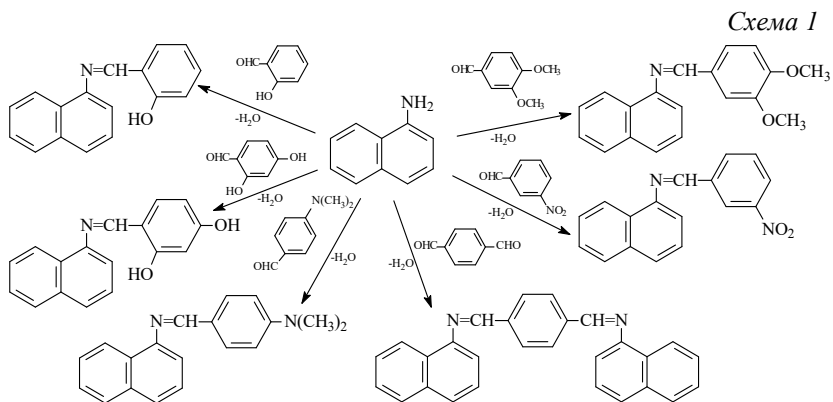
Основания Шиффа, или азометины, в зависимости от строения могут проявлять жидкокристаллические, антикоррозионные [1, 2], противомикробные и другие свойства [3–6], поэтому находят широкое применение в разных отраслях промышленности. Несмотря на это, синтез азометинов разнообразного строения и изучение их свойств до сих пор представляет интерес.

Целью работы является синтез азометинов на основе ароматических аминов и альдегидов и изучение их свойств.

Обычно азометины получают по реакции конденсации аминов с карбонильными соединениями. В колбу загружали 15 мл этанола и 2 ммоль амин, нагревали до растворения, затем вносили 2 ммоль альдегида в 15 мл этанола. Далее смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа. Затем охлаж-

дали и отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали небольшим количеством этанола, осадок сушили на воздухе. Очистка продуктов проводилась методом перекристаллизации из этанола. Анализ продуктов реакции проводился с помощью хромато-масс-спектрометрии (хроматограф с пламенно-ионизационным детектором «Кристалл 5000.2»), ЯМР-спектроскопии (Bruker AVANCE II) и ИК-спектроскопии (ИК Фурье-спектрометр Perkin-Elmer Spectrum 100).

В результате реакции конденсации были получены азометины на основе 1-нафтиламина (схема 1): N-(2-гидроксипензилиден)-1-нафтиламин (m/z : 247 $[M]^+$, ИК $\nu(C=N)$: 1623 cm^{-1}), N-(2,4-дигидроксипензилиден)-1-нафтиламин (m/z : 263 $[M]^+$, ИК $\nu(C=N)$: 1623 cm^{-1}), N-(4-диметиламинобензилиден)-1-нафтиламин (m/z : 274 $[M]^+$, ИК $\nu(C=N)$: 1620 cm^{-1}) и N,N'-[1,4-фениленди(Z)метилен]-динафтил-1-амин (m/z : 384 $[M]^+$, ИК $\nu(C=N)$: 1623 cm^{-1}), представляющие собой кристаллы от светло-желтого до кирпично-красного цвета; а также азометины на основе 3,4-диметоксибензальдегида (схема 2): N-(3,4-диметоксибензилиден)-3-аминобензойная кислота (m/z : 285 $[M]^+$, ИК $\nu(C=N)$: 1625 cm^{-1}), N-(3,4-диметоксибензилиден)-4-аминобензойная кислота (m/z : 285 $[M]^+$, ИК $\nu(C=N)$: 1625 cm^{-1}), N-(3,4-диметоксибензилиден)-4-аминоазобензол (m/z : 346 $[M]^+$, ИК $\nu(C=N)$: 1630 cm^{-1}), N-(3,4-диметоксибензилиден)-2-нитроанилин (m/z : 286 $[M]^+$, ИК $\nu(C=N)$: 1631 cm^{-1}), N-(3,4-диметоксибензилиден)-3-нитроанилин (m/z : 286 $[M]^+$, N-(3,4-диметоксибензилиден)-4-нитроанилин (m/z : 286 $[M]^+$, ИК $\nu(C=N)$: 1619 cm^{-1}) – кристаллы от светло-бежевого до темно-жёлтого цвета. При синтезе N-(3,4-диметоксибензилиден)-3-аминобензойной кислоты, N-(3,4-диметоксибензилиден)-3-нитроанилина образовавшийся маслообразный остаток после охлаждения реакционной смеси и удаления растворителя обрабатывали гексаном. Выпавшие осадки отфильтровывали и сушили на воздухе.



Молекулы имеют неплоское строение, на что указывают значения торсионного угла CNCC (табл. 1), т.е. ароматические кольца лежат в разных плоскостях. Длина связи C=N составляет 1.27–1.28 Å. Значения энергий ВЗМО и НСМО указывают на возможность проявления синтезированными азометинами антикоррозийных свойств [1, 2].

С помощью программы PASS Online [7] была спрогнозирована биологическая активность и токсичность полученных азометиннов. Согласно полученным данным соединения характеризуются высокой ингибирующей активностью ($P_a > 0.7$) по отношению к ряду ферментов, также могут быть активны в лечении предраковых состояний, проявлять фибринолитическую, противоэкземную и противотуберкулезную активность (таблица 2). Можно отметить небольшое количество побочных эффектов.

Таблица 1

Квантово-химические характеристики оснований Шиффа

Вещество	μ , D	$E_{\text{ВЗМО}}$, $E_{\text{НСМО}}$, эВ	Торсион- ный угол CNCC
N-(2-гидроксibenзилиден)-1-нафтиламин	3.11	-5.495 -1.598	73.9°
N-(4-диметиламинобензилиден)-1-нафтиламин	5.31	-5.268 -1.318	45.0°
N,N'-[1,4-фениленди(Z)метилен]-динафтил-1-амин	2.27	-5.735 -2.531	45.3°
N-(2,4-дигидроксibenзилиден)-1-нафтиламин	4.15	-5.411 -1.510	68.1°
N-(3,4-диметоксибензилиден)-3-аминобензойная кислота	4.41	-5.89 -2.00	42.9°
N-(3,4-диметоксибензилиден)-4-аминобензойная кислота	4.27	-5.88 -1.77	40.6°
N-(3,4-диметоксибензилиден)-4-аминоазобензола	3.24	-5.707 -2.399	40.6°
N-(3,4-диметоксибензилиден)-2-нитроанилин	5.22	-5.927 -2.210	52.7°
N-(3,4-диметоксибензилиден)-3-нитроанилин	5.79	-5.979 -2.488	40.5°
N-(3,4-диметоксибензилиден)-4-нитроанилин	8.19	-6.083 -2.548	43.5°

Таблица 2

Биологическая активность азометинов ($P_a > 0.7$)

Вещество	Фармакологическая активность	Побочное и/или токсическое действие
N-(2-гидроксibenзилиден)-1-нафтиламин	Ингибитор тиоредоксина (0.704), ингибитор глюкооксидазы (0.765), ингибитор экспрессии JAK2 (0.742)	Рвота с кровью (0.755), фибрилляция предсердий (0.704), язва желудка (0.718)
N-(4-диметиламинобензилиден)-1-нафтиламин	Ингибитор фалькапаина 3 (0.802), ингибитор пероксидазы (0.710)	Язва желудка (0.713), афтозный стоматит (0.713)

Продолжение таблицы 2

Вещество	Фармакологическая активность	Побочное и/или токсическое действие
N,N'-[1,4-фенилен-ди(Z)метилен]-динафтил-1-амин	Ингибитор тауриндегидрогеназы (0.878), ингибитор инсулина (0.726)	Нейтрофильный дерматоз (синдром Свита) (0.766), полиорганная недостаточность (0.716)
N-(2,4-дигидроксипеницил)-1-нафтамин	Ингибитор фалькапина 3 (0.835), ингибитор уреазы (0.717), ингибитор тиоредоксина (0.703), лечение фобических расстройств (0.739)	Нейтрофильный дерматоз (синдром Свита) (0.844), аплазия эритроцитов (0.748), полиорганная недостаточность (0.754)
N-(3,4-диметоксибензилен)-3-аминобензойная кислота	Ингибитор 23 ферментов (0.840-0.710), лечение предраковых состояний (0.768, противоэпидемная активность (0.755), фибринолитическая активность (0.721) регулятор метаболизма нуклеотидов (0.736)	Псевдопорфирия (0.813), желудочно-кишечное кровотечение (0.791), язва афтозная (0.742), скрытое кровотечение (0.702)
N-(3,4-диметоксибензилен)-4-аминобензойная кислота	Ингибитор 37 ферментов (0.874-0.706), лечение предраковых состояний (0.794), противоэпидемная активность (0.779), фибринолитическая активность (0.717), регулятор метаболизма нуклеотидов (0.747)	Желудочно-кишечное кровотечение (0.813), псевдопорфирия (0.794), язва, афтозная (0.787), гиперхолестеринемия (0.725), скрытое кровотечение (0.722), гематемезис (0.708)

Вещество	Фармакологическая активность	Побочное и/или токсическое действие
N-(3,4-диметоксибензилиден)-4-аминоазобензол	Ингибитор аспульвинон диметилаллил-трансферазы (0.798), ингибитор инсулина (0.715), ингибитор ферулоилэстеразы (0.712)	Изменение цвета ногтей (0.725)
N-(3,4-диметоксибензилиден)-2-нитроанилин	Ингибитор 6 ферментов (0.822-0.743), противотуберкулёзная активность (0.729)	Изменение цвета мочи (0.733), желудочно-кишечное кровоотечение (0.719)
N-(3,4-диметоксибензилиден)-4-нитроанилин	Лечение предраковых состояний (0.795), антимикобактериальный (0.740), противопротозойное (кокцидийное) (0.706)	Нейтрофильный дерматоз (синдром Свита) (0.719)

Таким образом, синтезированные основания Шиффа на основе ароматических аминов и альдегидов представляют интерес для дальнейшего изучения их антикоррозионных свойств и биологической активности.

1. Бабаев Э.Р., Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш. Применение оснований Шиффа в качестве биологически активных веществ // Институт химии присадок Министерства науки и образования Азербайджанской Республики. 2023. № 4(72). С. 50–60.

2. Elemike E.E., Nwankwo H.U., Onwudiwe D.C. Experimental and theoretical studies of (Z)-N-(2-chlorobenzylidene)naphthalen-1-amine and (Z)-N-(3-nitrobenzylidene)naphthalen-1-amine, and their corrosion inhibition properties // Journal of Molecular Structure. 2018. V. 1155. P. 123–132.

3. Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Синтез и области применения ароматических азометинов (мини-обзор) // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2023. Т. 4. С. 3–17.

4. Стёпин С.Г., Железняк Н.В., Мырадов О.Г., Дикусар Е.А. Синтез и исследование антибактериальной активности полуаминалей и оснований Шиффа на основе сульфаниламида // Вестник фармации. 2019. Т. 85. № 3. С. 88–93.

5. Jalhan S., Jindal A., Gupta A., Hemraj H. Synthesis, biological activities and chemistry of thiadiazole derivatives and Schiff bases // Asian journal of pharmaceutical and clinical research. 2012. V. 5. № 3. P. 277–284.

6. Cevic U., Osmaniye D., Levent S., Saglik B., Cavusoglu B., Karaduman A., Ozkay Y., Kaplancikli Z. Synthesis and biological evaluation of novel 1,3,4-thiadiazole derivatives as possible anticancer agents // Acta Pharm. 2020. V. 70. P. 499–513.

7. PASS-online. <http://www.way2drug.com/passonline/>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ТОНКИХ ПЛЁНОК КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА СВИНЦА

**Д.Р. Кашапов¹, Д.В. Дёмкин¹, А.А. Галушко¹,
А.П. Федоткина¹, В.А. Иванова¹, М.Г. Спирин^{1,2},
А.В. Кацаба¹, В.Ф. Разумов^{1,2}**

¹Московский физико-технический институт (национальный
исследовательский университет), г. Долгопрудный,
Московская область, Россия

²ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Коллоидные квантовые точки (ККТ) – перспективный материал для изготовления функциональных слоёв в таких устройствах, как солнечные элементы, фотодетекторы, светодиоды, полевые транзисторы и др. [1, 2]. В последнее время широкое распространение получили ККТ PbS [3–5] из-за простоты синтеза и малой ширины запрещенной зоны. Для создания фоточувствительных слоев формируют плёнки из наночастиц со специ-

© Кашапов Д.Р., Дёмкин Д.В., Галушко А.А., Федоткина А.П., Иванова В.А., Спирин М.Г., Кацаба А.В., Разумов В.Ф., 2025

альными лигандами, а их электрические характеристики определяются свойствами как самих квантовых точек, так и лигандов [5, 6].

Целью настоящей работы является определение основных транспортных характеристик носителей заряда в тонких пленках ККТ PbS, применяемых в фотодетекторах. Для этого на кремниевых подложках были изготовлены плёнки из растворов ККТ разных размеров с разной заменой лигандов. Для всех образцов были получены значения темновой проводимости σ , подвижности μ и концентрации носителей заряда n , а также определены времена жизни неравновесных носителей заряда.

Синтез ККТ PbS со средними размерами 4.6 и 8.2 нм проводился по олеатной методике, которая обеспечивает стабильность продукта, а также узкое распределение наночастиц по размерам [7]. Размер ККТ определялся по положению первого экситонного пика поглощения и размерной кривой.

Плёнки формировались методом спин-коатинга на кремневой подложке с послойной заменой лигандов олеиновой кислоты на йодид тетра-*n*-бутиламмония (TBAI) и 1,2-этандитиол (EDT) [5, 8]. Всего было изготовлено 3 образца (таблица 1).

Таблица 1

Изготовленные образцы тонких плёнок ККТ PbS

Пленка ККТ	Количество слоёв, толщина плёнки
PbS-EDT 4.6 нм	16 слоёв, 100 нм
PbS-TBAI 4.6 нм	16 слоёв, 100 нм
PbS-TBAI 8.2 нм	15 слоёв, 200 нм

Подложки представляли собой окисленные кремниевые пластины с нанесенными золотыми гребенчатыми электродами, которые обеспечивали измерения проводимости плёнки и подвижности носителей заряда.

Полученные значения темновой проводимости (таблица 2) оказались в несколько раз больше значений, известных из литературы [5, 9]. Это объясняется тем, что в этих работах применялись методы изготовления плёнок с заменой лигандов после формирования всей пленки, тогда как в настоящей работе заме-

на лигандов осуществлялась после нанесения каждого монослоя ККТ.

Таблица 1

Основные характеристики проводящих пленок ККТ PbS

Пленка ККТ	σ , См/см	μ , см ² /В·с	n , см ⁻³	τ , мс
PbS-EDT 4.6 нм	2.6×10^{-6}	9.0×10^{-4}	1.8×10^{16}	0.8
PbS-TBAI 4.6 нм	7.0×10^{-6}	8.3×10^{-4}	5.3×10^{16}	0.09
PbS-TBAI 8.2 нм	1.6×10^{-4}	8.0×10^{-2}	1.2×10^{16}	3

Подвижность носителей заряда определялась методом полевого транзистора по наклону линейного участка сток-затворной характеристики. Все образцы демонстрировали проводимость *p*-типа, а значения подвижностей отличались от значений в других работах [5, 10]. Подвижности носителей заряда в слоях ККТ размером 8.2 нм на два порядка выше, чем в слоях ККТ размером 4.6 нм (таблица 2).

По соотношению $\sigma = en\mu$ были определены значения концентраций дырок (таблица 2). Эти значения по порядку величины оказались одинаковы у всех образцов, а также согласовались с данными из литературы [5, 9].

Используя соотношение $t = L^2 / \mu V_D$, для каждого образца было определено время пробега дырки через слой длины *L* с разностью потенциалов *V_D* (таблица 2).

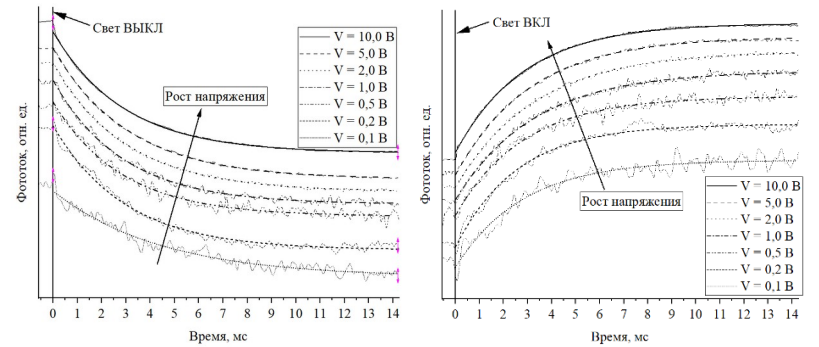


Рис. 1. Кинетики нарастания (слева) и спада (справа) фототока при разных напряжениях для образца PbS-TBAI 8.2 нм

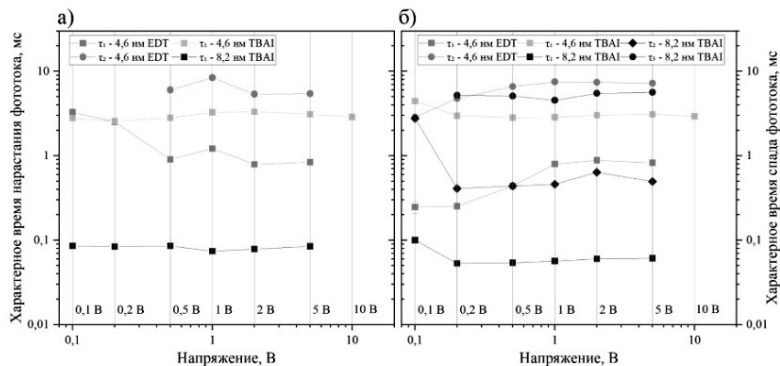


Рис. 2. Характерные времена нарастания (а) и спада (б) фототока при импульсном фотовозбуждении

Характерные времена жизни определялись по кинотекам спада и нарастания фототока при различных напряженностях электрического поля (рис. 1). Они имели близкие значения и не зависели от приложенного напряжения (рис. 2), т.е. определялись временем жизни неравновесных носителей заряда. Кроме того, для образца PbS-TBAI 8.2 нм длина свободного пробега носителей заряда больше расстояния между электродами. Для образцов из маленьких точек ситуация обратная.

На основе полученных данных можно сформулированы рекомендации к толщине слоев в фотоэлементах, в которых могут быть использованы такие тонкие плёнки.

1. Agarwal K., Rai H., Mondal S. Quantum dots: an overview of synthesis, properties, and applications // Mater. Res. Express. 2023. V. 10, No. 6. P. 062001.

2. Федоров А.В. и др. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. Санкт-Петербург: Наука, 2011. 186 p.

3. Mamiyev Z., Balayeva N.O. PbS nanostructures: A review of recent advances // Materials Today Sustainability. 2023. V. 21. P. 100305.

4. Yin X., et al. PbS QD-based photodetectors: future-oriented near-infrared detection technology // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9, No. 2. P. 417–438.

5. Maulu A., et al. Charge Transport in Trap-Sensitized Infrared PbS Quantum-Dot-Based Photoconductors: Pros and Cons // Nanomaterials. 2018. V. 8, No. 9. P. 677.

6. Lin W.M.M., et al. Nanocrystal Quantum Dot Devices: How the Lead Sulfide (PbS) System Teaches Us the Importance of Surfaces // *Chimia*. 2021. V. 75, No. 5. P. 398.
7. Hines M.A., Scholes G.D. Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution // *Advanced Materials*. 2003. V. 15, No. 21. P. 1844–1849.
8. Kagan C.R., Murray C.B. Charge transport in strongly coupled quantum dot solids // *Nature Nanotech*. 2015. V. 10, No. 12. P. 1013–1026.
9. Klem E.J.D., et al. Impact of dithiol treatment and air annealing on the conductivity, mobility, and hole density in PbS colloidal quantum dot solids // *Applied Physics Letters*. 2008. V. 92, No. 21. P. 212105.
10. Zarghami M.H. et al. p-Type PbSe and PbS Quantum Dot Solids Prepared with Short-Chain Acids and Diacids // *ACS Nano*. 2010. V. 4, No. 4. P. 2475–2485.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ГРАФИТА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

А.А. Ковалева

НИИЦ «БиоХимТех» лаборатория экологической
и медицинской биотехнологии ТулГУ, г. Тула, Россия

Оксид графена (ОГ) является перспективным углеродным наноматериалом, применяемым в различных областях науки и техники [1]. Метод электрохимической эксфолиации графита – актуальная альтернатива традиционным химическим методам получения оксида ОГ, отвечающая требованиям «зеленой» химии, экспрессностью и масштабируемостью процесса [2]. Варьирование параметров электрохимического процесса позволяет направленно изменять свойства ОГ в рамках одностадийного подхода функционализации наноматериалов.

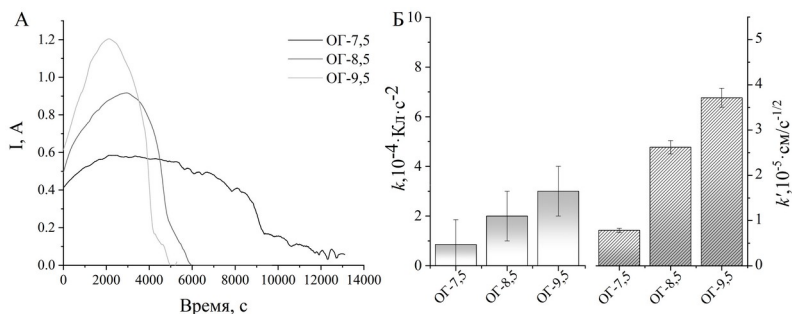
Цель работы заключается в выявлении влияния потенциала эксфолиации на кинетические параметры электрохимической эксфолиации графита.

Электрохимическую эксфолиацию графита проводили до стабилизации тока вблизи нуля при потенциалах 7.5; 8.5; 9.5 В на гальванопотенциостате Corrtest CS1350 в двухэлектродной системе, состоящей из графитовых стержней цинк-марганцевых гальванических элементов, которые погружали в раствор электролита Na_2SO_4 с концентрацией 0.5 моль/дм³.

Для оценки кинетических параметров процесса электрохимической эксфолиации графита (констант скорости процессов эксфолиации и интеркаляции графита) анализировали хроноамперометрические кривые, аппроксимируя линейные участки в соответствии с работой [3].

С ростом потенциала эксфолиации с 7.5 до 9.5 В длительность процесса электрохимической эксфолиации снижается (рис., А), закономерно в 2-3 раза увеличиваются константы скорости процессов интеркаляции ионов электролита в межслоевое

пространство графита и эксфолиации графита (рис., Б) за счет увеличения концентрации свободных радикалов в системе.



Хроноамперограммы (А) и кинетические параметры (Б) процесса электрохимической эксфолиации графита. ОГ – оксид графена; I – сила тока, А; k и k' – константы скорости интеркаляции и эксфолиации графита

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003.

1. Comprehensive review on synthetic methods and functionalization of graphene oxide: Emerging Applications / N. Borane, R. Boddula, N. Odedara [et al.] // Nano-Structures & Nano-Objects. 2024. V. 39. Art. № 101282.

2. Review-Progress of Research on the Preparation of Graphene Oxide via Electrochemical Approaches / L. Li, D. Zhang, J. Deng [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167, No. 15. Art. № 155519.

3. Calabuig-Mompó S., Cazorla-Amorós D., Morallón E. Unveiling graphite anodic expansion: Insights from electrochemical techniques, mass spectrometry, and kinetic modeling // Carbon. 2024. V. 230. Art. № 119635.

НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ π -СОПРЯЖЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЫРОЧНО-ТРАНСПОРТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

**Е.А. Комиссарова¹, С.А. Куклин^{1,2}, Н.А. Емельянов¹,
Л.А. Фролова¹, П.А. Трошин^{3,1}**

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

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

³Чжэнчжоуский научно-исследовательский институт
Харбинского политехнического университета,
г. Чжэнчжоу, Китай

За последнее десятилетие перовскитные солнечные батареи (ПСБ) совершили прорыв среди всех новых фотоэлектрических технологий, достигнув впечатляющей сертифицированной эффективности преобразования энергии более 26% [1]. Однако для успешной коммерциализации этой технологии необходимо дальнейшее улучшение долговременной эксплуатационной стабильности ПСБ и повышение их эффективности. Ключевую роль в создании эффективных и стабильных ПСБ играют зарядово-транспортные слои, которые должны обладать высокой подвижностью носителей заряда, способностью пассивировать поверхностные дефекты и формировать равномерные плёнки, инкапсулирующие перовскитный абсорбирующий слой с обеих сторон. Таким образом, разработка новых усовершенствованных транспортных материалов с заданными свойствами является актуальной задачей для повышения стабильности и эффективности перовскитных солнечных элементов.

Органические π -сопряжённые полимеры представляют собой перспективное семейство дырочно-транспортных материалов. К их основным преимуществам относят: настраиваемость

мость энергетических уровней, высокая подвижность носителей заряда, термическая стабильность, оптимальные плёнокообразующие свойства и хорошая растворимость [2].

В данном докладе представлены результаты систематического исследования новых донорно-акцепторных полимеров: их синтез, влияние молекулярной структуры на оптические, электрохимические и пленкообразующие свойства и влияние всех этих параметров на производительность полимеров в ПСБ.

Синтезировано более 10 новых π -сопряженных полимеров на основе бензодитиофеновых, дитиенохиноксалиновых блоков и чередующихся тиофеновых и 2,1,3-бензотиадиазольных гетероциклов. Полученные материалы были исследованы в качестве материалов для формирования дырочно-транспортных слоев в ПСБ. Результаты работы представлены в публикациях [3–5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-01196), <https://ias.rscf.ru/user/doc/a.w.p.2023.84.legacy/682972>.

1. Min H., Lee D.Y., Kim J., Kim G., Lee K.S., Kim J., Paik M.J., Kim Y.K., Kim K.S., Kim M.G., Shin T.J., Seok S.I. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO₂ electrodes // Nature. 2021. V. 598. P. 444–450.

2. Müllen K., Scherf U. Conjugated Polymers: Where We Come From, Where We Stand, and Where We Might Go // Chem. Phys. 2023. V. 224. 2200337.

3. Komissarova E.A., Kuklin S.A., Ozerova V.V., Maskaeв A.V., Akbulatov A.F., Emelianov N.A., Mumyatov A.V., Gutsev L.G., Frolova L.A., Troshin P.A. Novel dopant-free polymeric hole-transport materials for perovskite solar cells: simple is best! // ACS Appl. Energy Mater. 2025. V. 8. P. 4072–4079.

4. Komissarova E.A., Kuklin S.A., Slesarenko N.A., Latypova A.F., Akbulatov A.F., Ozerova V.V., Kevreva M.N., Emelianov N.A., Frolova L.A., Troshin P.A. Impact of backbone fluorination on the optoelectronic and photovoltaic properties of novel (TBT)n-type polymers used as hole transport materials for perovskite solar cells // Mendelev Comm. 2025. V. 35. P. 327–330.

5. Komissarova E.A., Kuklin S.A., Latypova A.F., Nikitenko S.L., Ozerova V.V., Kevreva M.N., Emelianov N.A., Frolova L.A., Troshin P.A. Novel dithieno[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline-based polymers as hole transport materials for perovskite solar cells // Mendelev Comm. 2024. V. 34. P. 656–659.

УГЛЕРОДНЫЕ ТОЧКИ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ИНДИГОКАРМИНОМ КАК РЕЦЕПТОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА ГИДРОКСИЛАМИН

М.М. Косаренина

Лаборатория ЭиМБ НИЦ «БиоХимТех» ТулГУ, г. Тула, Россия

Углеродные точки (УТ) или графеновые квантовые наноточки (терминология варьируется в зависимости от размеров и морфологии) обладают высоким потенциалом для применения в различных сферах человеческой деятельности [1]. Кроме того, высокая электропроводность и электрокаталитическая активность УТ предопределяют их использование для формирования электрохимических систем [2]. Значительная сорбционная способность по отношению к органическим и неорганическим соединениям возникает за счет гидрофобных, стек-взаимодействий и водородных связей, что позволяет создавать хемосенсоры с высокими метрологическими характеристиками [3]. Учитывая эти уникальные свойства УТ, перспективно их применение для создания электрохимических сенсоров.

Гидроксиламин (NH_2OH) образуется из аммония в качестве промежуточного продукта в ходе двух основных процессов микробной азотфиксации: анаэробного окисления аммония и нитрификации. Гидроксиламин используется в качестве сырья в различных отраслях промышленности и фармацевтики. Кроме того, гидроксиламин является мутагенным, токсичным и вредным для живых организмов веществом, вызывающим обратимые и необратимые физиологические изменения [4]. Таким образом, с точки зрения экологии и здоровья, разработка чувствительного аналитического метода обнаружения следовых количеств гидроксиламина имеет большое значение.

Уже были разработаны методы определения содержания гидроксиламина с помощью спектрофотометрии [5], высокоэффективной жидкостной хроматографии [6], газовой хроматогра-

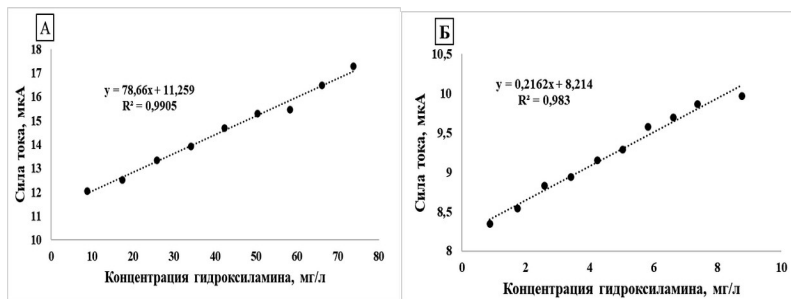
фии [7] и полярографии [8]. Несмотря на многочисленные преимущества, все эти методы обладают рядом недостатков: сложностью, дороговизной, необходимостью современного оборудования и длительностью выполнения [9].

По этим причинам электрохимические методы являются многообещающими для создания экономичных и портативных сенсорных систем благодаря их высокой стабильности, возможности миниатюризации, простоте оборудования, быстрому отклику, а также высокой чувствительности и селективности [4].

Стеклоуглеродный электрод не чувствителен к гидроксид-амину в системах без гомогенных катализаторов, например, без индигокармина [10]. Учитывая преимущества углеродных точек, такие как высокая электронная проводимость, стабильность и функциональная модифицируемость, их иммобилизация на поверхности электрода может обеспечить усиление аналитического отклика. В данной работе проведено сравнение чувствительности стеклоуглеродного электрода и модифицированного углеродными точками аналогов присутствии индигокармина, что позволяет оценить вклад наноструктур в повышение эффективности хемосенсора.

Модификацию рабочей поверхности стеклоуглеродного электрода выполняли поэтапно. Предварительно отполированную механическим способом поверхность сначала обрабатывали 8 мкл 0.04% суспензии УТ, после чего наносили 4 мкл 0.1 моль/дм³ раствора индигокармина и 4 мкл 1 моль/дм³ BaCl₂. Каждый слой фиксировали путем полного высушивания электрода при комнатной температуре, что обеспечивало стабильность модифицированной поверхности. Для оценки чувствительности модифицированного и исходного стеклоуглеродного электрода регистрировались циклические вольтамперограммы (ЦВА). Измерения проводили при помощи электрохимической станции КС серии «CORRTEST» (Corrtest Instruments, г. Ухань, Китай) в режиме «циклическая вольтамперометрия». Измерения проводили в трехэлектродной ячейке: рабочий электрод – стеклоуглерод и модифицированный УТ электроды, вспомогательный электрод – графитовый, электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод. Измерения проводили в 10 мл Na-фосфатного буфера (pH = 6) с добавлением в раствор 1 мл

0.1 моль/дм³ индигокармина (в случае измерений на стеклоуглеродном электроде) и электролита гидроксиламина различной концентрации в интервале от 0.9 до 423 мг/дм³ при скорости развертки 50 мВ/с в диапазоне потенциалов сканирования от –0.9 до 0.9 В (рис.).



Линейный участок градуировочной зависимости для определения гидроксиламина, полученной на стеклоуглеродном (А) и модифицированном УТ (Б) электродах

Результаты проведенных исследований показали, что при модификации рабочей поверхности электрода ГКН в присутствии гидроксиламина на ЦВА пики, свидетельствующие об окислении гидроксиламина, увеличивались. Коэффициент чувствительности модифицированного электрода (216.03 мкА·дм³/г) оказался выше практически в три раза, чем у стеклоуглеродного электрода (78.66 мкА·дм³/г), что согласуется с гипотезой о синергетическом эффекте гомогенного катализа (индигокармин) и гетерогенной модификации наноструктурами. Полученные данные подтверждают, что функционализация поверхности углеродными точками усиливает перенос электронов, что критически важно для детекции гидроксиламина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003.

1. Carbonaro C.M.et all.Graphene quantum dots and carbon nanodots: modeling of zero-dimensional carbon nanomaterials // Zero-Dimensional Carbon Nanomaterials. Woodhead Publishing. 2024. P. 411–482.

2. Pourghobadi Z., Mirahmadpour P., Zare H. Fluorescent biosensor for the selective determination of dopamine by TGA-capped CdTe quantum dots in human plasma samples // *Optical Materials*. 2018. V. 84. P. 757–762.
3. Mazurków J.M., Kusior A., Radecka M. Electrochemical characterization of modified glassy carbon electrodes for non-enzymatic glucose sensors // *Sensors*. MDPI. 2021. V. 21, № 23. P. 7928.
4. MohammadzadehJahani P., Beitollahi H., Di Bartolomeo A. A voltammetric sensor for the determination of hydroxylamine using a polypyrrole nanotubes-modified electrode // *Applied Sciences*. 2022. V. 12, No. 15. Art. № 7485.
5. Frear D.S., Burrell R.C. Spectrophotometric method for determining hydroxylamine reductase activity in higher plants // *Analytical Chemistry*. 1955. V. 27, No. 10. P. 1664–1665.
6. Kumar T., Xavier N., Ramya M. A high-performance liquid chromatography method for determination of genotoxic impurity hydroxylamine in drug substances // *Journal of chromatographic science*. 2019. V. 57, No. 1. P. 63–70.
7. Butler J.H., Gordon L.I. An improved gas chromatographic method for the measurement of hydroxylamine in marine and fresh waters // *Marine Chemistry*. 1986. V. 19, No. 3. P. 229–243.
8. Combeau S., et al. Simultaneous determination of hydrogen peroxide, hydroxylamine and iodate in basic media by differential pulse polarography // *Journal of nuclear science and technology*. 2005. V. 42, No. 1. P. 82–89.
9. Sudha V., et al. CuCo_2O_4 nanobricks as electrode for enhanced electrochemical determination of hydroxylamine // *Ionics*. 2019. V. 25. P. 5023–5034.
10. Mazloun-Ardakani M., Taleat Z. Investigation of electrochemistry behavior of hydroxylamine at glassy carbon electrode by indigocarmine // *International Journal of Electrochemical Science*. 2009. V. 4, No. 5. P. 694–706.

СОПРЯЖЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТИАЗОЛОТИАЗОЛА ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ГИБРИДНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

**И.Е. Кузнецов¹, А.Н. Живчикова^{1,2}, М.М. Теплякова²,
А.В. Аккуратов¹**

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Сколковский институт науки и технологий, г. Москва, Россия

Развитие органической и гибридной электроники требует разработки новых органических полупроводниковых материалов, позволяющих создавать гибкие, легкие, растяжимые устройства. Производство такой электроники быстрое и малозатратное в отличие от изготовления аналогов на основе неорганических материалов. Большой интерес среди органических полупроводников представляют сопряженные полимеры, содержащие тиазоло[5,4-d]тиазольные фрагменты (ТТ-полимеры), которые характеризуются уникальным сочетанием структурной жесткости, плотной упаковки молекул в пленках, регулируемых оптоэлектронных свойств и повышенной фотохимической стабильностью [1].

В настоящей работе мы представляем проведенные в ФИЦ ПХФ и МХ РАН исследования по разработке новых ТТ-полимеров для в органических и гибридных солнечных батарей. Мы предложили микроволновый синтез таких полимеров на основе безметалльной поликонденсации дикарбонильных производных с дитиоксамидом. Показано, что полимеры, полученные этим методом, обладают характеристиками, сопоставимыми с материалами, синтезированными традиционными методами кросс-сочетания Стилле и Сузуки. Этот подход открывает новые возможности для экономически эффективного производства сопряженных полимеров с минимальным воздействием на окружающую среду.

Было проведено систематическое исследование влияния химической структуры тиазоло[5,4-d]тиазол-содержащих полимеров на их ключевые характеристики, такие как оптоэлектронные свойства, подвижность носителей заряда, морфологию пленок, структуру упаковки и эксплуатационную стабильность. Показано, что выбор функциональных заместителей (алкильных, тиаалкильных) и комбинация блоков, таких как бензодитиофен, тертиофен, бензотиадиазол, бензооксадиазол, флуорен и карбазол, дает возможность варьировать указанные характеристики в широком диапазоне. Оптимизация типа и положения алкильных заместителей в составе разработанных полимеров позволила значительно повысить эффективность и стабильность органических и гибридных перовскитных фотопреобразователей.

Одним из важных направлений работы стало создание фотовольтаических модулей большой площади 4.5 см² с использованием техники slot-die coating. Показана возможность масштабирования площади модулей без значительной потери их электрических характеристик. Особое внимание уделялось созданию устройств с использованием «зеленых» растворителей. Полученные ячейки демонстрируют высокую эффективность и стабильность, что открывает возможность их промышленного производства. Продемонстрирована высокая эффективность (18.7%) перовскитных солнечных батарей на основе ТТ-содержащих дырочно-транспортных слоев.

Проведенные исследования подтверждают перспективность использования тиазоло[5,4-d]тиазол-содержащих сопряженных полимеров для создания передовой тонкопленочной электроники и вносят вклад в развитие органической и гибридной фотовольтаики.

Работа выполнена в рамках государственного задания FFSG-2025-0003.

1. Ji M., Dong C., Guo Q., Du M., Guo Q., Sun X., Wang E., Zhou E. // Macromol. Rapid Commun. 2023. V. 44. P. 2300102.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АССОЦИАТОВ 1,4-БИС(3,4-ДИГЕКСИЛОКСИФЕНИЛ-ОКСАДИАЗОЛА)- ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Е.А. Лапыкина, Н.И. Гиричева, А.М. Салькова,
А.А. Коновалова, А.И. Смирнова, Н.В. Усольцева

НИИ наноматериалов, Ивановский государственный
университет, г. Иваново, Россия

Широкое использование соединений с оксадиазольными фрагментами при синтезе жидкокристаллических (ЖК) материалов связано с простотой и универсальностью их синтеза, высокой термической и химической стабильностью, а также высоким квантовым выходом люминесценции [1–3].

Выполнено квантово-химическое (КХ) моделирование (Gaussian09, DFT/B97D/6-311G**) молекулы 1,4-бис(3,4-дигексилоксифенил-оксадиазола)-терефталевой кислоты (диГОФО-ТК, рис. 1), для которой характерно наличие плоского центра $C_6H_4(C_2N_2O-C_6H_3)_2$ и четырех алкилоксизаместителей, обладающих структурной нежесткостью. Между двумя заместителями $-OC_6H_{13}$, расположенными в *орто*- и *мета*-положениях одного фенильного фрагмента, возможно дисперсионное взаимодействие, поэтому для исследования был выбран функционал B97D, учитывающий данное взаимодействие.

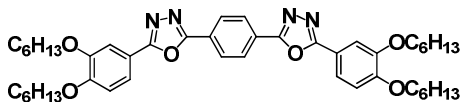


Рис. 1. Структура 1,4-бис(3,4-дигексилоксифенил-оксадиазола)-
терефталевой кислоты (диГОФО-ТК)

Анализ Кембриджской базы кристаллографических данных показал, что имеется широкое разнообразие структур, со-

© Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И., Салькова А.М., Коновалова А.А.,
Смирнова А.И., Усольцева Н.В., 2025

держащих фрагменты $-\text{Ph}-(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_2$ с $n > 4$ у соединений с различными остовами. Однако наиболее вероятным является параллельное расположение *пара*- и *орто*-алкилокси-заместителей, согласно которому и было выполнено моделирование, а затем проведены расчеты мономерных структур диГОФО-ТК (рис. 2). В ходе расчетов получены два конформера с радикалами $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$, которые выходят из плоскости фенильных фрагментов. Ориентация заместителей показана на рис. 2. Отметим, что исследуемые конформеры имеют равные электронные энергии, однако значения их дипольных моментов различаются: $\mu(\text{конф.1}) = 1.44 \text{ D}$, $\mu(\text{конф.2}) = 0 \text{ D}$.

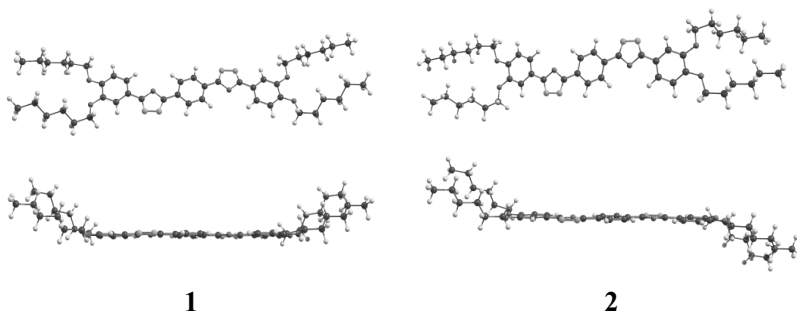


Рис. 2. *Цис*-конформер **1** (слева) и *транс*-конформер **2** (справа) диГОФО-ТК

На следующем этапе был выполнен прогноз возможных направлений самосборки мономеров в ассоциаты, состоящие из трех (ассоциаты **3**, рис. 3) и четырех (ассоциаты **4**, рис. 4) мономеров диГОФО-ТК.

В ассоциатах **3** (рис. 3) плоские остова мономеров развернуты относительно друг друга на $\sim 60^\circ$. При этом ассоциат приобретает звездообразную форму, а алкоксизаместители равномерно заполняют пространство по периферии. Расстояние между остовами в ассоциате **3** не превышает $2.8 \text{ \AA}$, что соответствует возможности реализации π -стекинга.

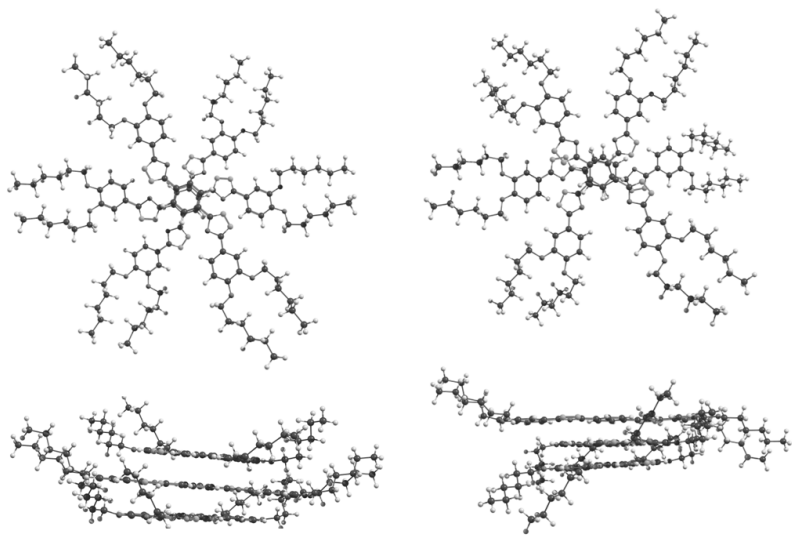


Рис. 3. Строение ассоциатов **3**, состоящих из трех *цис*-конформеров (слева) и *транс*-конформеров (справа) диГОФО-ТК

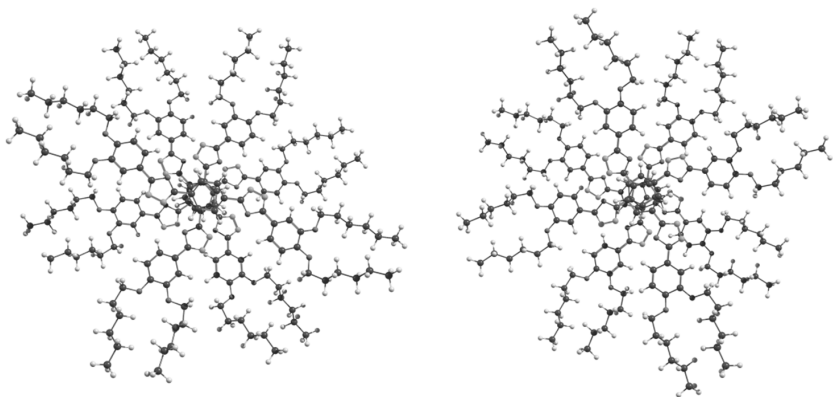


Рис. 4. Строение ассоциатов **4**, состоящих из четырех *цис*-конформеров (слева) и *транс*-конформеров (справа) диГОФО-ТК

В ассоциатах **4** (рис. 4), состоящих из четырех мономеров, между гексилоксиязаместителями соседних молекул возникает сильное отталкивание, обусловленное стерическими факторами,

поскольку некоторые расстояния Н...Н становятся меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н.

Особенности структур мономеров и ассоциатов **3** позволяют предполагать, что данное соединение может проявлять мезоморфные свойства с колончатым типом мезофазы, состоящей из повторяющихся ассоциатов **3**.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (грант № FZZM-2023-0009 для Ивановского государственного университета).

1. Arthur B.S. Santos, Alex M. Manfredi, Cristian A.M. Salla. Highly luminescent liquid crystals by connecting 1,3,4-oxadiazole with thiazolo[5,4-d]thiazole units // Molecular Liquids. 2021. V. 321, 114887.

2. Zaldguer E.O., Duarte R.C. Synthesis of novel symmetrical alkylated phenyltetrazol-based 1,3-diynes and their structure-properties relationship // Dyes and Pigments. 2022. V. 205, 110574.

3. Wen-Yue Zhong, Le-Qian Song, Bin Zhou, Hao-Tian Zhou. Synthesis, mesomorphic and fluorescent properties of 1,3,4-oxadiazoles/thiadiazoles with a terminal 3-fluoro-4-cyanophenyl group // Tetrahedron. 2023. V. 144, 133579.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРДИОЛИПИНА, АЦИЛЬНОЙ ЦЕПИ В СОСТАВЕ ЦИТОХРОМА C С КАРДИОЛИПИНОМ АКТИВИРОВАННОЙ КУМАРИНАМИ C_{334} И C_{314} ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА

И.Н. Левченко^{1,5}, В.С. Панкратов², Г.К. Владимиров³,
А.А. Левченко⁴, И.В. Володяев⁵

¹Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова Минздрава России,
г. Москва, Россия

²Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Россия

³Первый Московский государственный медицинский
университет им. И.М. Сеченова Минздрава России
(Сеченовский Университет), г. Москва, Россия

⁴Пермский национальный исследовательский политехнический
университет, г. Пермь, Россия

⁵Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Москва, Россия

Применение физических активаторов способствует усилению интенсивности свечения на 2–3 порядка, не влияя на химические процессы, проходящие в системе химических реакций. Физические активаторы кумарины C_{334} и C_{314} перехватывают возбуждение у триплетно-возбужденных кетонов, образующихся при рекомбинации перекисных радикалов по механизму Рассела и являются флуоресцентными зондами. Моделирование димерной структуры кардиолипина, ацильной цепи в составе катализатора в окружении кумаринов показало, что хемилюминесценция на 3–4 порядка выше, чем сами возбужденные кетоны, при этом сам кардиолипин является протонной ловушкой. Точность исследования определяется наличием кардиолипина для стабилизации pH, тушением Fe^{2+} и присутствием: природного красителя кумарина C_{334} природного красителя кумарина C_{314} .

© Левченко И.Н., Панкратов В.С., Владимиров Г.К., Левченко А.А., Володяев И.В., 2025

Факторы, которые искажают параметры моделирования димерной структуры кардиолипина, ацильной цепи в составе катализатора в окружении зондов: не достаточное добавление пероксида водорода, избыточное количество азота (II), метанола, денатурация белка, изменение конформации цитохрома С в катализаторе.

Проанализированы системы липопероксидазной и квазилипоксигеназной реакций

Катализатор отличается от нативного цитохрома по следующим свойствами: (1). Обладает флуоресценцией тирозиновых и триптофановых остатков; (2). Теряет поглощение в полосе Core (405–410 нм) в результате разрыва координационной связи железа гема с серой Met(80) в цитохроме С; (3). Обладает ферментативной активностью; (4). Катализирует образование липидных радикалов в мембране в окружении флуоресцентных зондов кумаринов. (5). Ферментативная активность зависит не только от концентрации катализатора, но и от соотношения, определяющего процент абсолютного количества денатурированной формы; (6). Микровязкость в окружении кумариновобладает разным коэффициентом поляризации; (7). При нейтральном рН гем в цитохроме С существует в низкоспиновой конфигурации, и Fe-центр шестиугольно координирован пирролическими азотами из порфиринового кольца и аксиальными лигандами Met(80) и His(18) апопротеина; (8) При образовании перекиси водорода в мембранном белке происходит удаление ацильной цепи, несущей перекисную группу.

Кумарины физические активаторы хемилюминесценции окисляются катализатором, при этом скорость этого окисления ограничивается лишь концентрацией самого цитохрома С, который тоже разрушается в составе катализатора под действием пероксида водорода.

Моделирование димерной структуры фермента – кардиолипина, катализирующей образование пероксида водорода кардиолипина, показало, что следствием его являются: (1). Конформационные изменения последнего; (2). Перемещение его на внешнюю митохондриальную мембрану;

(3). Образованию поры, через которую выходит цитохром С в цитозоль.

Кардиолипин является «двойным» глицерофосфолипидом. Обладает иммунными свойствами.

Полученные нами результаты могут стать основой для создания лекарственных препаратов нового образца, которые, являясь элементами клетки, соответственно, влияют на раковые клетки и нечувствительны к синтетическим препаратам.

PUMP-PROBE СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СЛОЯХ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CsPbBr₃

Г.А. Лочин^{1,2}, Д.Н. Певцов^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия
²ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»,
г. Долгопрудный, Московская область, Россия
E-mail: lochin.g@yandex.ru

Перовскитные квантовые точки – нанокристаллы (НК), кристаллическая решётка которых совпадает с решёткой массивного перовскита, а оптические и электрические свойства определяются не только строением кристаллической структуры, но и эффектом размерного квантования.

В факторы, выделяющие перовскитные Коллоидные Квантовые Точки (ККТ) на фоне других низкоразмерных структур перовскитов, можно отнести высокий выход люминесценции, дополнительный способ регуляции размера запрещенной зоны, обеспеченный эффектом размерного квантования, доступный метод получения [1, 2]. Высокотемпературный коллоидный

синтез не только относительно прост в осуществлении, но и позволяет получать НК перовскитов с полидисперсностью, около 10–20% [3]. Отличительной чертой перовскитных НК среди других КТ также является возможность регулировать ширину запрещенной зоны, меняя анион, входящий в состав перовскита, что продемонстрировано в работе [4].

В представленной работе исследован процесс переноса носителей заряда в плотноупакованных слоях квантовых точек CsPbBr_3 , характерные времена данного процесса были определены с помощью время-разрешенной спектроскопии накачки зондирования и составили порядка десятка пикосекунд.

Рассматривая процесс переноса носителей заряда как процесс, контролируемый диффузией, для определения подвижности в работе было использовано уравнение Эйнштейна-Смолуховского, коэффициент диффузии в котором был найден из экспериментально полученного времени переноса носителей заряда. Таким образом, были охарактеризованы электрофизические свойства пленок ККТ CsPbBr_3 , определены подвижности носителей заряда. Величины подвижностей находятся в диапазоне $0.1\text{--}5\text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$.

Приближая экспериментальные результаты биэкспоненциальным спадом, были получены характерные времена. При небольших энергиях накачки характерные времена данных процессов отличаются на порядки, поэтому для удобства назовем их условно – «медленным» и «быстрым» процессами. Характерные времена «медленного» процесса для обоих образцов при всех энергиях накачки составляют десятки пикосекунд. Для «быстрого» процесса характерные времена для пленок, изготовленных с помощью метода *spin-coating* варьируются в пределах от сотен до тысяч фемтосекунд, а для образца, изготовленного методом *drop-casting*, составляют единицы пикосекунд.

Отдельно стоит остановиться на наблюдаемом в данной работе «быстром» процессе. Для объяснения данного факта было предложено несколько гипотез, среди которых наиболее правдоподобной оказалась гипотеза о том, что данный процесс также связан с переносом носителей зарядов, но между ККТ других размеров, отличных от ККТ, для которых наблюдался

«медленный» процесс. Для подтверждения данной гипотезы требуются дополнительные исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 124013000686-3 Фотоника молекулярных и наноразмерных систем).

1. Akkerman Q.A., Rainò G., Kovalenko M.V. et al. // Nature materials. 2018. V. 17, No. 5. P 394.
2. Dey A., Ye J., De A., Debroye E. et al. // ACS nano. 2021. V. 15, No. 7. P. 10775.
3. de Weerd C., Gomez L., Zhang H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120, No. 24. P. 13310.
4. Song J., Li J., Li X. et al. // Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.). 2015. V. 27, No. 44. P. 7162.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ВЫСОКОГО И НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ С КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИМИ НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ

Г.Г. Мамедова¹, Н.И. Курбанова²

¹Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика

²Институт полимерных материалов министерства науки и образования Азербайджана,
г. Сумгаит, Азербайджанская Республика

Известно, что использование наночастиц d-металлов (меди, цинка, кобальта, никеля и др.) в полимерах позволяет получать принципиально новые материалы, которые широко используются в радио- и оптоэлектронике в качестве магнитных, электропроводящих и оптических сред [1, 2].

В работе использованы: - Полиэтилен высокого давления марки (ПЭВД) 15803-020, $\rho = 0.917\text{--}0.921 \text{ г/см}^3$, ПТР $1.5\text{--}2.5 \text{ г} \cdot 10^{-1}$ мин ($T=190^\circ\text{C}$, нагрузка 2,16 кг); - Полиэтилен низкого давления марки (ПЭНД) ХМ0349ПЭ, $\rho = 0.949 \text{ г/см}^3$, ПТР $8.3 \text{ г} \cdot 10^{-1}$ мин ($T=190^\circ\text{C}$, нагрузка 21.6 кг). В качестве нанонаполнителя (НН) использованы наночастицы оксид кобальта (HCoO), стабилизированные матрицей полиэтилена высокого давления (ПЭ). Содержание наночастиц 5.0 масс.%, размер наночастиц 36 ± 1.0 нм, степень кристалличности 25–45%. Соотношение компонентов (масс.%): ПЭНП/ПЭВП/ $\text{HCoO} = 50/50/(0.5;1.0;2.0)$.

Наноккомпозитные полимерные материалы получены путем последовательного смешения ПЭВД и ПЭНД с кобальтсодержащими нанонаполнителями на лабораторных вальцах при температуре 150°C в течение 15 мин. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при температуре 190°C и давлении 10 МПа в

течение 10 мин. Исследованы физико-механические свойства полученных нанокомпозитов.

Получены нанокомпозитные полимерные материалы на основе ПЭВД и ПЭНД с кобальтсодержащими нанонаполнителями. Исследованы физико-механические свойства полученных нанокомпозитов.

В таблице представлены физико-механические показатели полученных композиционных материалов.

Физико-механические показатели полученных нанокомпозитов

Состав композиции (масс.%), ПЭВД/ПЭНД/НН	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С
50/50/0	16.69	590	155
50/50/0.5	17.81	920	170
50/50/1	21.18	1180	180
50/50/2	18.32	980	175

Как видно из данных табл., введение в состав композиции 0.3–0.5 масс.% НН приводит к увеличению показателя прочности от 16.69 до 21.18 МПа. Увеличение концентрации НН более 1.0 масс. % ведет к снижению прочности композита (18.32 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Введение в состав композиции 1.0 масс.% НН приводит к увеличению величины деформации при разрыве композита (ϵ_p) в 1.56–2 раза, что, по-видимому, обусловлено эффектом межфазного взаимодействия кобальтсодержащих наночастиц в матрице ПЭ с компонентами полимерной композиции ПЭВД/ПЭНД, взаимное влияние которых способствует увеличению, как величины деформации, так и показателя прочности.

Исследование теплостойкости по Вика полученных композиций показало, что введение в состав смеси полимеров нанонаполнителя приводит к увеличению показателя теплостойкости от 155 °С до 180 °С.

1. Николайчик Ю.А., Куис Д.В., Свидунович Н.А., Ровин С.Л. Общие проблемы разработки и внедрения наноматериалов и нанотехнологий // Литье и металлургия. 2020. № 4. С. 152–162.

2. Курбанова Н.И., Мамедова Г.Г., Гулиева Т.М., Искендерова Э.Г. Исследование свойств металлсодержащих композитов на основе смеси полиэтиленов высокого и низкого давления // Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. Вып. 8. С. 713–718.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТИОАЦЕТАМИДА В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА СЕРЫ В СИНТЕЗЕ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА СВИНЦА

П.Б. Матюхин, М.Г. Спирин

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Коллоидные квантовые точки (ККТ) обладают уникальными физическими и химическими свойствами, благодаря которым они уже сегодня находят применение в самых разных областях физики, химии, биологии, техники и медицины. ККТ сульфида свинца привлекают особое внимание, поскольку они отличаются высоким коэффициентом экстинкции в ближней ИК области спектра, малой эффективной массой носителей заряда [1], большим боровским радиусом экситонов (18 нм) и широким диапазоном перестраиваемой ширины запрещенной зоны (0.6–1.6 эВ) [2]. Эти свойства делают данный материал перспективным для применения в устройствах ИК-диапазона.

Одним из наиболее доступных способов получения ККТ PbS различного размера является высокотемпературный жидкофазный коллоидный синтез в присутствии органометаллических прекурсоров и координирующих лигандов [3]. В качестве источника металла часто применяются галогениды, оксид или ацетат свинца(II). Для прекурсора серы рассматривается множество

вариантов, в том числе тиацетамид (ТАА). Сера в этом соединении присутствует в виде тиокетона и уже изначально имеет степень окисления -2. Также данный прекурсор относительно дешевый и доступный. Обычно ТАА перед использованием в синтезе ККТ растворяют в олеиламине (ОЛА) [4]. Однако взаимодействие ТАА и первичного амина может протекать различными путями, что приводит к образованию побочных продуктов в процессе синтеза полупроводниковых частиц, а также быстрому истощению прекурсора. Также использование смеси ТАА-ОЛА не позволяет стабильно синтезировать частицы размером менее 5 нм.

Целью работы является изучение особенностей применения ТАА в качестве источника серы в жидкофазном синтезе ККТ PbS как в присутствии ОЛА, так и без его участия. Для получения наночастиц с размером меньше 5 нм предложена методика использования дисперсии ТАА в 1-октадецене (ОДЕ) без применения первичных аминов. В результате получены ККТ размером от 2.7 до 5 нм с максимумом экситонного пика от 890 до 1400 нм. Ограничением методики является невозможность получения наночастиц размером более 5 нм. Это обусловлено тем обстоятельством, что по мере роста ККТ у них уменьшается доля (111) граней, на которых находятся только атомы свинца, и увеличивается доля (100) граней, на которых наряду со свинцом присутствует также сера [5]. Поскольку олеиновая кислота предпочтительно связывается с атомами металла, то остаются незащищённые участки поверхности, что приводит к агрегации частиц. Для синтеза более крупных ККТ требуется присутствие стабилизирующего лиганда – ОЛА. Для введения прекурсора серы в реакционную смесь применяли как однократное впрыскивание, так и дробный метод. Последний показал высокую эффективность, так как позволяет существенно оптимизировать рост частиц, увеличить их средний диаметр и сузить их размерное распределение. Таким методом синтезированы квантовые точки размером 10 нм с максимумом экситонного пика 2200 нм и шириной на полувысоте всего 100 нм (25 мэВ).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Феде-

рации (тема 124013000686-3 Фотоника молекулярных и наноразмерных систем).

1. Садовников С.И., Гусев А.И., Ремпель А.А. Полупроводниковые наноструктуры сульфидов свинца, кадмия и серебра. М.: Физматлит, 2018. 432 с.

2. Kang I., Wise F. W. // J. Opt. Soc. Am. B. 1997. V. 14. P. 1632–1646.

3. Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки: синтез, свойства и применение // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 12. С. 1297–1312.

4. Trinh T.K., Truong N.T.N., Hau Pham V.T., Park C. // Sci. Adv. Mater. 2016. V. 8. P. 601–606.

5. Tang J., Brzozowski L., Barkhouse D.A.R., Wang X., Debnath R., Wolowiec R., Palmiano E., Levina L., Pattantyus-Abraham A.G., Jamakosmanovic D., Sargent E.H. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 869–878.

САМОСБОРКА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА(II) И ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНОВ, ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**В.А. Мозгова, Н.Г. Бичан, Е.Н. Овченкова,
А.А. Ксенофонтов**

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

Рост численности населения и связанный с этим экономический рост приводят к увеличению потребностей в энергии, особенно в электроэнергии, спрос на которую превышает спрос на другие виды энергоносителей [1]. Использование солнечной энергии решает одну из важных стратегических задач современного мира, позволяя заменить невозобновляемые источники энергии [2]. Известно, что в солнечном спектре видимая и ближняя ИК области (от 400 до 800 нм) считаются богатыми

© Мозгова В.А., Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Ксенофонтов А.А., 2025

фотонами, а это значит, что соединения, поглощающие в этой области, будут лучше собирать солнечную энергию [3]. Такими соединениями могут быть порфирины и их металлокомплексы, обладающие высокоинтенсивной полосой поглощения в области 400–450 нм и умеренноинтенсивными полосами в области 500–650 нм [4], которые могут выступать в качестве доноров электронов при фотовозбуждении в донорно-акцепторных системах, способных к фотоиндуцированному переносу электрона [5]. В качестве акцепторов электронов в таких системах могут выступать различные молекулы, содержащие в своей структуре N-основания: пиридин замещенный антрацен [3], пиридин/имидазол замещенный аза-BODIPY [6], фуллеро[60]/[70]пирролидины [5] и др. Использование C_{60}/C_{70} и их функционализированных аналогов в донорно-акцепторных системах связано с их небольшой энергией реорганизации, которая ускоряет прямой и замедляет обратный перенос электрона. Последний процесс критически важен, так как именно при обратном переносе электрона достигается эффективное преобразование света в электрическую или химическую энергию [7]. Поэтому, в продолжение наших исследований супрамолекулярных систем на основе порфириновых комплексов кобальта и замещенных фуллеренов, в данной работе в качестве объектов исследования выбраны (*мезо*-тетра(1-нафтил)порфинато)кобальт(II) (**CoNaphP**) и 1'-N-метил-2'-(пиридин-4-ил)-3',4'-фуллеро[60]пирролидин (**PyC₆₀**)/2',5'-ди-(пиридин-4-ил)-3',4'-фуллеро[60]пирролидин (**Py₂C₆₀**).

В докладе представлены результаты изучения реакций самосборки донорно-акцепторных комплексов на основе **CoNaphP** и **PyC₆₀/Py₂C₆₀** в толуоле при 298 К методом время-зависимого титрования. Установлено, что в толуоле происходит образование донорно-акцепторных систем состава 2:1, (**PyC₆₀**)₂**CoNaphP** и (**Py₂C₆₀**)₂**CoNaphP**, константы устойчивости (β) которых равны $(1.8 \pm 0.5) \times 10^9$ и $(9.1 \pm 2.1) \times 10^8$ л²/моль², соответственно. Образование донорно-акцепторных систем было подтверждено данными ИК, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Методом время-разрешенной абсорбционной спектроскопии были изучены возбужденные состояния **CoNaphP** и донор-

но-акцепторных систем на его основе. Для **CoNaphP** было выявлено наличие трех возбужденных состояний – синглдублет $^2Q(\pi, \pi^*)$ (τ_1), трипдублет $^2T(\pi, \pi^*)$ (τ_2) и низколежащее состояние переноса заряда 2CT (порфирин $a_{2u}(\pi) \rightarrow Co(d_{z^2})$) (τ_3). В **(PyC₆₀)₂CoNaphP** и **(Py₂C₆₀)₂CoNaphP**, помимо локализованных возбужденных состояний на макроцикле **CoNaphP**, удалось выявить возбужденное состояние, относящееся к переносу электрона от **CoNaphP** к координированному **PyC₆₀/Py₂C₆₀** (τ_4). Времена жизни этих возбужденных состояний, полученных методом глобального анализа с использованием R-пакета TIMP и программного обеспечения Glotaran [8], представлены в таблице. Возможность переноса электрона от **CoNaphP** к **PyC₆₀/Py₂C₆₀** дополнительно подтверждают и квантово-химические расчеты, полученные методом теории функционала плотности (DFT).

Время жизни возбужденных состояний CoNaphP и донорно-акцепторных систем на его основе в толуоле

Комплекс	τ_1 , пс	τ_2 , пс	τ_3 , пс	τ_4 , пс
CoNaphP	0.53	2.57	9.20	-
(PyC₆₀)₂CoNaphP	0.95	2.14	24.46	> 500
(Py₂C₆₀)₂CoNaphP	0.68	1.08	17.70	> 500

Получены спектральные характеристики FTO/TiO₂ электродов с иммобилизованными на его поверхность **Py₂C₆₀** и **(Py₂C₆₀)CoNaphP**, которые подтвердили успешное присоединение красителя к поверхности электрода и позволили проанализировать фотофизическое поведение донорно-акцепторной системы в пленке. Фотоэлектрохимические эксперименты изготовленной DSSC ячейки на основе FTO/TiO₂ электрода, модифицированного **(Py₂C₆₀)CoNaphP**, показали следующие характеристики: ток короткого замыкания 17 мА, напряжение холостого хода 0.75 В, средний коэффициент заполнения (FF) ~ 0.3, а эффективность преобразования энергии составила приблизительно ~ 1.1%. Полученные данные подтверждают возможность использования таких донорно-акцепторных систем в качестве фотоактивных компонентов для фотовольтаических устройств.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20090), на оборудовании Н.Н. Семеновского федерального исследовательского центра химической физики Российской академии наук (Москва) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

1. Ragoussi M.-E., Torres T. New generation solar cells: concepts, trends and perspectives // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 3957–3972.

2. Tale M.M., Jamehbozorgi S., Rezvani M., Ramezani M. Computational investigation on the geometry and electronic structures and absorption spectra of metal-porphyrin-oligo- phenyleneethynylenes-[60] fullerene triads // SpectrochimActa A MolBiomolSpectrosc. 2022. V. 280. P. 121488–121506.

3. Gray V., Kuçukoz B., Edhborg F., Abrahamsson M., Moth-Poulsen K., Albinsson B. Singlet and triplet energy transfer dynamics in self-assembled axial porphyrin–anthracenecomplexes: towards supramolecular structures for photon upconversion // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 7549–7559.

4. Kumar P.R., Mothi E.M. New A₃B-type naphthylZn(II) porphyrins as DSSC dyes: Effect of anchoring group and co-adsorption for enhanced efficiency // J. Mol. Struct. 2023. V. 1276. P. 134766–134776.

5. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Mozgova V.A., Ksenofontov A.A., Kudryakova N.O., Shelaev I.V., Gostev F.E., Lomova T.N. Donor-Acceptor Complexes of (5,10,15,20-Tetra(4-methylphenyl)porphyrinato)-cobalt(II) with Fullerenes C₆₀: Self-Assembly, Spectral, Electrochemical and Photophysical Properties // Molecules. 2022. V. 27. P. 8900–8919.

6. Bandi V., El-Khouly M.E., Nesterov V.N., Karr P.A., Fukuzumi S., D'Souza F. Self-Assembled via Metal–Ligand Coordination AzaBODIPY–Zinc Phthalocyanine and AzaBODIPY–Zinc Naphthalocyanine Conjugates: Synthesis, Structure, and Photoinduced Electron Transfer // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 5638–5649.

7. Suneel G., Jain K., Anjaiah B., Mitra H., Ramnagar R.A., Bandi S., Chuncha V., Roy T.K., Giribabu L., Chitta R. Light-induced energy and electron transfer occurring in tandem in tetra (bis(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl)aniline)-zinc(II) porphyrin-fullerene supramolecular conjugates // JPP. 2022. V. 26. P. 872–883.

8. Snellenburg J.J., Laptinok S., Seger R., Mullen K.M., van Stokkum I.H.M. Glotaran: A Java-Based Graphical User Interface for the R Package TIMP // J. Stat. Softw. 2012. V. 49. P. 1–22.

КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ КАК НОВЫЙ КЛАСС ГИБРИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

**Д.Н. Певцов^{1,2}, Л.М. Николенко^{1,2}, С.А. Товстун^{1,2},
В.Ф. Разумов^{1,2}**

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Московский физико-технический институт (национальный
исследовательский университет), г. Долгопрудный,
Московская область, Россия

Люминофоры являются особым классом веществ, которые нашли широкое применение в науке, технике и быту. Первым поколением люминофоров были кристаллофосфоры, представляющие собой широкозонный полупроводник допированный люминесцирующими ионами. При этом полупроводник выступает в роли фотопоглощающей матрицы, а примесные ионы являются центрами излучательной рекомбинации. Люминесцентные характеристики кристаллофосфора определяются подбором ионов-допантов. Второе поколение люминофоров – это молекулярные люминофоры, спектральные свойства которых определяются дизайном молекулы и подбором функциональных групп. Третье поколение люминофоров основано на так называемом квантово-размерном эффекте, открытом в начале 80-х годов прошлого века, и состоящим в том, что спектр люминесценции ультрамалых частиц полупроводников существенным образом зависит от размера наночастицы.

В данном докладе представлен новый тип гибридных люминофоров, представляющих собой коллоидные квантовые точки (ККТ) кристаллофосфоров, на примере наночастиц фосфида индия, допированных ионами марганца.

В данном случае спектральные свойства такого люминофора определяются квантово-размерным эффектом в матрице

матрице InP, наличием примесного иона Mn^{2+} , а также взаимным расположением энергетических уровней матрицы и иона-допанта [1]. В подобных системах наблюдается три вида излучения: флуоресценция, фосфоресценция и замедленная флуоресценция. В первом случае время жизни составляет около 50 нс, во втором – порядка 1 мс, в третьем – от 100 нс до нескольких мкс. На рисунке 1 показано как именно квантово-размерный эффект в таких системах определяет соотношение этих трех видов излучения.

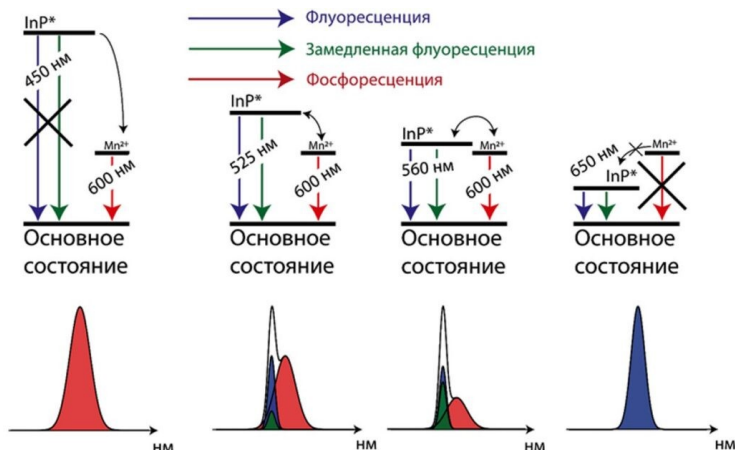


Рис. 1. Влияние квантово-размерного эффекта в ККТ на соотношение типов излучения в системах ККТ InP: Mn^{2+}

Практический аспект использования ККТ в фотонике основан не на индивидуальных, а на коллективных свойствах ККТ в их организованных структурах – плотноупакованных слоях или нанокластерах. При достаточной упаковке в организованных структурах наблюдается безызлучательный перенос возбуждения. Наличие примеси марганца в составе плотноупакованных ККТ приводит к появлению нового люминесцентного эффекта – «задержанного» переноса возбуждения [2]. Суть эффекта заключается в возможности наблюдения переноса возбуждения на больших временах порядка миллисекунд, соответствующих продолжительности фосфоресценции, то есть времени жизни возбуждения на примесном ионе двухвалентного

марганца, причем перенос происходит по короткоживущим уровням квантовых точек (рис. 2).

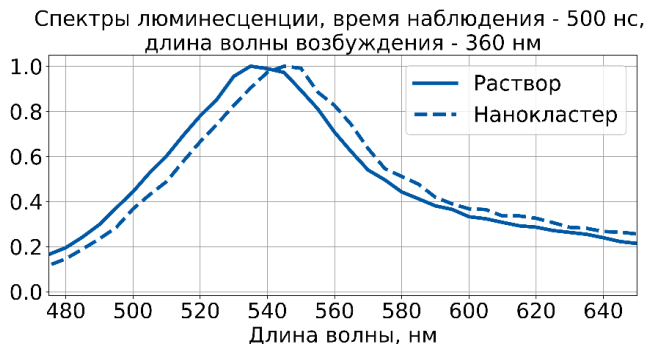


Рис. 2. Задержанный перенос возбуждения в организованных структурах ККТ InP:Mn²⁺

Данный эффект может лечь в основу принципиально новых устройств нанофотоники не имеющих аналогов в мире.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 124013000686-3 Фотоника молекулярных и наноразмерных систем).

1. Nikolenko L.M., Pevtsov D.N., Gak V.Y., Nazarov V.B., Akimov A.V., Tovstun S.A., Razumov V.F. Delayed fluorescence of InP: Mn/Zn-Snanocrystals // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2024. V. 448. 115298.

2. Popkov D.S., Pevtsov D.N., Nickolenko L.M., Razumov V.F. Electron excitation transfer in nanoclusters of colloidal quantum dots High Energy Chemistry InP/ZnS doped with manganese ions // High Energy Chemistry. 2024. V. 58(6). P. 456-463.

ВЛИЯНИЕ ТИПА АНОДИРОВАННОЙ ПОДЛОЖКИ И ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ CdTe

В.В. Ракитин¹, У.Р. Бакланова^{1,2}, М.В. Гапанович^{1,2,3}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

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

³Московский физико-технический институт (национальный
исследовательский университет), г. Долгопрудный,
Московская область, Россия

Теллурид кадмия является перспективным материалом для фотовольтаики, так как имеет ширину запрещенной зоны близкую к оптимальной (1.45 эВ) и высокий коэффициент поглощения света ($>10^5 \text{ см}^{-1}$) [1]. К тому же CdTe можно синтезировать в виде наноструктур, например, нанотрубок и нанопроводов. Такие материалы могут иметь преимущество перед микроструктурированными в виду возможности мультиэкситонной генерации носителей заряда [2, 3].

Среди методов получения наноструктур из теллурида кадмия стоит отметить электрохимическое осаждение. Данный метод позволяет получать упорядоченные структуры в порах таких оксидов как Al_2O_3 или TiO_2 . Поскольку они являются широкозонными полупроводниками [4, 5], такие композиты могут быть перспективными для созданий новых солнечных батарей или оптических сенсоров. Состав и структура композитов зависят от условий синтеза, типа выбранной подложки.

Поэтому целесообразным представляется исследование влияния типа подложки и температуры электрохимического осаждения на состав и структуру наночастиц, синтезированных в пористом оксидном слое.

Начальный этап включал в себя анодирование алюминиевых подложек по двум различным методикам. Анодирование в

обоих случаях проводилось в двухэлектродной электрохимической ячейке с алюминиевыми пластинами в качестве катода и анода. Первая методика двухстадийного анодирования проводилась в 0.3 М водном растворе щавелевой кислоты в течение 10 минут при температуре 7 °С и постоянном потенциале $E = 40$ В. Далее пластины подвергались травлению в водном растворе, содержащем 3.5% H_3PO_4 и 4.5% H_2CrO_4 , в течение 5 минут при температуре 80 °С. Затем проводилось повторное анодирование в водном растворе 1% H_3PO_4 в течение 2 минут при температуре 10 °С и потенциале $E = 150$ В. Вторая методика одностадийного анодирования включала в себя процесс окисления алюминиевой подложки в течение 2 часов при $E = 40$ В из раствора, содержащего 0.3 М раствор щавелевой кислоты.

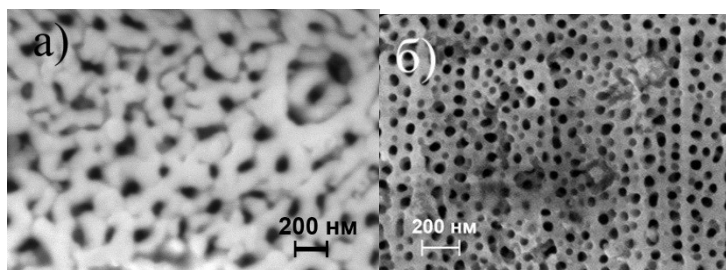


Рис. 1. Растровые изображения образцов Al_2O_3/Al , полученных по методике двухстадийного (а) и одностадийного (б) анодирования

На рис. 1 представлены растровые изображения анодированных алюминиевых пластин по методике двухстадийного (а) и одностадийного (б) анодирования. Из рисунков видно, что в образцах наблюдается пористая структура с неравномерным распределением пор диаметром порядка 50–150 нм (а) и 20–50 нм (б). Кроме того, видно, что поры, полученные в результате одностадийного анодирования более равномерные и ровные.

Следующий этап предполагал электрохимическое осаждение наноразмерного теллурида кадмия в поры Al_2O_3/Al . Синтез проводился в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода использовались анодированные алюминиевые пластинки, полученные по двум методикам, электродом сравнения выступал 3 М хлорсеребряный электрод, про-

тивноэлектродом – графитовая пластина. Рабочий водный раствор содержал H_2SO_4 , CdSO_4 и TeO_2 . Синтез проводили в течение 1 часа при потенциале $E = -520$ мВ и в диапазоне температур от 40 до 70 °С при непрерывном перемешивании.

Для установления состава полученных образцов применялись методы РФА (дифрактометр PANaliticalAeris (Cu-K α)) и КР-спектроскопии (спектрометр BrukerSenterramicro-Ramansystem). Морфология исследовалась методом СЭМ (сканирующий автоэмиссионный электронный микроскоп HeliosG4 PFIB). Фоточувствительность нанокомпозитов изучалась методом фотоэлектрохимических ячеек (PEC) (металлгалогенная лампа $P = 100$ мВт/см²).

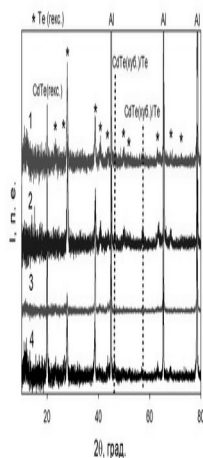


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $\text{CdTe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, синтезированных при $T = 40$ (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4) °С на алюминиевые пластины, полученных методом двухстадийного анодирования

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов $\text{CdTe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, синтезированных при $T = 40$ (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4) °С на алюминиевую подложку, полученную методом двухстадийного анодирования. Из дифрактограмм видно, что электрохимическое осаждение в диапазоне температур от 40 до 70 °С приводит к образованию наноструктурированного

теллурида кадмия кубической модификации с избыточным содержанием микрокристаллического теллура гексагональной модификации в образцах. При этом образцы, осажденные при 70 °С, также включают фазу поликристаллического CdTe гексагональной модификации.

Методом РЕС было выявлено, что наноккомпозиты на двухстадийно анодированных алюминиевых подложках не обладают фоточувствительностью. Образцы на подложках, анодированных в одну стадию обладают фоточувствительностью и n-типом проводимости за счет сенсibilизации системы CdTe/Al₂O₃/Al.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 124013000686-3 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН (<https://equipments.icp.ac.ru/ru/equipments/ckp/ackp>).

1. Birkmire R.W., Eser E. Polycrystalline thin film solar cells: present status and future potential // Annual Review of Materials Science. 1997. V. 27, No. 1. P. 625–653.

2. Gur I., et al. Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution // Science. 2005. V. 310, No. 5747. P. 462–465.

3. Hochbaum A.I., et al. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires // Nature. 2008. V. 451, No. 7175. P. 163–167.

4. Shi S., et al. Structural and optical properties of amorphous Al₂O₃ thin film deposited by atomic layer deposition // Advances in condensed matter physics. 2018. V. 2018, No. 1. P. 7598978.

5. Soussi A., et al. Electronic and optical properties of TiO₂ thin films: combined experimental and theoretical study // Journal of Electronic Materials. 2021. V. 50, No. 8. P. 4497–4510.

РАЗРАБОТКА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДОНОРНО- АКЦЕПТОРНОГО ТИПА ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ УСТРОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

**М.Е. Сидельцев¹, И.Е. Кузнецов¹, А.А. Пирязев^{1,2},
Д.В. Анохин^{1,2}, А.Ф. Ахьямова^{1,2}, А.В. Аккуратов¹**

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

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

Органические полупроводниковые материалы (ОПМ) привлекают большое внимание научного сообщества благодаря уникальным физико-химическим и оптоэлектронным свойствам, позволяющим создавать гибкие и легкие электронные устройства нового поколения. Такие материалы могут выступать в качестве фотоактивного слоя в органических солнечных батареях и светоизлучающих диодах, полупроводниками р- и n-типа в органических полевых транзисторах, а также в качестве дырочно-транспортного материала в перовскитных солнечных батареях [1, 2]. Однако коммерческий потенциал таких материалов все еще ограничен в связи с тем, что существующие материалы не отвечают одновременно требованиям по долговременной стабильности, высоким зарядово-транспортным характеристикам и хорошим пленкообразующим свойствам. Достичь оптимальных характеристик можно с помощью молекулярного дизайна, то есть подбора оптимального химического строения путем комбинации различных структурных блоков в основной цепи, а также по её периферии [3].

Данная работа посвящена разработке новых полупроводниковых низкомолекулярных соединений, способных образовывать тонкие пленки с высокоупорядоченной морфологией и повышенными подвижностями носителей зарядов. С помощью методов молекулярного дизайна оптимизированы ранее полу-

ченные молекулы на основе тиафена и бензотиадиазола [4] путем вариации центрального структурного блока **D** и боковых заместителей (рис. 1).

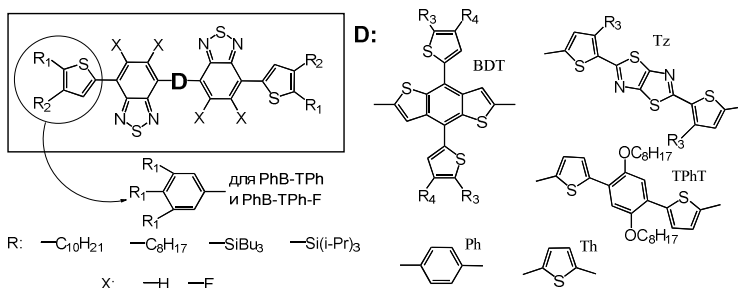


Рис. 1. Химическая структура разработанных молекул. **TB-T**:D=Th, $R_1=SiBu_3$, $R_2=C_8H_{17}$; **TB-Ph**:D=Ph, $R_1=Si(i-Pr)_3$, $R_2=C_8H_{17}$; **TB-TPhT**:D=TPhT, $R_1=SiBu_3$, $R_2=C_8H_{17}$; **TB-Tz**: D=Tz, $R_1=Si(i-Pr)_3$, $R_2=C_8H_{17}$, $R_3=2$ -этилгексил; **TB-BDT-C₁₀**: D=BDT, $R_1=SiBu_3$, $R_2=C_8H_{17}$, $R_3=R_4=C_{10}H_{21}$; **TB-BDT-Si_{4.3}**: D=BDT, $R_1=SiBu_3$, $R_2=C_8H_{17}$, $R_3=Si(i-Pr)_3$, $R_4=H$; **TB-BDT-Si_{3.3}**: D=BDT, $R_1=R_3=Si(i-Pr)_3$, $R_2=C_8H_{17}$, $R_4=H$; **PhB-TPh**:D=TPhT, $R_1=C_{10}H_{21}$; **PhB-TPh-F**:D=TPhT, $R_1=C_{10}H_{21}$, X=F

Было получено 9 различных соединений и исследованы их оптоэлектронные, термические и морфологические свойства. Исследование оптоэлектронных свойств показывает, что ширина запрещенной зоны и уровни граничных орбиталей в большой степени зависят как от строения сопряженной цепи, так и от строения боковых заместителей (таблица).

Оптоэлектронные свойства и подвижность носителей зарядов исследуемых молекул

	$E_{gap}, \text{эВ}$	ВЗМО, эВ	$\mu_h, \text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$
TB-T	1.99	-5.14	$4.24 \cdot 10^{-4}$
TB-Ph	2.42	-5.79	$4.65 \cdot 10^{-5}$
TB-TPhT	1.90	-4.93	$2.02 \cdot 10^{-3}$
TB-Tz	2.16	-5.51	$2.61 \cdot 10^{-4}$
TB-BDT-C₁₀	1.96	-5.19	$6.25 \cdot 10^{-4}$
TB-BDT-Si_{4.3}	1.95	-5.07	$1.89 \cdot 10^{-3}$
TB-BDT-Si_{3.3}	2.05	-5.27	$3.28 \cdot 10^{-4}$
PhB-TPh	2.00	-4.99	$7.31 \cdot 10^{-4}$
PhB-TPh-F	2.01	-5.14	$1.52 \cdot 10^{-3}$

Модификация структуры соединений изменяет их термические свойства, что указывает на различия в организации твердой фазы. Например, наличие 4-х триизопропилсилильных групп в **TB-BDT-Si_{3,3}** приводит к поликристаллической структуре, тогда как предшественник **TB-BDT-C₁₀** демонстрирует классическое поведение кристаллического вещества (рис. 2).

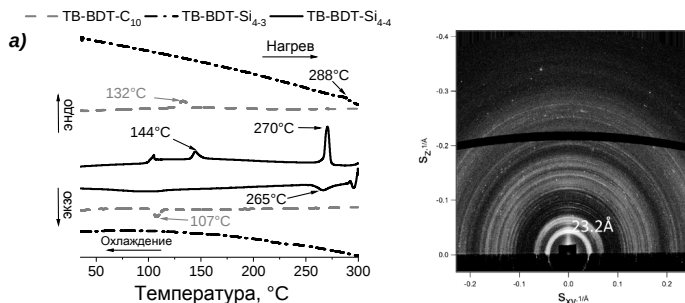


Рис. 2. а) ДСК термограмма для **TB-BDT-C₁₀**, **TB-BDT-Si_{4,3}**, **TB-BDT-Si_{3,3}**; б) 2DGIWAXS изображение для **TB-BDT-Si_{3,3}**

Данный эффект открывает возможность использовать различную постобработку тонких пленок исследуемых соединений для улучшения их характеристик, например, подвижности носителей зарядов. В случае молекулы **PhB-TPh-F** термическая обработка пленки приводит к заметному изменению морфологии, и, как следствие, к повышению подвижности дырок (рис. 3).

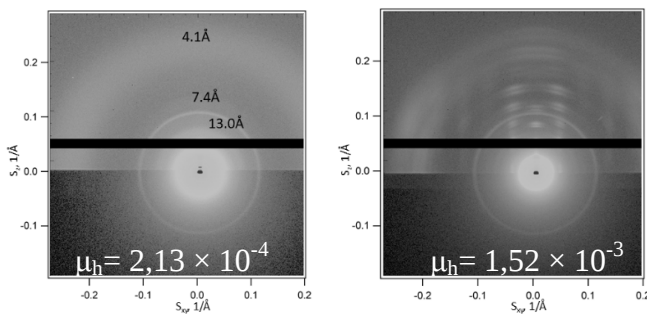


Рис. 3. 2DGIWAXS изображения для пленки **PhB-TPh-F** до и после прогрева при 110 °C

Таким образом, методы молекулярного дизайна позволяют разрабатывать перспективные малые молекулы для использования в органической и гибридной электронике, а также определять оптимальный подход к повышению подвижностей носителей зарядов органических низкомолекулярных полупроводниковых материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания № FFSG-2025-003.

1. Yu Y., et al. Small - molecule - based organic field - effect transistor for nonvolatile memory and artificial synapse // Advanced Functional Materials. 2019. V. 29, No. 50. P. 1904602.

2. Pham H.D., Yang T.C.-J., Jain S.M., Wilson G.J., Sonar P. Development of dopant-free organic hole transporting materials for perovskite solar cells. Adv // Energy Mater. 2020. V. 10. P. 1903326. №. 10.1002.

3. Bronstein H., et al. The role of chemical design in the performance of organic semiconductors // Nature Reviews Chemistry. 2020. V. 4, No. 2. P. 66–77.

4. Kuznetsov I.E., et al. Tailoring the charge transport characteristics in ordered small-molecule organic semiconductors by side-chain engineering and fluorine substitution // Physical Chemistry Chemical Physics. 2022. V. 24, No. 26. P. 16041–16049.

ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{Fe-MOF}$ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

В.Л. Сидоров, Р.К. Баймуратова, Г.И. Джардималиева

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Пестициды, фармацевтические препараты, нефтепродукты и прочие органические загрязнители, попадающие в водоемы, становятся все более серьезной угрозой для окружающей среды и человека. Эффективное удаление органических загрязнителей может быть реализовано посредством их фотокаталитического разложения. Перспективным считается создание фотокатализаторов на основе композитов, содержащих в качестве одного из компонентов железо-содержащие металл-органические каркасы (Fe-MOFs), которые способны проявлять фотокаталитическую активность при поглощении видимой части спектра солнечного излучения вследствие меньшей ширины запрещенной зоны (1.7–2.5 эВ), чем у других распространенных полупроводников, таких как TiO_2 (3.2 эВ) [1]. При этом стабильность и величина оптической ширины запрещенной зоны таких композитов определяют их оптимальные условия эксплуатации.

В связи с этим было проведено исследование стабильности при различной кислотности среды синтезированных, охарактеризованных (элементный анализ, ИК, РФА, ТГА, СЭМ, вибрационная магнитометрия, термогравиметрический анализ, низкотемпературная сорбция азота) и испытанных в качестве фотокатализаторов для разложения модельного красителя «конго красный» пористых магнитоуправляемых композитов, содержащих в структуре железоксидные магнитные частицы ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и металл-органические каркасы MIL-88b(Fe) и $\text{NH}_2\text{-MIL-88b(Fe)}$, состоящие из оксоцентрированных кластеров железа, соединенных терефталатами и аминотерефталатами, со-

ответственно. Стабильность композитов определялась по высвобождению ионов двухвалентного и трехвалентного железа с использованием сульфосалициловой кислоты и УФ-спектрофотометрии ($C_{\text{Fe}}/C_{\text{Fe,max}}$ – концентрация ионов железа нормированная относительно максимального значения при полном разложении Fe-MOF). Было показано, что в сильнощелочной среде (0.1M KOH, pH=12) за 75 мин происходило практически полное разрушение металл-органического каркаса в композите $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88b(Fe)}$ (рис. 1(а)). В сильноокислой среде (0.1M HCl, pH=1.5) MIL-88b(Fe) в $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88b(Fe)}$ также практически полностью разрушался, однако для достижения той же концентрации двухвалентного и трехвалентного железа требовалось 240 мин (рис. 1(а)). При создании условий слабоокислой среды и по мере уменьшения концентрации уксусной кислоты высвобождение значительно снижалось (рис. 1(а)). Тем не менее, в слабоокислой среде (0.015M CH_3COOH) при добавлении перекиси водорода (H_2O_2) и/или ультрафиолетового излучения (UV) было показано, что металл-органические каркасы в композитах $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88b(Fe)}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{NH}_2\text{-MIL-88b(Fe)}$ частично разлагались с высвобождением ионов двухвалентного и трехвалентного железа (рис. 1(б)). При этом для композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88b(Fe)}$ сочетание H_2O_2 и UV позволяло увеличить концентрацию двухвалентного железа в растворе, тогда как для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{NH}_2\text{-MIL-88b(Fe)}$ наблюдались одинаковые концентрации высвобожденных ионов двухвалентного и трехвалентного железа вне зависимости от раздельного или совместного использования H_2O_2 и UV (рис. 1(б)). Предполагается, что в обоих случаях образование активных форм кислорода для разложения органических загрязнителей протекает как гетерогенно на активных центрах Fe-MOF, так и гомогенно за счет присутствия в растворе высвобожденных ионов двухвалентного железа.

Проведено измерение оптической ширины запрещенной зоны для композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88b(Fe)}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{NH}_2\text{-MIL-88b(Fe)}$ методом Тауца с использованием функции Кубелки–Мунка $F(R)$ и предположением того, что композиты являются непрямозонными полупроводниками (рис. 2). Для обоих композитов оптическая ширина запрещенной

зоны составила 1.8 эВ. При этом полученное для композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88b(Fe)}$ значение оптической ширины запрещенной зоны оказалось меньше, чем для чистого MIL-88b(Fe) (2.5 эВ), что указывает на перспективность разработки композитных фотокатализаторов для поглощения видимого света.

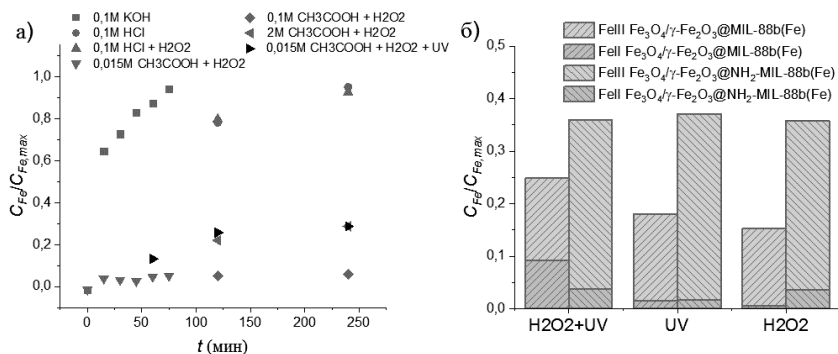


Рис. 1. а) – Кинетика высвобождения железа в щелочной и кислых средах для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88b(Fe)}$, б) – нормированные концентрации $C_{\text{Fe}}/C_{\text{Fe,max}}$ высвобожденного общего и двухвалентного железа через 2 часа в присутствии H_2O_2 и/или UV для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{MIL-88b(Fe)}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{NH}_2\text{-MIL-88b(Fe)}$

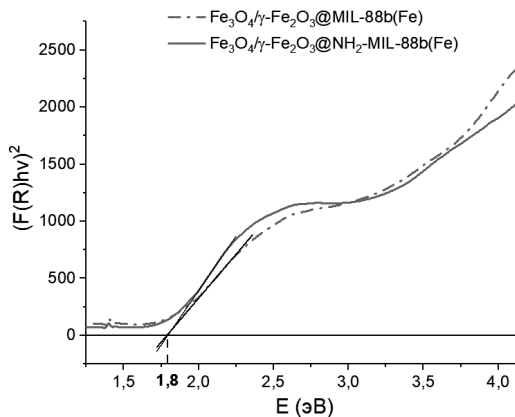


Рис. 2. Измерение ширины запрещенной зоны композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{Fe-MOF}$

*Работа выполнена по теме государственных заданий
№ гос. Регистрации № 124013000757-0 и 124013000722-8.*

1. Mori R. CO₂ photocatalytic reduction with robust and stable metal–organic framework: a review // Mater. Renew. Sustain. Energy. 2024. V. 13. P. 109–132.

ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ МЕЖДУ МЕХАНИЗМАМИ I И II ТИПА ФОТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЗА СЧЕТ НАПРАВЛЕННОГО ДИЗАЙНА ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СТРУКТУР

Л.Р. Сизов, А.В. Козлов, Н.С. Горячев, А.Ю. Рыбкин

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

В настоящий момент онкологические заболевания остаются одной из острейших медико-социальных проблем, поэтому научными коллективами по всему миру ведется активный поиск новых высокоэффективных методов терапии данных заболеваний. Одним из таких подходов является метод фотодинамической терапии (ФДТ), основанный на фотоиндуцированном действии препарата-фотосенсибилизатора (ФС), который при облучении светом производит активные формы кислорода, крайне токсичные для живых клеток. Благодаря двойной селективности действия, обеспеченной локальным лазерным облучением и избирательным накоплением в опухоли нетоксичного в темноте ФС, данный метод не оказывает негативного воздействия на здоровые ткани и органы. Однако развитие ФДТ существенно сдерживается на стадии разработки препаратов, соответствующ-

щих всему комплексу предъявляемых к ним современных требований.

Практически все одобренные применению в клинической практике ФС реализуют фототоксическое действие за счет генерации синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ (механизм фотодинамического действия II типа), что накладывает значительные ограничения на эффективность терапии: их фотодинамическая активность критически зависит от концентрации кислорода в опухоли, в которой зачастую преобладают гипоксические условия. В связи с этой проблемой в последние годы растёт интерес к ФС другого типа, генерирующим при освещении супероксид анион-радикал $\text{O}_2^{\cdot-}$, гидроксил радикал $\text{HO}^{\cdot}$ и перекись водорода H_2O_2 (механизм фотодинамического действия I типа). Согласно литературным данным, фотодинамическое действие таких ФС I типа может быть менее зависимым от концентрации кислорода в среде, хотя в случае генерации $\text{O}_2^{\cdot-}$ механизм такого эффекта требует дальнейшего изучения. Так, несмотря на появление всё новых потенциальных ФС I типа, пока не был проведен сравнительный анализ их эффективности фотодинамического действия с классическими ФС II типа.

По нашему мнению, наиболее удобным объектом для проведения такого сравнительного анализа представляются органические донорно-акцепторные структуры, для донорного красителя-фотосенсибилизатора в составе которых можно варьировать эффективность фотогенерации $^1\text{O}_2$ и $\text{O}_2^{\cdot-}$, исходя из структуры линкера и присоединенной акцепторной молекулы.

В настоящей работе нами были проанализированы свойства ряда диад структур «краситель-акцептор», полученных на основе красителей хлоринового, порфиразинового и цианинового ряда, а также акцепторных молекул – фуллерена C_{60} и перилендиимида (PDI) [1–3]. Показано, что варьирование акцепторной молекулы и линкера позволяет получить ряд структур на основе одного и того же красителя с разной эффективностью генерации $^1\text{O}_2$ и $\text{O}_2^{\cdot-}$, но примерно одинаковой эффективностью накопления в клетках. Благодаря этому для донорно-акцепторных структур была выявлена практически линейная зависимость эффективности фототоксического действия на культуру опухолевых клеток HeLa от квантового выхода $^1\text{O}_2$, в

то время как от эффективности генерации $O_2^{\cdot-}$ никакой корреляции обнаружено не было. Наблюдаемый эффект показывает преобладающее значение вклада токсического действия синглетного кислорода в фотодинамическое действие фотосенсибилизаторов по сравнению с супероксид анион-радикалом.

Исследования проводилось в рамках госзадания (номер гос. регистрации 124020500019-2).

1. Kozlov A.V., Sizov L.R., Rybkin A.Y. et al. Photophysical and Photochemical Properties of the Pyropheophorbide-Perylene-Pyropheophorbide Triad // *Macroheterocycles*. 2023 V. 16. P. 131–136.

2. Kozlov A.V., Rybkin A.Y., Belik A.Y. et al. Synthesis and photophysical properties of heptamethine cyanine–fullerene C_{60} dyads with non-quenched fluorescence // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 807–809.

3. Sizov L.R., Revina D.V., Rybkin A.Y. et al. Aluminum Phthalocyanine–[60]Fullerene Supramolecular Dyads: Synthesis, Photophysical Properties and ROS Photogeneration // *Macroheterocycles*. 2023. V. 16. P. 35–42.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НОВОЙ СОЛЬВАТНО-ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ СОЛИ LiTFSI И ТЕТРАГЛИМА В РАЗЛИЧНОМ МОЛЬНОМ СООТНОШЕНИИ

А.А. Слесаренко, Н.А. Слесаренко, Г.Р. Баймуратова,
Д.А. Черняев, О.В. Ярмоленко

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

В последнее время расплавы концентрированных смесей олиго(этиленгликоль) диметилowych эфиров (так называемые глимы) и солей лития привлекли внимание как жидкие электролиты, имеющие проводимость сходную с ионной жидкостью (ИЖ). Такое поведение впервые было показано Паппенфусом и др. для эквимольных смесей тетраглима (G4) и литий бис(трифторметансульфонил)амида ($\text{Li}[\text{TFSa}]$) или литий бис(пентафторэтансульфонил)амида ($\text{Li}[\text{BETf}]$) [1]. В этом исследовании [1] были изучены такие свойства, подобные ИЖ, такие как высокая термическая стабильность и низкая воспламеняемость [2]. Более того, сильное комплексообразование с катионом Li^+ значительно улучшало плохую электрохимическую окислительную стабильность глимов, что, в свою очередь, позволило осуществить обратимый заряд-разряд литий-ионных аккумуляторов высоковольтного класса с потенциалом 4 В. Эти расплавленные комплексы были названы «сольватными» ИЖ и теперь признаны новым поколением ИЖ, в которых молекулы лигандов (глимы в этом исследовании) прочно координируются с катионом и/или анионом солей [4–5].

В данной работе были получены составы электролитов на основе соли бис(трифторметансульфонил)имида лития (LiTFSI) и тетраглима (G4) в различном мольном соотношении:

- 1 – $\text{LiTFSI}:\text{G4}$ (1:1 по молям);
- 2 – $\text{LiTFSI}:\text{G4}$ (1:2 по молям);
- 3 – $\text{LiTFSI}:\text{G4}$ (1:4 по молям).

© Слесаренко А.А., Слесаренко Н.А., Баймуратова Г.Р., Черняев Д.А., Ярмоленко О.В., 2025

Были сняты ДСК-диаграммы исследованных электролитов в диапазоне температур от -150 до $+100$ °С, результаты представлены на рис. 1. Из рисунка 1 видно, что при увеличении концентрации тетраглима температура стеклования смещается в сторону более низких температур.

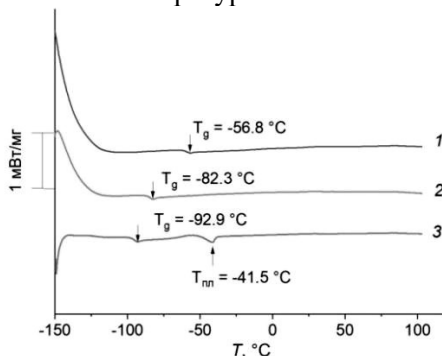


Рис. 1. ДСК-диаграммы электролитов. Цифры у кривых соответствуют составам электролитов

Была измерена температурная зависимость проводимости электролитов в диапазоне температур от -30 до $+50$ °С и рассчитана эффективная энергия активации проводимости (рис. 2). Так как характер зависимости был нелинейный, а с явным перегибом в области 20 °С, энергия активации рассчитывалась для двух диапазонов температур: $-25...20$ °С и $20...50$ °С. Рассчитанные результаты представлены в таблице.

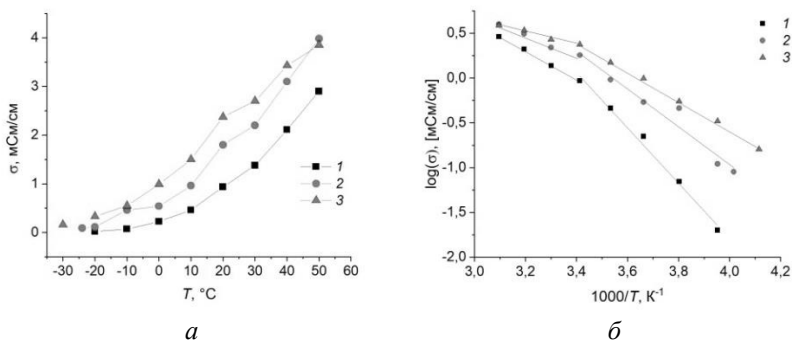


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости в обычных (а) и в Аррениусовских (б) координатах

Значения проводимости и эффективной энергии активации электролитов

№ эл-та	E_{a1} (-30_20°C), кДж/моль	E_{a2} (20_50°C), кДж/моль	E_{a1} (-30_20°C), ккал/моль	E_{a2} (20_50°C), ккал/моль
1	30.1	59.2	7.2	14.1
2	21.4	40.7	5.1	9.7
3	13.3	31.5	3.2	7.5

Испытания на разложение электролита (рис. 3) показали, что все 3 состава электролитов стабильны до напряжения ~5 В (5.4 В для 1-го, 5.3 В для 2-го, 4.9 В для 3-го электролита соответственно).

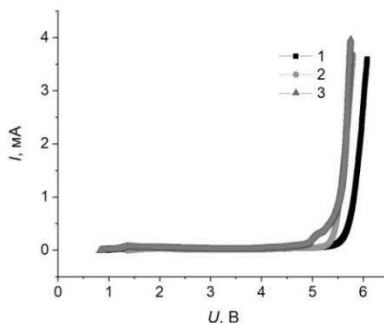


Рис. 3. Вольтамперограммы ячеек Li/электролит/нержавеющая сталь для электролитов составов 1-3 при скорости сканирования потенциала 2 мВ/с

Были собраны прототипы монетного типа С2032 литиевых ячеек Li//NMC с исследуемыми электролитами, где катод – смешанный оксид никеля, марганца, кобальта и лития $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC811). Исследования проводили при плотности тока 20 мА·г в двух диапазонах напряжений: 1 этап – 1.5–4.5 В; 2 этап – 3.0–4.5 В (обозначены пунктирной линией на рис. 4а). На рисунке 4 представлены зависимости емкости $C_{\text{разряд}}$ и кулоновской эффективности $Q_{\text{эф}}$ от номера цикла (рис. 4а) и профили заряда разряда ячеек на 8 цикле (рис. 4б).

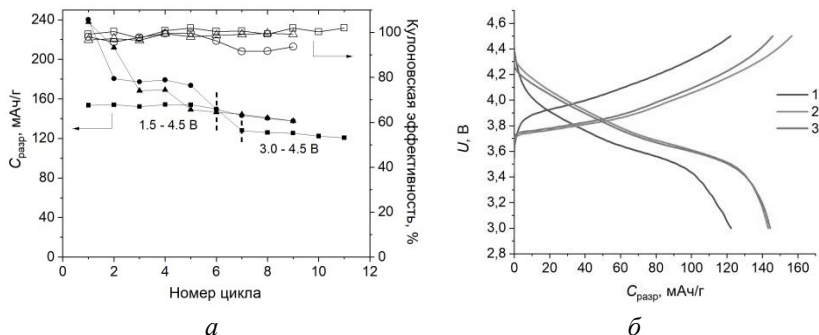


Рис. 4. а) Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности от номера цикла; б) профиль заряда-разряда для 8-го цикла. Номера электролитов: ■ – 1, ● – 2, ▲ – 3

Из рис. 4 видно, что при циклировании в диапазоне напряжений от 3.0 до 4.5 В емкость разряда ниже (120-130 мАч/г), но при этом циклирование более стабильное.

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

1. Pappenfus T.M., Henderson W.A., Owens B.B., et.al. Complexes of Lithium Imide Salts with Tetraglyme and Their Polyelectrolyte Composite Materials // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. A209-A215.

2. Tamura T., Yoshida K., Hachida T., et.al. Physicochemical Properties of Glyme–Li Salt Complexes as a New Family of Room-temperature Ionic Liquids // Chem. Lett. 2010. V. 39. P. 753–755.

3. Yoshida K., Nakamura M., Kazue Y., Tachikawa N., Tsuzuki S., Seki S., Dokko K., Watanabe M. Oxidative-stability enhancement and charge transport mechanism in glyme-lithium salt equimolar complexes // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 13121-13129.

4. Angell C.A., Ansari Y., Zhao Z. Ionic Liquids: Past, present and future // Faraday Discuss. 2012. V. 154. P. 9–27.

5. Mandai T., Yoshida K., Ueno K., Dokko K., Watanabe M. Criteria for solvate ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 8761–8772.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ КУРКУМИНА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ИХ АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

**А.В. Смолина¹, К.Р. Королева², О.М. Астафьев²,
Д.А. Полетаева¹, С.В. Курмаз¹, И.И. Файнгольд¹**

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

В настоящее время растет интерес к традиционной медицине и соединениям природного происхождения для профилактики и лечения различных заболеваний. Среди них – липофильный куркумин (диферулоилметан), обладающий широким спектром биологической активности. Низкая биодоступность фенольного соединения ограничивает его использование в терапевтических целях. Для того чтобы улучшить растворимость куркумина в воде и повысить эффективность его действия предложены наноразмерные системы, приготовленные по методу [1].

Цель настоящей работы – исследовать антиоксидантную активность наноразмерных систем куркумина на основе биосовместимых сополимеров N-винилпирролидона (ВП) с (ди)метакрилатами различного химического и мольного состава.

Композиции куркумина на основе сополимеров ВП и линейного ПВП были предварительно охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включая УФ/видимую и ИК спектроскопию, динамическое рассеяние света. В спектрах поглощения водных растворов куркумина в составе наноразмерных систем наблюдалась полоса поглощения с области 420 нм; ее положение коррелировало с типом полимерной матрицы. В линейном ПВП она была смещена в область коротких длин волн вследствие образования агрегатов куркумина. По спектрам поглощения анализировали стабильность водных растворов наноразмерных систем куркумина. Снижение оптической плотно-

сти полосы поглощения более чем на 40% при отсутствии фазового разделения связывали с образованием устойчивых межмолекулярных связей между куркумином и функциональными группами сополимеров. В зависимости от типа полимерной матрицы в водных растворах имелись наноразмерные и микронные частицы. Методом ТГА и ДСК показано, что куркумин в полимерных матрицах находится в аморфном состоянии.

Исследование антиоксидантного потенциала наноразмерных систем куркумина проводилось спектрофотометрическими методами: влияние на интенсивность пероксидного окисления липидов в модельной системе гомогената мозга мышей определялась методом ТБК-АП (тиобарбитурат-активные продукты), ранее подробно описанном [2], антирадикальные свойства – с помощью ДФПГ (2,2-дифенил-1-пикрилгидразил)-теста *in vitro* [3]. Все исследуемые наноразмерные системы куркумина проявили выраженную антиоксидантную эффективность в диапазоне концентраций от 10^{-3} до 10^{-6} М, в том числе антирадикальную. Для каждого соединения получено значение IC₅₀.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, государственное задание № 124020500019-2.

1. Soldatova Y.V., Faingold I.I., Poletaeva D.A., Kozlov A.V., Emel'yanova N.S., Khodos I.I., Chernyaev D.A., Kurmaz S.V. Design and investigation of new water-soluble forms of α -tocopherol with antioxidant and antiglycation activity using amphiphilic copolymers of N-Vinylpyrrolidone // *Pharmaceutics*. 2023. V. 15. P. 1388.

2. Faingold I.I., Poletaeva D.A., Soldatova Yu.V., Smolina A.V., Pokidova O.V., Kulikov A.V., Sanina N.A., Kotelnikova R.A. Effects of albumin-bound nitrosyl iron complex with thiosulfate ligands on lipid peroxidation and activities of mitochondrial enzymes *in vitro* // *Nitric Oxide*. 2021. V. 117. P. 46–52.

3. Kedare S.B., Singh R.P. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay // *J. Food Sci. Technol*. 2011. V. 48. P. 412–422.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИРОВАНИЯ ПОЛИ-НАТН АТОМАМИ Li И K

Г.З. Тулибаева¹, А.Ф. Шестаков^{1,2}, О.В. Ярмоленко¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

² Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
E-mail: galia@icp.ac.ru

В последнее время органические электродные материалы вызывают большой интерес как перспективная альтернатива существующим электродам литий- и калий-ионных аккумуляторов. Особенно привлекательными кандидатами среди них стали производные 5,6,11,12,17,18-гексаазатринафтилена (НАТН) из-за их жестких, плоских и сопряженных ароматических структур, а также большого количества окислительно-восстановительных групп C=N. Низкомолекулярные производные НАТН обладают высокой теоретической емкостью до 418 мА ч г⁻¹ (6e⁻); однако их практическое применение затруднено из-за их плохой заряд-разрядной циклируемости и ее низкой скорости. Одним из эффективных путей решения этих проблем является преобразование малых молекул в полимеры, что улучшает электрохимические характеристики за счет снижения растворимости в органических электролитах и улучшения структурной стабильности.

Так в нашем отделе был синтезирован и изучен новый циклический тип НАТН, состоящий из 5 звеньев. На первом этапе работы для выявления различий в восстановительном металлировании поли-НАТН литием и калием было проведено квантово-химическое исследование для простейшей модели, состоящей из одного звена НАТН.

Расчеты проводились методом PBE [1] с использованием псевдопотенциала SBK (Stevens-Bash-Krauss) [2] и расширенного базисного набора C, N, O: [5s, 5p, 2d/3s, 3p, 2d], Li: [4s, 1p/2s,

1p], H: [5s, 1p/3s, 1p] для валентных оболочек. Все расчеты проведены с помощью программного комплекса ПРИРОДА [3] с использованием вычислительных возможностей Центра коллективного пользования вычислительными ресурсами МСЦ НИЦ «Курчатовский институт».

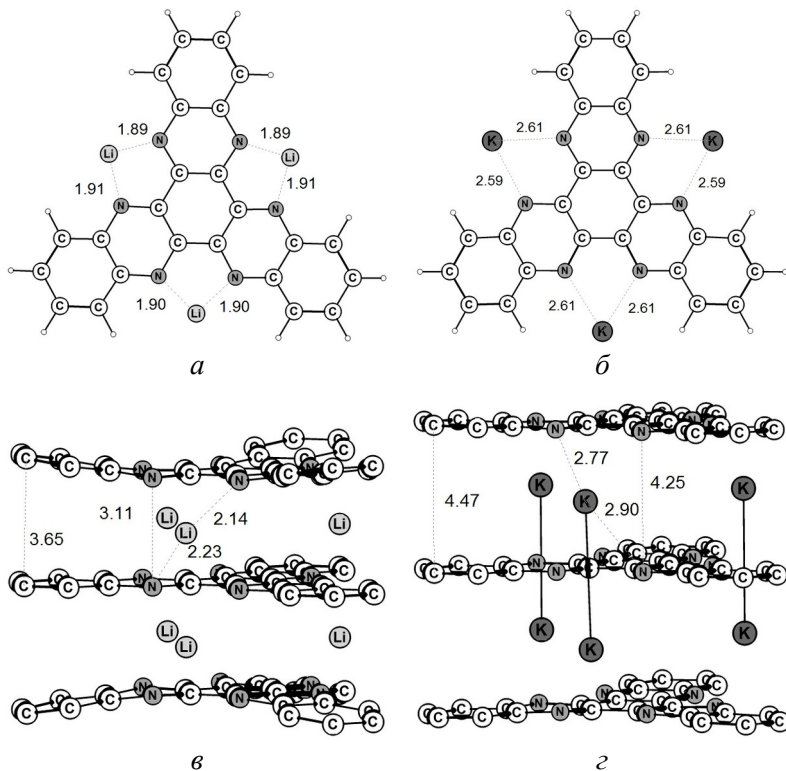


Рис. 1. Квантово-химическое моделирование металлирования HATN 3 атомами Li (а), 3 атомами К (б), комплексов 3 молекул HATN 6 атомами Li (в), 6 атомами К (г)

Присоединение трех атомов металла к HATN идёт по хелатным (N,N)-группам (рис. 1 а, б), при этом сохраняется плоская структура макроцикла. Из-за большого радиуса иона калия расстояние К-N 2.6 Å значительно превышает расстояние Li-N

~ 1.9 Å. Удельная энергия составляет 1.60 и 0.94 эВ для лития и калия соответственно. Геометрия координационного узла практически не изменяется при уменьшении числа присоединенных атомов металла до 1, а удельные энергии увеличиваются незначительно. В конденсированной фазе макроциклы будут испытывать притяжение за счет π - π взаимодействий. В результате атомы металла одновременно присоединятся к двум соседним макроциклам, образуя 4 координационные связи (рис. 1 в, г), которые длиннее на 0.2–0.3 Å. Образование дополнительных координационных связей приводит к заметному увеличению удельных энергий до 2.16 эВ (Li) и 1.85 эВ (K). Важно, что из-за меньшего радиуса ионов лития происходит существенное искажение структуры макроцикла: расстояния N–N 3.1 Å в области координационных узлов заметно меньше расстояний между бензольными кольцами 3.7 Å на периферии макроциклов. В случае металлирования калием плоская структура макроциклов практически не нарушается, так как расстояния N–N 4.3 Å в области координационных узлов увеличиваются лишь на 0.2 Å к периферии.

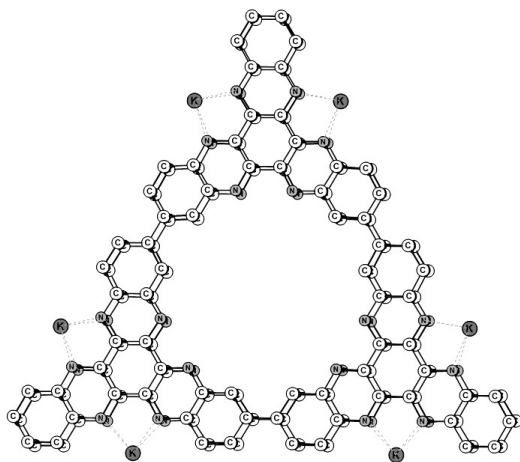


Рис. 2. Квантово-химическое моделирование димера поли-HATN3, металлированного 6 атомами K

Для системы из двух циклических тримеров, состоящих из 240 атомов, удалось рассчитать продукты восстановительного металлизации с участием 6 атомов Li или K (рис. 2). Эти расчеты показывают, что за счет более коротких координационных связей Li-N происходит «склеивание» слоев, при котором структуры в месте расположения атомов лития сильно деформируются, а расстояние между атомами азота из разных слоев сокращается до 3.1 Å. В случае калия расстояние N–N увеличивается до 3.7 Å, что способствует поддержанию плоской структуры циклического тримера.

Таким образом, квантово-химические расчеты выявили отчетливые энергетические и структурные изменения в полиНАТН при металлизации атомами Li и K, подчеркивая его уникальное электрохимическое поведение. Эти результаты показывают его потенциал как высокопроизводительного и устойчивого электродного материала для систем хранения энергии следующего поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

1. Perdew P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
2. Stevens W.J., Basch H., Krauss M.J. Valence basis set for transition metals(available Li-Rn) with corresponding ECPs // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6026.
3. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТА КАТИОНА ЛИТИЯ С СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ДИГЛИМА И ТЕТРАГЛИМА В ГЕЛЬ- ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ДИАКРИЛАТА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

Г.З. Тулибаева¹, А.Ф. Шестаков^{1,2}, О.В. Ярмоленко¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

² Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
E-mail: galia@icp.ac.ru

Данная работа является продолжением серии работ [1–3] по исследованию полимерных гель-электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля (PEGDA) и ионной жидкости тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия (EMIBF₄). Для поиска более выгодного транспорта катиона лития было проведено изучение влияния диглима и тетраглима в формировании транспортных путей для ионов в данной системе. Выбор глимовых растворителей обусловлен отсутствием реакционноспособных функциональных групп в апротонных насыщенных полиэфирах, что делает их химически инертными. Эфирные кислороды придают глимам исключительные свойства катионной сольватации, кроме того, полимерная матрица из полиэтиленгликоля является аналогом глимов, что также будет способствовать транспорту целевых ионов.

Было обнаружено, что в данной системе существуют два вида катионов Li⁺: быстрые и медленные. Для того, чтобы понять различия в механизме переноса катионов лития в полимерных гель-электролитах с тетраглимом **G4** и диглимом **G2**, было проведено квантово-химическое моделирование полимерного электролита и процесса переноса катионов лития вдоль полимерной матрицы с сольватной оболочкой и без нее.

Квантово-химическое моделирование проводили методом функционала плотности PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [4] и расширенного базиса H [6s2p/2s1p], C, O [10s7p3d/3s2p1d], Li [10s7p3d/4s3p1d] для валентных оболочек. Все расчеты проведены с помощью программного комплекса ПРИРОДА [5] с использованием вычислительных возможностей Центра коллективного пользования вычислительными ресурсами МСЦ НИЦ «Курчатовский институт».

Квантово-химическое моделирование показало, что сольватные комплексы катиона Li^+ с G4 (рис. 1 а) взаимодействуют с ПЭО-звеньями полимерной матрицы, демонстрируя существенный выигрыш энергии в 19.0 и 17.2 ккал/моль для карбонильного и эфирных кислородов, соответственно (рис. 2 а-б). В случае сольватного комплекса Li^+ с двумя молекулами G2 (рис. 1 б) такое взаимодействие сопровождается лишь небольшим уменьшением энергии (0.3 и 5.9 ккал/моль) и отрывом одного лиганда G2 (рис. 2 в-г). Поэтому константа равновесия образования смешанного комплекса будет существенно выше в случае G4. В результате диффузия G4 замедляется из-за меньшей подвижности смешанного комплекса.

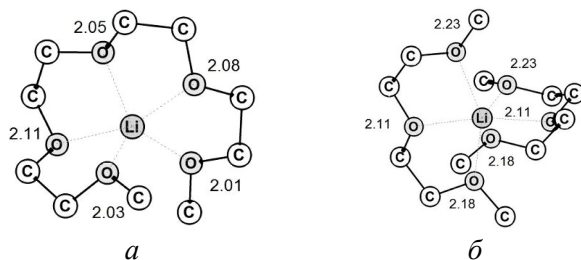


Рис. 1. Сольватные комплексы (а) $\text{Li}^+\text{G4}$ и (б) $\text{Li}^+(\text{G2})_2$.
Длина связи указана в Å

На рис. 2 представлены возможные структуры присоединения сольватированного катиона лития к полимерной цепи. Видно, что могут образовываться комплексы с различной координацией катиона лития к полимерной цепи: (а, в) к одному атому карбонильного кислорода, и (б, г) к двум атомам эфирного кислорода.

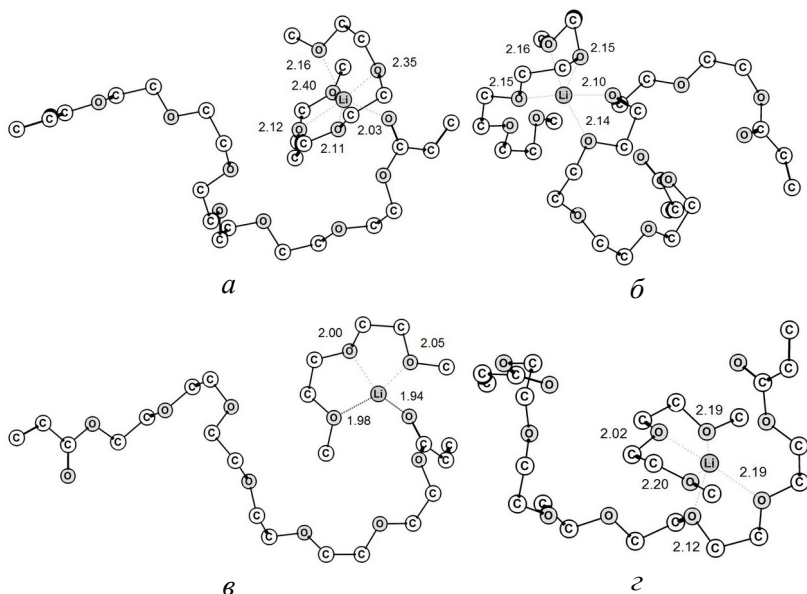


Рис. 2. Моделирование транспорта катиона лития с сольватной оболочкой $\text{Li}^+(\text{G4})$ (а-б) и $\text{Li}^+(\text{G2})$ (в-г) вдоль полимерной цепи

В случае быстрого лития реализуется транспорт иона лития по полимерной цепи (рис. 3 а-д).

Если рассмотреть реакцию полного перехода иона лития из сольватного окружения глимов (G4 и G2) на полимерную цепь, то данная реакция идет с существенным проигрышем энергии как для G4 (47.4 и 8.1 ккал/моль для карбонильного и эфирных кислорода, соответственно), так и для G2 (56.0 и 16.6 ккал/моль для карбонильного и эфирных кислорода, соответственно). Из этого можно сделать вывод, что полный выход катиона Li^+ из сольватного окружения глимов энергетически не выгоден и доля быстрых катионов Li^+ будет значительно ниже, чем медленных, что соответствует эксперименту.

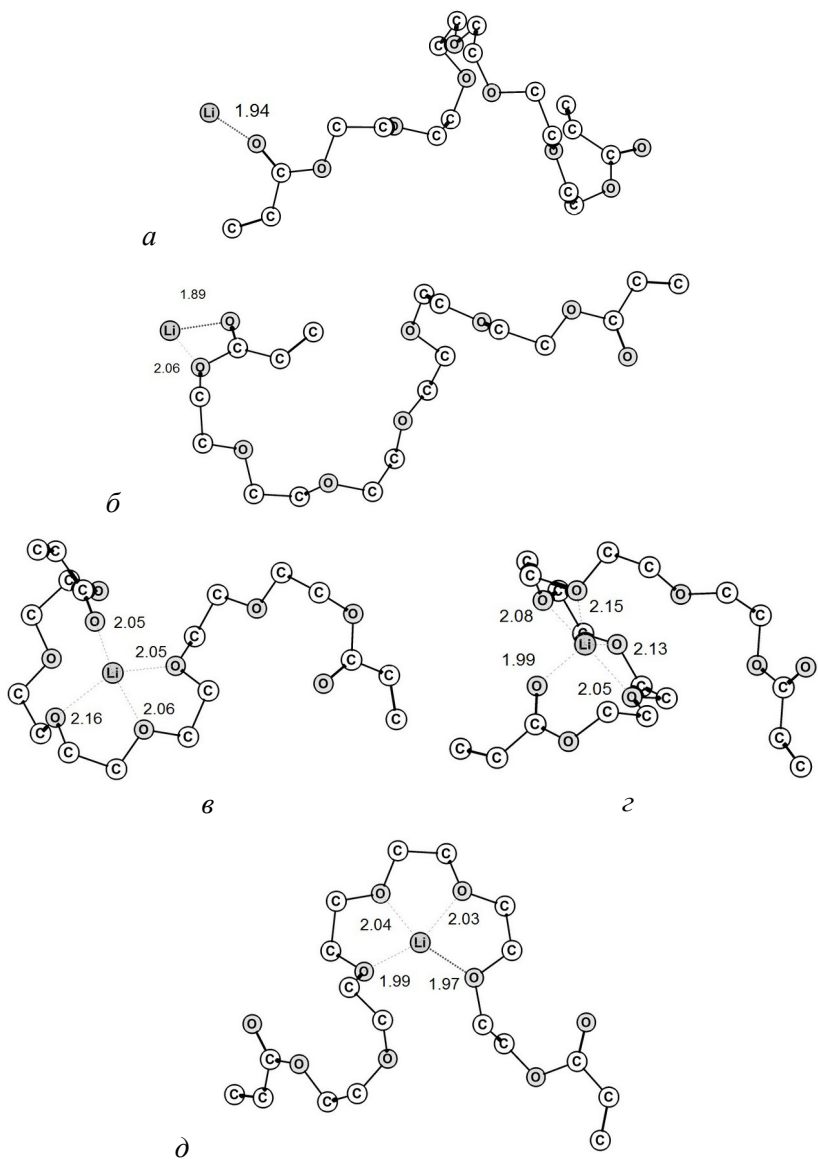


Рис. 3. Моделирование транспорта катиона лития вдоль полимерной цепи

Таким образом, показано, что макроскопический массоперенос катионов Li^+ контролируется сольватным окружением как растворителей (G2 и G4), так и полимерной матрицы, которая в присутствии G4 образует более плотную трехмерную сетку, что замедляет транспорт всех ионов. Квантово-химическое моделирование показало, что сольватные комплексы катиона Li^+ с G4 взаимодействуют с ПЭО-звеньями полимерной матрицы сильнее, чем с G2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

1. Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Khatmullina K.G., Baymuratova G.R., Yudina A.V., Tulibaeva G.Z., Shestakov A.F., Volkov V.I., Yarmolenko O.V. // *Membranes*. 2023. V. 13. P. 776.
<https://doi.org/10.3390/membranes13090776>.

2. Khatmullina K.G., Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Baymuratova G.R., Yudina A.V., Berezin M.P., Tulibaeva G.Z., Slesarenko A.A., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. // *Membranes*. 2023. V. 13. P. 548.
<https://doi.org/10.1134/s0018143923080258>.

3. Yarmolenko O.V., Khatmullina K.G., Baymuratova G.R., Emelianov N.A., Baimuratova R.K., Yudina A.V. // *High Energy Chemistry*. 2023. V. 57. Suppl. 2. P. S375.
<https://doi.org/10.1134/s0018143923080210>.

4. Perdew P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.

5. Laikov D.N. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151.

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОФОБНОГО МЕТИЛФЕОФОРБИДА *a* В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ЕГО ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

**И.В. Ульянов, А.Ю. Рыбкин, И.И. Ходос, Н.С. Емельянова,
С.В. Курмаз**

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

Биосовместимые полимеры сложной макромолекулярной архитектуры представляют большой интерес в качестве носителей биологически активных соединений, в частности, при разработке фотосенсибилизаторов (ФС) третьего поколения для фотодинамической терапии (ФДТ) – активно развивающегося неинвазивного метода лечения онкологических и микробных заболеваний [1]. Они позволяют солюбилизовать высоко гидрофобные флуоресцентные красители в водных средах, подавить агрегацию и увеличить биодоступность как ФС в ФДТ.

В настоящей работе были разработаны водорастворимые композиции гидрофобного красителя метилфеофорбида *a* (МФФ), перспективного ФС для ФДТ, на основе биосовместимых термочувствительных сополимеров N-изопропилакриламида (НИПА) с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ). В качестве основы для создания композиций МФФ были использованы линейный поли-НИПА (ПЛ1), сополимеры с мольным соотношением НИПА:ДМТЭГ 98:2 (СПЛ2) и 95:5 (СПЛ3), а также функционализированные amino- и карбоксильными группами сополимеры (СПЛ4, СПЛ5), полученные радикальной сополимеризацией в присутствии меркаптоэтиламина и 3-меркаптопропионовой кислоты как передатчиков цепи.

Найдены оптимальные условия формирования полимерных композиций МФФ, стабильных в водных средах и имеющих высокие значения оптической плотности Q-полосы поглощения. Показано, что лучшими оптическими характеристиками

© Ульянов И.В., Рыбкин А.Ю., Ходос И.И., Емельянова Н.С., Курмаз С.В., 2025

обладают полимерные композиции с загрузкой 0.5% МФФ на (со)полимер, по-видимому, благодаря снижению общей гидрофобности композиции и более равномерному распределению красителя в полимерной матрице. Влияние исходной концентрации (со)полимера на свойства композиции оказалось незначительным и выражалось, в основном, в небольших изменениях положения максимума поглощения Q-полосы.

По мере увеличения степени разветвлённости и молекулярной массы использованных (со)полимеров в ряду ПЛ1-СПЛ2-СПЛ3 наблюдается рост интенсивности поглощения Q-полосы и стабильности получаемых композиций, а также подавление процессов агрегации молекул МФФ. Композиции на основе сополимеров с низкими молекулярными массами СПЛ4 и СПЛ5, напротив, показывали ограниченную растворимость и низкую стабильность. Таким образом, композиция на основе СПЛ3 с загрузкой 0.5% МФФ показала наилучшие оптические свойства и стабильность в водных средах.

Методом динамического рассеяния света было показано наличие в водных растворах частиц с гидродинамическим радиусом $R_h < 100$ нм, обладающих термочувствительностью в области 28-38°C.

С помощью ПЭМ получены визуальные изображения структур МФФ на основе СПЛ3. На них присутствуют микронные и наноразмерные аморфные частицы различной формы. Структура имеет признаки некоторого упорядочения, выражающегося в наличии ближнего порядка расположения соседних элементов структуры; имеются также локальные высокоупорядоченные нанометровые образования.

Квантово-химические расчёты методом функционала плотности показали возможность формирования различных довольно прочных водородных связей между молекулой МФФ и звеньями НИПА, наиболее прочные из которых – связи $C=O(МФФ) \cdots N-N(НИПА)$, а также с концевыми амино- и карбоксильными группами. Аналогичные результаты были получены при использовании полуэмпирического метода для моделирования взаимодействия молекулы МФФ и участка полимерной цепи, в том числе с концевыми амино- и карбоксильными группами. Образование указанных водородных связей служит до-

полнительным фактором стабилизации таких композиций, а также позволяет предположить возможность локализации МФФ не только в гидрофобных участках макромолекул, но и на её периферии.

В работе были оценены квантовые выходы фотогенерации синглетного кислорода косвенным методом с использованием 1,3-дифенилизобензофурана, обладающего высокой чувствительностью по отношению к синглетному кислороду. В качестве референта использовали ПМ-24, для которого значение квантового выхода генерации синглетного кислорода составляло 0.75. Квантовые выходы синглетного кислорода растворов композиций (загрузка 0.5% вес.) зависели от типа полимерной матрицы и варьировались от 0.24 для СПЛ5 и 0.3 для ПЛ1 до 0.44 и 0.47 для СПЛ2 и СПЛ3 соответственно, что хорошо согласуется с увеличением стабильности и подавлением агрегации МФФ при переходе к сополимерам с высокой молекулярной массой и разветвленностью. Для композиции на основе СПЛ4 значения квантового выхода оказались меньше 0.05, что, вероятно, связано с образованием МФФ Н-связей с остатками меркаптоэтиламина полимерных цепей.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что полимерные композиции МФФ на основе биосовместимых термочувствительных сополимеров N-изопропилакриламида с диметакрилатом триэтиленгликоля могут быть перспективными для ФДТ онкологических и микробных заболеваний.

Работа выполнена в рамках государственного задания (государственная регистрация № 124013000722-8, № 124020500019-2).

1. Singh P.P., Sinha S., Gahtori P. et al. Recent advancement in photosensitizers for photodynamic therapy // Dyes and Pigments. 2024. V. 229. P. 112262.

2. Rybkin A.Y., Kurmaz S.V., Urakova E.A. et al. Nanoparticles of N-Vinylpyrrolidone Amphiphilic Copolymers and Pheophorbide *a* as Promising Photosensitizers for Photodynamic Therapy: Design, Properties and In Vitro Phototoxic Activity // Pharmaceutics. 2023. V. 15. P. 273.

МЕЗОМОРФНЫЕ СВОЙСТВА Н-КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 4-АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ И ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА

А.А. Филиппов¹, М.С. Федоров¹, С.А. Сырбу^{2,3}

¹Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

²Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
г. Иваново, Россия

³МИРЭА-Российский технологический университет, г. Москва, Россия

За последние несколько десятилетий исследователи смогли продемонстрировать широкий потенциал супрамолекулярных жидкокристаллических материалов для различных применений в научной и технологической областях. Изучение процессов самоорганизации таких объектов важно для фундаментальной науки [1]. Активно изучаются самоорганизующиеся жидкие кристаллы с водородной связью на комплементарном взаимодействии мезогенных бензойных кислот и производных пиридина [2]. Структурные элементы «пиридил-карбоксильная группа» реализуются в различных супрамолекулярных жидких кристаллах, включая полимерные жидкие кристаллы. Ароматические сульфоновые кислоты также могут быть рассмотрены в качестве доноров водородной связи в двухкомпонентных потенциально мезогенных системах [3].

В данной работе рассмотрена возможность получения новых супрамолекулярных комплексов на основе 4-алкилбензолсульфокислот и 4-пиридил-4'-алкилоксибензоатов (рис. 1).

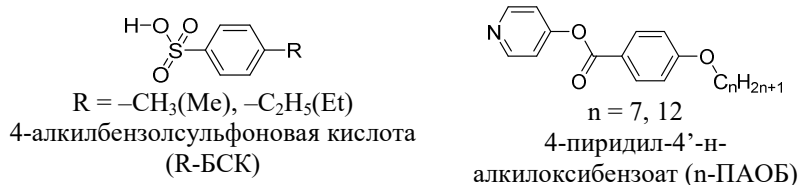


Рис. 1. Структурные формулы компонентов исследуемых систем

Получены образцы систем Ме-БСК : 12-ПАОБ (*Me-12*), Ме-БСК : 7-ПАОБ (*Me-7*), Et-БСК : 12-ПАОБ (*Et-12*), Et-БСК : 7-ПАОБ (*Et-7*) состава 1:1. Для этого использовался метод их приготовления «из раствора». Индивидуальные соединения в твердом виде смешивались в молярном соотношении 1:1. Полученная смесь растворялась в ацетоне при перемешивании, после чего растворитель удалялся при атмосферном давлении и комнатной температуре. Полученные кристаллы вакуумировались для удаления остатков растворителя в кристаллической фазе до постоянной массы соединений. Для приготовления образцов были использованы коммерческие препараты сульфокислот (Aldrich), 4-пиридил-4'-н-алкилоксибензоаты были синтезированы в ИГХТУ по стандартным методикам.

ИК спектры индивидуальных соединений, а также систем на их основе при молярном соотношении компонентов 1:1 регистрировались при комнатной температуре на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (KBr). Кривые ДСК были получены с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC TA Q100 в интервале температур 20÷200 °С в атмосфере Ar. Масса образцов составляла 3÷4 мг. Применялся режим нагрев – охлаждение со скоростью прямого и обратного процессов 2.5 °С/мин. Точность измерения температуры составляла ±0.01°С. Исследования мезоморфных свойств соединений проводилось с использованием поляризационного микроскопа NikonEclipseCi-POL с видеокамерой и термостоликом, который работает в широком интервале температур (до 350 °С) и длительное время поддерживает заданную температуру. Градуировку термопары термостолика проводили по реперным веществам. Точность измерения температуры составляла ±0.1°.

Предварительно были выполнены квантово-химические расчеты уровня DFT, которые позволили предположить наиболее вероятные структурные единицы изучаемых двухкомпонентных систем. Ожидается, что в системах состава 1:1 формируются водородосвязанные комплексы с переносом протона от сульфогруппы на пиридиновый фрагмент, в результате чего Н-комплексы имеют изогнутую геометрическую форму [4].

Выполненные нами экспериментальные исследования позволили установить, что все полученные системы обладают ме-

зоморфными свойствами, а результаты предварительных квантово-химических исследований по установлению структурных единиц систем адекватно описывают экспериментальные данные. На рисунке 2 представлены примеры ИК спектров для систем **Et-12** и **Et-7**.

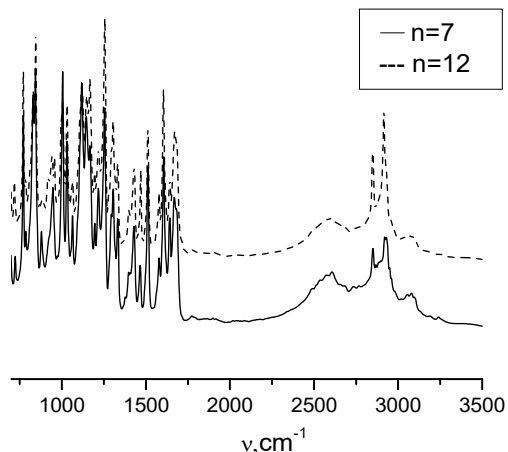
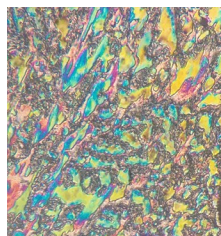


Рис. 2. ИК спектры систем **Et-БСК** с **12-ПАОБ** и **7-ПАОБ**

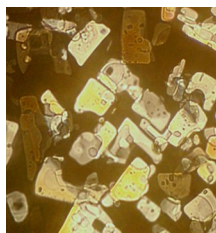
Подробный анализ колебательных спектров подобных молекулярных комплексов с привлечением результатов квантово-химических расчетов сделан нами в работе [4]. Полученные ИК спектры позволяют заключить, что формируются Н-комплексы с переносом протона.

Мезоморфные свойства синтезированных Н-комплексов были изучены методами ДСК и поляризационной термомикроскопии. Исследуемые комплексы обладают мезофазой в достаточно широких температурных интервалах, которые составили 91.3–149.8 (**Me-7**), 92.9–153.1 (**Me-12**), 91.0–146.6 (**Et-7**) и 91.1–143.0 °C (**Et-12**) соответственно, о чем свидетельствуют текстуры в поляризационном микроскопе представленные на рис. 3.

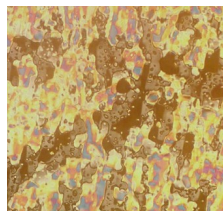
Все комплексы обладают смектическим типом мезофазы и имеют мозаичные и нарушенные веерные текстуры в поляризационном микроскопе.



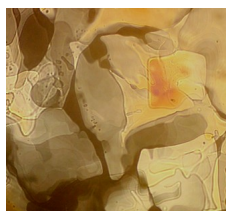
Me-7



Me-12



Et-7



Et-12

Рис. 3. Микрофотографии жидкокристаллических текстур исследуемых комплексов

При этом значения температур фазовых переходов мезофазы в изотропножидкую фазу, характеризующие термостабильность жидкокристаллической фазы, зависят от длины алкильных заместителей в R-БСК и n-ПАОБ, что может быть проявлением четно-нечетного эффекта.

1. Liu B., Yang T., et al. Smart Supramolecular Self-Assembled Nanosystem: Stimulus-Responsive Hydrogen-Bonded Liquid Crystals // *Nanomaterials*. 2021. V. 11(2). P. 448.

2. Devadiga D., Ahipa T.N. Heterodimeric hydrogen bonded mesogens comprising pyridine moiety: a review // *Liq. Cryst. Rev.* 2020. V. 8. P. 5–28.

3. Yu Q., Zhao Z., Tan S. Preparation and proton conduction in liquid crystals containing sulfonic acid moiety // *Emerging Materials Research*. 2017. V. 7(4). P. 218–222.

4. Fedorov M.S., Giricheva N.I., et al. New supramolecular hydrogen-bonded liquid crystals based on 4-alkylbenzenesulfonic acids and 4-pyridyl 4'-alkoxybenzoates: Quantum chemical modeling and mesomorphic properties // *Journal of Molecular Structure*. 2021. V. 1244. P. 130890.

СОЗДАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ СОЛЬВАТНОГО ОКРУЖЕНИЯ Li^+ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ

К.Г. Хатмуллина^{1,2}, А.В. Юдина¹, Г.З. Тулибаева¹,
А.А. Слесаренко¹, Н.А. Слесаренко¹, А.В. Черняк^{1,3},
О.В. Ярмоленко¹

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Национальный исследовательский университет «Московский
энергетический институт», г. Москва, Россия

³Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

При создании полимерных электролитов (ПЭ) для литиевых аккумуляторов необходимо решить проблему быстрого ионного транспорта. Ранее был синтезирован полимерный гель-электролит на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГДА), соли LiBF_4 в этиленкарбонате (ЭК) и ионной жидкости EMIBF_4 , который имел термическую стабильность вплоть до 350 °С, но при этом коэффициенты диффузии лития в данной системе были низки [1]. Целью данного исследования явилось создание электролитной системы с высокой подвижностью по катионам лития при использовании новых сольватных оболочек из 1,3-диоксолана (ДОЛ), диглима (G2) и тетраглима (G4) с широким окном рабочих температур.

Синтезированы четыре состава ПЭ методом радикальной полимеризации ПЭГДА в присутствии 1 мас.% инициатора перекиси бензоила (таблица 1). Мольное соотношение $\text{ПЭГДА}/\text{LiBF}_4/\text{EMIBF}_4=1/1/6$ брали аналогично работам [1]. Количество молей растворителей (ЭК, ДОЛ, G2, G4) брали в соответствии с квантово-химическим расчетом сольватной оболочки катиона Li^+ с молекулами ЭК, ДОЛ, G2, G4, как показано в рабо-

те [2], при этом растворители ЭК и ДОЛ относились к монодентатным лигандам, а G2 и G4 образовывали хелатные комплексы с катионом Li^+ . Видимо, за счет более сильной связи методом ТГА показано, что масса пленок ПЭ с монодентатными лигандами (ЭК и ДОЛ) уменьшалась, а с глимами G2 и G4 сохранялась до конца измерений (100 °C).

Таблица 1

Составы полимерных электролитов, моль*

№	ПЭ1	ПЭ2	ПЭ3	ПЭ4
ПЭГДА	1	1	1	1
LiBF_4	1	1	1	1
EMIBF ₄	6	6	6	6
ЭК	4	-	-	-
ДОЛ	-	4	-	-
G2	-	-	2	-
G4	-	-	-	1

Аррениусовская зависимость проводимости от температуры для всех составов (рис. 1) имела излом в диапазоне температур 21...35 °C, поэтому эффективную энергию активации проводимости рассчитывали в двух диапазонах. На рис. 2 приведены значения проводимости при комнатной температуре и коэффициенты самодиффузии на ^7Li .

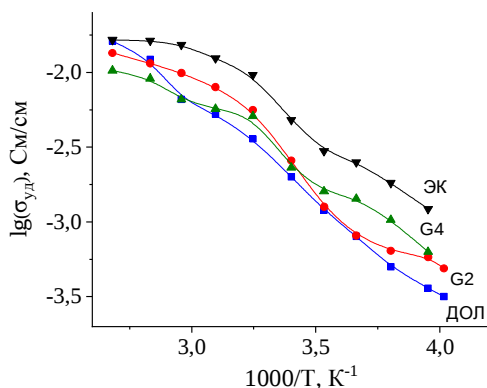


Рис. 1. Аррениусовская зависимость проводимости от температуры, где у кривых указаны состав растворителей в ПЭ

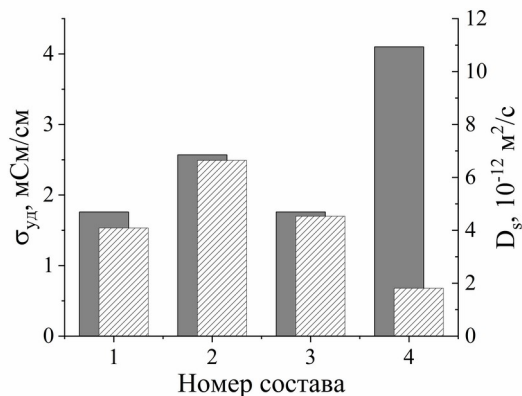


Рис. 2. Ионная проводимость $\sigma_{уд}$ (темный цвет) и коэффициенты диффузии D_s (штриховка) на ядрах ^7Li при 21 °С, где 1 – ПЭ с ДОЛ, 2 – ПЭ с G2, 3 – ПЭ с G4, 4 – ПЭ с ЭК

По данным ЯМР с ИГМП на ядрах ^7Li при 21 °С показано, что подвижность катиона Li^+ уменьшается в ряду: $\text{Li}^+(\text{EC})_4 < \text{Li}^+(\text{DOL})_4 < \text{Li}^+(\text{G4}) < \text{Li}^+(\text{G2})_2$. Для ПЭ показано, что состав на основе сольватов $\text{Li}^+(\text{G2})_2$ имеет самый высокий коэффициент диффузии на ядрах ^7Li ($D_s = 6.85 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$), но его граница с литием деградирует со временем. Из температурных зависимостей коэффициентов диффузии рассчитаны энергии активации, которые показали, что для глимовых составов с G2 и G4 наблюдаются заметно более низкие энергии активации диффузии катионов лития (26.7 и 22.4 кДж/моль), чем для составов с ДОЛ и ЭК (30.6 и 35.5 кДж/моль).

Из данных ЯМР ИГМП по диффузии рассчитаны относительные гидродинамические радиусы для всех ионов и молекул четырех исследуемых растворителей. Найдено, что тетраглим проявляется аномальное поведение при изменении температуры. При понижении температуры его R_{Li^+} уменьшается, что может быть связано с переходом катиона лития из молекулы тетраглима (аналог краун-эфира) в линейные цепочки из звеньев $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, из которых состоит полимерная матрица.

Значения проводимости ПЭ хорошо коррелируют с данными по коэффициентам диффузии катиона лития для всех составов, кроме ПЭ с этиленкарбонатом. Показано, что в среде ионной жидкости молекулы ЭК образуют очень большую сольватную оболочку катиона лития, которая и является причиной самой низкой подвижности целевого иона Li^+ . При этом общая проводимость, измеренная методом электрохимического импеданса в ячейках с блокирующими электродами из нержавеющей стали, имеет самые высокие значения за счет подвижности ионной жидкости EMIBF₄.

Таким образом, синтезированы новые полимерные гель электролиты на основе ПЭГДА и термостабильной ионной жидкостью EMIBF₄ с различным сольватным окружением катиона лития для литиевых источников тока повышенной безопасностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования и РФ, номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

Измерения выполнены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и Центра коллективного пользования НЦЧ ИФТТ РАН, г. Черноголовка.

1. Khatmullina K.G., Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Baymuratova G.R., Yudina A.V., Berezin M.P., Tulibaeva G.Z., Slesarenko A.A., Shestakov A.F., Yarmolenko O.V. New network polymer electrolytes based on ionic liquid and SiO₂ nanoparticles for energy storage systems // Membranes. 2023. V. 13, № 6. P. 548. DOI:10.3390/membranes13060548.

2. Хатмуллина К.Г., Юдина А.В., Тулибаева Г.З., Слесаренко А.А., Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Ярмоленко О.В. Влияние сольватного окружения катиона лития на температурный диапазон работы гелевых электролитов для литиевых источников тока // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2025. Т. 69, № 1. С. 30–34. DOI: 10.6060/rcj.2025691.6

РЕАКЦИИ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ ОКСИКИСЛОТ С АРЕНОВЫМИ ЭФИРАМИ МОНОХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

**А.У. Чориев¹, М.Г. Абдуллаев², А.К. Абдушукуров³,
И.У. Нормуродов⁴**

¹Каршинский государственный университет, химико-биологический
факультет, г. Карши, Узбекистан

²АНО ВО «Научно-клинический центр им. Башларова»,
г. Махачкала, Россия

³Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
химический факультет, г. Ташкент, Узбекистан

⁴Шахрисабзский филиал Ташкентского химико-технологического
института, г. Шахрисабз, Узбекистан

На сегодняшний день в мире приобретает все большее значение поиск новых, и совершенствование существующих методов синтеза, уже известных и новых органических соединений с высокой биологической активностью, для более успешного применения их в фармации, сельском хозяйстве, медицине и других отраслях экономики [1–4].

Эфиры хлоруксусной кислоты, необходимые для экспериментов синтезированы описанными в литературе методиками [5–10]. Чистота синтезированных эфиров определена методом ТСХ. В качестве растворителей, реакций натриевых солей оксикислот с эфирами хлоруксусной кислоты, использовали органические растворители: ацетон, ДМСО, ДМФА, диоксан. Из числа приведенных растворителей в диоксане и ацетоне соли кислот не растворяются, а в ДМСО соли растворяются, однако, реакционная смесь чернеет при проведении реакции больше двух часов и наблюдается образование и выпадение в осадок поваренной соли. В результате проведенных экспериментов было выяснено, что для проведения реакции натриевой соли оксикислот с эфирами

хлоруксусной кислоты ДМФА является самым подходящим растворителем и продукты образуются с высоким выходом при температуре 153–155 °С и в молярном соотношении соли к эфиру 1–1.1. Результаты предварительных экспериментов показали, что оптимальными условиями проведения реакции является растворитель ДМФА, температура 155 °С и время 5 часов, которые и выбраны для проведения последующих экспериментов.

Схема 1

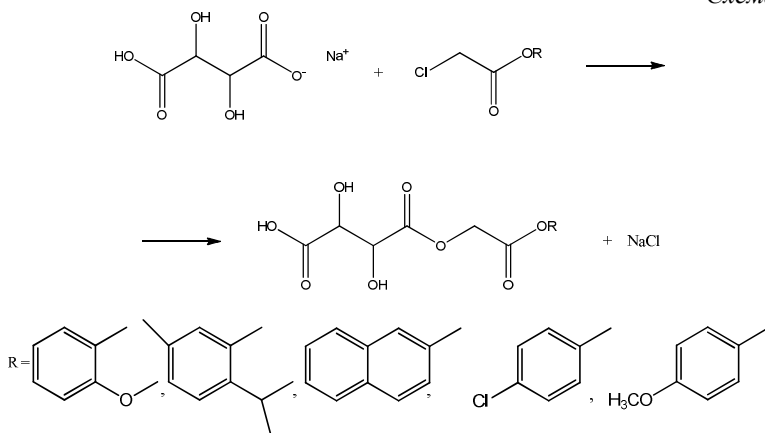


Таблица 1

Зависимость выхода целевого продукта от времени в реакции тартрата натрия с эфирами монохлоруксусной кислоты

Молярное соотн. реагентов	Время р-и, час	Выход продукта, %				
		1	2	3	4	5
1:1.1:6	1	38	36	40	42	37
1:1.1:6	2	42	42	44	52	43
1:1.1:6	3	54	51	56	58	54
1:1.1:6	4	64	63	67	67	60
1:1.1:6	5	67	66	69	71	65
1:1.1:6	6	67	66	69	71	65
Тпл., °С		39–41	33–35	51–53	57–59	68–71
R _f (изооктан – этилацетат 9:1)		0.51	0.59	0.62	0.56	0.67

На основе результатов проведенных опытов была выявлена почти одинаковая реакционная способность эфиров хлоруксусной кислоты, что было объяснено низкой разницей индукционного влияния алкильных групп в сложном эфире на реакцию замещения хлора. Результаты опытов приведены в таблице 1.

В продолжение исследований изучены реакции цитрата натрия с гваяколовым, тимоловым, нафтоловым, 4-метоксифениловым, 4-хлорфениловым эфирами хлоруксусной кислоты. Монохлоруксусная кислота является удобным соединением для синтеза биологически активных соединений. Биологическая активность эфиров, синтезированных на её основе, может быть выше, чем у других эфиров алифатических кислот. Поэтому соединения, полученные на основе эфиров хлоруксусной кислоты, могут иметь практическое значение. Ниже приводится схема реакции эфиров хлоруксусной кислоты с цитратом натрия.

Выход продуктов этих реакций несколько больше реакций цитрата натрия. Полученные результаты обобщены в таблице 2.

Схема 2

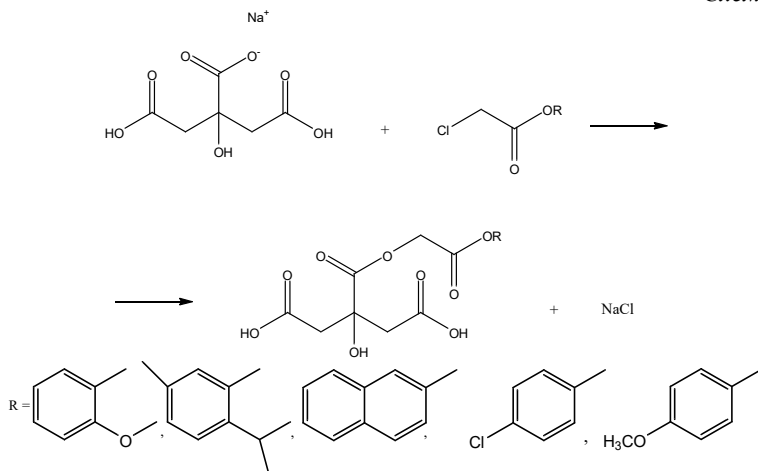


Таблица 2

**Влияние продолжительности на выход реакции цитрата натрия
с эфирами хлоруксусной кислоты**

Молярное соотн. реагентов	Время р-и, час	Выход продукта, %				
		6	7	8	9	10
1:1.1:6	1	40	37	43	45	38
1:1.1:6	2	45	45	48	52	45
1:1.1:6	3	53	51	58	58	52
1:1.1:6	4	62	62	68	67	60
1:1.1:6	5	70	67	73	75	68
1:1,1:6	6	71	68	73	77	69
Тпл., °С		44–46	38–40	56–58	62–64	73–76
R _f (изооктан – этилацетат 9:1)		0.47	0.55	0.57	0.52	0.63

Строение полученных веществ доказаны современными физическими методами исследования. Показано, уменьшение реакционной способности натриевых солей оксикислот в реакциях нуклеофильного замещения в ряду лимонная кислота>винная кислота в зависимости от индукционного и мезомерного эффекта заместителей. При этом реакционная способность изученных эфиров хлоруксусной кислоты в их реакциях с натриевыми солями оксикислот является близкими, что было объяснено строением и индукционным влиянием алкильного радикала.

1. Антипин И.С., Казымова М.А., Кузнецов М.А. и др. // ЖОрХ. 2017. Т. 53. С. 1257–1408.

2. Алещенков С.Е., Чепраков А.В., Белецкая И.П. // Докл. Хим. 2008. Т. 422. С. 212–215.

3. Басаков Ю.А., Мельников И.А. // Химия в сельском хозяйстве. 1968. № 1. С. 46.

4. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М: Новая волна. 2010. С. 44, 89, 447.

5. Filatova S.M., Denieva Z.G., Budanova U.A., Sebyakin Yu.L. // Moscow Univ. Chem. Bull. (Engl. Transl.). 2020. V. 75.

6. Sadikova S.B., Abdushukurov A.K., Choriev A.U. // Journal of actual problems of modern science, education and training. 2020. P. 137–142.

7. Smith M.B., March J. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure. USA. Wiley, 2013. 800 p.
8. Choriev A.U., Abdushukurov A.K., Jurayev R.S., Juraeva M.K. // Chemistry and Chemical Engineering. 2023. № 1. P. 33–38.
9. Sadikova S.B., Abdushukurov A.K., Choriev A.U. // International Journal of Pharmaceutical Research. 2020. V. 12(4). P. 648–653.
10. Rakhimova E.B., Ismagilov R.A., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. // Tetrahedron Lett. 2014. V. 55(46). P. 6367.

О ПРИМЕНЕНИИ НЕКОТОРЫХ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СИНТЕЗЕ 3-МЕТОКСИФЕНИЛФЕНОКСИАЦЕТАТА

А.У. Чориев¹, М.Г. Абдуллаев², М.В. Ключев³

¹Каршинский государственный университет, химико-биологический
факультет, г. Карши, Узбекистан

²Дагестанский государственный университет,
г. Махачкала, Россия

³Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

Целью работы явилось изучение возможности применения новой четвертичной аммониевой соли, иммобилизованной на полимерном носителе, в реакции межфазного переноса.

Четвертичная аммонийная соль на полимерной матрице типа амберлит (1ВА-904) впервые была использована в реакции О-алкилирования фенола. На основании этой работы и данных других авторов [1, 2] сделано предположение о возможности синтеза фенилбутилового эфира в присутствии сильноосновных анионитов типа амберлит, а также аналогичного ионообменника, имеющего линейную структуру и являющегося аминированным триэтиламино производным хлорметилированного сополимера полипропилена с полистиролом с обменной емкостью

0.98 мг экв/г. Эти ионообменники были использованы в реакции фенола с 3-метоксифенилхлорацетатом в двухфазной системе.

Все иониты перед использованием переводили в гидроксильную форму обработкой раствором щелочи. Реакции эфиروобразования проводили с анионитами, содержащими фенолят ион, таким образом, чтобы взаимодействие происходило между твердой (катализатор, содержащий анион) и жидкой (растворитель, содержащий субстрат) фазами. Продукты реакции выделяли отделением ионообменника и отгонкой растворителя из фильтра.

Из сравнения состава продуктов реакций, проведенных в двух различных растворителях, следует, что взаимодействие реагентов в спирте протекает несколько хуже, чем в растворе бензола, несмотря на большую набухаемость ионита в спирте [3]. Реакции фенола с 3-метоксифенилхлорацетатом в бензольном растворе протекают с низким выходом.

В ряде работ [4] изучено влияние длины алкильной цепи связывающей ониеую группу с полистирольной, на ее каталитическую активность и показан рост активности с ростом длины этого звена одновременно с уменьшением плотности сшивки матрицы. Поэтому было интересным выяснить возможность использования в качестве носителя триэтиламмониевой группы линейный сополимер полипропилена с полистиролом.

С целью установления каталитической активности такого ионита была изучена реакция фенола с 3-метоксифенилхлорацетатом в трехфазной системе. Методом ГЖХ анализа изучали скорость реакции эфиروобразования.

В присутствии этого катализатора она протекает медленно, о чем свидетельствует также экспериментально найденная константа начальной скорости (0.039) реакции.

Полученные результаты подтверждает, что иммобилизованный на линейной матрице триэтиламмониевый катализатор имеет активность, описанную в работе [5].

1. Makosza M., Fedorynski M. In Handbook of Phase Transfer Catalysis, Y. Sasson, R. Neumann (Eds.), Chapman & Hall, London, 1995.

2. Schalley C.A. [Thematic series on supramolecular chemistry]. // Beilstein J. Org. Chem. 2009. V. 76. № 5. P. 1-9. DOI: 10.3762/bjoc. 5.76.

3. Ключев М.В., Абдуллаев М.Г. Каталитический синтез аминов. Иваново: Изд. ИВГУ, 2004. 160 с.
4. Dehmlow E.V., Dehmlow S.S. Phase Transfer Catalysis, 3rd ed., VerlagChemie, Weinheim. 1993.
5. Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 2nd ed., VCH, NY, 1988. 534 p.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ФОТОХРОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ

А.Ф. Шестаков^{1,2}

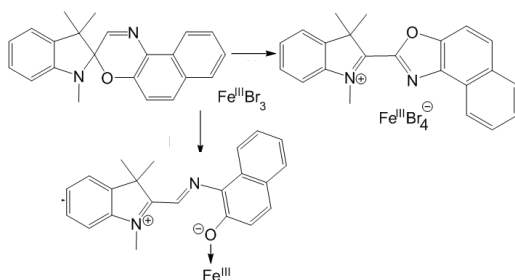
¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,
МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Фотохромные молекулы, содержащие спироксазиновый фрагмент, при освещении переходят в окрашенную открытую мероцианиновую форму, которая обладает доступной для координации карбонильной группой. Поэтому в присутствии металлокомплексов образование открытой формы стабилизируется за счет образования координационных комплексов. В случае 1,3,3-триметиламиноиндолино нафтоспироксазина наблюдалась интересная реакция образования ионного комплекса с окисленной формой спиромолекулы (см. схему 1) [1].

Для понимания механизма этого процесса были проведены квантово-химические расчеты методом функционала плотности PBE.

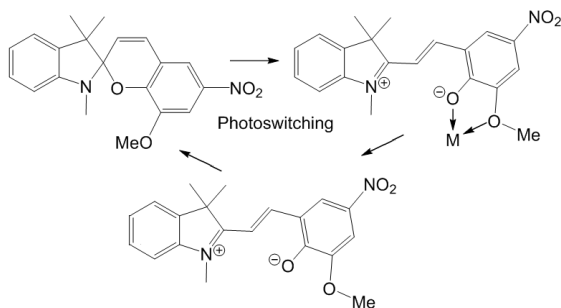
Схема 1



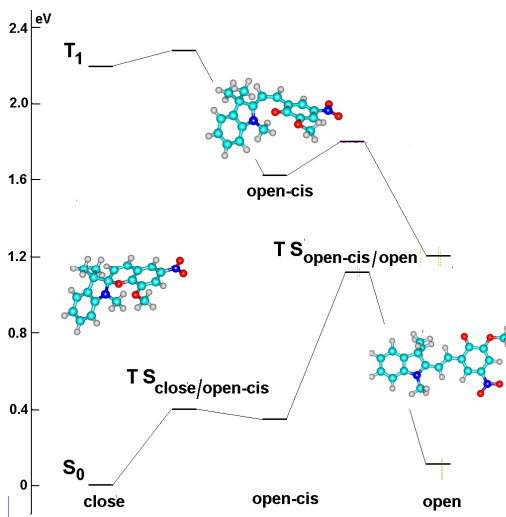
Первичный перенос электрона происходит в супрамолекулярном комплексе димера Fe_2Br_6 со спиромолекулой с последующим раскрытием шестичленного цикла и образованием пятичленного цикла.

В случае другой спиромолекулы 8-метокси-1',3',3'-триметил-6-нитро-саиро[хромен-2,2'-индол] наблюдается очень интересное явление (см. схему 2). В присутствии гексафтороацетилацетоната меди при облучении образуется координационный комплекс с открытой формой, который при низкой концентрации диссоциирует на компоненты. Теоретическая оценка его константы нестойкости в газофазном приближении дает значение 10^{-2} моль/л (экспериментальная величина 10^{-4} моль/л). Открытая форма в темновой реакции переходит в более стабильную спироформу.

Схема 2



Однако после диссоциации комплекса с открытой формой лиганда в растворах низкой концентрации этот комплекс образуется снова при фотовозбуждении. Для объяснения этой особенности можно предположить, что поглощение кванта света обеспечивает изомеризацию спироформы и одновременное возникновение временных условий для более прочного связывания $\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Фотовозбуждение закрытой формы лиганда приводит к ее переводу в возбужденное синглетное состояние. Только после ее релаксации в возбужденное триплетное состояние становится возможной изомеризация в открытую форму, так как для этого требуется некоторое время. Энергетический профиль превращения для нижнего триплетного состояния лиганда показан на рис. Превращение происходит очень быстро из-за большого выигрыша в энергии и малых энергетических барьеров. Существенная спиновая плотность локализована на двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в открытой *цис*-форме, что объясняет довольно малый барьер для ее изомеризации в *транс*-форму.



Энергетические профили трансформации спиромолекулы

При взаимодействии лиганда в открытой форме в триплетном состоянии с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ может образовываться комплекс

в квартетном или возбужденном дублетном состоянии. При антипараллельной ориентации спинов лиганда и Си-центра следует ожидать наибольшей энергии взаимодействия. Действительно, в этом случае образуется более прочно связанный комплекс с энергией диссоциации на 2.8 ккал/моль большей, чем для дублетного комплекса в основном состоянии. Соответственно, константа неустойчивости для него будет более чем на 2 порядка меньше.

Все расчеты выполнены с использованием с использованием вычислительных возможностей Центра коллективного пользования вычислительными ресурсами МСЦ НИЦ «Курчатовский институт».

1. Osipov N., Faraonov M., Kuzmin A., Khasanov S., Shestakov A., Denisov N., Savinykh T., Otsuka A., Kitagawa H., Konarev D. // New J. Chem. 2024. V. 48. P. 13526–13537.

ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ КАНОНИЧЕСКОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

А.Ф. Шестаков^{1,2}

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,
МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Развитие предсказательных методов в химической кинетике является важной задачей, поскольку позволяет экономным путем выявлять влияние химической структуры реагентов на скорость химических реакций *в любых системах*. Особенно актуально это для быстропротекающих радикальных реакций, для которых количественное определение константы скорости представляет известные трудности.

Наиболее важное влияние энтальпии ΔH реакции на ее скорость можно учесть с помощью обобщенного нелинейного соотношения Поляни–Семенова [1]:

$$E_a = A + (1/2 + \Delta H/W) \Delta H, \quad (1),$$

где E_a – энергия активация и W – энергетический коэффициент. Это выражение содержит первые члены разложения зависимости $E_a(\Delta H)$ в ряд Тейлора. Из условия равенства ΔH разности энергий активации прямой и обратной реакций, следует, что коэффициент при линейном члене точно равен $1/2$, а коэффициенты при всех других нечетных членах равны 0. Таким образом, квадратичное выражение (1) обладает высокой степенью точности.

Для каждой реакции ее энергетический профиль $E(q, \Delta H)$ как функцию безразмерной координаты реакции q , принимающей значение 0 для реагентов и 1 для продуктов можно представить в каноническом виде:

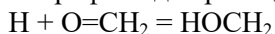
$$E_c(q, \Delta H) = E(q, \Delta H) - q \Delta H, \quad E_c(0, \Delta H) = E_c(1, \Delta H).$$

Канонический профиль в окрестности максимума не зависит от ΔH и имеет вид:

$$E_c(q, \Delta H) = A - (1/2) q^2 / W \quad (2),$$

что обеспечивает выполнение соотношения (1).

Для радикальных реакций отрыва и присоединения атома Н была предложена процедура построения канонического профиля [1], основанная на анализе изменения межатомных расстояний в реакционном центре. На рис. 1 в качестве примера приведен канонический профиль для реакции:



полученный при обработке результатов квантово-химических расчетов энергетического профиля этой реакции. В точке максимума значение $= 0.46$ немного отличается от 0.5. Однако эта процедура не носит универсального характера, так как привязана к реакциям определенного типа.

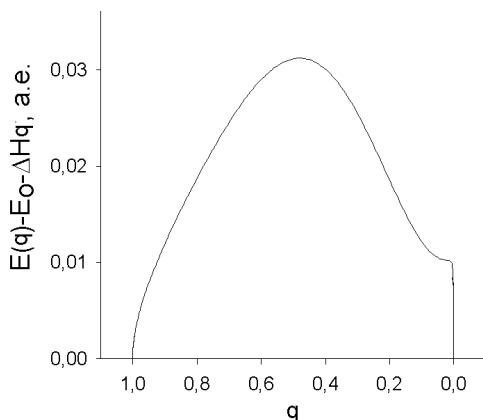
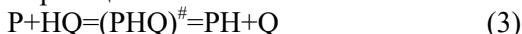


Рис. 1. Канонический энергетический профиль реакции
 $H + O=CH_2 = HOCH_2$

С другой стороны, для каждой реакции в N-атомной системе существуют 3 стационарные точки в 3N-мерном векторном пространстве – это точки 0 и 1 связанные с пред- и постреакционными минимумами и седловая точка TS. Кроме того, в седловой точке определен единственный вектор, связанный с сечением с отрицательной кривизной. Это позволяет сначала спроектировать путь реакции на плоскость, проходящей через точки 0, 1 и TS, а после этого спроектировать его на ось вектора.

В качестве иллюстрации рассмотрим пример трехатомной коллинеарной реакции



В этом случае в системе центра масс достаточно знать только положения тяжелых атомов X_P и X_Q с массами M_P и M_Q на оси реакции, и многомерное пространство сводится к двумерному.

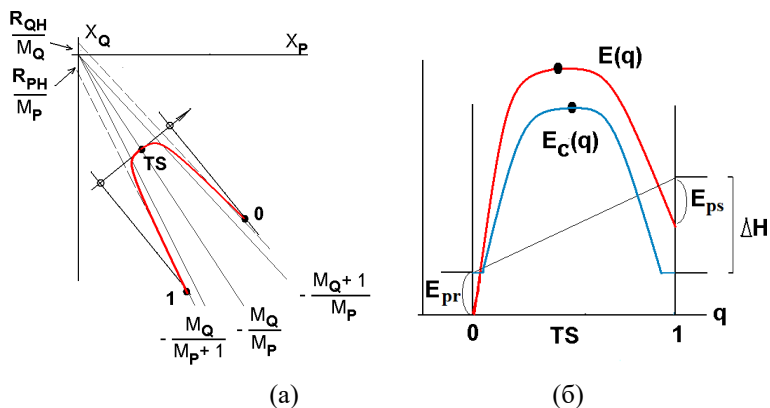


Рис. 2. Путь реакции, спроектированный на выделенную плоскость, (а) и преобразование неканонического профиля в канонический (б)

Первое проектирование на выделенную плоскость дает кривую, ограниченную близко расположенными асимптотами (см. рис. 2а):

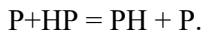
$X_P = -M_Q/(M_P+1)X_Q - R_{PH}/M_P$ $X_P = -(M_Q+1)/(M_P)X_Q + R_{QH}/M_Q$, где R_{QH} и R_{PH} длины связей в реагенте и продукте. После выполнения второго проектирования (см. рис. 2б) выполнение коррекции на энтальпию реакции следует проводить учитывая энергии образования пред- и постреакционных комплексов E_{pr} и E_{ps} [2]. Если такой коррекции не производить, то точность соотношения (1) снижается.

Хорошо зарекомендовавшая себя теория переходного состояния основана на выполнении квазиравновесия между реагентами и активированным комплексом. Это позволяет применять к нему принцип суммирования энергий отдельных связей для нахождения его полной энергии. Тогда в общем случае радикальной реакции отрыва атома Н (3), где Р и Q произвольные

радикалы, можно придти к выводу, что энергия активации термонейтральной реакции:

$$A_{PQ} = A_{QH} + A_{PH}$$

является суммой двух независимых инкрементов, каждый из которых может быть определен из энергии активации симметричной реакции:



Этот вывод открывает широкие возможности для предсказаний, так как с помощью n инкрементов можно найти энергию активации $n(n-1)/2$ перекрестных реакций, если известны их энthalпии, для нахождения которых существует хорошо разработанный метод инкрементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер гос. регистрации 124020200104-8 (FFSG-2024-0004).

1. Шестаков А.Ф. Квантово-химическое обоснование обобщенного соотношения Поляни–Семенова // ДАН. 2003. Т. 393. № 4. С. 511–514.

2. Куница А.А., Шестаков А.Ф., Ким И.П. Анализ реакций радикального отрыва атома Н в рамках обобщенного соотношения Поляни–Семенова при учете образования пред- и постреакционных комплексов // Известия АН. Сер. хим. 2011. № 9. С. 1761–1766.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА С ОКСИДОМ ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ

**А.В. Щегольков, И.А. Комаров, В.О. Малинкина,
А.В. Комаров, Д.Е. Авдонин**

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Московский
политехнический университет», г. Москва, Россия

Нанокompозитные пленки на основе оксида вольфрама (WO_3) и оксида графена (ОГ), полученные методом электрохимического (катодного) электроосаждения, представляют собой перспективные материалы с широким спектром практического применения [1–3]. Известно множество нанокompозитов на основе графена и его родственных структур с галогенидами металлов, оксидами металлов и сульфидами металлов, применяемых в таких устройствах как электрохромные стекла, суперконденсаторы (СК), литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), фотокатализаторы, биосенсоры и датчики газа [1–4]. Среди оксидов переходных металлов, композит на основе WO_3 /ОГ привлекает всё больше внимания.

В настоящем исследовании пленки WO_3 /ОГ были получены с помощью катодного осаждения из 25 мМ раствора прекурсора на основе пероксивольфрамовой кислоты (ПВК), синтезированного в соответствии с [5]. Катодное осаждение осуществлялось пульсирующими потенциалами на поверхности ИТО/РЕТ ($ITO-In_2O_3:xSnO_2$ и РЕТ – полиэтилентерефталат) по следующей схеме: -0.5 В в течение 15 с; -1.5 В в течение 0.5 с. Переменный потенциал позволил индуцировать на поверхности подложки пленки на основе WO_3 , содержащей ОГ. Для получения пленок WO_3 /ОГ, поверхность подложки обезжиривалась в ультразвуковой ванне. Последовательно в ацетоне и в 30% изопропиловом спирте в течение 15 мин, и перед электроосаждением

© Щегольков А.В., Комаров И.А., Малинкина В.О., Комаров А.В., Авдонин Д.Е., 2025

ем пленок, 15 мин в дистиллированной воде. В результате была получена серия образцов $\text{WO}_3/\text{ОГ}$, содержащих 0.1 мг/мл ОГ от 10 до 40 об. %.

На рис. 1а показан образец WO_3 без ОГ, а на рис. 1б, образец с ОГ (40 об. %). Из рис. 1, следует, что образцы имели области без характерного потрескивания с высоким распределением покрытия благодаря элетроосаждению при пульсирующих потенциалах.

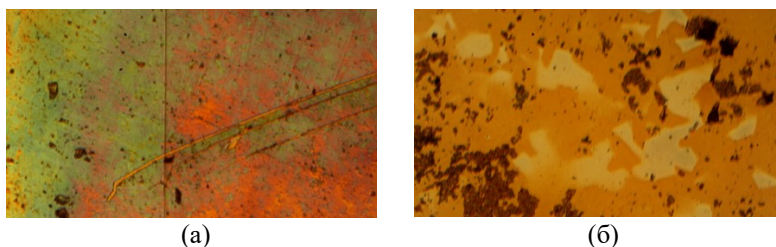


Рис. 1. Снимки с оптического микроскопа (500х увеличение) кристаллических пленок WO_3 (а) и WO_3 с ОГ (б)

На рис. 2а представлены типичные спектры комбинационного рассеяния (КР) высококристаллического WO_3 , полученного катодным осаждением, а на рис. 2б характерные для ОГ/в ОГ спектры КР.

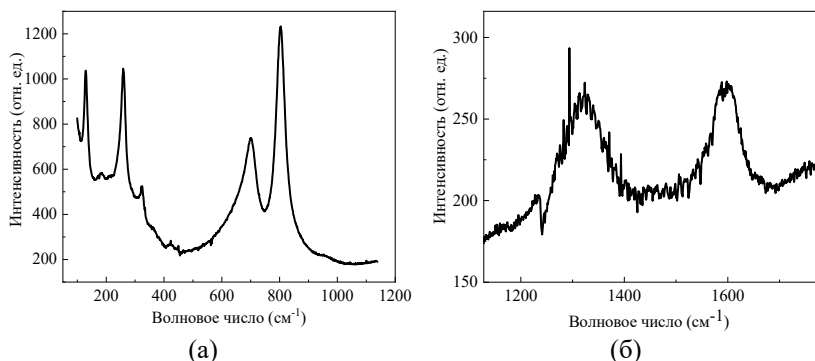


Рис. 2. Раман спектры: кристаллических пленок WO_3 (а) и ОГ (б)

Образец с самым высоким содержанием ОГ (40 об. %) показывает Рамановский спектр, типичный для дигидратирован-

ной формы оксида вольфрама $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Все остальные образцы были охарактеризованы как моногидратированная форма ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). В [6] сообщается, что содержание H_2O оказывает благоприятное воздействие на кинетику интеркалирования лития в WO_3 . При этом в [6] отмечается, что дигидрат оксида вольфрама ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) может быть перспективным кандидатом для использования в гибких электрохромных устройствах.

Согласно рис. 3а, ЦВА-зависимости пленок WO_3 имеют два характерных окислительно-восстановительных пика, в которых образцы электрохромных пленок изменяют цвет на синий и обесцвечиваются (электрохромное переключение). Из рис. 3б, следует, что ЦВА не имеет видимых изменений профиля, т.е. протоны интеркалируются в ОГ без электрохимических реакций. Электроосажденные пленки WO_3 с содержанием ОГ (10–40 об. %) имели максимальную скорость электрохромного переключения (менее 10 с) по сравнению с WO_3 . При этом следует отметить, что для образца, содержащего 40 об. % ОГ наблюдался максимум катодного и анодного пика, характерного для WO_3 без ОГ.

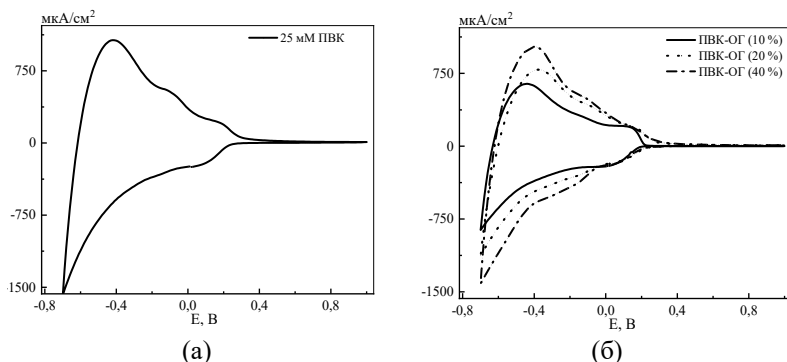


Рис. 3. ЦВА-зависимости пленок в 0.01 М H_2SO_4 : WO_3 (а) и WO_3 с ОГ (б)

Полученные электрохимическим (катодным) осаждением пленки $\text{WO}_3/\text{ОГ}$ с дигидратированным и моногидратированным кристаллическим оксидом вольфрама обладают высокой электрохимической обратимостью из-за высокой кинетики интерка-

лирования ионов. Пленки WO_3 , содержащие ОГ (10 об. %), обладали максимальным временем электрохромного переключения. Таким образом, функциональные пленки $\text{WO}_3/\text{ОГ}$ могут быть рекомендованы в технологиях электрохромного стекла, ЛИА, СК, биосенсоров и фотокатализаторов, в том числе устройств на гибкой основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (FZRR-2024-0003).

1. Shchegolkov A.V. et al. A Brief Overview of Electrochromic Materials and Related Devices: A Nanostructured Materials Perspective // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 2376.

2. Nisa M. et al. Applications of graphene-based tungsten oxide nanocomposites; a review // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2021. V. 13, No. 2. P. 167–196.

3. Mineo G. et al. Investigation of WO_3 Electrodeposition Leading to Nanostructured Thin Films // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 1493.

4. Eda G., Chhowalla M. 2009. Graphene-based composite thin films for electronics // *Nano Letters*. 2009. V. 9, No. 2. P. 814–818.

5. Щегольков А.В., Щегольков А.В. Методы получения светозащитной интеллектуальной тонировки на основе электрохромного наноструктурированного оксида вольфрама (WO_3): синтез и свойства // *Российский химический журнал*. 2025. Т. 69, № 1. С. 20–25.

6. Liang L. et al. High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor-to-metal transition realized by $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ultrathin nanosheets // *Scientific Reports*. 2013. V. 3, No. 1.

ВЛИЯНИЕ ГЛИМОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ТРАНСПОРТ КАТИОНА Li^+ В НАНОКОМПОЗИТНЫХ ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ВВЕДЕНИЕМ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И ДИОКСИДА ТИТАНА

**А.В. Юдина¹, Н.А. Слесаренко¹, Г.Р. Баймуратова¹,
К.Г. Хатмуллина^{1,2}, Д.А.Черняев¹, О.В. Ярмоленко¹**

¹ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка, Московская область, Россия

²Национальный исследовательский университет «Московский
энергетический институт», г. Москва, Россия

Электролит в аккумуляторах с анодом из металлического лития (ЛМА) является одним из важнейших компонентов, определяющих работоспособность всей электрохимической системы. Полимерные электролиты привлекают большое внимание из-за их выдающихся свойств, таких как механическая, термическая и электрохимическая стабильность, безопасность и гибкость. Гель-полимерные электролиты (ГПЭ) сочетают в себе привлекательные свойства как жидкости (высокая проводимость), так и твердого тела (механическая стабильность), но органические растворители в их составе могут негативно влиять как на границу с литием, так быть летучими при высоких температурах. Попытки решения этих проблем привели к появлению нанокompозитных гель-полимерных электролитов (НПЭ), где сочетаются хорошая термостабильность и электрохимические свойства ГПЭ.

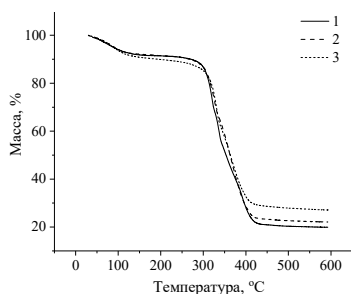
Целью данного исследования явилось изучение влияния хелатных комплексов катиона лития с растворителями: диглим (G2) и тетраглим (G4) на термостабильность и электрохимические свойства НПЭ на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГДА), соли LiBF_4 , ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат (EMIBF_4) и TiO_2 .

НПЭ синтезировали методом радикальной полимеризации ПЭГДА в присутствии 1 мас.% инициатора перекиси бензоила. Состав полимеризуемой композиции: ПЭГДА, LiBF₄, EMIBF₄, G2/G4 и 1 мас. % ПБ на весь образец. Отверждение данной смеси проводили по ступенчатому механизму: 60 °С – 3 ч, 70 °С – 1 ч, 80 °С – 1 ч аналогично [1]. Составы НПЭ приведены в таблице 1.

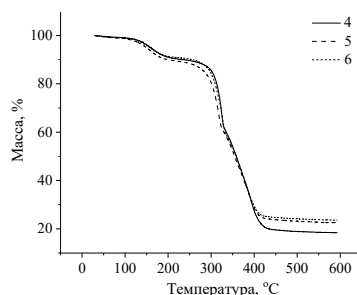
Таблица 1

Составы полимерных электролитов, мас.%

№НПЭ	ПЭГДА ₇₀₀	LiBF ₄	EMIBF ₄	G2	G4	TiO ₂
1	32	4	52	12	-	-
2	31	4	51	12	-	2
3	30	4	49	11	-	6
4	33	4	54	-	9	-
5	32	4	53	-	9	2
6	31	4	51	-	8	6



(а)



(б)

Рис. 1. ТГА пленок НПЭ с диглимом (а) и тетраглимом (б), цифры у кривых соответствуют нумерации образцов в таблице 1

Анализ термической стабильности НПЭ проводили в интервале температур от 30 до 600 °С на приборе STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) с помощью программного обеспечения ProteusAnalysis (NETZSCH) при скорости сканирования 5 °С/мин. Из рис. 1 видно, что пленки НПЭ в интервале температур от комнатной до 300 °С практически не теряют массу, изгиб соответствует разнице в температуре кипения диглима (162 °С) и тетраглима (276 °С). Но затем происходит резкое падение мас-

сы из-за разложения ионной жидкости (350 °C), которая является основным компонентом НПЭ более 50 мас. %. Наночастицы вносят положительный вклад только при 400 °C.

Проводимость образцов пленок НПЭ измеряли методом электрохимического импеданса в симметричных ячейках из нержавеющей стали (НС//НС). Результаты приведены в таблице 2. Из таблицы 2 видно, что удельная проводимость всех составов находится в пределах от 1 до 1.5 мСм/см.

Измерения коэффициентов диффузии проводили на ЯМР-спектрометре BrukerAvance-III 400 МГц, оснащенном блоком градиента diff60 (максимальная амплитуда градиента поля составляла 30 Т/м). ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) на ядрах ${}^7\text{Li}$ (диффузия катионов лития) проводились при частоте 155.5 МГц. Применялась последовательность стимулированного спин-эхо. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Проводимость НПЭ и коэффициенты диффузии на ${}^7\text{Li}$

НПЭ№	Проводимость, См/см, 20 °C	Коэффициент диффузии на ${}^7\text{Li}$, м ² /с			
		I1	Ds-fast	I2	Ds-slow
1	1.9×10^{-3}	0.14	2.1×10^{-11}	0.86	2.6×10^{-12}
2	1.5×10^{-3}	0.13	1.3×10^{-11}	0.87	2.4×10^{-12}
3	1.6×10^{-3}	0.19	1.1×10^{-11}	0.81	2.1×10^{-12}
4	1.3×10^{-3}	0.21	1.5×10^{-11}	0.79	1.3×10^{-12}
5	1.0×10^{-3}	0.13	1.3×10^{-11}	0.87	1.1×10^{-12}
6	1.1×10^{-3}	0.19	1.4×10^{-11}	0.81	1.3×10^{-12}

Из таблицы 2 видно, что коэффициенты диффузии лития не зависимо от присутствия наночастиц имеют 2 вида заселенности с разным по величине коэффициентом диффузии – быстрым (10^{-11} м²/с) и медленным (10^{-12} м²/с). Это говорит о том, что определяющим фактором в проводимости и подвижности катиона лития является его сольватная оболочка из мультидентантных лигандов, а не присутствие наночастиц TiO_2 , как было показано ранее для аналогичной системы с моноидентантным лигандом – этиленкарбонатом [2].

Были собраны ячейки Li/НПЭ/LiFePO_4 , где с двух сторон была произведена обработка поверхности электродов 1 М

LiTFSI в смеси 1,3-диоксолан/диметоксиэтан (ДОЛ/ДМЕ) (1:1 по об.). Состав катода: LiFePO_4 :сажа:ПВДФ-связующее (75:20:5 мас. %). Результаты заряд-разрядного циклирования ячейки $\text{Li}/\text{HPЭ}/\text{LiFePO}_4$ приведены на рис. 2.

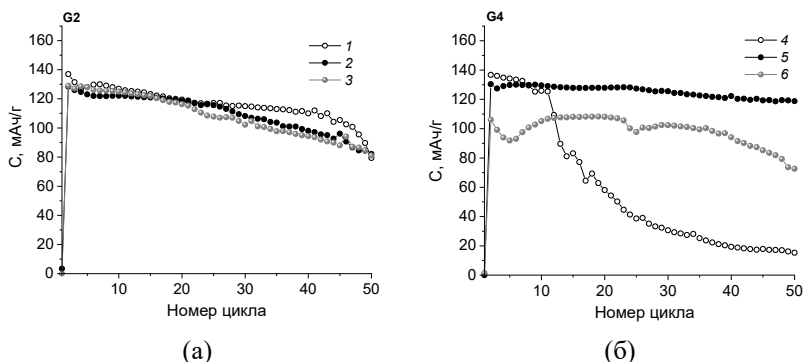


Рис. 2. Зависимость разрядной емкости от номера цикла ячейки $\text{Li}/\text{HPЭ}/\text{LiFePO}_4$ при скорости тока $C/10$ в диапазоне 2.6–3.8 В

Из рис. 2 видно, что ячейки с HPЭ с диглимом работают одинаково, а для тетраглима наблюдаются различия в циклировании, и ячейка с HPЭ5 с 2 мас.% TiO_2 показала лучшую стабильность при емкости 130 mAh/g , что является перспективным для использования в аккумуляторах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования и РФ, номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

1. Хатмуллина К.Г., Юдина А.В., Тулибаева Г.З., Слесаренко А.А., Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Ярмоленко О.В. Влияние сольватного окружения катиона лития на температурный диапазон работы гелевых электролитов для литиевых источников тока // РХЖ (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2025. Т. LXIX, № 1. С. 30–34.

2. Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Khatmullina K.G., Baymurova G.R., Yudina A.V., Tulibaeva G.Z., Shestakov A.F., Volkov V.I., Yarmolenko O.V. Nanocomposite Polymer Gel Electrolyte Based on TiO_2 Nanoparticles for Lithium Batteries // Membranes. 2023. V. 13. P. 776.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
МАТЕРИАЛЫ ЛЕКЦИЙ	
Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки как основа для создания гибридных ИК-фотодетекторов	6
Аккуратов А.В. Подходы к разработке органических полупроводниковых материалов для органической и гибридной электроники	8
Бричкин С.Б., Лочин Г.А. Плазмонные наноантенны повышают характеристики устройств нанофотоники на основе коллоидных квантовых точек	10
Курмаз С.В., Емельянова Н.С., Жиленков А.В., Полетаева Д.А., Смолина А.В., Файнгольд И.И. Экспериментальное и теоретическое исследование межмолекулярных взаимодействий между бычьим сывороточным альбумином и наноразмерными системами гидрофобных флуоресцентных красителей на основе амфифильных сополимеров N-винилпирролидона	14
Курьяков В.Н. Возможности метода ультрамикроскопии для измерения концентрации, размеров и плотности наночастиц	18
Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Волков В.И., Ярмоленко О.В. Механизм ионного переноса в различных пространственных масштабах в электролитах для литиевых источников тока по данным ЯМР	20
Шульга Ю.М. Углеродные наноматериалы в тепловых аккумуляторах	24

Ярмоленко О.В.

- Электродитные системы для низких температур на
основе глимов: дизайн и эффективность использования 25

МАТЕРИАЛЫ ДОКЛАДОВ 29

Абдуллаев М.Г.

- Новые металлополимерные катализаторы синтеза
азотсодержащих органических веществ 29

Авилова И.А., Черняк А.В., Краевая О.В.,

Трошин П.А., Волков В.И.

- Самоорганизация производных фуллерена C_{60} в водных
растворах с различным рН по данным ЯМР ИГМП 33

Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И.,

Бумбина Н.В., Усольцева Н.В.

- Триазины – многофункциональные наноматериалы с
мезогенными и люминесцентными свойствами 35

Анисимов А.В., Акоюн А.В., Гуль О.О.

- Мезопористые биметаллические катализаторы в
окислительном обессеривании углеводородных фракций 39

Баймуратова Г.Р., Мумятов А.В., Кирюхин Д.П.,

Кичигина Г.А., Куш П.П., Ярмоленко О.В.,

Краевая О.А., Трошин П.А.

- Тетлоновая добавка в электролит для неорганических и
органических катодов 43

Баймуратова Р.К., Можжухин С.А.,

Джардималиева Г.И.

- Получение и физико-химические свойства кобальт- и
никельсодержащих углеродных нанокомполитов,
активных в процессе гидрирования магния 46

Баскаков С.А., Баскакова Ю.В., Красникова С.С.,

Шульга Ю.М.

- Токопроводящая композиция из продуктов переработки
рисовой шелухи для создания нагревательного элемента 49

Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М. Самоорганизация в супрамолекулярных ковалентно- связанных бис-стирилбензохинолиновых диадах: влияние на спектральные и фотохимические свойства ...	51
Букичев Ю.С., Богданова Л.М., Бубнова М.Л., Закиев С.Е., Джардималиева Г.И. Влияние наночастиц TiO_2 на релаксационные процессы и температуру стеклования эпоксидных нанокомпозитов	56
Гатауллин А.Р., Абрамов В.А., Богданова С.А. Получение дисперсий фуллерена для модифицирования полимерных гелей	59
Гулиева Т.М., Курбанова Н.И. Металлсодержащие нанокомпозиты на основе изотактического полипропилена и бутадиен- стирольного каучука	62
Джабиева З.М., Шилов Г.В., Ильященко В.Ю., Дмитриев А.И., Жидков М.В., Савиных Т.А., Джабиев Т.С. Наноразмерный тетраядерный кластер кобальта. Строение, магнитные и каталитические свойства в реакции окисления воды в искусственном фотосинтезе	65
Емельянова В.Г., Щитовская Е.В., Колзунова Л.Г. Синтез и свойства нанокомпозитов на основе полимеров с включением биметаллических наночастиц	69
Заморецков Д.С., Живчикова А.Н., Никитенко Н.Г., Теплякова М.М., Кузнецов И.Е., Конушкин И.А., Аккуратов А.В. Влияние блока А' в дырочно-транспортных полимерах с [X-DA'D] _n архитектурой на характеристики устройств гибридной тонкопленочной электроники	74
Ибрагимова К.О., Ахмедов М.А. Мембранный электролиз в растворах диметил- сульфоксида	76

Касаткина М.А., Турилова Е.С., Магдалинова Н.А., Груздев М.С., Ключев М.В.	
Синтез и свойства оснований Шиффа на основе ароматических аминов и альдегидов	79
Кашапов Д.Р., Дёмкин Д.В., Галушко А.А., Федоткина А.П., Иванова В.А., Спирин М.Г., Кацаба А.В., Разумов В.Ф.	
Исследование фотопроводимости тонких плёнок коллоидных квантовых точек сульфида свинца	85
Ковалева А.А.	
Влияние условий электрохимической эксфолиации графита на кинетические параметры процесса	90
Комиссарова Е.А., Куклин С.А., Емельянов Н.А., Фролова Л.А., Трошин П.А.	
Новые органические π -сопряженные полимеры как перспективные дырочно-транспортные материалы для высокоэффективных перовскитных солнечных батарей	92
Косаренина М.М.	
Углеродные точки функционализированные индиго- кармином как рецепторный элемент электро- химического сенсора на гидроксиламин	94
Кузнецов И.Е., Живчикова А.Н., Теплякова М.М., Аккуратов А.В.	
Сопряженные полимеры на основе тиазолотиазола перспективные полупроводники для органической и гибридной электроники	98
Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И., Салькова А.М., Коновалова А.А., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.	
Моделирование ассоциатов 1,4-бис(3,4- дигексилоксифенил-оксадиазола)-терефталевой кислоты	100
Левченко И.Н., Панкратов В.С., Владимиров Г.К., Левченко А.А., Володяев И.В.	
Исследование структуры кардиолипина, ацильной цепи в составе цитохрома C с кардиолипином активированной кумаринами C_{334} и C_{314} хемилюминес- ценции под действием гетерогенного катализатора	104

Лочин Г.А., Певцов Д.Н. PUMP-PROBE спектроскопия как метод исследования процесса переноса заряда в слоях коллоидных квантовых точек CsPbBr ₃	106
Мамедова Г.Г., Курбанова Н.И. Получение и изучение свойств нанокмползтов на основе смеси полиэтиленов высокого и низкого давления с кобальтсодержащими нанонаполнителями ...	109
Матюхин П.Б., Спирин М.Г. Особенности применения тлоацетамлда в качестве прекурсорса серы в синтезе коллоидных квантовых точек сульфла свинца	111
Мозгова В.А., Блчан Н.Г., Овченкова Е.Н., Ксенофонтов А.А. Самосборка донорно-акцепторных систем на основе <i>мезо</i> -замещенных порфириновых комплексов кобальта(II) и фуллера[60]пирроладиново, их спектральные и фотоэлектрохимические свойства	113
Певцов Д.Н., Николенко Л.М., Товстун С.А., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки кристаллофосфоров как новый класс гибридных люминофоров	117
Ракитин В.В., Бакланова У.Р., Гапанович М.В. Влияние типа анодированной подложки и температуры синтеза на структуру нанокмползтов на основе CdTe ...	120
Сидельцев М.Е., Кузнецов И.Е., Пирязев А.А., Анохин Д.В., Ахьямова А.Ф., Аккуратов А.В. Разработка органических полупроводниковых материалов донорно-акцепторного типа для высокоэффективных устройств тонкопленочной электроники	124
Сидоров В.Л., Баймуратова Р.К., Джардималиева Г.И. Химическая стабильность фотокаталитически-активных кмпозитов Fe ₃ O ₄ /γ-Fe ₂ O ₃ @Fe-MOF для разложения органических загрязнителей	128

Сизов Л.Р., Козлов А.В., Горячев Н.С., Рыбкин А.Ю. Переключение между механизмами I и II типа фототоксической активности за счет направленного дизайна фотосенсибилизаторов на основе органических донорно-акцепторных структур	131
Слесаренко А.А., Слесаренко Н.А., Баймуратова Г.Р., Черняев Д.А., Ярмоленко О.В. Исследование характеристик новой сольватно-ионной жидкости на основе соли LITFSI и тетраглима в различном мольном соотношении	134
Смолина А.В., Королева К.Р., Астафьев О.М., Полетаева Д.А., Курмаз С.В., Файнгольд И.И. Наноразмерные системы куркумина на основе сополимеров N-винилпирролидона и их анти- оксидантная активность	138
Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В. Квантово-химическое моделирование металлирования поли-NATN атомами Li и K	140
Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В. Квантово-химическое моделирование транспорта катиона лития с сольватной оболочкой из диглима и тетраглима в гель-электролитах на основе диакрилата полиэтиленгликоля и ионной жидкости	144
Ульянов И.В., Рыбкин А.Ю., Ходос И.И., Емельянова Н.С., Курмаз С.В. Фотофизические свойства наноразмерного гидрофобного метилфеофорбида <i>a</i> в составе полимерных композиций и его перспективы для фотодинамической терапии	149
Филиппов А.А., Федоров М.С., Сырбу С.А. Мезоморфные свойства H-комплексов на основе 4-алкилбензолсульфокислот и производных пиридина ...	152

Хатмуллина К.Г., Юдина А.В., Тулибаева Г.З., Слесаренко А.А., Слесаренко Н.А., Черняк А.В., Ярмоленко О.В.	
Создание полимерных электролитов для литиевых источников тока с учетом влияния сольватного окружения Li^+ на транспортные свойства ионов	156
Чориев А.У., Абдуллаев М.Г., Абдушукуров А.К., Нормуродов И.У.	
Реакции натриевых солей оксикислот с ареновыми эфирами монохлоруксусной кислоты	160
Чориев А.У., Абдуллаев М.Г., Клюев М.В.	
О применении некоторых иммобилизованных катализаторов в синтезе 3-метоксифенилфеноксиацетата	164
Шестаков А.Ф.	
Трансформация фотохромных молекул под влиянием взаимодействия с металлокомплексами	166
Шестаков А.Ф.	
Построение и анализ канонического энергетического профиля элементарной химической реакции	170
Щегольков А.В., Комаров И.А., Малинкина В.О., Комаров А.В., Авдонин Д.Е.	
Функциональные пленки на основе оксида вольфрама с оксидом графена, полученные электроосаждением	174
Юдина А.В., Слесаренко Н.А., Баймуратова Г.Р., Хатмуллина К.Г., Черняев Д.А., Ярмоленко О.В.	
Влияние глимовых растворителей на транспорт катиона Li^+ в нанокompозитных гель-полимерных электролитах с введением ионной жидкости и диоксида титана	178

Сетевое издание

ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

**Сборник научных статей
X Всероссийской школы-конференции
молодых ученых**

Россия, Иваново, 16–20 июня 2025 г.

[12+]

Директор издательства Л.В. Михеева

Выпускается в авторской редакции

Дата размещения на сайте 03.07.2025.

Уч.-изд. л. 10,0. Объем 8,3 Мб.

Издательство «Ивановский государственный университет»

✉ 153025 Ивановская обл., г. Иваново, ул. Ермака, 39

☎ (4932) 93-43-41. E-mail: publisher@ivanovo.ac.ru