

Федеральное агентство научных организаций
Российский фонд фундаментальных исследований
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Российская академия наук
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Ивановский государственный химико-технологический университет



**IX Международная научная конференция
"Кинетика и механизм кристаллизации.
Кристаллизация и материалы будущего"**

13 - 16 сентября 2016 г.
г. Иваново, Россия

С использованием метода молекулярной динамики проведено исследование сольватных структур, образуемых салициловой кислотой и ее производными: ацетилсалициловой кислотой, метилсалицилатом, салициламидом и салицилатом натрия в сверхкритическом диоксиде углерода с добавкой соразтворителя (метанол.) Установлено, что механизм сольватации данных соединений различен. Салициловая и ацетилсалициловая кислота через атом водорода карбоксильной группы образуют с метанолом устойчивые водородносвязанные комплексы. Для метилсалицилата, у которого карбоксильный водород замещен метильным радикалом, локализация соразтворителя в ближайшем окружении не свойственна, а образование водородных связей с метанолом носит случайный, кратковременный характер. В случае салициламида селективная сольватация молекулами соразтворителя явно выражена, однако образования стабильных комплексов определенной конфигурации не происходит. Салициламид способен образовывать водородные связи с метанолом через несколько функциональных групп, но продолжительность существования данных связей невелика. За счет образования и разрыва этих связей происходит постоянная перестройка его сольватной оболочки. Салицилат натрия находится в сверхкритическом диоксиде углерода в виде недиссоциировавшей ионной пары, несмотря на присутствие соразтворителя. Ему свойственна наиболее высокая степень селективной сольватации молекулами соразтворителя, поскольку он способен образовывать устойчивые водородные связи с несколькими (до 6-ти) молекулами метанола одновременно, являясь по отношению к метанолу, в отличие от остальных рассмотренных соединений, акцептором водорода.

Образование водородных связей с соразтворителем является причиной увеличения растворимости полярных соединений в сверхкритическом диоксиде углерода. Если повышение растворимости салициловой и ацетилсалициловой кислоты в присутствии метанола – давно известное и неоднократно исследованное явление, то относительно остальных соединений, при том что процессы с их участием в среде сверхкритического флюида исследовались неоднократно, информации о влиянии соразтворителей в литературе нет. Основываясь на полученных данных об образовании водородных связей и селективной сольватации, можно предположить, что растворимость салициламида и салицилата натрия в присутствии метанола повысится, тогда как растворимость метилсалицилата изменится мало.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 14-03-00497-а).

КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛЕЙ УСРЕДНЕНИЯ МЕЖЪЯДЕРНЫХ РАССТОЯНИЙ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ 2-МЕТИЛ-4-МЕТИЛИДЕН-5-ОКСО-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Белов К.В.¹ Ходов И.А.^{2,3}

¹ *Ивановский государственный университет, Иваново, Россия*

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

³ *Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань, Россия*
iakh@isc-ras.ru

Исследование конформационного многообразия молекул 2-метил-4-метилен-5-оксо-3-карбоновой кислоты является важным с биологической точки зрения и вызывает растущий интерес за последние годы [1], что делает ее на данный момент достаточно хорошо изученной. Данный интерес обусловлен, прежде всего, высокой конформационной лабильностью молекул данного соединения в растворе. С точки зрения спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера NOESY молекулы 2-метил-4-метилен-5-оксо-3-карбоновой кислоты попадают в режим малых, что означает низкую чувствительность полученных спектров, не смотря на их высокое разрешение. Поэтому для данного вида экспериментов важно не только качественное измерение спектров, но и корректное усреднение межъядерных расстояний. В литературе на данный момент времени известно множество подходов для усреднения межъядерных расстояний [2], которые применяются в зависимости от типа внутримолекулярной подвижности исследуемых молекул. О корректности выбора моделей усреднения межъядерных расстояний ведутся споры [3,4].

С целью отработки подходов усреднения межъядерных расстояний была выбрана молекула 2-метил-4-метилен-5-оксо-3-карбоновой кислоты, так как она хорошо изучена и обладает множеством видов внутримолекулярной конформационной лабильности. Были рассчитаны межъядерные расстояния для всех возможных конформеров и проведено сравнение полученных расстояний с результатами различных видов экспериментов ЯМР приведенных в литературе.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при финансовой поддержке фондов

РФФИ (проекты № 16-03-00640 и 16-53-150007) и гранта Президента РФ по поддержке молодых ученых (МК-9048.2016.3).

1. A. Kolmer, L.J. Edwards, I. Kuprov, C.M. Thiele, *J. Magn. Res.*, 2015, **261**, 101–109.
2. I.A. Khodov, S.V. Efimov, V.V. Klochkov, L.A.E. Batista de Carvalho, M.G. Kiselev, *J. Mol. Struct.*, 2016, **1106**, 373–381.
3. I.A. Khodov, M.G. Kiselev, S.V. Efimov, V.V. Klochkov, *J. Magn. Res.*, 2016, **266**, 67–68.
4. C.M. Thiele, A. Kolmer, *J. Magn. Res.*, 2016, **266**, 69–72.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ Al_2O_3 -ПИЛЛАРОВ СЛОИСТО-СТОЛБЧАТОЙ СТРУКТУРЫ Li^+ -ДОПИРОВАННОГО ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Карасев Н.С., Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

workingfish1992@lenta.ru

Получение и исследование свойств новых функциональных 2D-наноматериалов (сорбентов, носителей катализаторов, твердых электролитов и др.) на основе слоистых алюмосиликатов является одним из актуальных научных направлений. Вследствие сложного химического состава и микроструктуры функциональных материалов проблема оптимизации их характеристик для прикладных целей, и в частности твердых электролитов связана с определением механизмов переноса носителей заряда. Поэтому исследование электропроводящих свойств допированных легкими щелочными ионами слоисто-столбчатых структур с учетом их реальной микроструктуры является важной и актуальной задачей.

Метод импедансной спектроскопии позволяет в ряде случаев разделить и определить вклады от различных элементов микроструктуры в полную проводимость образца. Эффективность этого метода при исследовании пилларных материалов обусловлена тем, что большинство из них являются структурно неоднородными образцами, транспорт носителей заряда в которых имеет ряд существенных особенностей. Использование метода импедансной спектроскопии дает возможность получить дополнительную информацию об электрофизических свойствах пилларных 2D-наноматериалов, качественно и количественно описать вклады протонной и ионной (в частности, свободных ионов легких щелочных металлов) в их диффузионную проводимость.

Целью работы было изучение электропроводящих свойств исходного и допированного ионами Li^+ Al_{13} - и Al_{30} -пилларного ММ.

Измерения методом импедансной спектроскопии показали, что для Al_{13} - и Al_{30} -пилларных образцов ММ проводимость по ионам лития оказалась на несколько порядков выше электропроводности природного монтмориллонита. Наличие ансамбля пилларов в межслоевом пространстве обеспечивает ускоренную диффузию ионов лития по их поверхности и соответственно повышенную электрическую проводимость. В Al_{13} - и Al_{30} -пилларном ММ, допированном литием в температурном интервале около 370-420°C наблюдались температурные аномалии проводимости и которые отсутствовали у немодифицированного ММ. Их природа, по всей видимости, связана с химическими трансформациями Al_2O_3 -пилларов и сопутствующими реакциями с переносчиками заряда - ионами лития. Отметим, что выполненные для допированного ионами Li^+ Al_{13} - и Al_{30} -пилларного ММ ДСК измерения не выявили сколь-нибудь значимых тепловых эффектов в этой области. На этом примере показано, что применение метода импедансной спектроскопии позволяет получить интересную дополнительную информацию о характере химических превращений как поликатионов Al_{13} , так и Al_{30} через промежуточную бемитоподобную модификацию в форму γ - Al_2O_3 -пилларов в межслоевом пространстве ММ при формировании слоисто-столбчатой структуры 2D-пилларных наноматериалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-01016 а)

НАНОКАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ МУЛЬТИМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Носов Р.В., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

romanosow@mail.ru

Создание перспективных систем доставки лекарственных форм является интенсивно развивающимся направлением современной фармацевтической химии. Одним из приоритетных направлений развития данной области знания является использование различных гиперразветвленных структур (дендримеров и полимеров) в качестве систем доставки терапевтических форм.