



Министерство науки и высшего образования РФ  
Российская академия наук  
Отделение химии и наук о материалах РАН  
Федеральный исследовательский центр  
химической физики имени Н.Н. Семенова РАН  
Институт проблем химической физики РАН



# Международная научная конференция СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА – НА СТЫКЕ ФИЗИКИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ

сборник тезисов

к 125-летию со дня рождения Н.Н. Семенова,  
90-летию ФИЦ ХФ РАН,  
65-летию ИПХФ РАН,



29 ноября – 3 декабря 2021 года  
Черноголовка

Министерство науки и высшего образования РФ  
Российская академия наук  
Отделение химии и наук о материалах РАН  
Федеральный исследовательский центр  
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
Институт проблем химической физики РАН

**МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
"СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА  
НА СТЫКЕ ФИЗИКИ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ"**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ**

Черноголовка, 29 ноября – 3 декабря 2021 г.

Москва –Черноголовка

2021

ББК 24.7  
Б48

Редакционная коллегия:

Председатель *И.В. Ломоносов,*  
*М.П. Березин, М.Л. Бубнова, Е.В. Голосов,*  
*С.В. Карпов, Е.О. Перепелицина*

Конференция проводится при финансовой поддержке  
Министерства науки и высшего образования РФ

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Института проблем химической физики РАН

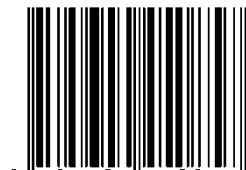
**Сборник** тезисов Международной научной конференции  
"Современная химическая физика на стыке физики, химии и  
биологии". Тезисы докладов. / [отв. ред. - М.П. Березин]. –  
Черноголовка: ИПХФ РАН, 2021. – 456 с.

ISBN 978-5-6044508-5-7

В сборнике опубликованы тезисы докладов, представленных на Международную научную конференцию "Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии". Приводятся результаты последних исследований и разработок по следующим направлениям: химическая физика горения и взрыва, экстремального состояния вещества; химическая физика в науках о материалах; химическая физика в науках о жизни; химическая физика процессов и технологий, определяющих развитие современной цивилизации. Материалы будут полезны всем, кто занимается научной деятельностью и интересуется современными достижениями науки.

Обложка оформлена Л.М. Николенко

ISBN 978-5-6044508-5-7



© Федеральный исследовательский  
центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, 2021  
© Институт проблем химической  
физики РАН, 2021

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

Сопредседатели	<i>С.М. Алдошин, В.А. Надточенко</i>
Заместители председателя	<i>Э.Р. Бадаמיшина, М.Н. Ларичев</i>
Ученые секретари	<i>М.П. Березин, С.В. Карпов</i>
Члены оргкомитета	<i>М.В. Алфимов, М.И. Алымов, С.Д. Варфоломеев, М.П. Егоров, В.В. Иванов, С.Н. Калмыков, И.Н. Курочкин, С.В. Люлин, А.Г. Мажуга, А.Л. Максимов, А.М. Медведев, В.Б. Минцев, Ю.М. Михайлов, А.А. Онищук, М.А. Островский, В.Н. Пармон, А.Р. Хохлов, А.К. Чернышёв, И.Н. Чугуева, О.И. Шевалеевский, Л.Г. Щербакова</i>

## **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ**

Сопредседатели	<i>А.А. Берлин, И.В. Ломоносов</i>
Заместители председателя	<i>Е.В. Голосов, А.В. Чертович</i>
Ученые секретари	<i>М.П. Березин, С.В. Карпов</i>
Члены оргкомитета	<i>А.В. Айбуш, В.И. Бухтияров, М.О. Галлямов, М.В. Горшков, Ю.А. Добровольский, Д.А. Иванов, Д.М. Иткис, С.А. Курочкин, М.Я. Мельников, А.М. Музафаров, А.В. Немухин, Е.Н. Николаев, В.Ф. Разумов, И.В. Седов, А.А. Терентьев, С.М. Фролов, С.Н. Чвалун, Д.А. Черепанов, Л.С. Яновский</i>

## **ОТВЕТСТВЕННЫЕ ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ:**

Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
Институт проблем химической физики РАН

## СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады	5
Химическая физика горения и взрыва, экстремального состояния вещества	18
Химическая физика в науках о материалах	92
Химическая физика в науках о жизни	329
Химическая физика процессов и технологий, определяющих развитие современной цивилизации	403



## *Пленарные доклады*

**РАЗВИТИЕ РАБОТ АКАДЕМИКА А.Г. МЕРЖАНОВА В  
ОБЛАСТИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

Альмов М.И., Загоржевский В.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук,  
Черноголовка, Россия  
alymov@ism.ac.ru*

Открытие, сделанное в 1967 г. А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций» стало основой нового метода получения неорганических соединений, который был назван самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Особенность данного метода заключается в том, что синтез вещества осуществляется в режиме горения за счет взаимодействия компонентов исходной реакционной смеси с выделением энергии. Одним из первых направлений применения данного метода было получение керамических порошков, таких как карбиды, бориды, силициды, нитриды. В настоящее время, данное направление получило значительное развитие.

Исследованы закономерности СВС нитрида алюминия в промышленном реакторе с участием газифицирующихся добавок (ГД) ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ). Установлено, что продукты разложения ГД влияют на механизм структурообразования. Разработаны методы управления морфологией частиц нитрида алюминия. Разработаны технологии СВС нитрида алюминия для получения порошков с заданными характеристиками в зависимости от области применения. В ИСМАН организовано опытное производство порошков нитрида алюминия различного назначения производительностью 1,5 тонн в год.

Установлено, что при введении оксида иттрия в состав шихты, происходит очистка нитрида алюминия от примеси растворенного кислорода с образованием вторичных фаз в виде алюминатов иттрия ( $\text{AlYO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Y}_4\text{O}_9$ ). На основании этого исследования разработана технология получения композиционного порошка общего состава  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  для спекания теплопроводящей диэлектрической керамики. Получены образцы керамики с теплопроводностью 200 Вт/(м·К).

Экспериментально исследованы закономерности синтеза альфа-фазы нитрида кремния  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  с использованием ГД, установлено, что масштабный фактор, (высота слоя, масса и пористость шихты) оказывает критическое влияние на возможность синтеза  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Экспериментально установлено, что при использовании компонентов шихты с содержанием кислорода 0,5-0,7% масс. можно осуществить синтез  $\text{Si}_3\text{N}_4$  методом СВС с содержанием альфа-фазы до 95% масс. при температуре до 1800°C. Разработана технология СВС  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с волокнистой формой частиц, удельной поверхностью 9-12 м<sup>2</sup>/г и содержанием альфа-фазы 96-98% масс.

Впервые проведены исследования по использованию классифицированных порошков кремния для синтеза  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Впервые разработана технология СВС  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  без использования газифицирующихся добавок. Проведены исследования по влиянию добавок легкоплавких солей NaF и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , на морфологию частиц и фазовый состав  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Установлено, что введение в состав шихты 1,0% масс. NaF или  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  предотвращает реализацию газофазного механизма структурообразования и способствует формированию частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$  равноосной формы. По результатам данного исследования впервые разработана технология СВС порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с равноосной формой частиц.

Проведены исследования по синтезу композиции в системе  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ . Установлено, что основную роль в формировании фазового состава композиции играет температура синтеза и количество примеси кислорода в компонентах шихты. Использование сырья с низким содержанием примеси кислорода позволило расширить температурный диапазон синтеза композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  и увеличить содержание альфа фазы до 95% масс. Впервые разработана СВС-технология получения композиционного порошка на основе  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  состава  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ . На основе разработанного композиционного порошка в ОАО «ОНПП «Технология» разработаны и паспортизованы два керамических материала на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : материал конструкционный жаропрочный керамический ОТМ-929 и в системе  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ , материал ОТМ-930.

Впервые разработана СВС технология азотирования сплава ВнАл-1 в промышленном реакторе. Разработана технология азотирования отходов производства лигатуры VAl с содержанием ванадия 60-75% масс. с целью их утилизации и получения азотсодержащего материала состава V-Al-N. Азотированный сплав



внедрен в качестве азотирующего агента для получения азотсодержащей лигатуры на АО «Уралредмет» г. Верхняя Пышма.

Впервые разработана технология СВС получения порошка нитрида циркония фракции 40-50 мкм, состоящего из монокристалльных частиц, для плазменного нанесения жаростойкого покрытия. В ИСМАН организовано опытное производство объемом 200 кг/год. Порошок используется на АО «Воткинский завод», г. Воткинск.

## РОЛЬ ГАЗОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Арутюнов В.С.<sup>1,2,@</sup>

<sup>1</sup>*Федеральный исследовательский центр химической физики*

*им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

@\_v\_agutyunov@mail.ru

Развитие современной газохимии происходит под влиянием двух глобальных трендов: нарастающего дефицита традиционных ископаемых углеводородных ресурсов и угрозы нарушения глобального экологического и климатического равновесия. Парижское соглашение по климату провозгласило ведущую роль в решении климатических проблем декарбонизации мировой энергетики за счет перехода на возобновляемые источники энергии (ВИЭ) и замены углеводородных энергоносителей водородом. В связи с этим необходима оценка объема необходимого для этого водорода и реальных источников его получения.

Анализ показывает, что для полного замещения углеводородных источников энергии, на которые приходится 85% ее потребления, а мировой объем производства которых достигает 12 млрд т н.э. [1], потребуется не менее 10 млрд т  $H_2$  при современном объеме его годового потребления немногим более 80 млн т, используемом в основном на производство аммиака и нефтехимию. Несложно оценить, что весь мировой потенциал атомной энергетики способен производить всего ~140 млн т  $H_2$ /год, а гидроэнергетики – ~200 млн т  $H_2$ /год при принципиальной невозможности многократного увеличения производимой этими источниками энергии [2].

Производство такого объема водорода за счет солнечной энергии или любого другого вида ВИЭ потребует выделение для этих целей более 1 млн км<sup>2</sup>, т.е. ~1% земной суши. Изъятие таких площадей из природных экосистем вызовет экологическую катастрофу, а в земной коре нет необходимого количества редких элементов и даже конструкционных материалов для производства и регулярного обновления соответствующего объема оборудования [3].

Вплоть до создания термоядерной энергетики наиболее реальным ресурсом для производства  $H_2$  является природный газ. Но для производства водорода, эквивалентного по энергосодержанию потребляемому в настоящее время природному газу, требуется 2-3-х

кратный рост его добычи, а для полной замены всех ископаемых углеводородов эту величину необходимо увеличить еще в три раза.

Поскольку химическая конверсия природного газа и угля в настоящее время является единственным реальным источником получения водорода в масштабах, соизмеримых с потреблением ископаемых углеводородов, решающее значение для снижения глобальной эмиссии CO<sub>2</sub> будет иметь создание более эффективных технологий конверсии в H<sub>2</sub> огромных ресурсов природного газа.

На пути перехода к глобальному использованию водорода в качестве экологически чистого энергоносителя лежат еще несколько очень серьезных проблем. Это отсутствие экономически приемлемых технологий хранения и транспортировки промышленных объемов водорода, а также его крайне низкое объемное энергосодержание, делающее малорентабельной его транспортировку на большие расстояния. Эти проблемы можно обойти, перейдя на распределенное малотоннажное производство водорода из местных источников или сетевого природного газа непосредственно в местах его потребления. Но для этого необходимы принципиально новые технологии.

Одной из таких технологий может стать комбинированный процесс на основе некаталитической матричной конверсии углеводородных газов в синтез-газ с последующей каталитической паровой конверсией CO в дополнительное количество водорода [4, 5]. Этот автотермический процесс позволяет использовать углеводородные газы практически любого состава и происхождения, обеспечивает рентабельность в большом диапазоне производительности, имеет высокую объемную производительность, более чем в 10 раз превышающую таковую в традиционных технологиях, компактность и низкую металлоемкость, прост в обслуживании, имеет низкие капитальные и операционные затраты.

[1] BP Statistical Review of World Energy, 2020

[2] Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В., 2017, Успехи химии. **86**. 777–804.

[3] Арутюнов В.С., 2021, Вестник РАН. **91**. 3–12.

[4] Nikitin A., Ozersky A, Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V., 2019, Chem. Eng. J. 377. ISCRE 25 Special Issue, article 120883.

[5] Арутюнов В.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Озерский А.В., Зимин Я.С., 2021, ЖТФ, **91**. 713–720.

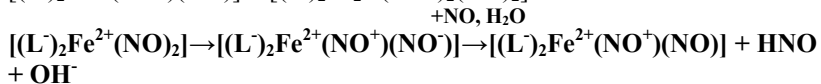
# ФИЗИКО-ХИМИЯ ДИНИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ТИОЛ-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ КАК ДЕТЕРМИНАНТ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Ванин А.Ф.

ФИЦ Химической Физики им. Н.Н. Семёнова РАН. Москва

vanin.dnic@gmail.com

Показано, что динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ), функционирующие в живых организмах в качестве «рабочей формы» одного из универсальных регуляторов метаболических процессов — монооксида азота (NO), могут выступать в живых организмах не только в качестве доноров этих молекул, но и в качестве доноров катионов нитрозония (NO<sup>+</sup>), образующих с присутствующими тиолами S-нитрозотиолы (RS-NO), а в их отсутствие гидролизующиеся (в реакции с анионами гидроксила) до анионов нитрита. Эта способность ДНКЖ определяется существованием железо-динитрозильных фрагментов (ЖДНФ) этих комплексов в одной из их резонансных структур, описываемой как Fe<sup>2+</sup>(NO<sup>+</sup>)(NO). Такая структура возникает в результате реакции диспропорционирования двух молекул NO, связывающихся с катионом двухвалентного железа, с последующим протонированием образующегося аниона нитроксила и его выходом из лигандного окружения железа. Включение вместо него третьей молекулы NO и приводит к образованию в моноядерных ДНКЖ указанной выше резонансной структуры ЖДНФ (Схема 1). В соответствии с этой структурой формулы моно- и биядерной форм ДНКЖ (М- и Б-ДНКЖ), включающие в себя различные анионные (L<sup>-</sup>) лиганды, могут быть представлены соответственно как [(L<sup>-</sup>)<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>(NO<sup>+</sup>)(NO)] и [(L<sup>-</sup>)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub><sup>2+</sup>(NO<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>]



## Схема 1

При включении в ДНКЖ в качестве анионных лигандов соединений, не содержащих тиоловых групп, комплексы становятся неустойчивыми из-за гидролиза катионов нитрозония, входящих в состав этих комплексов. Потеряв эти катионы, М- и Б-ДНКЖ превращаются в мононитрозильные комплексы железа (МНКЖ) (формула [(L<sup>-</sup>)<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>(NO)]). Что касается высвобождающихся катионов нитрозония, они переходят в раствор, где гидролизуются до анионов нитрита (при сохранении нейтральных значений pH).

Иная ситуация реализуется для ДНКЖ при включении в них тиол-содержащих анионных ( $RS^-$ ) лигандов, характеризующихся в отличие от других анионных лигандов высокой электрон-донорной активностью. Перенос электронной плотности с атомов серы на катионы нитрозония приводит к нейтрализации положительного заряда на этих лигандах и тем самым к подавлению их гидролиза (взаимодействия катионов нитрозония с анионами гидроксила). В результате резко повышается стабильность ДНКЖ, что и обеспечивает функциональную активность этих комплексов в живых организмах как доноров нейтральных молекул NO и катионов нитрозония ( $NO^+$ ).

Изучение биологической активности ДНКЖ с тиол-содержащими лигандами показало, что высвобождающиеся из них молекулы NO, как правило, оказывают на клетки и ткани в экспериментах *in vivo* и *in vitro* позитивное, регуляторное действие. Например, эти комплексы, как доноры NO, расслабляют кровеносные сосуды, понижают артериальное давление, блокируя агрегацию тромбоцитов, ослабляют тромбоз сосудов, повышая эластичность эритроцитов, усиливают микроциркуляцию, инициируя пролиферацию гранулоцитов в ткани раны, ускоряют её заживление, повышая кровоснабжение кавернозной ткани пениса, повышают его эрекцию. Наконец, как показано в самое последнее время, низкомолекулярные ДНКЖ, поступая в желудок и связываясь там с белками, такими как муцин и альбумин, способны, преодолевая гемато-энцефалический барьер и активируя нейрогенез, повышать когнитивные способности мышей и крыс. Напротив, высвобождающиеся из ДНКЖ катионы нитрозония, по-видимому, вызывая S-нитрозирование различных жизненно-важных тиол-содержащих белков, как правило, оказывают на клетки и ткани негативное, токсическое действие. Эти результаты были получены нами и немецкими исследователями на культурах нормальных, опухолевых и бактериальных клеток. При этом было обнаружено резкое усиление цитотоксического действия ДНКЖ в присутствии производных дитиокарбамата. Последние, как было показано нами, было обусловлено разрушительным действием дитиокарбаматов на ЖДНФ, приводившем к образованию стабильных мононитрозильных комплексов железа с дитиокарбаматами и высвобождению катионов нитрозония из ЖДНФ. Аналогичный результат был получен в опытах по воздействию ДНКЖ и дитиокарбаматов на перевивные опухоли у мышей. Полное подавление пролиферации эндометриоидных опухолей было получено при действии ДНКЖ на крыс с экспериментальным эндометриозом.

Есть основание предполагать, что обработка дыхательных путей у животных и человека распылёнными водными растворами ДНКЖ как донорами катионов нитрозония может обеспечить подавление коронавирусной инфекции. Не исключено, что эти катионы, иницируя S-нитрозирование протеазы хозяина и вируса, будут ингибировать эти ферменты, блокируя тем самым проникновение РНК вируса в клетки хозяина и его размножение в этих клетках.

1. Vanin A.F. “*Dinitrosyl Iron Complexes as a “Working Form” of Nitric Oxide in Living Organisms*” Cambridge Scholars Publishing, Cambridge, UK, 2019

2. Vanin A.F. “Physico-chemistry of dinitrosyl iron complexes as a determinant of their biological activity” 2021, Intern. J. Mol. Sciences, **221**, 356 -386

## **КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В МОЗГЕ ЧЕЛОВЕКА**

Варфоломеев С.Д.

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,  
Институт физико-химических основ функционирования сетей  
нейронов и искусственного интеллекта  
Москва, Россия,  
sdvarf@bk.ru*

Химическая кинетика – базовая методология изучения механизмов химических и биологических явлений (академик Н.Н. Семенов). В высшей степени актуальная область химической кинетики – изучение молекулярных механизмов процессов в мозге человека, создание физико-биохимических представлений об основах памяти, источника регуляторного обеспечения функционирования организма.

В докладе обсуждаются экспериментальные и теоретические методы неинвазивного исследования химических реакций в нейросистемах, включая ЯМР-спектроскопию, магнитно-резонансную томографию (фМРТ), QMMM моделирование, исследование динамики BOLD-сигналов, кинетическое моделирование биохимических процессов, создание «цифрового двойника» процесса.

Методами квантово-механического / молекулярно-механического моделирования расшифрованы механизмы функционирования ряда ключевых ферментов центральной нервной системы (ацетилхолинэстераза, N-ацетиласпартатгидролаза, N-ацетиласпартатглютаматгидролаза). Проведен анализ роли ферментов в функционировании ЦНС и дано объяснение ряда наблюдаемых генетических патологий.

Проведен детальный экспериментальный и кинетический анализ молекулярной природы нейро-васкулярного сопряжения – импульсного ответа микрокапиллярной системы зоны возбуждения на нейрональный сигнал, как одного из ключевых механизмов функционирования мозга как биокомпьютера.

Методами химико-кинетического моделирования исследовано поведение холинэргических синапсов и холинэргической системы - базовой системы, ответственной за обучение и неврологическую память. Показана ключевая роль рН-импульсов, сопряженных с действием ацетилхолинэстеразы. Сформулирована экспериментально

обоснованная концепция молекулярной природы памяти и молекулярных основ интеллекта.

Публикации автора 2019-2021 г.г.:

ALS Chem. Neuroscience, 2021, **12**, 2202-2208;

ALS Chem. Neuroscience, 2020, **11**, 763-771;

Chem. Physics Letters, 2019, **729**, 84-91;

Известия Акад.наук, серия хим., 2020, **8**, 1585-1593;

Доклады Академии наук, 2019, **488**, №2, 157-161

Доклады Академии наук, 2019, **484**, №4, 441-448;

Доклады Академии наук, 2020, **491**, 189-193;

Доклады Академии наук, 2020, **492**, 305-309



**MIXED VALENCE SYSTEMS IN CHEMISTRY:  
FUNDAMENTALS AND CONTEMPORARY DEVELOPMENT**  
Tsukerblat Boris<sup>1,2,@</sup>, Zilberg Shmuel<sup>2</sup>, Pali Andrew<sup>3</sup>, Aldoshin Sergey<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>*Department of Chemistry, Ben-Gurion University of the Negev,  
Beer-Sheva, Israel*  
<sup>2</sup>*Department of Chemical Sciences, Materials Research Center,  
Ariel University, Ariel, Israel*  
<sup>3</sup>*Laboratory of Molecular Magnetic Nanomaterials,  
Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka,  
Russian Federation*  
<sup>@</sup>tsuker@bgu.ac.il.org

In this talk I plan to present contemporary concepts in the area of mixed-valency in molecular systems (refs [1-7]). The following main topics will be discussed:

1. *Basic issues.* This part that involve definition of mixed-valency and its significance in chemistry, physics and material science, nature of electron transfer and the key role of the vibronic coupling giving rise to the trapping of the excess electron. In this context we will discuss the adiabatic picture of the binuclear mixed-valence (MV) system and the Robin-Day classification of MV system according to degree of localization. Then we will consider electron delocalization over paramagnetic ions and the important concept of the double exchange as a source of strong ferromagnetic coupling in MV clusters.

2. *Binuclear systems, vibronic model, nature of electron transfer.* The organic redox system norbornadiene  $C_7H_8$  and its polycyclic derivatives,  $C_{12}H_{12}$ ,  $C_{17}H_{16}$ ,  $C_{27}H_{24}$ ,  $C_{32}H_{28}$  have been studied to shed light on the fundamental questions: (1) can the *ab initio* results be mapped into the frame of a semiempiric model operating with the physical parameters directly interrelated with the observables; (2) role of the bridge in the charge transfer, vibronic coupling and charge distribution; (3) boundaries of applicability and transferability of the semi empiric model. Combined *ab initio* and semiempiric approaches allow to reveal the coupling with the “breathing” and intercenter modes demonstrating that all systems belong to the localized ones.

3. *Application of the concept of mixed valency to nanoscopic systems.* We consider application of the theoretical conclusion to the explanation of the physical properties (with emphasis on magnetism) of high-nuclearity MV systems such as Kegginianion and a complicated MV cluster containing 18 vanadium ions. The underlying approach based on the

exploration of symmetry for the treatment of these systems will be described as well.

4. *Application of the ideas drawn from the theory of mixed-valency to the problem of quantum cellular automata (QCA)*. We demonstrate how the vibronic coupling and electron transfer affect the main functional properties (such as cell-cell response) of molecular cells. We discuss a way to substantially extend the class of molecular cells for QCA by including MV systems in which the excess charges are delocalized over paramagnetic sites. It was shown that the field of the driver cell can change not only the charge distribution in the working cell (that carries the binary information) but also the spin state of the working cell. We thoroughly discuss the effects of the vibronic coupling and study a possibility of obtaining an additional spin switching function in the same device.

5. *Mixed valence clusters as monomolecular magnetoelectrics*. Consideration of the magnetoelectric effect in MV systems is united by the general physical concept of spin-dependent electric polarizability. In multielectron MV dimers, the electric field suppresses the ferromagnetic double exchange. This leads to the stabilization of low-spin states and, as a consequence, to the effect of spin switching. Magnetoelectric interaction of a different nature takes place in the linear two-electron triferrocene complex, as well as in the MV polyoxovanadate  $[\text{GeV}_{14}\text{O}_{40}]^{8-}$ . In these systems, the electric field overcomes the Coulomb barrier and brings the extra electrons closer to a distance at which magnetic exchange occurs. Finally, the magnetoelectric effect arising in two-electron square-planar molecular cells of QCA is discussed.

[1] J.M. Clemente-Juan, A. Palii, B. Tsukerblat, E. Coronado, 2018, *J. Comput. Chem.* **39**, 1815–1827.

[2] B. Tsukerblat, A. Palii, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, 2020. *Int. Reviews in Phys. Chem.*, **9**, 217-265.

[3] A. Palii, S. Aldoshin, S. Zilberg, B. Tsukerblat, 2020, *PhysChem ChemPhys*, **22**, 25982-89.

[4] A. Palii, J.M. Clemente-Juan, S. Aldoshin, D. Korchagin, A. Rybakov, S. Zilberg, B. Tsukerblat, 2020, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 46, 25602–14

[5] A. Palii, J.M. Clemente-Juan, S. Aldoshin, D. Korchagin, E. Golosov, S. Zilberg, B. Tsukerblat, 2020, *Magnetochemistry*, **6**, 36-41.

[6] A. Palii, J.M. Clemente-Juan, A. Rybakov, S. Aldoshin, B. Tsukerblat, 2020, *Chem. Commun.*, **56**, 10682-85.

*Химическая физика  
горения и взрыва,  
экстремального состояния  
вещества*

# ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДВУХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛОТЕТРАЗИНА КАК ДИСПЕРГАТОРОВ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ ТОПЛИВ

Амосова Е.С., Корепин А.И., Казаков А.И., Волохов В.М.

Лемперт Д.Б.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

aes@icp.ac.ru

В последние несколько лет начался активный поиск мощных диспергаторов для газогенерирующих топлив. Задача диспергатора – обеспечить возможность самопроизвольного адиабатического разогрева топливной массы до высокой температуры (1300-1500 К) в отсутствие забортного воздуха. При таком разогреве топливо, помещенное в газогенератор, начинает газифицироваться и диспергироваться, и поданное затем в камеру дожигания полностью сгорает в горячем потоке забортного воздуха, производя энергию для создания ракетной тяги.

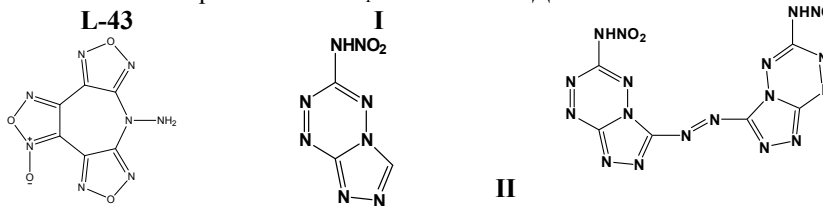
Сейчас идет поиск новых диспергаторов среди высокоэнтальпийных (3000 и выше кДж/кг) полиазотистых соединений с невысокой (0.15-0.3) величиной коэффициента обеспеченности кислородом  $\alpha$  ( $\alpha = 2O/(4C+H)$ ), например, L-43 (7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин-7-амин-1-оксид)[1].

Дальности полета летательного аппарата рассчитывают с помощью сложнейших программ, учитывающих множество параметров двигателя, предполагаемую траекторию полета и многое другое, но в первом приближении можно судить о дальности полета по величине низшей объемной теплоты сгорания ( $Q_{v\ low}$ ) топлива, в котором обеспечено достижение в газогенераторе фиксированной адиабатической температуры  $T_{ad}$  на уровне, гарантирующем протекание быстрых процессов газификации и диспергирования. Мы устанавливаем  $T_{ad}=1500$  К.

Продолжительные поиски новых компонентов класса высокоэнтальпийных полиазотов, кроме тех, о которых шла речь в [1], показали, что трудно найти такой диспергатор, который обеспечил бы в паре с изопреновым каучуком при  $T_{ad}=1500$  К величину  $Q_{v\ low}$  выше 32 МДж/литр.

В недавней работе [2] были описаны два новых соединения – **I** N-нитро-[1,2,4]триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин-3-амин и **II** N-нитро-6-((1E)-2-(3-нитроамино)-[1,2,4]триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин-6-ил)винил)-[1,2,4]триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразин-3-амин с

плотностями 1.76 и 1.85 г/см<sup>3</sup> соответственно и с расчетными энтальпиями образования  $\Delta H_f^\circ$  3710 и 5220 кДж/кг соответственно.



На основании этих величин с помощью стандартной программы расчета высокотемпературных химических равновесий было показано, что для бинарных смесей диспергатор+каучук СКИ-3 при условии  $T_{ad}=1500$  К величины  $Q_{v\ low}$  равны для **L-43**; **I** и **II** 33.1; 31.4 и 33.7 МДж/литр (или 1 : 0.95 : 1.02) соответственно. Мы уверены, что данные по энтальпиям образования **I** и **II** существенно завышены, особенно трудно объяснить рост  $\Delta H_f^\circ$  на 1500 кДж/кг при соединении двух молекул **I** цепочкой  $-N=N-$ . Поэтому  $\Delta H_f^\circ$  этих соединений были пересчитаны нижеописанными методами.

Были проведены квантово-химические расчеты веществ **I** и **II**. С использованием методов B3LYP и G4(MP2), рассчитаны оптимизированные структуры, ИК спектры и  $\Delta H_f^\circ$  для газовой фазы. Расчеты на уровне G4MP2 величины  $\Delta H_f^\circ$  для газовой фазы дали 745+/-1 и 1782 +/-1 кДж/моль для **I** и **II** соответственно (~ 4095 и 4560 кДж/кг). Расчет стандартной энтальпии сублимации синтезированных твердых соединений производится по формуле  $\Delta H_{sub} = 0.188 \cdot T_m$ , кДж/моль, где  $T_m$  – т.пл. или начала разложения в К [3]. Для **I** и **II**  $T_m$  равны 421 и 443 К соответственно, отсюда рассчитанные  $\Delta H_{sub}$  равны 79.2 и 83.3, а  $\Delta H_f^\circ$  666 и 1700 кДж/моль (3524 и 4359 кДж/кг) для **I** и **II** соответственно. Т.е. в работе [2], где был использован метод MP2/6-311++G\*\*, уступающий по точности нашему расчету, были получены заниженные результаты по **I** и завышенные по **II**. На основании наших данных относительная эффективность **L-43**, **I** и **II** как газификаторов топлив соответствует отношению 1: 0.94 : 0.98.

Работа выполнена по темам государственных заданий, №№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9, госрегистрации АААА-А19-119120690042-9 и проекта РФФИ No. 20-07-00319.

[1] Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С., 2019, ЖПХ. **92**, 3. 322-342

[2] Lu Hu, Ping Yin, J. Shreeve. 2018, JACS, **140**, 15001

[3] M. Westwell, M. Searle, 1995, JACS, **117**, 18, 5013-5015.

# СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА С КОМПЛЕКСНОЙ МАТРИЦЕЙ НИХРОМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Антипов М.С.<sup>@</sup>, Бажина А.Д., Константинов А.С.,

Бажин П.М., Столин А.М.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук,*

*г. Черноголовка, Россия*

*@mora1997@mail.ru*

На сегодняшний день одним из наиболее популярных методов в изготовлении изделий из тугоплавких порошков является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в сочетании с высокотемпературным сдвиговым деформированием в условиях СВС-экструзии [1]. Данный метод получил такую популярность за счёт возможности за десятки секунд (вместо часов) получать изделия из порошков тугоплавких соединений, значительно снижать энергозатраты из-за использования химической энергии СВС-процесса вместо электрической, а также простотой оборудования благодаря отсутствию внешних источников тепла. Полученные материалы данным методом обладают повышенными физико-механическими свойствами [2]. Цель данной работы заключается в изучении фазового состава и микроструктуры полученных образцов из материалов на основе карбида титана с комплексной связкой нихром, а также изучение их физико-механических свойств.

Методом СВС-экструзии были получены стержни диаметрами 3 и 5 мм длиной до 300 мм из материалов на основе карбида титана с комплексной связкой нихром. Данная связка была взята из расчета того, что при синтезе нихром взаимодействует с исходными компонентами и образует дополнительные упрочняющие фазы в материале, что приводит к увеличению физико-механических свойств. Полученный материал состоит из следующих фаз:  $TiC$ ,  $Cr_{0,2}Ti_{0,8}C$ ,  $Cr_{1,12}Ni_{2,88}$ ,  $Ni$  и  $Cr_3C_2$ . Микроструктура полученных материалов (рис.1.) представлена в виде округлых зерен карбида титана (S1 темные области), расположенных в матрице из нихрома ( $Cr_{1,12}Ni_{2,88}$ ) и никеля – S2. Местами в объеме материала наблюдаются области с упрочняющей фазой карбида хрома (S3 и S4 темно серые области).

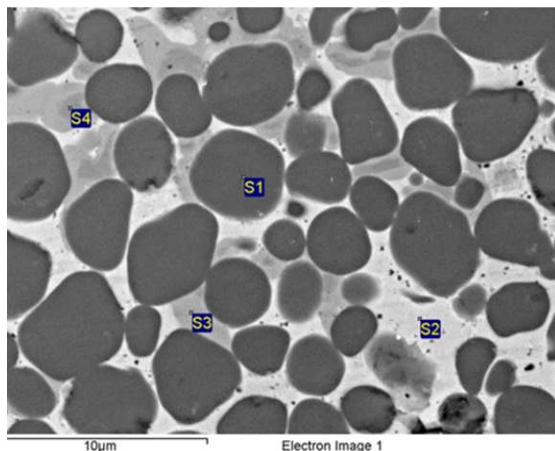


Рисунок 1 – Микроструктура материала, полученного методом СВС-экструзии

Полученные материалы методом СВС-экструзии обладают повышенными физико-механическими свойствами по сравнению с аналогами. Твердость материала достигается до 68 HRC, значения микротвердости лежат в интервале от 10,0 ГПа до 13,5 ГПа, предел прочности на изгиб составляет от 1080-1806 Н/мм<sup>2</sup> в зависимости от пористости материала. Полученные материалы используются как электроды для нанесения защитных покрытий на металлорежущий инструмент для повышения его ресурса работы.

Работа выполнена по гранту Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук № МД-2909.2021.4.

[1] Бажин П.М., 2011, Доклады Академии наук. **439 (5)** 630-632

[2] Антипов М.С., 2021, Новые огнеупоры. **4.** 34-37

## **ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ**

Бажина А.Д.<sup>@</sup>, Константинов А.С., Чижиков А.П., Столин А.М.,  
Бажин П.М., Антипов М.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН),  
г. Черноголовка, Россия  
<sup>@</sup>arina@ism.ac.ru*

Алюминиды титана хорошо известны как интерметаллидные соединения, являющиеся перспективными в качестве высокотемпературных конструкционных материалов для применения в авиационной и автомобильной промышленности, поскольку отвечают многим требованиям, предъявляемым к материалам для изготовления деталей газотурбинных двигателей, лопаток турбореактивных и турбовинтовых двигателей и др. (высокая рабочая температура, низкий удельный вес). Сплавы такого типа демонстрируют уникальное сочетание физических и механических свойств, например, высокая температура плавления, высокая прочность и жесткость, повышенная стойкость к окислению и коррозии в сочетании с низкой плотностью и сопротивлением ползучести [1].

Однако, их практическое применение серьезно ограничивается из-за низкой вязкости разрушения и низкого относительного удлинения при разрушении ниже 700°C. Также, данные интерметаллиды имеют повышенный износ при температурах выше 600°C, что делает их чрезвычайно восприимчивыми к растрескиванию, к снижению усталостной долговечности и низкой стойкости к повреждениям [2]. Данные факты ограничивают широкое практическое применение алюминидов титана в промышленности. Поэтому, работы по разработке новых методов получения материалов на основе алюминидов титана с улучшенными характеристиками вызывают большой интерес.

В данной работе методом свободного СВС-сжатия [3], который представляет собой процесс получения материалов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, уплотнения и формования продуктов горения под действием постоянного давления порядка 10 – 50 МПа без использования



специальных пресс-форм на гидравлическом прессе, получены компактные образцы на основе  $\gamma$ -TiAl из исходных порошков титана и алюминия. Изучено строение синтезированных материалов, а также изучено влияние высокотемпературного отжига при  $T = 1000^\circ\text{C}$  на структуру и фазовый состав полученных материалов.

В данной работе, было установлено, что образование интерметаллидных соединений между титаном и алюминием при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе происходит по диффузионному механизму. Показано, что процессы упорядочения протекают в твердом состоянии, связанные с образованием интерметаллидных фаз:  $\gamma$ -TiAl,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, TiAl<sub>3</sub> и метастабильный TiAl<sub>2</sub>. Известно, что интерметаллидные соединения очень хрупкие и могут быть деформированы при высоких температурах и в очень узком временном интервале. Образование в материале промежуточных фаз, особенно  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al фазы, улучшает способность материала к деформированию. Таким образом, предложенный метод свободного СВС-сжатия позволяет провести синтез материалов на основе интерметаллида из исходных порошков титана и алюминия и его высокотемпературное сдвиговое деформирование в одну технологическую стадию за десятки секунд и получить компактный материал с пористостью менее 1%.

Был проведен отжиг полученных материалов при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течении 0,5, 1, 2 и 4 часа. Установлено, что увеличение времени отжига с 0,5 до 4 ч приводит к увеличению содержания  $\gamma$ -TiAl с 70 до 91 мас.% в материале. В течение первого часа отжига наблюдается наибольший переход промежуточных интерметаллидных фаз и исходных реагентов в фазу  $\gamma$ -TiAl, а также полное смачивание  $\alpha$ -Ti и  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al фазой  $\gamma$ -TiAl. Повышенное содержание алюминия в исходном составе является условием получения однофазного материала на основе  $\gamma$ -TiAl в условиях горения и сдвигового высокотемпературного пластичного деформирования из исходных порошков титана и алюминия.

[1] Clemens H., Mayer S., 2016, Mater, High Temp. **33**. 560–570

[2] Bode B., Wesse I W., Brueckner-Foit A., Mildner J., Wollenhaupt M., Baumert T., 2016, Fatig. Fract. Eng. Mater. Struct. **39**. 227–237

[3] Bazhin P., Konstantinov A., Chizhikov A., Prokopets A., Bolotskaia A., 2020, Materials Today Communications. **25**. 101484

## ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-nSi

Вадченко С.Г., Рогачев А.С., Ковалев И.Д. Ковалев Д.Ю.,  
Мухина Н.И., Щукин А.С.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова РАН, г. Черногоровка, Россия*

vadchenko@ism.ac.ru

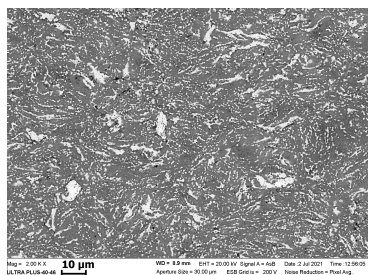
Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) обладают рядом уникальных физико-механических свойств и этим вызван интерес к их получению энергетически малозатратными методами. Для получения ВЭС из тугоплавких металлов используют методы электродугового плавления, плавления в индукционных печах и т.д. Наиболее простым методом получения прекурсоров для их дальнейшей переработки в ВЭС является механическая активация (МА). Цель работы заключалась в исследовании теплового взрыва (ТВ) смесей металлов IV-V группы с кремнием при относительно коротких временах МА и возможности получения высокоэнтропийного сплава сочетанием этих методов. Кремний в сплавы вводят для улучшения механических свойств и повышения стойкости к окислению за счет образования защитного слоя из оксида кремния. ВЭС из смесей металлов IV-V группы с кремнием получить очень сложно из-за формирования стабильных высокотемпературных силицидов. Как правило, для получения высокотемпературных ВЭС в качестве исходных реагентов используют соответствующие бориды, карбиды или силициды, однако многие ВЭС этим методом синтезировать не удастся из-за образования  $(\text{Nb}, \text{Ti})_5\text{Si}_3$ .

В данной работе смесь порошков металлов Ti+Zr+Hf+Nb+Ta в эквиатомном соотношении и смеси Ti+Zr+Hf+Nb+Ta+nSi (n=0.5; 0.75; 1; 2; 2.4; 4; 6) активировали в планетарной мельнице АГО-2. МА проводили в атмосфере аргона при соотношении массы смеси к массе стальных шаров 1:20, скорости вращения барабанов 2200 об/мин. Время МА составляло до 75 минут. Периодически из барабанов отбирали по порошки порошка и шары для РФА и СЭМ. Из порошков прессовали таблетки, которые нагревали в атмосфере аргона до воспламенения. Из части порошков методом искрового плазменного спекания (ИПС) получали компактные образцы.

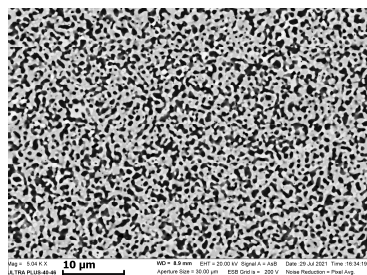
Сопоставление результатов РФА и СЭМ активированных смесей металлов и металлов с кремнием показывает, что происходит

относительно быстрая (~ 15 мин.) аморфизация по крайней мере одного из металлов. Смеси при этом имеют ламинарную структуру. Гомогенизация смеси металлов происходит через 30 мин МА, а смеси металлов с кремнием – не менее чем через 45 мин.

Зависимость критической температуры воспламенения от времени МА имеет минимум при времени активации 5 минут, что может быть связано с образованием силицидов металлов. Воспламенение и нагрев образцов до 1300°C приводит к формированию двухфазной структуры, включающей  $(\text{Nb}, \text{Ti})_5\text{Si}_3$ .



а



б

Микроструктуры образцов, полученных методом ИПС:

а – Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-2Si, б – Ti-Zr-Nb-Ta-2.4Si.

ИПС порошков (1300°C, 50 МПа, 20 мин.) приводит к формированию сложной структуры, включающей силицид  $\text{Ti}_3\text{Zr}_2\text{Si}_5$ . Среднее значение микротвердости образцов возрастает от 7,8 ГПа для системы Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-2Si до 11,0 ГПа для системы Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-4Si. Максимальное значение микротвердости 14,9 ГПа достигается для системы, не содержащей гафния Ti-Zr-Nb-Ta-2.4Si.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00277).

## ТЕПЛОЙ ВЗРЫВ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ С ДИСПЕРСИЕЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Волкова Н.Н., Гак Л.Н., Дубовицкий В.А., Яновский Л.С.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
@ [dubv@icp.ac.ru](mailto:dubv@icp.ac.ru)

Для веществ в конденсированном состоянии характерно наличие дисперсии реакционной способности частиц [1]. В связи с этим адекватной математической моделью, описывающей химическое превращение таких веществ, является т.н. полихроматическая кинетическая система дифференциальных уравнений, содержащая функцию распределения кинетически эквивалентных частиц по ансамблям, определяющая связь изменения во времени концентраций в ансамблях и общей температуры. Для гомогенной конденсированной системы в неизотермических условиях естественна постановка классической задачи о тепловом взрыве. Особую актуальность эта тематика имеет для перспективных твердых топлив. Современные твёрдые топлива являются смесью многих веществ и фаз, что обеспечивает их необходимые энергетические и технологические характеристики. Топлива летательных аппаратов с воздушно-реактивными двигателями подвержены воздействию как положительных, так и отрицательных температур, что может привести к изменению состава композиции из-за реакций, протекающих при термическом распаде, а в случае недостаточного отвода тепла - к воспламенению. Похожая задача о тепловом взрыве для смеси нескольких веществ исследовалась на основе обобщённой диаграммы Семёнова в [2]. В представленной нами работе в рамках полихроматической кинетической модели поставлена задача определения критического значения коэффициента теплоотвода, вычисление которого формализовано как достижение максимальным разогревом системы заданной доли адиабатического разогрева. Задача решается путём численного интегрирования кинетических дифференциальных уравнений для варьируемого значения коэффициента теплоотвода. Проводится сравнение критических условий для точной полихроматической модели и её приближений в рамках теории нулевого выгорания Семёнова [2,3,5], квазистационарной теории Мержанова-Дубовицкого [4], метода сечения ансамблей Лебедева [1]. Рассмотрены примеры приложения метода, в том числе для образца твёрдого топлива с ранее вычисленной функцией распределения ансамблей по энергии

активации. Показано что форма функции распределения существенно влияет на неизотермический химический процесс, её изменение при фиксированных средних значениях распределённых параметров в широких пределах изменяет критическое значение коэффициента теплоотвода. Корректно описать это влияние можно только при достаточно точном решении кинетических уравнений для индивидуальных ансамблей. Например, даже для реакций первого порядка при широкой дисперсии распределения энергий активации приближение нулевого выгорания значительно занижает критическое значение коэффициента теплоотвода.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации ЦИТИС АААА-А19-119022690098-3, АААА-А19-119120690042-9

[1] Михайлов А.И., Лебедев Я.С., Бубен Н.Я., 1964, Кин. и катализ. **9(5)**. 1020

[2] Абрамов В.Г., Ваганов Д.А., Самойленко Н.Г., 1977, Физ. горения и взрыва. **13(1)**. 48

[3] Семёнов Н.Н., 1928, Журн. рус. физ.-хим. о-ва. Часть физ. **60(3)**. 241

[4] Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г., 1996, Хим. Физика. **15(6)**. 3

[5] Худяев С.И., Пороговые явления в нелинейных уравнениях. М.: Физматлит. 2003.

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОКСИДА ГРАФЕНА

Волкова Н.Н.<sup>1@</sup>, Казаков А.И.<sup>1</sup>, Жолудев А.Ф.<sup>1</sup>, Кислов М.Б.<sup>1</sup>,  
Немцев Г.Г.<sup>1</sup>, Комаров Б.А.<sup>1</sup>, Баскаков С.А.<sup>1</sup>, Чуканов Н.В.<sup>1</sup>,  
Лемперт Д.Б.<sup>1</sup>, Яновский Л.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

@nvolkova@icp.ac.ru

Малослойные оксиды графита и оксиды графена относятся к перспективным материалам, которые применяются в большом спектре новых технологий. Вместе с тем, свойства таких соединений и изменение этих свойств в разных условиях изучены недостаточно.

Исследована кинетика и макрокинетика термических превращений многослойного оксида графена (ОГ) в широком интервале температур и давлений. Определены кинетические и активационные параметры тепловыделения при термическом разложении ОГ в вакууме. Показано, что в условиях непрерывного вакуумирования уже при температурах (90 - 160°C) может происходить спонтанное разложение оксида графена, сопровождающееся резким выделением газов и тепла. Высказана гипотеза, что критический характер разложения вызван резким нарастанием внутренних механических напряжений в структуре ОГ в результате схлопывания графеновых слоев после удаления критического количества молекул воды и кислородсодержащих функциональных групп. Процесс может быть описан в терминах теории перколяции, где «бесконечный кластер», при образовании которого наступает «протекание», «пробой», а в данном случае - взрывообразное разложение ОГ, состоит из свободных от молекул H<sub>2</sub>O и функциональных групп участков поверхности графеновых слоев.

В ИК-спектре ОГ (рис. 1, кривая 1) присутствуют полосы молекул H<sub>2</sub>O (при 1626 и в интервале 3100 – 3540 см<sup>-1</sup>) и C–O-валентных колебаний (при 1056 и 1213 см<sup>-1</sup>). Последняя полоса относится к связи C–O, образуемой третичным атомом углерода [1]. Плечо при 2540 см<sup>-1</sup> и полосы при 1728, 840+872, 1378 и 1085 – 1175 см<sup>-1</sup> относятся к карбоксильным группам [1].

В ИК-спектре твердого продукта (рис. 1, кривая 2), образовавшегося после резкого разложения («взрыва») ОГ при 160°C в вакууме, полосы H-содержащих групп отсутствуют, а примесный

кислород входит в состав карбонильных групп (C=O), присутствующих в следовых количествах (полосы 1712 и 1740  $\text{см}^{-1}$ ).

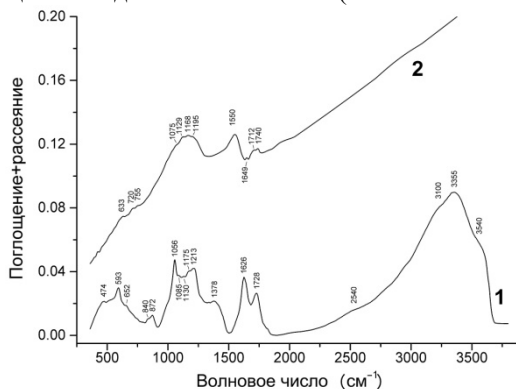


Рис. 1. ИК-спектры оксида графена до «взрыва» (1) и твердого продукта резкого разложения ОГ в вакууме при 160°C (2).

Полоса при 1550  $\text{см}^{-1}$  характерна для графитоподобного углерода с  $\text{sp}^2$ -гибридизацией. Серия сильных полос в диапазоне 1070 – 1200  $\text{см}^{-1}$  относится к аморфному алмазоподобному углероду с  $\text{sp}^3$ -гибридизацией [2-4]. Слабые полосы при 1649 и 1950  $\text{см}^{-1}$  относятся к двойной связи C=C и алленовой группе C=C=C, соответственно. Продукт «взрыва» проявляет сильное рассеяние ИК-излучения в высокочастотной области, что может быть связано с высоким показателем преломления и/или высокой электропроводностью материала.

Макрокинетика термических превращений ОГ при высоких давлениях азота исследована в бомбе постоянного давления Кроуфорда. Показано, что заряд в виде таблетки, полученной прессованием ОГ, может гореть в отсутствие внешнего окислителя при давлениях 40 – 80 атм. с линейной скоростью 2 – 8 мм/с. Скорость горения существенно зависит от плотности заряда, уменьшаясь при ее повышении, и слабо зависит от начального давления в бомбе.

Работа выполнена по темам государственного задания, №№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9 и АААА-А19-119092390076-7.

[1] Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 327 с.

[2] Abdulsattar M.A., 2013, Beilstein J. Nanotechnol. **4**. 262–268.

[3] Apátiga L.M., et al, 2003, Surface Sci.. **529**. 158–162.

[4] Rodil S.E., 2005, Diamond and Related Mater. **14**. 1262–1269.

## АКАДЕМИК Н.Н.СЕМЕНОВ И КАЗАНЬ

Григорьев Е.И.<sup>@</sup>, Петухов А.А., Зенитова Л.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

@grigorevkzn@gmail.com

*Вот уже более ста лет, сто тридцать, химическая школа Казани привлекает к себе внимание ученых всех стран. Зинин, Клаус, Бутлеров, Марковников, Зайцев, Арбузов — поистине замечательную плеяду химиков дала мировой науке Казань.*

Семенов Н.Н., 1967 г., Казань [1].

Жизнь Н.Н. Семенова неразрывно связана с Волгой и волжскими городами. Он родился в Саратове в 1896 г., учился в Самаре в 1910 - 13 гг. в реальном училище. В Самаре, куда Николай Николаевич в 1918 г. приехал на каникулы к родителям будучи профессорским стипендиатом Петроградского университета, он поступает добровольцем в Народную армию КОМУЧа и в конце концов оказывается в Томске и лишь в 1920 г. смог вернуться в Петроград. Не раз судьба возвращала Н.Н. Семенова в города его детства и юности. Бывал он, а порой и жил, и в других волжских городах.

Тесно связана жизнь Нобелевского лауреата по химии и с Казанью. Вспомним всего лишь несколько «казанских» страниц, некоторые мимолетные, но яркие, другие долговременные, трагические, а порой и трагикомические (выгребная яма и бункер ВВ).

Заинтересовал наукой, физикой, «выписал билет в науку» молодому ученику реального училища его учитель физики, выпускник Казанского университета 1912 г. В.И. Кармилов. Академик Н.Н. Семенов вспоминал [2]: «...В один прекрасный день к нам в класс вошел новый преподаватель. ... Это был наш новый учитель физики Владимир Иванович Кармилов. ... Он пробудил у ребят живой и горячий интерес к науке. Я твердо решил посвятить ей свою жизнь, поступить в университет, изучить физику и математику, чтобы в дальнейшем применить их к химии. Это детское решение, принятое под влиянием Владимира Ивановича Кармилова, я осуществил». Выпускник Казанского университета 1912 г. и будущий Нобелевский лауреат по химии 1956 г. стали друзьями и пронесли юношескую дружбу через всю жизнь [3].

В 1928 году Н.Н.Семенов, уже известный ученый, принимал участие в VI Всесоюзном съезде физиков с широким международным представительством [4]. Съезд начался в Москве 5 августа. 9 августа участники на поезде переехали в Нижний Новгород, где провели



заседание. И 10 августа продолжили съезд на пароходе, который направился вниз по Волге. 11 и 12 сентября в актовом зале главного здания Казанского университета были проведены заседания съезда, в котором приняли участие советские и зарубежные ученые, в том числе 6 будущих лауреатов Нобелевской премии — Оуэн Ричардсон, Петр Дирак, Петер Дибай, Макс Борн, Н.Н. Семенов, Л.Д.Ландау [5]. Участники съезда осмотрели лаборатории университета. Была организована культурная программа и прием в правительстве республики.

Н.Н. Семенов работал в Казани в 1941 — 1943 гг., куда в начале Великой Отечественной войны были эвакуированы многие институты АН СССР, в том числе и из Ленинграда Институт химической физики. По воспоминаниям академика М.А.Садовского [6-7] Н.Н.Семенов в Казани быстро познакомился и наладил творческие, производственные и дружеские связи с представителями многочисленных научных организаций, заводов и руководством Казани и Татарской республики, что позволило Институту химической физики решить многочисленные задачи обороноспособности страны и создать благоприятные условия для работы и быта сотрудников института. Институт размещался в бывшей монастырской гостинице. Запомнилось ученым рытье зимой ямы для бункера ВВ. В это время в Казани работали и будущие создатели ракетно-ядерного щита СССР И.В.Курчатов и С.П.Королев.

Контакты, созданные Н.Н.Семеновым в военные годы в Казани, продолжились и в мирное время. Например, у кафедры Технологии синтетического каучука КХТИ, руководимой фронтовиком-ректором П.А.Кирпичниковым, установились тесные связи с ИХФ АН СССР [8].

[1] Александр Ерминингельдович Арбузов: очерки, воспоминания, материалы. М.: Наука, 1989. С. 179.

[2] Семенов Н.Н. Избранные труды: в 4 тт. Т. 4. М.: Наука, 2006. С. 533-534.

[3] Аникин В.М., 2016, Вопр. прикл. Физики. **23**. 63-68.

[4] Аникин В.М., Усанов Д.А., 2016, Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. **16**, 2.109 - 121.

[5] Аникин В.М., 2020, Вестник РАН. **90**. 81-88.

[6] Воспоминания об академике Николае Николаевиче Семенове. М.: Наука, 1993. С. 129-136.

[7] Михаил Александрович Садовский: очерки, воспоминания, материалы. М.: Наука, 2004. С. 210-217.

[8] Петр Анатольевич Кирпичников: избранные труды, воспоминания, материалы. Казань, Бутлер. сообщ., 2003. С. 4, 270, 295.

## РАЗРАБОТКА ПОЖАРОТУШАЩИХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ТОРФА

Димухаметов Р.Р.<sup>@</sup>, Тимофеев Н.Е., Уголькова А.С., Шарова А.П.,  
Кнутов А.А., Мельников Н.С., Кузнецова А.А.

*ФГОУ ВО Казанский национальный исследовательский  
технологический университет*  
<sup>@</sup>dim\_rus2000@mail.ru

Горение твердых веществ подкласса А1, сопровождаемое тлением [1], имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать при выборе способов и приемов прекращения горения (тушения очага):

- 1) необходимость длительного времени воздействия на очаг горения (тления);
- 2) трудность проникновения аэрозоля к очагу горения вследствие наличия пор в массе вещества;
- 3) низкая температура аэрозоля.

Разработку аэрозолеобразующих огнетушащих составов (АОС) и генераторов (ГОО) проводят с учетом следующих требований, предъявляемых к пожаротушащим средствам:

- 1) повышенная огнетушащая способность;
- 2) низкая температура аэрозоля;
- 3) отсутствие коррозионного воздействия на металлические конструкции;
- 4) дешевизна компонентов и составов, отечественная сырьевая база.

Анализ литературных данных [2, 3] показал, что на традиционных органических горючих нельзя получить АОС, удовлетворяющие этим требованиям. В наибольшей степени предъявляемым требованиям удовлетворяют низкотемпературные медленногорящие огнетушащие составы на основе органического горючего торфа, температура горения которого составляет 250-300°C.

Торф является ценнейшим природным сырьем, причем ежегодно возобновляемым. Исследования, выполненные за последние годы российскими и зарубежными ученым, показывают, что в настоящее время разрабатываются новые технологические процессы, позволяющие получать из торфяного сырья широкий спектр принципиально новых видов продукции.

Одним из таких направлений является исследование возможности применения верхового торфа в качестве органического горючего медленногорящих беспламенных АОС с отсутствием зажигательной способности.

Еще одно ценное свойство таких АОС - ими можно тушить пожары подкласса А1: горение твердых веществ, сопровождаемое тлением (уголь, древесина, текстиль и другие волокнистые материалы).

Торф представляет собой сложную многокомпонентную, полидисперсную, коллоидно-молекулярную систему, состоящую из трех частей: органической, минеральной и водной.

Торф в свободном состоянии горит в беспламенном режиме. При температуре более 100°C в торфе происходит процесс пиролиза. Интенсивный распад торфа начинается при температуре 250-300°C с выделением большого количества газа, и в присутствии кислорода торф начинает гореть.

В ходе проведенных в работе исследований на основе торфа и соединений калия и аммония разработана рецептура пожаротушащего пиротехнического состава. Проанализирован характер горения, оценен ингибирующий эффект, предложена конструкция огнетушащего генератора [4].

[1] Символы классов пожаров. ГОСТ 27331-87. Пожарная техника. Классификация пожаров, от 23 июня 1987 г.

[2] Исаева Л.К., Соловьев С.В., Власов А.Г. Исследование свойств торфа при разработке профилактических мер и способов тушения торфяных пожаров // Вестник государственной противопожарной службы. 2004. №2. С. 52-60.

[3] Гришин А.Н., Голованов А.Н., Суков Я.В. Экспериментальное определение техникофизических, термокинетических и фильтрационных характеристик торфа // Инженерно-физический журнал. 2006. Т. 79. № 3. С.131-136.

[4] Аэрозольное пожаротушение [Текст] : монография / В. Н. Емельянов, И. А. Абдуллин, Н. Е. Тимофеев [и др.]; Министерство образования и науки Российской Федерации, ФГБОУ ВО КНИТУ. - Казань: Бриг, 2016. - 227 с.

## МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ И ГОРЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ТВЕРДЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Долгобородов А.Ю.<sup>1,2,@</sup>, Стрелецкий А.Н.<sup>2</sup>, Кириленко В.Г.<sup>2</sup>,  
Янковский Б.Д.<sup>1</sup>, Ананьев С.Ю.<sup>1</sup>, Гришин Л.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Объединенный институт высоких температур РАН*

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН*

@aldol@ihed.ras.ru

Механохимическая активация энергонасыщенных смесей металлических горючих с твердыми окислителями активно развивается с начала 2000-х годов [1-3]. При интенсивной механической обработке смесей в энергонапряженных шаровых мельницах происходит измельчение и перемешивание компонентов на субмикронном и нано уровне, а также образование дефектов кристаллической структуры, что позволяет увеличивать скорость протекания химической реакции на поверхности реагентов и, соответственно, управлять процессами энерговыделения при горении и ударно-волновых воздействиях.

В данной работе приведены результаты по получению быстрогорящих составов на основе алюминия с твердыми окислителями (ПХА, ПХК, CuO,  $Bi_2O_3$ ,  $MoO_3$ , и др.). Проведен анализ особенностей механической активации различных типов окислителей. Выявлено образование дефектов структуры активированных веществ, проведено исследование термического разложения активированных окислителей методами термогравиметрии и масспектрометрии. В общем случае механическая активация оксидов приводит к формированию «слабосвязанного» кислорода, что облегчает протекание реакций в процессах горения и детонации. Приведены данные по тепловому, ударно-волновому, электроискровому и лазерному инициированию нанотермитов, а также параметры горения и характеристики продуктов реакции.

[1] Долгобородов А.Ю., Махов М.Н., Гоголя М.Ф. и др. 2003, Вещества, материалы и конструкции при интенсивных динамических воздействиях, ВНИИЭФ, Саров, с. 273-78.

[2] Schoenitz M., Ward T., Dreizin E.L. 2004, Mat. Res. Soc. Proc. **800**, AA2.6.1–2.6.6.

[3] Долгобородов А.Ю. 2015, ФГВ. **51**(1). 102-16.

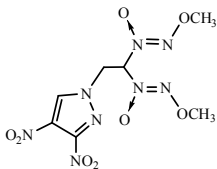
# НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ 1-[2,2-БИС(МЕТОКСИ-*N*-АЗОКСИ)ЭТИЛ]- 3,4-НИТРОПИРАЗОЛА

Захаров В.В., Зюзин И.Н., Чуканов Н.В.

ИПХФ РАН, г. Черноголовка

@vzakh@icp.ac.ru

Методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии в диапазоне температур 40–375°C/мин, с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449F5, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos изучено термическое разложение энергоемкого соединения (**I**) при скоростях нагрева от 1.0 до 10°C/мин, массе навесок 1.4 мг и продувке аргоном со скоростью 40 мл/мин.



**I**

На рис. 1 представлены кривые ДСК и ТГ при термическом разложении **I** при различных скоростях нагрева.

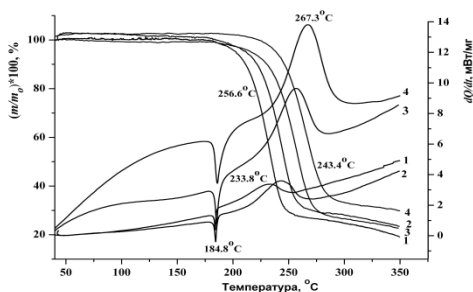


Рис. 1. ДСК кривые термического разложения **I** при различных скоростях нагрева (°C/мин): 1 (1), 2 (2), 5 (3), и 10 (4).

Теплоты плавления и разложения **I** найдены равными  $37.3 \pm 1.3$  кДж/моль и  $324.2 \pm 23.3$  кДж/моль.

Для определения кинетических параметров термического разложения **I** было использовано уравнение Киссинджера [1].

Величины энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса разложения **I** равны, соответственно,  $147.1 \pm 0.6$  кДж/моль и  $10^{(9.2 \pm 1.2)} \text{ с}^{-1}$  ( $r = 0.9998$ ).

Масс-спектрометрический анализ газообразных продуктов разложения **I** (рис.2) показал, что основными газообразными продуктами являются  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2$ .

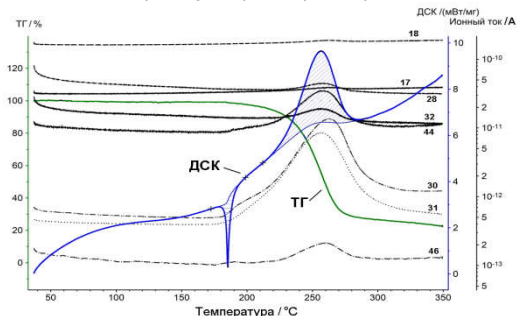
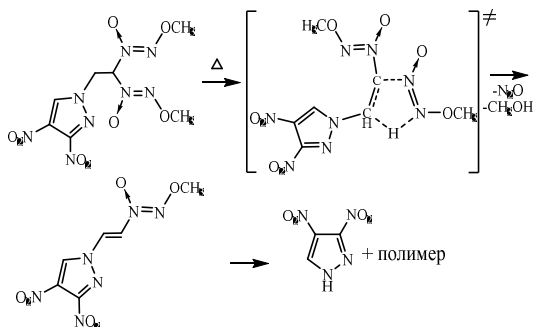


Рис. 2. Масс-спектрометрические кривые термического разложения соединения **I** при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; числа при кривых означают  $m/z$ .

Предложен возможный механизм термического разложения **I**. Наиболее вероятным представляется протекание реакции по последовательному механизму с образованием промежуточного продукта:



*Работа выполнена по теме Государственного задания ИПХФ РАН, № государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9.*

[1]. Kissinger H.E., 1957, Anal. Chem. **29**. 11- 1702.

## **ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ЛАЗЕРНОМ ИНИЦИИРОВАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Зверев А.С.<sup>1@</sup>, Митрофанов А.Ю.<sup>2</sup>, Ильякова Н.Н.<sup>2</sup>,  
Нурмухаметов Д.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*ФИЦ Угля и Углекислоты СО РАН, Кемерово, Россия*

<sup>2</sup>*Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия*  
<sup>@</sup>anthon.zverev@yandex.ru

Применение лазерного излучения как инструмента инициирования процессов горения и взрыва энергетических материалов (ЭМ) является одним из широко обсуждаемых направлений повышения управляемости и безопасности иницилирующих систем. Наиболее часто рассматриваемым подходом является разработка светочувствительных композитных материалов на основе используемого промышленно ЭМ и сенсibiliзирующей добавки, в качестве которой наиболее часто рассматриваются наночастицы металлов, выступающие в роли «горячих точек». Эффективность такой добавки напрямую зависит от чувствительности ЭМ к нагреву и удару. Альтернативной сенсibiliзирующей добавкой могут служить фотохимически активные материалы, вступающие в непосредственное химическое взаимодействие с ЭМ под действием иницилирующего излучения. Развитие данного подхода может позволить разработать методы инициирования низкочувствительных ЭМ не зависящие от порога их инициирования ударно-волновым либо термическим воздействием.

В докладе демонстрируется возможность управления чувствительностью тетранитрата пентаэритрита (ТЭН) к лазерному излучению добавкой порошков оксидов магния [1] и цинка, а также наноструктурированных порошков оксида цинка, легированных серебром и медью. Ключевой стадией процесса рассмотрен фотоиндуцированный перенос заряда от оксида на адсорбированные на его поверхности молекулы ТЭНа, с образованием нестабильных анион-радикалов, распад которых провоцирует развитие реакции взрывного разложения в материале [2]. Иницируемые образцы были представлены прессованными поликристаллическими таблетками. Наиболее фоточувствительные из изготовленных композитов имеют порог инициирования более чем в 5 раз ниже, чем у чистого ТЭНа. Добавка нанопорошков оксида цинка, легированных медью и серебром, и обладающих поглощением в видимой и ближней

инфракрасной области спектра, позволила успешно инициировать ТЭН постоянным лазерным излучением с длиной волны 450 (13 Вт) и 1070 нм ( $\approx 1$  кВт). Инициировать чистый ТЭН в данных условиях не удается. Представлено сравнение предлагаемого фотохимического подхода сенсбилизации ЭМ с добавкой наночастиц алюминия. Представленные в работе композиты, в отличие от алюминизированного ТЭНа, могут быть инициированы без заметного количества отказов постоянными источниками лазерного излучения в использованных в работе условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-33-60013).

[1] Kuklja, M. M., Tsyshevsky, R., Zverev, A. S., Mitrofanov, A., Pyakova, N., Nurmukhametov, D. R., Rashkeev, S. N., 2020, Phys. Chem. Chem. Phys. 22(43), 25284-25296

[2] Tsyshevsky, R. V., Rashkeev, S. N., & Kuklja, M. M., 2015, Surf. Sci. 637. 19-28.

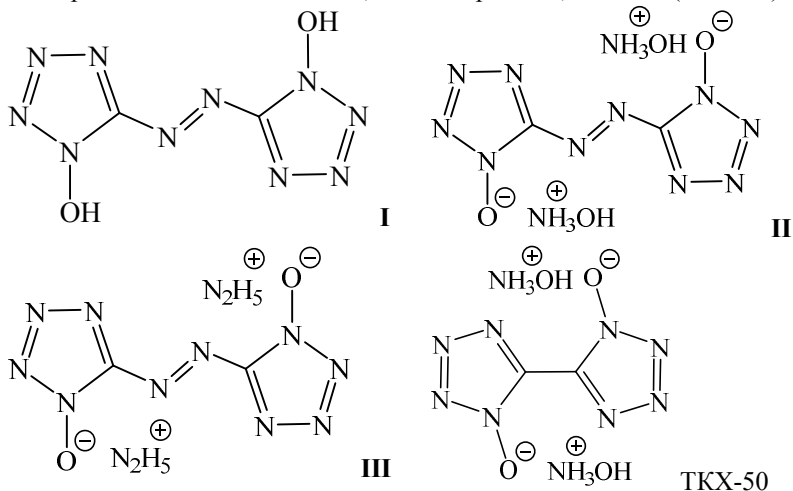


**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ  
5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛ-1,1'-ДИОЛА И ЕГО СОЛЕЙ КАК  
КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, РФ  
zyuzin@icp.ac.ru*

В качестве потенциальных компонентов смесевых твердых энергетических систем (СЭС) были рассмотрены известные соединения – 5,5'-азотетразол-1,1'-диол (**I**), его дигидроксиламмониевая (**II**) и дигидразониевая (**III**) соли, а также дигидроксиламмониевая соль 5,5'-бистетразол-1,1'-диола (ТКХ-50).



Свойства соединений взяты из [1] и представлены в таблице 1.

*Таблица 1. Свойства соединений **I–III** и ТКХ-50 [1]*

Соединение		$\Delta H_f^\circ$ , кДж/кг	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\alpha$	$D$ , м/с	IS, Дж	$T_{dec}$ , °C
<b>I</b>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	4461	1.902	0.40	9548	<1	170
<b>II</b>	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	2769	1.778	0.50	9348	15	190
<b>III</b>	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	3499	1.725	0.22	9246	3	180
ТКХ-50	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	1891	1.877	0.50	9698	20	221

Установлены количественные зависимости энергетических параметров СЭС от свойств изучаемого соединения как основного

наполнителя, доли алюминия или дополнительного окислителя в составе при объемной доле активного связующего (АС) 18%.

*Таблица 2.* Энергетические параметры оптимизированных составов СЭС на основе соединений **I–III**, ТКХ-50 и октогена: «исследуемое соединение + АС + Al» при объемном содержании АС 18%

Основной наполнитель		АС,		Al, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c$ <sup>a</sup> , К	$I_{ef}^*(3)$ <sup>a</sup> , с
№	%	мас.%	об.%				
<b>I</b>	82.9	14.6	18.0	2.5	1.841	3566	268.5
<b>II</b>	75	15	18.0	10	1.787	3510	267.3
<b>III</b>	78.4	15.6	18.0	6	1.720	2734	253.8
ТКХ-50	73.7	14.3	18.0	12	1.876	3405	263.8
октоген	75.6	14.4	18.0	10	1.867	3528	258.5

<sup>a</sup>  $T_c$  — температуры в камере сгорания.

$I_{ef}^*(3)$  — эффективный импульс на третьей ступени с учетом двухфазных этих потерь.  $I_{ef}^*(3) = I_{ef}(3) - I_{sp} \cdot [Al] \cdot 0.0022$ , где [Al] — процентное содержание алюминия в композиции.

$I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7)$ , где  $I_{sp}$  — удельный импульс,  $\rho$  — плотность состава СЭС в г/см<sup>3</sup>. Расчеты  $T_c$  и  $I_{sp}$  проводили с помощью программы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА при давлении в камере сгорания 4.0 МПа и на срезе сопла 0.1 МПа.

В оптимизированных составах по эффективному импульсу на третьих ступенях (табл. 2) лучше всех оказалось соединение **I** ( $I_{ef}^*(3) = 268.5$  с), но оно крайне чувствительно к механическим воздействиям и, судя по прочности солей **II** и **III**, является довольно сильной кислотой. Наиболее перспективным компонентом выглядит гораздо менее чувствительная соль **II** ( $I_{ef}^*(3) = 267.3$  с). Она уступает соединению **I** лишь немного (1.2 с), но существенно превосходит соль **III** ( $I_{ef}^*(3) = 259.6$  с), ТКХ-50 ( $I_{ef}^*(3) = 260.0$  с) и октоген ( $I_{ef}^*(3) = 257.6$  с).

*Работа выполнена по теме государственного задания, № госрегистрации АААА-А19-119101690058-9.*

[1] Fischer D., Klapotke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J., 2013, Chem. Eur. J., **19**. 4602-13

## ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛ-КЕРАМИКА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Камынина О.К.<sup>1,2@</sup>, Вадченко С.Г.<sup>1</sup>, Шкодич Н.Ф.<sup>1</sup>, Ковалев И.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова РАН, г. Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН,  
г. Черноголовка, Россия*

<sup>@</sup>kok@issp.ac.ru

Структурированные материалы, состоящие из слоев металла и керамики, и материалы с многослойными покрытиями обладают хорошими эксплуатационными свойствами при высоких температурах, абразивном износе, в агрессивных средах и т.д. [1]. Синтез горением или самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – эффективный метод получения таких материалов и покрытий: высокие температуры реакции, относительная простота оборудования, большой спектр веществ, которые могут быть использованы в реакциях, делают его привлекательным способом соединения различных материалов, по сравнению с традиционными технологиями [2, 3].

Цель исследования – получение в режиме горения многослойных композиционных материалов металл-керамика. Новизна данного исследования заключается в предварительном структурировании синтезируемых материалов (создание сэндвич-образцов) из фольг тугоплавких металлов (Ti, Ta, Nb, Hf) и реакционных лент, прокатанных из порошковых смесей (Ti+1.7V, Ti+0.65Si 5Ti+3Si) и формирующих керамический слой. Толщины реакционных лент (230-290 μm) были сравнимы с толщинами металлических фольг. Ранее, авторами было показано, что для успешного соединения титановой фольги с керамикой в режиме горения необходимо наличие жидкой фазы и соответствие температуры горения керамического состава температуре плавления металла [4, 5]. Для достижения хороших прочностных характеристик полученных материалов необходимо, чтобы они сочетали свойства керамики и металла, прочность и пластичность. Поэтому, выбор слоев для формирования многослойного образца проводился с учетом температур плавления металлов, температуры реакции лент, прокатанных из порошковых смесей и коэффициентов термического расширения слоев.

Синтез проводили в реакционной камере в среде аргона при атмосферном давлении. К образцам, помещенным между нагревательными пластинами, прикладывалась нагрузка до 3МПа. Образцы предварительно нагревались со скоростью 60 град/мин до температуры 530±30°C, не достигая температуры самовоспламенения. При достижении заданного значения нагреватели отключали. Реакция инициировалась раскаленной вольфрамовой спиралью с торца образца. Контроль температуры осуществлялся тремя термодарами WR5/WR20, сигнал с которых через аналого-цифровой преобразователь записывали на компьютер с частотой 1 кГц. Эксперименты регистрировались видеокамерой MIRO M310с частотой 5000 кадров в секунду.

В результате проведенных экспериментов показано, что за доли секунды в условиях СВЧ формируются легкие, тонкие композиционные материалы металл-керамика (толщиной 1,5–2 мм). Микроструктура и фазовый состав полученных образцов исследовались методами СЭМ и РФА. Термомеханические свойства образцов определяли по схеме трехточечного нагружения при температуре 1100°C.

Проведенные эксперименты показали возможность получения многослойных материалов с использованием горения реакционных лент, как для формирования керамического слоя, так и в качестве источника тепла. Формирование промежуточных слоев в виде металлокерамики и эвтектических растворов обеспечивает синтезированным многослойным материалам хорошие прочностные свойства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00594\_а.

- [1] Fernie J.A., 2009, *Inter. Mater. Rev.* **54**.283-331
- [2] Levashov E.A., 2017, *Inter. Mater. Rev.* **62**. 203-239
- [3] Rogachev A.S., 2018, *Adv. Eng. Mater.* **20**. 1701044-51
- [4] Kamynina O.K., 2016, *Inter. Jour. of SHS.* **25**. 238-42
- [5] Kamynina O.K., 2019, *Rus. Jour. of NFM.* **60**. 422-25

## О ТРЁХ ПРЕДЕЛАХ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ CH<sub>4</sub>+2O<sub>2</sub>.

Карнаух А.А.<sup>@</sup>, Иванова А.Н.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
@karnauh@icp.ac.ru

Впервые явление 3-х Р-Т пределов в метано-кислородных стехиометрических смесях при P<1 атм было экспериментально обнаружено в цикле работ школы Н.Н. Семенова [1-3]. Лишь спустя ~90 лет была предпринята попытка модельного воспроизведения этих эффектов [5, 6]. Однако выбор для расчетов кинетики окисления метана пакета «SENKIN для C1-C3 углеводородов» позволил авторам этих работ установить только то, что без добавок H<sub>2</sub> в метановых смесях 3-х пределов по давлению не существует!

В данной работе впервые представлены расчеты трех пределов воспламенения метана в смесях с кислородом, основанные на предложенном в [7, 8] подходе к получению критерия воспламенения (KB), исходя из выражения детерминанта Якобиана линеаризованной на начальном состоянии кинетической системы. Параметры пределов воспламенения получаются решением уравнения det(J(p,T))=0.

Линейная схема для расчета пределов - блок реакций из работы [4], в том числе реакций с константами, зависящими от полной концентрации смеси [M]~P по формуле  $k(M)=(k_0*[M]+k_{\infty})/(k_0*[M]*k_{\infty})$

$k=A*\exp(-E/RT)*T^n$	A	E	n	A	E	n
$k=k(M)$	$k_0$			$k_{\infty}$		
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +M→CH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> +M	6.7e48	3.32e4		4.5e13 ÷1e11	3.3e4÷ 3.14e4	0
CH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> →CH <sub>3</sub> O+O	2.88e15	3.09e4	1.1	--	--	--
O+CH <sub>4</sub> →OH+CH <sub>3</sub>	12e6	7.42e3	1.55			
OH+CH <sub>4</sub> →CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	7.95e6	269e3	1.92			
HO <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> →CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.8e12	1.9e4	0.0			
CH <sub>3</sub> O+CH <sub>4</sub> →CH <sub>3</sub> OH+CH <sub>3</sub>	1.6e11	1.08e4	0.0			
CH <sub>3</sub> O+O <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> CO+HO <sub>2</sub>	6e10	2.61e3	0.0			
H <sub>2</sub> CO+O <sub>2</sub> →HO <sub>2</sub> +HCO	2e13	3.8e4	0.0			
HCO+O <sub>2</sub> →HO <sub>2</sub> +CO	3.3e13	0.0	-0.4			
HCO+M→H+CO+M	0.2e15	1.69e4	0.0	0.5e11	1.4e4	0
H+O <sub>2</sub> →OH+O	2e14	1.68e4	0.0			
H+O <sub>2</sub> +M→HO <sub>2</sub> +M	0.2e19	0.0	-0.8			
CH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> +M→CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +M	5.6e25	0.0	-3.3	3.9e12	6.4e2	0
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub> →CH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H	6e11	4.7e4	0.0			
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H+M→H+CH <sub>3</sub> O+M	1.9e35	0.0	-6.7	-	-	-
CH <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> →OH+CH <sub>2</sub> O	3.3e10	12e4	0.0			
O,HO <sub>2</sub> ,CH <sub>3</sub> ,HCO,OH,CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	гибель на стенке					

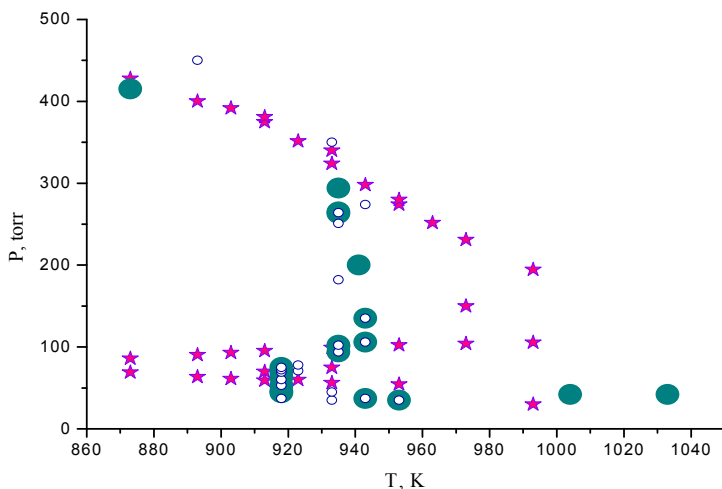


Рис.1. Области воспламенения с тремя P-T пределами.

Звездочки – 3 линии пределов, рассчитанных по полученной в этой работе формуле КВ при соответствующих вариациях в наборе реакций и их констант скорости - в трех разных интервалах давления

Кружки - плотные и пустые – пределы, полученные по задержкам воспламенения, соответственно - в экспериментах [1-3, 1931-1933], и в нераспределенных расчётах по расширенной схеме, взятой в [4, 2020].

Можно видеть наличие 3-х пределов во всех трёх случаях.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № регистрации ЦИТИС АААА-А19-119022690098-3 Государственного задания

1. Neiman M B, Serbinov A.I. NATURE 1931. p.1040
2. Нейман М.Б., Сербинов А.И. 1932. ЖФХ, **3**, 1, 75-82.
3. Нейман М.Б., Сербинов А.И., 1933. ЖФХ, **4**, 1, 41-49.
4. Karnaukh A.A., Ivanova A.N. 2020. Kinet Catal. **61**. 537-550
5. Jie Liu, ..., Chenglong Tang. ACS Omega 2020, 5, 19268-19286
6. WenKai Liang, Zirui Liu, Chung K.Law. Proc.Combust.Inst. 2018
7. Иванова А.Н., Гарнопольский Б.Л., Карнаух А.А. 1997. Кин. и Кат. **38**, 485-494
8. Karaukh A.A. Ivanova A.N. 2005. Kinet Catal., **46**, 10-20.

## ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПИРОЛИЗ СЕРНИСТОГО УГЛЯ ПОДМОСКОВНОГО БАССЕЙНА

Кислов В.М.<sup>@</sup>, Зайченко А.Ю., Цветков М.В., Салганский Е.А.,

Цветкова Ю.Ю., Подлесный Д.Н., Пилипенко Е.Н.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>@</sup>vmkislov@icp.ac.ru

Несмотря на то, что уголь является одним из самых «грязных» видов топлива, он до сих пор остается одним из самых используемых в энергетике и других отраслях промышленности. В связи с этим ведется активный поиск методов использования углей с минимальным ущербом для окружающей среды.

Цель работы – исследование содержания серы в твердых продуктах при различных режимах термообработки сернистых бурых углей. Объектом исследования являлся сернистый бурый уголь Подмоскoвнoгo бассейна, характеризующийся преобладанием сульфидной серы в виде пирита ( $\text{FeS}_2$ ), халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) и марказита (полисульфида железа,  $\text{FeS}_2$ ).

Эксперименты проводили в муфельной электропечи СКВ 15/12. В печь помещали навески частиц угля массой 25.0 г, размер частиц составлял 1.5, 2.5 и 5.0 мм. Быстрый нагрев осуществлялся в температурном диапазоне от 500 до 1200°C с временем выдержки при заданной температуре в течение 15 с. При постепенном нагреве образцы одновременно размещали внутри печи и нагревали от комнатной температуры до 1200°C. По достижении заданной температуры один из образцов вынимали из печи, остужали и взвешивали, затем отдавали на элементный анализ.

Эксперименты показали (см. табл.), что при быстром нагреве угля в основном происходят процессы дегидратации и карбонизации. Содержащаяся в угле сера практически полностью остается в твердом остатке.

Элементный состав исходного угля и образующегося твердого остатка

Температура, °C	Элементный состав твердого остатка, %						Выход твердого остатка, %
	C	H	O	N	S	Ash	
20	42.62	3.82	23.13	0.78	2.70	26.95	100
1100	42.33	3.04	16.27	0.84	3.51	34.01	79
1200	41.67	2.49	15.80	0.89	3.80	35.35	76

При постепенном нагреве от 300 до 900°C преимущественно идут процессы пиролиза, сопровождающиеся интенсивным выделением летучих. При температуре 900°C карбонизация практически полностью завершается. В диапазоне температур от 900 до 1200°C идет окисление коксового остатка, протекающее с постоянной скоростью (рисунок).

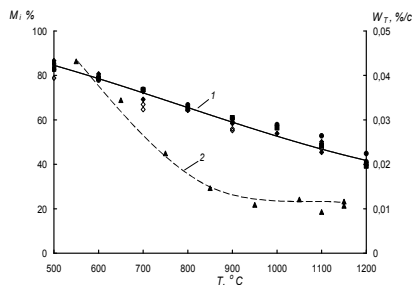


Рисунок. Зависимости доли твердого остатка ( $M_i$ , кривая 1) и скорости изменения относительной потери массы образца при увеличении температуры на 100°C ( $W_T$ , кривая 2) от температуры.

Содержание серы в твердом остатке определяется температурой и интенсивностью окисления органической массы угля. Наилучшими температурными условиями для термической переработки данного угля является интервал 1000–1200°C, обеспечивающий достаточно полное сгорание содержащегося в нем углерода, но не приводит к полному выгоранию содержащейся в нем серы.

Измерения элементного состава используемых материалов и образующихся продуктов горения выполнены в АЦКП ИПХФ РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания № 0089-2019-0018, номер госрегистрации АААА-А19-119-022690098-3.



## **ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ**

Кислов В.М.<sup>@</sup>, Цветкова Ю.Ю., Зайченко А.Ю.,

Салганский Е.А., Подлесный Д.Н.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>@</sup> vmkislov@icp.ac.ru

Вопрос способов рационального использования различных твердых топлив связан с сопоставлением энергетической эффективности этих процессов. В качестве параметра для такой оценки принято использовать КПД процесса, однако в данном случае задача затруднена отсутствием единообразного способа расчета КПД для различных энергетических устройств.

В данной работе проведен анализ и выбран способ расчета КПД газификации, который позволяет наиболее полно характеризовать энергетическую эффективность подобных процессов. Выполнена оценка энергетической эффективности газификации различных твердых топлив в режиме фильтрационного горения, рассмотрены режимы газификации углеродных и органических топлив с влажностью до 70% и зольностью до 90%.

Было показано, что зависимость энергетического КПД газификации углеродных топлив от содержания горючей части и влажности в значительной мере определяется реакционной способностью образующегося коксового остатка.

Для топлив с низкорреакционным коксовым остатком определяющим фактором является кинетика процесса, и, как следствие, сильная зависимость характеристик горения от температуры. Для трудногорючих топлив наибольшая энергетическая эффективность их газификации в режиме фильтрационного горения достигается при равенстве теплоемкостей потоков твердой и газовой фаз, при котором температура горения максимальна. Для малозольных топлив наиболее удобный способ регулировать соотношение теплоемкостей потоков фаз – добавка к газифицируемому топливу частиц твердого химически инертного материала. При газификации трудногорючих топлив добавка инертного материала позволяет существенно повысить температуру горения и увеличить КПД. Без инертной добавки КПД газификации таких топлив существенно ниже из-за снижения теплоты сгорания газообразных продуктов и степени

сгорания топлива. Для топлив с высокорреакционным коксовым остатком подобных кинетических ограничений нет, поэтому энергетически более выгодными становятся режимы переработки топлив с малой зольностью.

Газификация в фильтрационном режиме позволяет перерабатывать топлива с влажностью до 70%. Переработка топлива с влажностью до 40-50% происходит практически без снижения энергетических характеристик газификации. Сушка влажных топлив происходит внутри реактора за счет тепла выходящих из зоны горения газообразных продуктов. При интенсивном выделении паро-газовых продуктов при сушке и пиролизе топлива в волне горения в формирующемся коксовом остатке топлива происходит образование значительного количества трещин, что существенно увеличивает доступную реакционную поверхность коксового остатка. В ряде случаев это может заметно повлиять на интенсивность процесса горения.

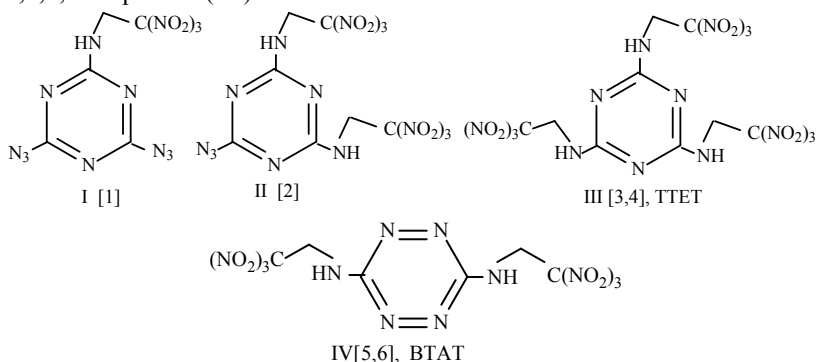
Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания № 0089-2019-0018, номер госрегистрации АААА-А19-119-022690098-3.

## СИНТЕЗ И НИТРОВАНИЕ N-ТРИНITРОЭТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НЕКОТОРЫХ АМИНОТРИАЗИНОВ-1,3,5 И 3,6-ДИАМИНОТЕТРАЗИНА-1,2,4,5

Корепин А.Г., Шастин А.В., Лагодзинская Г.В., Лемперт Д.Б.,  
Глушакова Н.М., Косилко В.П., Малыгина Н.М., Шилов Г.В.,  
Корчагин Д.В.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*  
agkor@icp.ac.ru

С целью получения новых высокоэнтальпийных веществ, которые могли бы рассматриваться как перспективные компоненты СТРТ, изучалось N-нитрование следующих полиазотистых ненасыщенных гетероциклических соединений: 4,6-дiazидо-2-(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,3,5-триазина (**I**), 6-азидо-2,4-бис(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,3,5-триазина (**II**), 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,3,5-триазина (**III**) и 3,6-бис(2,2,2-тринитроэтиламино)-1,2,4,5-тетразина (**IV**).



Названные соединения были синтезированы по реакции аминометилирования тринитрометана при использовании методики, разработанной нами для случаев с участием аминокomпонентов с сильно пониженной основностью аминогруппы [1-3, 5]. Соединения **I** и **II** синтезированы впервые, а получение соединений **III** и **IV** было описано ранее в литературе [4, 6].

Для нитрования выбранных продуктов был опробован достаточно широкий круг нитрующих агентов: 99-100%-ная  $\text{HNO}_3$  и смеси на ее основе ( $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3 - \text{Ac}_2\text{O} - \text{AcCl}$ ,  $\text{HNO}_3 - (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ ). Однако diaзид **I** не удалось пронитровать ни одним из выбранных агентов, что, по-видимому, объясняется сильным

понижением основности аминогруппы вследствие наличия в соединении двух электроноакцепторных азидных групп. Остальные соединения были успешно пронитрованы смесью  $\text{HNO}_3 - (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  с получением следующих продуктов: 6-азидо-2,4-бис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина (**V**), 2,4,6-трис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,3,5-триазина (**VI**), 3,6-бис(2,2,2-тринитроэтилнитрамино)-1,2,4,5-тетраамина (**VII**). Вновь полученные продукты реакций аминометилирования и нитрования были идентифицированы с помощью элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также РСА. Некоторые энергетические свойства продуктов нитрования представлены в таблице.

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	$\alpha$	$\Delta H_f^\circ, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	ссылка
<b>V</b>	68	109-110(разл.)	1.88	1.00	518	[2]
<b>VI</b>	34	128-129(разл.)	1.92	1.14	380	[3]
<b>VII</b>	30	108-110(разл.)	1.94	1.14	618	[5]

*Работа выполнена по теме государственного задания, № госрегистрации АААА-А19-119101690058-9*

[1] Шастин А.В., Корепин А.Г., Алиев З.Г., Корчагин Д.В., Глушакова Н.М., Малыгина В.С., Косилко В.П., Лодыгина В.П., Лагодзинская Г.В., Алдошин С.М. Изв. АН Сер. Хим., 2016, № 10, С. 2469.

[2] Корепин А.Г., Шастин А.В., Лагодзинская Г.В., Шилов Г.В., Корчагин Д.В., Глушакова Н.М., Малыгина В.С., Косилко В.П., Лодыгина В.П., Алдошин С.М. Изв. АН Сер. Хим., 2018, № 10, С. 1891.

[3] Корепин А.Г., Шастин А.В., Глушакова Н.М., Косилко В.П., Малыгина В.С., Лагодзинская Г.В., Лодыгина В.П. Изв. АН Сер. Хим., 2019, № 3, С. 610.

[4] S. Li, W. Zhang, Y. Wang, X. Zhao, L. Zhang, S. Pang, J. Energ. Mater., 2014, **32**, S33.

[5] Корепин А.Г., Лагодзинская Г.В., Шилов Г.В., Глушакова Н.М., Косилко В.П., Малыгина В.С., Лодыгина В.П., Лемперт Д.Б., Алдошин С.М. Бутлеровские сообщения, 2021, **68**, № 10, С. 72-77.

[6] T. Klapötke, M. Göbel. Adv. Funct. Mater., 2009, **19**, 347- 365

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ ПО ПОЛИМЕРАМ С ДОБАВКАМИ АНТИПИРЕНОВ И БЕЗ НИХ

Коробейничев О.П.<sup>1,@</sup>, Трубачев С.А.<sup>1,2</sup>, Глазнев Р.К.<sup>1,2</sup>,  
Палецкий А.А.<sup>1</sup>, Шмаков А.Г.<sup>1,2</sup>, Терешенко А.Г.<sup>1</sup>, Карпов А.И.<sup>3</sup>,  
Шаклеин А.А.<sup>3</sup>, Гончикжапов М.Б.<sup>2</sup>, Кострица С.А.<sup>4</sup>, Кобцев В.Д.<sup>4</sup>,  
Смирнов В.В.<sup>4</sup>, Hu Yuan<sup>5</sup>, Wang Xin<sup>5</sup>

<sup>1</sup> *Институт химической кинетики и горения СО РАН, Россия*

<sup>2</sup> *Новосибирский государственный университет, Россия*

<sup>3</sup> *УдФИЦ УрО РАН, Россия*

<sup>4</sup> *ЦИАМ им. Баранова, Россия*

<sup>5</sup> *University of Science and Technology of China, Kumai*

@ korobein@kinetics.nsc.ru

Изучение механизма горения полимерных материалов (ПМ) и снижения их горючести добавками антипиренов являются важными задачами как для практики, так и для фундаментальной науки о горении. В данной работе содержатся результаты исследования горения ряда широко используемых ПМ – полиэтилена (ПЭ), полиметилметакрилата (ПММА), полиоксиметилета (ПОМ), жесткого пенополиуретана (ППУ), эпоксидной смолы без добавок и с добавками антипиренов – трифенилфосфата (ТФФ), 9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенентрен-10-оксид (ДОПО) и его производные, графен, расширенный графит (РГ), дисфламол, меламин полифосфат (МПФ) и их комбинации. Добавление последних в ПМ является одним из основных способов снижения их горючести. В работе использовался подход, основанный как на экспериментальном исследовании горения ПМ и их композиций в направлении сверху вниз, снизу-вверх, горизонтально и в противотоке воздуха, а также на численном моделировании с использованием сопряженной модели «газ-твёрдое тело». Для установления степени снижения горючести ПМ добавками антипиренов применялись тесты на кислородный индекс, UL 94, в коническом калориметре. Для изучения механизма горения ПМ и механизма действия антипиренов на термическое разложение и горение ПМ изучалась тепловая и химическая структура их пламени методами зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии (ЗМПМС), микротермопар, датчиками тепловых потоков. Для установления механизма действия фосфорсодержащего антипирена ТФФ на горючесть сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) впервые был использован метод исследования структуры пламени полимеров на противотоке с воздухом [1,2]. Методом ЗМПМС впервые

показано, что введение ТФФ в полимер приводит к уменьшению в 2 раза концентраций Н и ОН в пламени, что объясняется рекомбинацией этих радикалов в реакциях с продуктами деструкции ТФФ. Установлено, что действие ТФФ может проявляться как в конденсированной фазе, а также в ингибировании реакций окисления в газовой фазе. Однако эффект действия в газовой фазе, приводящий к понижению горючести, является доминирующим. Была изучена и впервые смоделирована химическая структура пламени ПОМ в противотоке с воздухом с применением детального механизма горения его мономера – формальдегида. Установлено, что при горении ПОМ можно выделить две глобальные стадии в газовой фазе пламени, в то время как для полимеров традиционно используется одна стадия. Сопряжённая двустадийная модель горения ПОМ показала хорошее согласие с экспериментом [3]. Экспериментально и численно был изучен ингибирующий эффект антипирена ТФФ на горизонтальное [4] и вертикальное (сверху-вниз) [5] распространение пламени по ПММА. Разработана модель распространения пламени по ПММА с добавками антипирена ТФФ на основе экспериментальных данных измерений тепловой и химической структуры пламени с помощью микротермопар, датчиков теплового потока, ЗМПМС. Впервые обнаружен эффект снижения концентрации радикалов ОН в пламени ПММА при добавке ТФФ с помощью метода ПЛИФ [6]. Установлено, что основным местом действия ТФФ в составе ПММА-ТФФ как антипирена является газовая фаза [5]. Впервые исследовано распространение пламени по эпоксидным смолам без добавок и с добавками антипиренов ДОПО и графен в потоке окислителя. Замечен синергетический эффект ДОПО и графена за счёт действия в газовой и конденсированной фазе, а также улучшения барьерной структуры коксового остатка. Найдены эффективные концентрации дисфламола и РГ на снижение горючести ПУР.

Исследования выполнены при поддержке грантов РФФИ № 19-03-00611, РНФ №20-19-00295, РНФ №16-49-02017.

1. O.P. Korobeinichev et al., 2020, Proc. Comb. Inst. **36**. 3279-3286
2. O.P. Korobeinichev et al., 2016, Comb. Flame **169**. 261-271
3. R.K. Glaznev et al., 2019, Comb. Flame **205**. 358-367
4. S.A. Trubachev et al., 2021, Proc. Comb. Inst. **38**. 4635-4644
5. O.P. Korobeinichev et al., 2021, Proc. Comb. Inst. **38**. 4867-4875
6. S.A. Trubachev et al., 2020, AIP Conf. Proc. **2304**. 020019

**МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ  
РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ТИТАНА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ  
ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ  $5\text{Ti}+3\text{Si}$**

Кочетков Р.А.<sup>@</sup>, Сеплярский Б.С., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И.,

Васильев Д.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова  
<sup>@</sup>numenor@list.ru*

В процессах СВС даже незначительное изменение содержания примесных газов может привести к изменению режима горения и характеристик целевых продуктов. В работе исследовалось влияние примесного газовыделения и размера частиц исходных компонентов на скорость горения порошковых и гранулированных смесей  $5\text{Ti}+3\text{Si}$  и  $\text{Ti}+\text{C}$ . Полученные экспериментальные результаты анализировались с применением конвективно-кондуктивной модели горения, объясняющей сильное влияние примесного газовыделения на скорость фронта. Использование кристаллического кремния с незначительным вкладом в примесное газовыделение впервые позволило изучить тормозящее влияние газов, выделяющихся при прогреве именно частиц титана разных размеров на скорость распространения волны горения. Сформулированные в работе условия прогрева исходных компонентов в зоне прогрева волны горения порошковой смеси позволили предсказать, увеличится или уменьшится скорость горения смесей  $5\text{Ti}+3\text{Si}$  при переходе от порошковых к гранулированным шихтам. В отличие от порошковых смесей, скорость горения гранулированных смесей монотонно снижается с увеличением размера частиц титана, что связано с эффектом нивелирования влияния примесного газовыделения. Значения скоростей горения гранулированных шихт аппроксимируются одинаковой степенной зависимостью от суммарного размера частиц исходных компонентов, которая в теории распространения фронта пламени в конденсированной гетерогенной среде соответствует линейному закону взаимодействия исходных компонентов. При этом, согласно данным РФА, что кардинально разные зависимости скорости горения от размеров титана для порошковых и гранулированных смесей не связаны с различием в фазовом составе и полноты превращения исходных реагентов.

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ СТРУКТУРИРОВАННОГО ФИЛЬТРАЦИОННОГО ФРОНТА ГОРЕНИЯ ПРИ НАЛИЧИИ ТЕПЛОПТЕРЬ

Кришеник П.М.<sup>1</sup>, Костин С.В.<sup>1</sup>, Рогачев С.А.<sup>1</sup>, Шкадинский К.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт структурной макрокинетики и проблем  
материаловедения РАН*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
@petr@ism.ac.ru

С помощью многомерной математической модели исследовано формирование и распространение ячеистого горения в пористой среде в фильтрационном режиме. Установлены макрокинетические закономерности неадиабатического горения в параметрической области потери устойчивости плоского фронта. Показано, что в условиях недостатка газового реагента неустойчивый плоский фронт фильтрационного горения распадается на изолированные ячейки экзотермического превращения. Показано, что форма, размеры и структура ячеек химического взаимодействия конденсированной компоненты с газом нелинейным образом зависит от уровня теплопотерь во внешнюю среду. С ростом теплопотерь частота колебаний ячеистого фронта, средняя скорость его распространения и интенсивность экзотермического превращения конденсированной фазы растут, размеры ячеек уменьшаются. Установлено, что срыв ячеистого горения происходит только при достижении полноты превращения конденсированной компоненты внутри ячейки.

Экспериментально исследовано процессы формирования и распространения ячеистых волновых структур при горении слоя порошка титана в неадиабатических условиях. Проведен анализ критических условий срыва и перестройки волны горения при скачкообразном изменении теплоотвода из зоны реакции. Показано, что увеличение теплопотерь и ограничение фильтрации реакционно-способного газа - факторы приводящие к потери устойчивости горения, формированию неоднородного и ячеистого режима горения слоя титана. Переход ячеистого фронта слоя порошка титана над границей разнородных подложек приводит к перестройке структуры ячеистого фронта, изменению толщины реагирующего слоя, средней скорости горения, автоколебательных характеристик распространения ячеистых структур. Изучено влияние конвективного отвода примесных и инертных газов на процессы перехода фронта над границей



разнородных подложек. Установлена критическая толщина слоя порошка титана, когда участие в реакции газообразных компонентов разной активности, теплопотери в инертную подложку, фильтрационный газообмена определяют не только полноту реакции, но и химический состав образующегося продукта.

Дана трактовка полученных результатов в рамках модели тепло фильтрационной устойчивости горения пористых сред.

**РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ ЛЁГКИХ  
ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ti-Al-Si  
МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА**

Лазарев П.А.<sup>1,@</sup>, Сычёв А.Е.<sup>1</sup>, Боярченко О.Д.<sup>1</sup>, Аборкин А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт структурной макрокинетики и проблем  
материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, г. Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Владимирский государственный университет  
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, Россия*

<sup>@</sup>lazarev@ism.ac.ru

В настоящее время большое внимание уделяется высокотемпературным конструкционным материалам с низкой плотностью и улучшенными механическими свойствами, поскольку они представляют интерес для автомобильной и авиакосмической промышленности. Интерметаллические соединения на основе системы Ti-Al широко используются в промышленности и являются перспективными материалами, сочетающими в себе хорошие механические свойства, высокое сопротивление ползучести, стойкость к окислению и малую плотностью [1]. Существуют различные способы получения интерметаллидных сплавов на основе Ti-Al-Si: плавление, механическое легирование, реакционное спекание [2-3]. Получение сплавов на основе Si, содержащих TiAl, методом металлургии ограничено эвтектическими и доэвтектическими сплавами на основе  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, поскольку такие сплавы чрезвычайно хрупки из-за первичных силицидов, образующихся при кристаллизации [4]. В связи с этим, разработка новых способов синтеза интерметаллидных сплавов на основе тройной системы Al-Ti-Si, которые позволят получить легкий материал с новыми свойствами являются весьма актуальной задачей. Одним из таких способов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [2-3].

В данной работе было показано (Рис.1), что легкие сплавы на основе (г) - Ti-Al-Si с химическим составом (масс. %): (а) - 37Ti-50Al-13Si, (б) - 74,1Ti-6,3Al-19,6Si и (в) - 41,53Ti-16,71Al-41,76Si могут быть получены методом СВС.

По проведённым СВС экспериментам из состава исходной смеси состава 74,1 масс. % Ti, 6,3 масс. % Al и 19,6 масс. % Si был получен однофазный продукт состава Ti<sub>20</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>9</sub>. Прочность на сжатие данного материала составила 19 МПа со средним значением

микротвердости  $HV_{\mu}$  10690 МПа. Пористость данного материала составила 41,5%, а его гидростатическая плотность 2,3 г/см<sup>3</sup>.

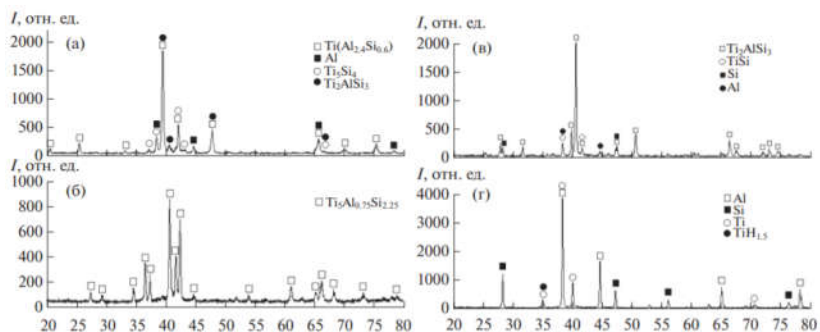


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов (а) - 37Ti-50Al-13Si, (б) - 74,1Ti-6,3Al-19,6Si и (в) - 41,53Ti-16,71Al-41,76Si и исходной смеси (г) - Ti-Al-Si.

1. Kothari K. 2012, Prog. Aerospace Sci. **55**. 1–16.
2. Knaislova A. 2018, J. Alloys Compd. **752** (5). 317–326.
3. Lee J.-H. 2020, J. Mater. Res. Technol. **9** (2). 2247–2258.
4. Siegrist T. 1997, J. Appl. Crystallogr. **30**. 418–419.

## **ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ ПОРОШКА $\text{CaH}_2$ В ПОТОКЕ СМЕСИ $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$ . ТЕПЛОВАЯ СТРУКТУРА И ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ**

Лашков А.Ю.<sup>1,@</sup>, Буланов А.Д.<sup>1,2</sup>, Трошин О.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии высокочистых веществ имени Г.Г. Десятых РАН,  
Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*  
@ lashkov@ihps-nnov.ru

Вопрос об изучении взаимодействия тетрафторида кремния и гидрида кальция возник в связи с постановкой задачи получения высокочистого моноизотопного кремния-28 для уточнения постоянной Авогадро с погрешностью не более чем  $2 \times 10^{-8}$  [1].

При исследовании взаимодействия  $\text{SiF}_4$  и  $\text{CaH}_2$  было установлено, что для получения  $\text{SiH}_4$  с наиболее высоким выходом (95–97%) и достижения максимальной конверсии газа-реагента –  $\text{SiF}_4$  (100%), предпочтительно проводить процесс при температуре не выше  $300^\circ\text{C}$  в вертикальном проточном реакторе с иницированием реакции в локальной зоне и использованием в качестве газа-носителя водорода [2]. Позже было показано, что в данных условиях взаимодействие реагентов протекает в режиме фильтрационного горения [3].

В ходе эксперимента по реактору последовательно проходят встречная и спутная волны горения. Расчеты в соответствии с теорией фильтрационного горения [4] показывают, что встречная волна должна иметь тепловую структуру инверсной волны, а спутная – структуру нормальной волны, но на практике встречная волна является переходной, а наблюдаемая структура спутной волны подтверждает расчеты.

Основными параметрами волны горения являются максимальная температура во фронте ( $t^\circ_{\text{max}}$ ), линейная скорость распространения ( $u$ ), степень превращения твердофазного реагента ( $\eta$ ). Данные параметры для встречной и спутной волн исследуемого процесса представлены в таблице.

**Таблица.** Основные параметры встречной и спутной волн фильтрационного горения  $\text{CaH}_2$  в потоке смеси  $\text{SiF}_4$  и  $\text{H}_2$

Тип волны	Параметр		
	$t_{\text{max}}^{\circ}, ^{\circ}\text{C}$	$u, \text{см/мин}$	$\eta, \%$
Встречная	180–200	0,6–1,1	5–6
Спутная	260–290	0,2–0,4	8–9

[1] Девярых Г.Г., 2008, Докл. АН, **421**, 1, 61–64.

[2] Буланов А.Д., 2008, Журнал неорг. химии, **53**, 1, 11–15.

[3] Лашков А.Ю., 2013, 2-й Симп. Новые выс.-чист. мат., Тез. докл., 25–26.

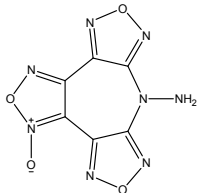
[4] Алдушин А.П., 1988, Теория фильтр. горения, 9–52.

# АЛЛИЛЗАМЕЩЕННЫЕ АЗЕПИНЫ, СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ОЦЕНКА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАК ДИСПЕРГАТОРОВ ГАЗОГЕНЕРИРУЮЩИХ ТОПЛИВ

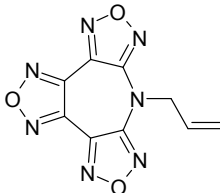
Лемперт Д.Б.<sup>1</sup>, Казаков А.И.<sup>1</sup>, Игнатьева Е.Л.<sup>1</sup>, Дашко Д.В.<sup>2</sup>,  
Набатова А.В.<sup>1</sup>, Шилов Г.В.<sup>1</sup>, Алдошин С.М.<sup>1</sup>  
lempert@icp.ac.ru

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка  
<sup>2</sup>СКТБ "Технолог", Санкт-Петербург

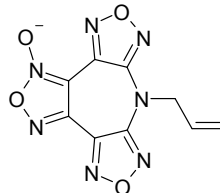
В последние несколько лет начался активный поиск мощных диспергаторов для газогенерирующих топлив. Было показано, что, судя по расчетной дальности полета наиболее предпочтительными являются производные кубана и соединения, содержащие много ацетиленовых групп, но первые отличаются чрезвычайной дороговизной, вторые характеризуются недостаточно высокой термостабильностью для использования в данной цели. Компромиссом стали высокоэнтальпийные полиазотистые соединения с небольшим содержанием атомов кислорода, например, **Az(O)NH<sub>2</sub>** (7-амино-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин) [1], характеризующиеся весьма высокой стабильностью [2]. Но уровень стабильности желательно повышать, чтобы топлива на основе новых диспергаторов, обеспечивающих повышенную дальность полета, могли бы быть использованы для более широкого круга задач.



**Az(O)NH<sub>2</sub>**



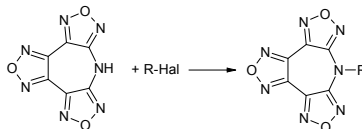
**AzAll**



**Az(O)All**

В настоящей работе было синтезировано два новых производных азепина, содержащих аллильные заместители вместо аминных - 7-Аллил-7H-трифуразано[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепина (**AzAll**) и 7-Аллил-7H-дифуразано[3,4-b:3',4'-f]фуроксано[3'',4''-d]азепин (**Az(O)All**) с целью повысить дальность летательных аппаратов, снабженных газогенераторными двигателями при их движении в воздушной атмосфере.

Реакцию вели согласно схеме, где R - аллил, Hal - Br. Выход 65%.



Проведен РСА синтезированных соединений **AzAlI** и **Az(O)AlI**, определены кристаллические структуры (оба соединения кристаллизуются в тригональной сингонии, кристаллическая структура определена в пространственной группе R3c), рентгеновские плотности, экспериментальные величины энтальпии образования, оценены эффективность **AzAlI** и **Az(O)AlI** в качестве диспергаторов газогенерирующих топлив и уровень термостабильности каждого из потенциальных диспергаторов.

Экспериментально в неизотермическом и изотермическом режиме показано, что **AzAlI** и **Az(O)AlI** менее термостабильны по сравнению с **Az(O)NH<sub>2</sub>** в соответствии с их температурами плавления (у **AzAlI** и **Az(O)AlI** т.пл. равны 116 и 125°C соответственно, что много ниже т.пл. **Az(O)NH<sub>2</sub>**).

Оценочная дальность полета летательного аппарата типа "Метеор", снабженного топливом на базе каучука СКИ-3 и диспергатора (**Az(O)NH<sub>2</sub>**, **AzAlI** или **Az(O)AlI**), при обеспечении расчетной адиабатической температуры 1500 К при 5 МПа, очень близка для всех трех диспергаторов, отличие составляет 1-2%, что является средним отклонением применяемого оценочного метода (судя по величине низшей объемной теплоты сгорания композиции).

Таким образом, **AzAlI** или **Az(O)AlI**, используемые как диспергаторы, обеспечивая практически ту же дальность полета, что **Az(O)NH<sub>2</sub>**, уступают последнему в термостабильности.

Работа выполнена по темам государственного задания, №№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9 и АААА-А19-119092390076-7

[1] Яновский Л.С., Лемперт Д.Б., Разносчиков В.В., Аверьков И.С. ЖПХ. 2019, т. 92, вып. 3. С. 322-342.

[2] Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Дашко Д.В., Разносчиков В.В., Яновский Л. . , Алдошин С.М. ЖПХ, т. 92, №13, с. 1652-1660, 2019.

## **ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО АЭРОЗОЛЯ НА ЦЕПНОЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ В УГОЛЬНЫХ ШАХТАХ**

Онищук А.А.<sup>1@</sup>, Валиулин С.В.<sup>1</sup>, Палеев Д.Ю.<sup>2</sup>,

Замашиков В.В.<sup>1</sup>, Коржавин А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения*

*им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт угля ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово, Россия*

@onischuk@kinetics.nsc.ru

Взрывы метано-воздушных смесей в шахтах представляют собой динамическое явление с большой разрушительной силой. Особенно опасны взрывы с участием взвешенных аэрозольных частиц, образованных при дроблении угля. Несмотря на принятые многочисленные меры, взрывоопасность в угольных шахтах до сих пор не устранена. Одна из причин заключается в появлении новых высокопроизводительных средств добычи угля, приводящих к повышению запыленности и, как следствие, к повышению опасности взрыва. Взрывы в угольных шахтах начинаются с воспламенения горючих газов. Чаще всего воспламенение происходит непосредственно у поверхности забоя в результате фрикционного нагрева при воздействии резцов шнека очистного комбайна на угольный пласт. Локальные концентрации метана и других горючих компонентов, выделяющиеся с поверхности при разрушении угля резцами, могут оказаться достаточными для воспламенения, а локальная температура фрикционного нагрева может достигать 1000 К. В результате у поверхности угольного пласта могут образовываться огненные шары диаметром от нескольких десятков сантиметров до метра. Эти огненные шары могут возникать и исчезать, но существует опасность поднятия угольной пыли и образования пыле-воздушной смеси, приводящей к распространению более мощной вторичной взрывной волны, приводящей к катастрофическим разрушениям. Для того чтобы избежать взрывов в угольных шахтах необходимо изучить механизм первичного фрикционного воспламенения. Важно отметить, что уголь в значительной мере состоит из органических соединений. При нагреве из него выделяется смола, состоящая из парафинов, эфиров, фенолов, кетонов, карбонатных кислот и других органических соединений. Содержание органических соединений в бурых и каменных углях обычно составляет 30 – 40 массовых %. Поэтому следует учитывать эмиссию этих органических соединений в атмосферу при выемке угля для оценки взрывобезопасности,



поскольку их высокая концентрация вблизи режущей кромки зубцов шнека может существенно повысить вероятность первичного воспламенения.

В данной работе исследуется механизм выделения органических соединений из угля при механическом воздействии на него и влияния этих соединений на воспламенение метано-воздушных смесей. Было исследовано образование органического аэрозоля из угля в шахте им. «7 ноября» (Кузнецкий угольный бассейн). Для того, чтобы оценить степень влияния органического аэрозоля на взрывоопасность метано-воздушных смесей в лабораторных условиях был синтезирован органический аэрозоль аналогичный тому, который образуется в угольной шахте при работе очистного комбайна.

Для измерения спектра размеров аэрозольных частиц и их концентрации использовался портативный спектрометр аэрозоля диффузионный (ДСА) и оптический спектрометр аэрозоля (ОСА), разработанные в Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН. Оба прибора позволяют измерять концентрацию аэрозоля в диапазоне  $10 \div 10^9 \text{ см}^{-3}$  и распределение по размерам в диапазонах  $3 \div 1100$  и  $300 - 10000$  нм соответственно. Морфология частиц анализировалась методом электронной спектроскопии. Типичные спектры размеров частиц, отобранных в забое угольной шахты, и синтезированных в лабораторных условиях дроблением в ротационной мельнице, приведены на Рис. 1. Здесь же приведены электронно-микроскопические изображения этих частиц. Видно, что в обоих спектрах присутствуют три моды с характерным размером частиц 10, 100 и 1000 нм. Частицы размером 10 нм образовались в результате нуклеации из пересыщенного пара органических соединений. Частицы размером порядка 100 нм представляют собой агрегаты, состоящие из малых первичных органических частиц. Данные агрегаты образовались в результате коагуляции малых одиночных частиц. Частицы размером порядка 1000 нм, очевидно, получены дроблением угольной массы, о чем, в частности, свидетельствует их неправильная форма. Хорошее согласие спектров и морфологии частиц, образованных в угольной шахте и в лабораторных условиях, свидетельствует о том, что органический аэрозоль действительно образуется в результате локального прогрева угля при механическом воздействии на него.

Исследование влияния органического аэрозоля на процесс горения метано-воздушной смеси проводилось в 10 л сферической «бомбе». Для этого поток органических частиц с метано-воздушной

смесью продувался через бомбу при атмосферном давлении и комнатной температуре с объемной скоростью 2 л/мин. Варьируя концентрации метана и органического аэрозоля в смеси с воздухом, был определен нижний предел воспламенения. Удобно представить его в координатах массовых концентраций органического аэрозоля и метана (Рис. 2). На рисунке точки нижнего предела хорошо аппроксимируются линейной зависимостью, что указывает на то, что выполняется принцип Ле-Шателье.

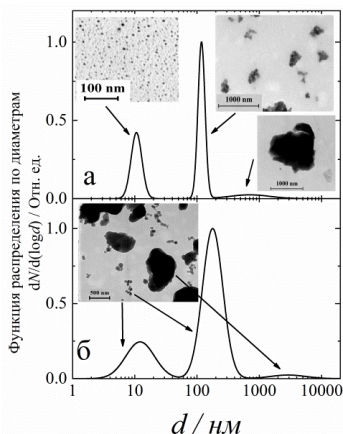


Рис. 1. Спектры размеров частиц и их электронно-микроскопические изображения: а) частицы в атмосфере угольной шахты; б) частицы образованные размолотом в мельнице.

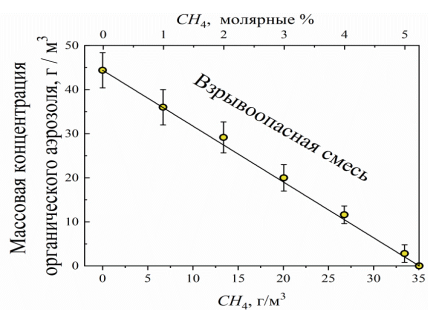


Рис. 2. Нижний предел воспламенения метано-воздушной смеси с органическим аэрозолем.

## УДАРНО-ВОЛНОВОЕ НАГРУЖЕНИЕ СТАЛЬНОЙ ПРЕГРАДЫ ПОТОКОМ ТУГОПЛАВКИХ ЧАСТИЦ

Петров Е.В.<sup>@</sup>, Копытский В.О.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения*

*им. А.Г. Мерджанова РАН*

<sup>@</sup>petrov@ism.ac.ru

Ударно-волновое нагружение является уникальным средством для создания сверхвысоких давлений, которые позволяют за короткий временной интервал воздействовать на материал преграды. В последнее время интерес представляют исследования с совмещением ударно-волнового нагружения порошковых систем [1] и введения легирующих добавок в объем обрабатываемого материала [2]. Так как воздействие высокоскоростных частиц, в совокупности с ударно-волновым нагружением продуктами детонации, приводят к улучшению физико-механических свойств, как поверхностного слоя, так и всего объема обрабатываемой стальной преграды.

Исследование структурных и фазовых превращений представляет интерес при решении, как прикладных технологических задач, так и фундаментальных задач.

К первому типу задач можно отнести исследования по упрочнению и нанесению износостойких покрытий на поверхность конструкционных материалов с помощью взрывной обработки. Формирование покрытий на металлах и сплавах требует наличия температуры выше 1000 К, необходимых либо для образования самого соединения, либо для создания прочной связи между покрытием и основой [3].

Ко второму типу задач относится изучение самого процесса взаимодействия частиц порошка с поверхностью преграды. В процессе взаимодействия продуктов детонации во взрывной волне с частицами порошка при взрывном напылении износостойких покрытий увлечение частиц происходит в результате неупругого соударения молекул продуктов детонации с частицами порошка [4].

При соударении высокоскоростного потока частиц с поверхностью преграды наибольшая часть потока частиц формирует покрытие из этих частиц и при этом основным является устойчивое и стабильное формирование слоя по толщине, структуре и фазовому составу. Использование явления сверхглубокого проникания как

физического инструмента позволяет эффективно изменять физико-механические свойства в объеме металлических изделий.

Исследование поверхностного слоя стальной преграды после соударения потоками тугоплавких частиц, проведенное на сканирующем электронном микроскопе, показало, что использование порошков с различными физическими свойствами (плотность, размер частиц и т.д.) при одинаковых условиях проведения экспериментов приводит к существенному отличию характера образования покрытия на поверхности преграды.

Исследование упрочнения по глубине образцов преград после соударения с частицами порошков показало, что твердость увеличивается в приповерхностном слое на глубине 2–6 мм, а затем снижается по мере удаления от поверхности, и стремится к исходной твердости стальной преграды. Такое распределение твердости по глубине преграды связано с уменьшением воздействия ударной волны, продуктов детонации и частиц порошков по глубине на свойства исследуемого материала стальной преграды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00553 а

[1] Saikov I.V., Alymov M.I., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., 2017, Letters on materials. **7(4)**. 465-468

[2] Марукович Е.И., Ушеренко С.М., Яздани-Черати Д., Ушеренко Ю.С., 2019, Литье и металлургия. **4**. 100-106

[3] Валоженич М.К, Кривченко А.Л., Никульшин П.А., 2004, Вестник СамГТУ. **27**. 103-106

[4] Крестелев А.И., 2014, Вестник СамГТУ. **35 (2)**. 125-129

**ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ БОЛЬШИХ КЛАСТЕРОВ  
И ПОТЕРИ ОДНОРОДНОГО ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ ПРИ  
КАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК  
В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ**

Рабинович О.С.<sup>1@</sup>, Кузнецов В.Л.<sup>2</sup>, Мосеенков С.И.<sup>2</sup>,

Машиновский А.И.<sup>1</sup>, Лях М.Ю.<sup>1</sup>,

Заворин Г.А.<sup>2</sup>, Голубцов Г.В.<sup>2</sup>, Гойдина В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, НАН Беларуси*

<sup>2</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова РАН*

@orabi@hmti.ac.by

Каталитический синтез в псевдоожигенном слое из газообразных углеводородных прекурсоров является в настоящее время одним из наиболее перспективных методов получения многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Он отличается высокой производительностью и качеством продукта[1,2]. Использование катализаторов с очень высоким выходом нанотрубок (до 100 г<sub>МУНТ</sub>/г<sub>кат</sub>) позволяет использовать полученный наноматериал в композитах без дополнительной финишной очистки.

Тем не менее, существуют проблемы, решение которых необходимо для создания высокопроизводительного непрерывного технологического процесса, основанного на этом методе. Одна из них как раз является следствием высокой производительности катализаторов и очень сильной когезии образующихся первичных агломератов МУНТ, и состоит в потере однородного псевдоожигения при длительном непрерывном синтезе с циклическими перезагрузками реактора. Целью работы является формулировка требований к характеристикам катализатора и параметрам технологического процесса, выполнение которых позволило бы избежать указанных нежелательных явлений в рассматриваемом методе синтеза МУНТ.

В работе проведены экспериментальные исследования взаимосвязи микро- и наноструктурных свойств катализаторов со структурой и когезионными характеристиками получаемых на этих катализаторах нанотрубок. Установлены ограничения на фракционный состав катализатора и его количество, загружаемое в реактор в начале каждого цикла синтеза.

Другим методом исследования, использованным в работе, является численное моделирование процессов роста агломератов МУНТ и их псевдоожигения. Применено два подхода к описанию образования больших фрактальных агломератов (БФА) – комков

МУНТ, во время их синтеза в псевдооживленном слое. Первый состоит в численном моделировании динамики порошка МУНТ, состоящего из первичных агломератов с сильной когезией, с помощью модели дискретных элементов ((DiscreteElementModel, DEM)[3], в которой рассчитывается движение индивидуальных частиц. Путём сравнения результатов такого моделирования с экспериментальными данными о движении порошка в реометре с вращающимся барабаном определены коэффициенты численной модели, в первую очередь – энергия когезии агломератов МУНТ. Эти параметры используются далее при моделировании начального этапа образования БФА в псевдооживленном слое МУНТ. Второй подход, использованный при математическом моделировании образования БФА МУНТ, — это аналитическая коагуляционная модель. В этой модели сначала на основе данных о кинетике роста МУНТ установлен закон роста размеров их первичных агломератов. Затем, с помощью представлений теории коагуляции в псевдооживленном слое [4,5](кинетика бинарных столкновений агломератов, фрактальность образующегося в результате этих столкновений большого агломерата), определена критическая начальная концентрация частиц катализатора в объёме псевдооживленного слоя, при которой растущие большие агломераты МУНТ успевают за время, пока сохраняется их высокая когезионность (не более 10 минут после загрузки свежего катализатора в реактор), достигнуть таких размеров, при которых их псевдооживление становится невозможным. Результатом такого роста больших агломератов МУНТ (образования БФА) является нарушение однородности псевдооживленного слоя.

Полученные результаты позволяют сформулировать технологические условия, обеспечивающие непрерывный каталитический синтез МУНТ в псевдооживленном слое.

[1] Rabinovich O.S. *et all.* Theor. Found. Chem. Eng. **48** (2014). 1-14.

[2] Tsytsenka (Blinova) A. *et all.*, Chem. Eng. J. **329** (2017). 305-311.

[3] CFDEM@coupling Open Source CFD-DEM Framework.

<https://www.cfdem.com/cfdemrcoupling-open-source-cfd-dem-framework>.

[4] Tan H. *et. all.* Chem. Eng. Sci., **61** (2006), 3930-3941.

[5] Chua I.W. *et. all.* Chem. Eng. Sci., **98** (2013), 291-297.

## **ОСОБЕННОСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ ОТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРОБОЯ МИКРОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ**

Садовничий Д.Н.<sup>@</sup>, Милехин Ю.М., Малинин С.А., Вихорнова Т.Л.

*ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз»*

<sup>@</sup>soyuz@fcdt.ru

Вопросы воспламенений смесевых энергетических конденсированных систем (ЭКС) при искровом разряде рассматривались давно как теоретически, так и экспериментально [1, 2]. К сожалению, даже для индивидуальных взрывчатых веществ не удается найти уравнения связи энергии от электрической искры, вызывающей воспламенение, с каким-либо характерным свойством взрывчатого вещества [3]. В работах [4, 5] показано, что способность электрического разряда к воспламенению ЭКС связана с процессами разрушения образца и тепловыделением, реализуемом в области формирования канала электрического пробоя [4-5].

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение воспламенения смесевых ЭКС, отличающихся прочностью при электрическом пробое микросекундной длительности. В экспериментах использовался генератор импульсных напряжений Аркадьева-Маркса, длительность фронта импульса 0,1-2 мкс. В разрядной цепи измеряли: напряжение с помощью омического делителя и силу тока – шунтом коаксиальной конструкции. Исследовались ЭКС на основе перхлората аммония (60-70 % масс.) и алюминиевого порошка (<5 % масс.) толщинами 2-3 мм. Различная прочность ЭКС достигалась изменением типа полимерного горючего связующего. В ЭКС типа Т1 использовали полимерное связующее на основе эластичного изопренового каучука, а в ЭКС типа Т2 – олигомер полидивинилизопренуретанэпоксида. В качестве пластификатора в обоих типах ЭКС применяли трансформаторное масло.

На рисунке показаны типовые осциллограммы изменения напряжения и тока в разрядной цепи. Установлено, что электрическая прочность ЭКС типа Т2 превышает Т1, а повреждения от электрического пробоя малы (в случаях сохранения образца

характеризуется отверстием диаметром менее 0,8 мм). При этом электрический пробой в ЭКС типа Т2 с большей механической прочностью в 50% случаев сопровождался воспламенением. Тогда как в ЭКС типа Т1 толщиной до 3 мм электрический пробой с энерговкладом даже 100 Дж только формирует «воронку» с выбросом в окружающее пространство сгорающих частиц ЭКС, а воспламенение образца не происходит. Обсуждаются экспериментально обнаруженные закономерности воспламенения ЭКС, вызванные воздействием импульсного электрического пробоя.

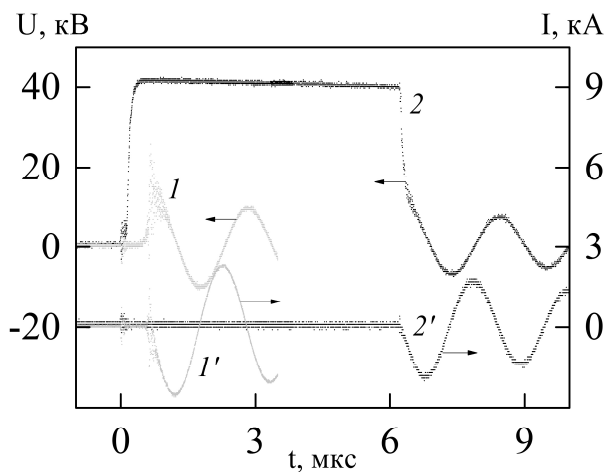


Рисунок. Кинетика изменения напряжения (1,2) и тока (1',2') при пробое ЭКС типов Т1 (1,1') и Т2 (2,2').

- [1] Вилунов В.Н., 1973, Доклады АН СССР. **208**. 66-9
- [2] Буркин В.В., Буркина Р.С., 2002, Физика горения и взрыва. **38 (2)**. 75-82
- [3] Смирнов А.С., Пивина Т.С., 2016, Горение и взрыв. **9**. 140-6
- [4] Садовничий Д.Н., и др., 2010, Физика горения и взрыва. **46(4)**. 107-15
- [5] Sadovnichii D.N., et al., 2012, Изв. высших учебных заведений. Физика. **55 (11/3)**. 183-7



# ОСОБЕННОСТИ ДЕТОНАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИНИТРАТ ГЛИЦЕРИНА, ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПУЧКА РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ

Садовничий Д.Н.<sup>1,@</sup>, Милехин Ю.М.<sup>1</sup>, Шереметьев К.Ю.<sup>1</sup>,  
Осавчук А.Н.<sup>1</sup>, Казаков Е.Д.<sup>2</sup>, Стрижаков М.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз»

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»  
@ Soyuz@fcdt.ru

Изучение условий инициирования детонации и взрыва энергетических конденсированных систем (ЭКС) представляет большой научный и практический интерес. Недавно выполненные эксперименты показали [1], что в ЭКС на основе перхлората аммония, алюминиевого порошка и полимерного связующего, содержащего 85% масс. тринитрата глицерина (НГЦ), воздействие потока релятивистских электронов (РЭП) с наносекундным фронтом импульса при плотности потока энергии 200 Дж/см<sup>2</sup> вызывает детонацию. При этом толщина образцов была меньше критического диаметра возбуждения детонации ЭКС, определенного традиционным методом [2].

В настоящей работе методами электронно-оптической хронографии с наносекундным разрешением, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа изучены особенности превращений в ЭКС на основе тринитрата глицерина и алюминиевого порошка от воздействия РЭП с максимальной энергией 310 кэВ, полной длительностью 170-180 нс и средней плотностью потока от 200 до 215 Дж/см<sup>2</sup>. Средний диаметр частиц Al ~ 5 мкм. Как известно, увеличение содержания металлического горючего в ЭКС вызывает снижение давления в точке Чепмена-Жуге (P), повышение теплоты взрывного превращения (Q) и снижение скорости детонации. Применительно к изученной ЭКС на основе 85% масс. НГЦ и полиуретана данные зависимости при увеличении содержания алюминиевого порошка представлены на рисунке. Из общих представлений следовало ожидать, что изучаемые ЭКС будут склонны к детонации при однократном воздействии РЭП ускорителя «Кальмар» при меньших уровнях воздействия, чем это наблюдалось [1, 3]. Однако в экспериментах детонации или взрыва от действия РЭП не происходило.

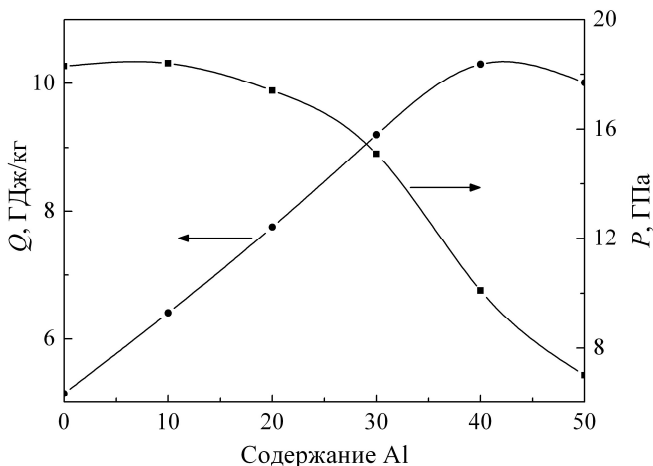


Рисунок. Расчетные зависимости влияния содержания Al (масс. %) в ЭКС с НГЦ на теплоту взрывного превращения и давление детонации

Характер обнаруженных механических повреждений в изучаемых ЭКС указывает на реализацию электрического пробоя ЭКС уже за время действия РЭП, что сопровождается снижением уровня генерированного электрического поля и сбросом накопленной в ускорителе энергии через канал пробоя на заземленный контур ускорителя. Обсуждаются возможные механизмы влияния электроразрядных процессов на изменение условий инициирования детонации ЭКС.

Эксперименты на установке «Кальмар» выполнены при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ № 2073 от 09.10.2020).

[1] Милёхин Ю.М., и др., 2020, Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. **492-493**. 111-15

[2] Kulikov V. N., Matveev A. A., Osavchuk A. N., Sishov N. I., 2016, Progress of detonation physics. 188-96

[3] Садовничий Д.Н., и др., 2022, Физика горения и взрыва. **58(2)**. 53-8

## COMBUSTION OF Ni–Al TWISTED-PAIR WIRES IN OXYGEN

Salamatov V.G.<sup>1,2,@</sup>, and Kirdyashkin A.I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS*

<sup>2</sup>*Tomsk Scientific Center Siberian Branch RAS*

@ [Salamvit@yandex.ru](mailto:Salamvit@yandex.ru)

As is known, the addition of metallic particles or foils to rocket propellants is used to tailor burning rates [1]. Previously, we investigated [2] the combustion of Ni–Al twisted-pair wires in argon and air and the high burning velocities observed (0.15–0.3 m/s) were associated with the occurrence of Marangoni convection. The temperature of the gas-dust phase formed over the surface of burning drops was found to attain a value of 3700 K, while the potential difference between the condensed and gas-dust phases exceeded a magnitude of 2–3 kV. In this context, it seemed interesting to explore the behavior of the system during its combustion in an undiluted oxidizing atmosphere. Results of this study may turn interesting for designing new energetic ingredients for solid rocket propulsion and bimetal Al–Ni nanopowders for energetic formulations [3].

In this communication, we report on the combustion dynamics of Ni–Al twisted wires under (1.0–3.0)  $10^5$  Pa of pure oxygen. Commercial wires of Ni and Al (99.5% pure) with a diameter of 0.3 or 0.4 mm were used as starting materials. Current-induced initiation of combustion in Ni/(25–30) wt % Al 20 mm long twisted wires was organized as described in detail elsewhere [2, 4]. Twisted wires were fixed in copper electrodes. At  $W \approx 1.0$  W/mm<sup>2</sup>, a twisted Ni–Al wire melted in about 0.5 ms after current switch on and thus initiated two combustion waves in the form of 1.0–1.5 mm drops of Ni–Al melt reacting with oxygen gas that propagated in opposite directions. The combustion dynamics of Ni–Al twisted wires was studied by using rapid video filming and time-resolved spectrometry (OceanOptics HR 4000, 200–1000 nm). Combustion temperature was determined using the technique of time-resolved spectrometry as described in detail elsewhere [2]. The accuracy of temperature measurements was  $\pm 20$  K.

The still frames of combustion presented in Fig. 1 demonstrate the formation of the gas-dust phase around the burning Ni–Al drops caused by the evaporation of reagents and formation of local jet-stream discharge 3 formed by hot boiling spots 2. The ejected vapors react to give a cloud of finely dispersed particles 4. Jet discharge 3 winds up around the reacting drop 5 (see Figs. 3b, c). Burning velocity was found to grow with increasing oxygen pressure within the range 30–35 cm/s. The measured values of  $T_s$

reflect contributions from the emissions of melt drops and the gas-dust phase. At the moment of ignition (dashed line \* in Fig. 2),  $T_s$  corresponds to the temperature of the gas-dust phase while after flame fading (dashed line \*\*), it is close to that of hot liquid drop. The time period between dashed lines \*\* and \*\*\* in Fig. 2 corresponding to the self-sustained combustion of twisted wire ( $T_s$ - 3125–3361 K).

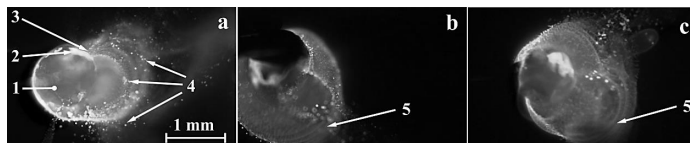


Fig. 1. Still frames of combustion in (a–c) oxygen at  $P = 2.0$  (a),  $1.5$  (b), and  $1.0 \cdot 10^5$  Pa: (1) reaction zone (drop), (2) hot spot, (3) jet-stream discharge, (4) particles precipitated from the gas-dust phase, and (5) trajectory of jet discharge.

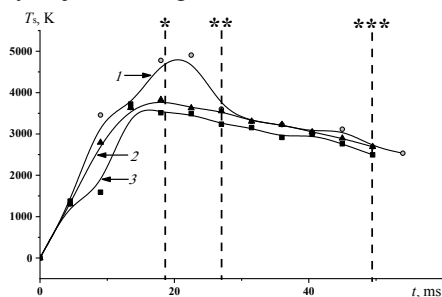


Fig. 2. Temporal profile of spectral temperature  $T_s$  for combustion in oxygen at  $P(\text{O}_2) = 2.0 \cdot 10^5$  (1) and  $1.0 \cdot 10^5$  Pa (2) and in air at  $P = 1.0 \cdot 10^5$  Pa (3); time moment \* corresponds to ignition, \*\* to inflammation, and \*\*\* to flame fading at dead end.

The present results are discussed in comparison with those previously obtained [2], as well as the data of works [5-7].

- [1] Belal H., 2018, *Combust. Flame*. **194**. 410–18.
- [2] Salamatov V.G. et al., 2018, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1115** (4)
- [3] Abraham A. et al., 2016, *Combust. Flame*. **173**. 179–86.
- [4] Salamatov V.G. et al., 2019, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1214**.
- [5] Das P. et al., 2020, *Int. J. Multiphase Flow*. **134**, 103442.
- [6] Glorian J. et al., 2016, *Combust. Flame*. **168**. 378–92.
- [7] Braconnier A. et al., 2020, *Exper. Therm. FluidSci.* **117**.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ СИНТЕЗ-ГАЗА И ВОДОРОДА

Салганский Е.А.<sup>1,@</sup>, Цветков М.В.<sup>1</sup>, Зайченко А.Ю.<sup>1</sup>, Подлесный Д.Н.<sup>1</sup>,  
Цветкова Ю.Ю.<sup>1</sup>, Седов И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

@sea@icp.ac.ru

В работе рассмотрены следующие режимы конверсии метана: воздушная, паровоздушная, с повышенным содержанием кислорода, а также с повышенной начальной температурой смеси [1]. Представлены результаты расчетов для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000К, т.к. при более низких температурах в продуктах появляется непрореагировавший метан.

Согласно результатам исследований можно заключить, что при парциальном окислении природного газа с воздухом в качестве окислителя максимальное содержание водорода в газообразных продуктах может составить 28.2 об.% при значении коэффициента избытка топлива  $\varphi=2.6$ . В этом случае из одного моля метана максимальный выход водорода составляет 1.65 моль (из возможных двух молей). Т.е. 82.5% исходно содержащегося водорода в метане переходит в продукты в виде молекулярного водорода, остальное в виде паров воды.

Добавление пара в газообразный окислитель приводит к снижению температуры процесса для фиксированного значения коэффициента избытка топлива. С увеличением содержания пара в исходной смеси концентрация водорода повышается, достигая максимального значения, после чего начинает снижаться. Однако, при паровоздушной конверсии метана для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000К максимальный выход водорода меньше, чем при воздушной конверсии.

Повышением концентрации кислорода при конверсии метана можно увеличить содержание водорода в продуктах, но при этом увеличивается температура горения. С повышением концентрации кислорода в смеси с азотом с 21 до 41 об.% происходит практически линейный рост концентрации водорода с 28.2 об.% до 38.8 об.% при  $\varphi=2.6$ . Температура горения при этом увеличивается на 280 К.

Повышение температуры горения при увеличении содержания кислорода в газе позволяет использовать более богатые смеси, которые

при конверсии с воздухом показывают низкие температуры. Так при содержании кислорода 31 об.% конверсия метана с  $\varphi=2.9$  позволяет получать газ с содержанием водорода 38.0 об.%, при этом температура горения равняется 1000К. Максимальный выход водорода составляет 1.62 моль.

При содержании кислорода 41 об.% конверсия метана с  $\varphi=3.0$  позволяет получать газ с содержанием водорода 44.3 об.%, при этом температура горения равняется 1021 К. Максимальный выход водорода составляет 1.58 моль. Таким образом, при конверсии метана с повышенным содержанием кислорода для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000К максимальный выход водорода меньше, чем при воздушной конверсии.

Увеличение начальной температуры смеси приводит к повышению адиабатической температуры горения. Содержание и выход водорода при этом снижается. Увеличение начальной температуры смеси на каждые 100К приводит к повышению адиабатической температуры примерно на ту же величину. При этом между концентрациями продуктов и начальной температурой смеси зависимость довольно слабая.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания. Номер государственной регистрации № АААА-А19-119022690098-3.

[1] Салганский Е.А., Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Подлесный Д.Н., Седов И.В., 2021, Хим. физика. **11**. 1-8

## ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ (Ti<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,6</sub>)C МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Семенчук И.Е., Щербаков В.А., Грядунев А.Н.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А. Г. Мерджанова РАН  
semenchuk-ilya@mail.ru*

Получение ультратугоплавких композитов является важным направлением в развитии современных технологий машиностроения, металлообработки, атомной энергетики, авиационно-космической техники. К ним относятся композиты, состоящие из твердых растворов на основе карбидов титана и циркония, обладающие чрезвычайно высокой температурой плавления (более 3000°C), высокой механической прочностью, стойкостью к окислению и циклическим тепловым нагрузкам. Это позволяет сохранять изделиям длительную работоспособность в экстремальных условиях высоких температур и агрессивных сред.

В работе представлены результаты экспериментального исследования возможности получения ультратугоплавких композитов (Ti<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,6</sub>)C в одну стадию методом ЭТВ под давлением. Исследовано влияние длительности механической активации реакционной смеси исходных порошков на формирование фазового состава и микроструктуру образцов керамического композита (Ti<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,6</sub>)C. Механическую активацию проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2 с ускорением движения мелющих тел 100 g.

Показано, что оптимальным условием приготовления реакционной смеси с минимальным уровнем масштаба гетерогенности является двухстадийная механическая активация, в которой на первой стадии производится активированное смешивание порошков титана и циркония в среде гексана в течение 5-90 минут. На второй стадии к полученной смеси активированных металлических порошков добавляется сажа и смешивается в течение четырех минут. Приготовленная реакционная смесь помещается в реакционную пресс-форму и нагревается электрическим током до температуры воспламенения в условиях квазиизостатического сжатия.

Экзотермический синтез композитов осуществляли при давлении 100 МПа. Синтезированные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что синтезированный композит представляет собой

однофазный твердый раствор на основе карбидов TiC и ZrC с размером частиц  $\sim 1-3$  мкм. Остаточная пористость композита составляет 8-10 %. Увеличение времени активированного смешивания до 60-90 минут приводит к формированию двухфазного композита, содержащего твердые растворы на основе карбида титана и карбида циркония. Размер частиц твердых растворов составляет 200-500 нм. Микротвердость полученных образцов составляет 18 - 20 ГПа.

Таким образом, одностадийный метод ЭТВ под давлением является эффективным и представляет интерес для получения ультратугоплавких керамических композитов с однородной и мелкокристаллической микроструктурой.



## ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАТУГОПЛАВКОГО КОМПОЗИТА $Ta_4HfC_5$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Семенчук И.Е., Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Алымов М.И.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А. Г. Мерджанова РАН  
semenchuk-ilya@mail.ru*

Карбиды металлов IV–VI групп Периодической системы являются тугоплавкими соединениями, образующими непрерывный ряд твердых растворов, что обусловлено одинаковой сингонией и близкими параметрами кристаллических решеток. Эти соединения обладают уникальными физико-механическими характеристиками и являются перспективными для использования в аэрокосмической, ядерной, металлообрабатывающей промышленности, катализе и др.

Керамические композиты получают в основном методами печного синтеза, горячего прессования, электроискрового спекания порошков исходных карбидов, полученных различными методами. Все эти методы являются энергозатратными, требующими значительного времени и средств на их осуществление. Поэтому разработка новых методов синтеза является актуальной задачей.

Представлены результаты по получению ультра тугоплавкого композита  $Ta_4HfC_5$  с нанокристаллической структурой методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением. Изучено влияние длительности механической активации смеси порошков **Ta**, **Hf** и **Sv** гексане на характеристики реакционной смеси порошков и формирование фазового состава керамического композита  $Ta_4HfC_5$ . Показано, что оптимальным условием приготовления реакционной смеси является двухстадийная механическая активация, в которой на первой стадии производится активированное смешение порошков тантала и гафния в течение 5-90 мин, на второй – к полученной смеси активированных металлических порошков добавляли сажу и смешивали в течение четырех минут. Полученные образцы изучали с помощью растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Показано, что в ходе активированного смешивания разрушились кристаллические структуры металлических частиц и образовались зародыши новой фазы в виде твердого раствора карбидов тантала и гафния. Это позволило при экзотермическом взаимодействии реагентов синтезировать однофазный твердый раствор

карбидов тантала и гафния с нанокристаллической структурой, остаточной пористостью 10–12% и микротвердостью 14,5 ГПа.

Показано, что на стадии активированного смешивания порошков тантала и гафния в гексане образуется карбидная фаза – твердый раствор карбидов тантала и гафния, количество которой возрастает с увеличением времени мехобработки. При смешивании в течение 60 минут содержание связанного углерода  $C_{св}$  достигает 1,55 % масс, что соответствует 30% переходу исходных металлов в карбидную фазу. Образование карбидов при механоактивации порошков переходных металлов в гексане связано с распадом жидкого углеводорода, продукты распада которого взаимодействуют с металлами с образованием карбогидридов и карбидов. Возможность формирования карбидов подтверждается литературными данными.

Измерены электрические и тепловые параметры процесса ЭТВ. Показано, что температура, достигаемая при ЭТВ смесей, приготовленных при механоактивации в среде гексана, снижается с увеличением времени мехобработки, что связано с частичным образованием продукта реакции при смешивании.

Результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа подтверждают то, что в ходе ЭТВ сформировался однофазный двойной карбид со средним размером частиц 50–200 нм и остаточной пористостью 8–10%, состав которого соответствует формуле  $Ta_4HfC_5$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 19-08-01085 А).

## КОНВЕКТИВНЫЙ РЕЖИМ ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ (Ti+C)+xNi -НОВЫЙ МЕХАНИЗМ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ

Сеплярский Б.С.<sup>@</sup>, Кочетков Р.А., Абзалов Н.И., Лисина Т.Г.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А. Г. Мерджанова РАН, Черноголовка, Россия*  
<sup>@</sup>seplb1@mail.ru

В работе было исследовано влияние содержания органической связки на закономерности горения гранулированной смеси (Ti + C) + xNi (содержание Ni составляло 0, 5, 10, 15 и 20% от массы всей смеси) в условиях спутной фильтрации примесных газов и продуктов разложения связки. Для грануляции составов в исходную порошковую смесь вводится органическая связка, температура разложения которой (~200°C) во много раз меньше температуры горения СВС составов, использованных в работе (>2000°C). Размер гранул составлял 0,6-1,6 мм. Использование при гранулировании раствора с различной массовой концентрацией поливинилбутираля (ПВБ) (4 и 10%) позволяло получать гранулированные смеси с содержанием ПВБ около 1% мас. и около 2% мас. в сухом веществе, соответственно. Ввиду низкой температуры разложения связки и её невысокого содержания в гранулах (<2,5% масс.), предполагалось, что повышение содержания ПВБ с ~1 до 2% существенного влияния на процессы горения не окажет. Однако, эксперименты показали, что даже такое незначительное увеличение содержания ПВБ в гранулах (на 1–1,5%) приводит к скачкообразному увеличению скорости горения (см.таблицу).

Таблица. Скорости горения гранулированных смесей при различном содержании органической связки в растворе

Состав	Скорость горения, мм/с		
	Без ПВБ	4% р-р ПВБ	10% р-р ПВБ
Ti+C	70	85	155
(Ti+C) – 10%Ni	50	63	145
(Ti+C) – 20%Ni	40	45	60

В рамках кондуктивной модели, согласно которой распространение фронта происходит за счет последовательного зажигания гранул друг от друга, а разложение ПВБ происходит в зоне прогрева волны горения, нельзя объяснить такой рост скорости горения.

Полученные экспериментальные результаты дали основание предположить, что при повышении содержания ПВБ в смесях Ti+C, (Ti+C)+10%Ni кондуктивный режим горения сменяется конвективным. В этом режиме поток газообразных продуктов разложения ПВБ поджигает с поверхности гранулы, обеспечивая высокую скорость горения (волны воспламенения), которая значительно превышает теоретические оценки по теории фильтрационного горения. В рамках конвективного режима был объяснён механизм попадания не разложившегося ПВБ за фронт воспламенения гранул. Попавший за фронт воспламенения ПВБ разлагается на газообразные продукты, которые нагреваются за счет экзотермической реакции взаимодействия титана с углеродом. Горячие продукты разложения, фильтруясь через несгоревшую часть засыпки, обеспечивают реализацию конвективного режима. Эксперименты с гранулированными смесями, не содержащими ПВБ, позволили определить области реализации кондуктивного и конвективных режимов горения гранулированных смесей (Ti+C)+xNi при варьировании содержания никеля и ПВБ. Определена прибавка скорости горения гранулированных смесей за счет продуктов разложения ПВБ при варьировании содержания никеля и ПВБ в смеси. Проведено сравнение данных экспериментальных исследований с результатами расчетов по теории фильтрационного горения. Предложен экспериментально-теоретический метод определения параметрической области реализации конвективного режима горения. Экспериментально определенные области реализации конвективного режима горения при изменении содержания никеля и ПВБ в смеси качественно соответствуют расчетным, полученным при сравнении толщины прогретого слоя в кондуктивной волне горения и глубины прогретого слоя в стационарной конвективной волне горения. Проведенные исследования позволили сформулировать способ определения состава шихты для устойчивого и безопасного получения карбидов с металлической связкой из гранулированной шихты при масштабировании процесса.

## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Сизов В.А.<sup>@</sup>, Денисюк А.П., Зар Ни Аунг

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет*

*им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>@</sup>sizovlad@muctr.ru

Для создания высокоэффективных систем различного назначения (ракетные двигатели, ствольные системы. Газогенераторы и др.) на базе твердых энергонасыщенных материалов (ЭМ) необходимо иметь возможности регулирования скорости горения, зависимости ее от давления и начальной температуры заряда, а также обеспечить полноту горения в различном интервале давления.

Во многих случаях это реализуется за счет введения в состав ЭМ катализаторов горения. Например, в составе твердого ракетного топлива баллистического типа (БРТ) наиболее эффективно использование комбинированных катализаторов, состоящих из различных солей переходных металлов в сочетании с сажей, роль которой заключается в образовании на поверхности горения углеродистого каркаса, без которого не происходит катализа горения [1]), и, с другой стороны, каркас является горючим компонентом, окисление которого оксидом азота катализируют эти добавки. Проведенные нами исследования [2] показали, что роль сажи могут выполнить углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают развитой структурой и исключительно высокой теплопроводностью, в тысячи раз превышающую теплопроводность сажи [3].

Использовали УНТ серии «Таунит-МД», а также сажу (УМ-76) для сравнения. Эффективность действия катализаторов оценивали величиной  $Z = U_{\text{доб}}/U_0$ , где  $U_{\text{доб}}$  и  $U_0$  - скорость горения образца с добавкой и без неё, соответственно. Влияние углеродных материалов на эффективность действия катализаторов горения изучалось на различных модельных образцах: на модельном БРТ с соотношением между полимером и пластификатором Р/Н= 1, стабилизатора химической стойкости и технологической добавки; на индивидуальном нитросоединении, в которых окислителем является группа  $\text{NO}_2$  - тринитрорезорцин (ТНР); а также на модельном смесевом твердом топливе (СТТ) на основе перхлората аммония. Результаты по влиянию углеродных материалов представлены в таблице.

Таблица. Влияние углеродных материалов на эффективность действия катализаторов различных ЭМ

ЭМ	Добавка	$\nu$	$Z_2$	$Z_{10}$
БТРТ	Без добавок	0.76	-	-
	5% кат. + 1,5% УМ-76	0.63	1.4	1.1
	5% кат. + 1,5% УНТ	0.58	2.3	1.7
ТНР	Без добавок	0.84	-	-
	3% кат.	0.44	2.8	1.5
	3% кат. + 1% УМ-76	0.28	3.7	1.5
	3% кат. + 1% УНТ	0.25	4.2	1.6
СТТ	Без добавок	0.67	-	-
	2% кат.	0.56	1.7	1.3
	2% кат. + 3% сажи	0.51	1.8	1.2
	2% кат. + 3% УНТ	0.52	2.7	1.9

УНТ являются более эффективной добавкой, чем сажа. В случае БТРТ скорость горения увеличивается в 2,3 раза при 2 МПа и в 1,7 раза при 10 МПа. Снижение эффективности действия комбинированного катализатора связано со снижением показателя  $\nu$  в законе горения  $U = V\nu^0$  от 0,76 до 0,58. При действии комбинированного катализатора горения на ТНР при 2 МПа при вводе 1% сажи скорость горения увеличивается в 3,7 раз и в 4,2 раза при вводе 1% УНТ. При добавлении УНТ существенно снижается  $\nu$  – от 0,84 до 0,25. УНТ более значительно, чем сажа, увеличивает эффективность действия катализатора горения СТТ –  $Z = 2,7$  при 2 МПа, при добавлении сажи  $Z = 1,8$ .

Рост скорости горения связан с образованием на поверхности горения развитого углеродного каркаса, на котором происходит интенсивное тепловыделение, и большее количество тепла поступает из газовой фазы в к-фазу путем теплопроводности.

[1] Денисюк А.П., Демидова Л.А. 2004, Физика горения и взрыва. **40**. 3. 69-76.

[2] Денисюк А.П., Милёхин Ю.М., Демидова Л.А., Сизов В.А. 2018, Доклады Академии наук. **483**. 6. 628-630.

[3] Berber S., Kwon Y.-K., Tománek D. 2000. Phys. Rev. Lett. **84**. 20. 4613-4616.

## ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В ПЛАКИРОВАННЫХ ПРЕКУРСОРАХ СОСТАВА Ti+Al

Собачкин А.В.<sup>1,@</sup>, Ситников А.А.<sup>1</sup>, Яковлев В.И.<sup>1</sup>, Логинова М.В.<sup>1</sup>,

Филимонов В.Ю.<sup>1</sup>, Мясников А.Ю.<sup>1,2</sup>, Сыровежкин М.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Алтайский государственный технический университет  
им. И. И. Ползунова, г. Барнаул, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия*

@anicpt@rambler.ru

Получение композиционных материалов и сплавов с особыми свойствами является одной из основных задач современного материаловедения. В последние десятилетия для решения этой задачи часто используется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), технологической основой которого является проведение гетерогенных реакций синтеза в экзотермически реагирующих мелкодисперсных смесях [1-3]. Однако, формирование соединений в твердой фазе при классическом СВС практически не происходит по причине низкого качества контакта разнородных порошков и малых величин коэффициентов твердофазной диффузии [4]. Для решения указанных проблем в последнее время применяется механической активации (МА) [1, 5-8]. Основная цель обработки смеси на этой стадии – формирование почти стопроцентного контакта реагентов в твердой фазе [7, 8] (матричная структура). На второй стадии, на основе сформировавшихся структур, реализуется синтез продукта. Перспективным способом формирования микрореакторов является плакирование порошковых реагентов. При этом, наличие плакирующей пленки позволит нейтрализовать взаимодействие с газовой средой в процессе СВС. В этой связи целью работы является установление особенностей протекания реакции СВС в плакированных механокомпозитах.

В качестве объектов исследований применялись порошки титана и порошки алюминия. Приготавливалась механическая смесь 36% Al + 64% Ti (мас.%). Механическую активацию исходной порошковой смеси проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2. Центростремительное ускорение мельницы 40 g, время активации 7 мин. Далее проводили плакирование полученных механокомпозитов путем вакуумного магнетронного осаждения мишенью из SiO<sub>2</sub>, с варьированием времени осаждения 20 и 40 мин.

Скорость нагрева смесей составляла порядка 525 К/мин. Для механоактивированной порошковой смеси температура воспламенения составила  $T_{ig} = 525 \pm 10^\circ\text{C}$ , максимальные температуры синтеза  $T_{max} = 1313 \pm 20^\circ\text{C}$ . Для механоактивированных и плакированных в течение 20 мин. прекурсоров температура воспламенения составила  $T_{ig} = 602 \pm 10^\circ\text{C}$ , максимальные температуры синтеза  $T_{max} = 1315 \pm 20^\circ\text{C}$ . Для механоактивированных и плакированных в течение 40 мин. прекурсоров температура воспламенения составила  $T_{ig} = 648 \pm 10^\circ\text{C}$ , максимальные температуры синтеза:  $T_{max} = 1330 \pm 20^\circ\text{C}$ .

Для механоактивированных и плакированных прекурсоров значения температуры воспламенения увеличивается с увеличением времени осаждения. Можно предположить, что увеличение толщины осаждаемой пленки  $\text{SiO}_2$  служит барьером для начала реакции, за счет этого увеличивается температура воспламенения.

При проведении высокотемпературного синтеза механокомпозигов состава  $\text{Ti} + \text{Al}$ , а также механоактивированных и плакированных на разных временах осаждения прекурсоров выявлено, что фазовый состав конечного продукта содержит интерметаллидные соединения  $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}_5$ , а также небольшое количество остаточного  $\text{Ti}$ . Основной фазой является  $\text{TiAl}$ .

Работа выполнялась в рамках государственного Задания FZMM-2020-0002 и гранта Президента РФ (соглашение 075-15-2020-234).

[1] Rogachev A.S., Mukasyan A.S., 2015, *Combustion for Material Synthesis*, CRC Pres.

[2] Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Hwang S., 1998, *Advances in Chemical Engineering*. **24**. 79-226.

[3] Morsi K., 2011, *Journal of Materials Science*. **47**. 68-92.

[4] Gupta D., 2005, *Diffusion Processes in Advanced Technological Materials*, Springer, Norwich, New York.

[5] Khina B.B., Formanek B., 2008, *Solid State Phenomena*. **138**. 159-164.

[6] Aruna S.T., Mukasyan A.S., 2008, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. **12**, 3-4.44-50.

[7] Mukasyan A.S., Khina B.B., Reeves R.V., Son S.F., 2011, *Chemical Engineering Journal*. **174**. 677-686.

[8] Filimonov V.Yu. et al, 2020, *Materials Chemistry and Physics*. **243**. 122611.



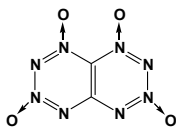
## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК БОРА НА РАСЧЕТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА БАЗЕ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Согласнова С.И., Лемперт Д.Б.

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия  
soglasn@icp.ac.ru*

Более 20 лет назад было показано, что добавки легких металлов (Al, B, Mg, Be) в рецептуру смесевых энергетических систем (СЭС) оказывают тем БОЛЬШИЙ энергетический эффект, чем ниже энтальпия образования ( $\Delta H_f^\circ$ ) основного наполнителя. При энтальпии образования выше  $\sim 2$ -4 МДж/кг Al уже не нужен, бор переставал быть эффективным компонентом при достижении уже положительных величин  $\Delta H_f^\circ$  основного наполнителя. Но в те времена практически не изучали возможность применения компонентов с  $\Delta H_f^\circ$  вплоть до 4-4.5 МДж/кг. В настоящее время, когда стали доступны и такие компоненты, мы показали, что старое правило уже не работает в случае бора – по мере достижения величин  $\Delta H_f^\circ$  3-4 МДж/кг добавки алюминия так же как и раньше не ведут к повышению удельного импульса  $I_{sp}$ , но введение бора уже начинает его повышать, при этом, если в основном наполнителе еще есть и фтор, то этот эффект усиливается. Рассмотрим пока композиции без фтора. Наиболее мощным компонентом СЭС среди реально синтезированных соединений является ТТТО ( $\Delta H_f^\circ = 4316$  кДж/кг). Величины  $I_{sp}$  композиций основной наполнитель + 15% активное связующее (АС) при введении в них Al или бора представлены на рисунке. Там же представлены и величины  $I_{sp}$  таких же композиций, если бы  $\Delta H_f^\circ$  ТТТО была другой (0; 1500 или 5500 кДж/кг). Видно, что введение Al при низких ЭО=0 кДж/кг приводит к большему росту  $I_{sp}$ , чем при 1500, при ЭО=4316 кДж/кг роста практически нет, а при 5500 кДж/кг  $I_{sp}$  уже снижается. При введении бора картина иная – при  $\Delta H_f^\circ = 0$   $I_{sp}$  практически не изменяется, при ЭО=1500 наблюдается падение, при  $\Delta H_f^\circ = 4316$  и 5500 кДж/кг – небольшой рост (при содержании бора 4% он составляет  $\sim 3.5$  с), при этом  $I_{sp}$  состава с ТТТО и активным

связующим достигает 276.9 с (при Рс:Ра=40:1). Правда, при этом и температура горения возрастает на 180 К до 4150 К.



ТТТО [1]

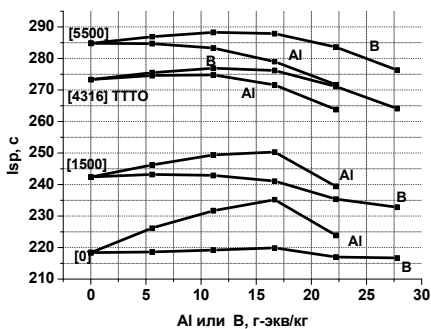


Рис. Величины  $I_{sp}$  составов СЭС на базе окислителя  $C_2N_8O_4$ , 15% активного связующего с добавками бора или алюминия в зависимости от  $\Delta H_f^0$  окислителя. Величины на кривых  $\Delta H_f^0$  в кДж/кг

Постепенное замещение кислорода фтором в основном наполнителе при той же величине коэффициента насыщенности окислителем ( $\alpha=(2O+F)/(4C+H)$ ) все в большей мере усиливает наблюдаемую разницу в энергетике Al- и B-содержащих композиций. Обнаруженная аномалия с бором еще требует научного объяснения.

Работа выполнена по теме государственного задания, № госрегистрации АААА-А19-119101690058-9.

[1] M. S. Klenov, A. A. Guskov, O.V. Anikin, A. M.Churakov, Yu. A. Strelenko., I. V. Fedyanin, K. A. Lyssenko, V. A. Tartakovsky, 2016, Angew. Chem., **55**, 11472–75

## **ОСОБЕННОСТИ ОПИСАНИЯ СВС В МОДЕЛИ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАЗОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ КОРКОЙ ПРОДУКТА НА ЧАСТИЦАХ РЕАГЕНТОВ**

Тарасов А.Г.<sup>@</sup>, Климчук Е.Г.<sup>@</sup>

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Россия*  
[@Aleksei\\_tarasov@mail.ru](mailto:@Aleksei_tarasov@mail.ru); [@eklim777@mail.ru](mailto:@eklim777@mail.ru)

Актуальность исследования механизма твердофазного горения вызвана существованием технологических процессов на его основе. К ним относится СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), позволяющий получать ценные продукты и решать некоторые технические задачи [1, 2]. Моделью СВС является "безгазовое" горение, предполагающее кондуктивный механизм передачи тепла в волне, тепловую и химическую гомогенность частиц реагентов, неизменность параметров горения и др. [3, 4]. Необходимость развития представлений о механизме СВС связана с накопившимися экспериментальными данными, не объясняющимися существующей теорией горения. Так, при изучении процессов органического СВС [2] в практически важной лекарственной системе пиперазин\малоновая кислота [5] была обнаружена возможность нетеплового инициирования горения посредством локального добавления микроколичеств растворителя [6].

Для объяснения этого и других наблюдений, была предложена физическая модель процесса, предполагающая предварительное образования корки продукта на частицах реагентов при перемешивании во время приготовления реакционной смеси [7]. Именно таким образом создается активационный диффузионный барьер, повышающий эффективную энергию активации, необходимый для организации невырожденного горения согласно принятой тепловой теории. Удаление этой корки локальным тепловым импульсом или даже каплей растворителя инициирует СВС [6]. Последнее наблюдение не находит своего объяснения в рамках существующих представлений [3, 4], т.к. нулевое значение теплового импульса обращает уравнения зажигания в тривиальные, что означает невозможность горения. Это требует подробного исследований "модели корки" и корректировки существующих представлений в теории горения, что и составляет тему настоящего сообщения.

Появление корки и ее проявление в горении могут быть учтены введением понятия "толщина корки", связанного с начальными (до

горения) степень превращения реагентов, их концентрациями и температурой, а также с меняющимися в процессе горения эффективными энергией активации и коэффициентом реакционной диффузии. При этом, основные макрокинетические параметры горения (в первую очередь, скорость фронта и максимальная температура), в отличие от принятых представлений, непосредственно связаны с вышеперечисленными начальными параметрами. А в температурном профиле волны горения появляются некоторые характеристические (особые) точки, обусловленные образованием и разрушением корки, приводящем, как следствие, к ускорению реакции. Названные параметры определяются из дополнительных макрокинетических соотношений и результатов исследований. Их учет позволяет корректировать модели СВС при сохранении известных подходов. Так, в уравнениях сохранения вещества вводится коэффициент реакционной диффузии “ $D_{\text{eff}}$ ”, связанный с режимами химической реакции. В уравнении сохранения энергии вводится особая температура, при которой происходит разрушение корки “ $T_{\text{cr}}$ ”. Именно после ее достижения происходит ускорение реакции и переход в автоволновой режим. В уравнения скорости реакции энергия активации учитывается как переменная, изменяющаяся от истинного ( $\sim 0$ ) до эффективного значения ( $\gg 0$ ).

Обсуждается физический смысл имеющихся и введенных параметров горения, появившихся вследствие анализа предложенной модели. Обосновывается независимость предложенной модели от природы реагентов.

CONCLUSIONS: The known combustion equations for describing SHS are modified on the basis of the proposed physical model, which assumes the possibility of a product crust preliminary formation on the reagent particles surface during their mixing.

- [1]. Мержанов А.Г., Мукасян А.С., 2007, М. Торус Пресс, 336.
- [2]. Klimchuk, E.G., 2017, encyclop. SHS, Elsevier, 227–230.
- [3]. Merzhanov, A.G., Khaikin, B.I., 1988, Ener.Comb.Sci., 1–98.
- [4]. Новожилов Б.В., Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М., Наука, 1973, 34
- [5]. Климчук Е.Г., Мержанов А.Г., 1990, ФГВ, 26, с. 104–108.
- [6]. Klimchuk E.G, Tarasov A.G, 2018, Comb. Flame, pp. 496-499.
- [7]. Klimchuk E.G., Tarasov. A.G., 2015, Zel'dovich Memorial, TORUS PRESS. pp.181–185.

*Химическая физика в науках о  
материалах*

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИАНИЛИНА, ПОЛУЧЕННОГО В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ $\text{Ce}^{3+}$

Абаляева В.В., Дремова Н.Н., Вершинин Н.Н.

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*  
avva@icp.ac.ru

Сегодня полианилин стал широко исследуемым материалом благодаря своим специфическим проводящим характеристикам, высокой стабильности на воздухе и доступности исходных материалов для его синтеза. В дополнение к окислительному допированию, которому могут быть подвергнуты проводящие полимеры, ПАни обладает уникальной способностью к допированию протонными кислотами без изменения числа  $\pi$ -электронов в полимере и к увеличению своей проводимости на много порядков. Для ПАни начал формироваться и активно изучаться новый класс допантов - ионные соли. В частности, участие трехвалентных катионов редкоземельных металлов –  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  в ЭС ПАни выразилось в увеличении скорости полимеризации и повышении проводимости. В присутствии в электролите во время электрохимического синтеза (ЭС) полианилина (ПАни) катионов  $\text{Ce}^{3+}$  происходит допирование ПАни этими катионами. В состав полимера катионы  $\text{Ce}^{3+}$  входят при всех способах ЭС – потенциостатическом, потенциодинамическом и потенциоимпульсном.

В составе полимера обнаружено до 1.5 мас. % Се. Количество Се в полимере, зависит в основном от соотношения Се : Ан (мономер) во время ЭС. Удалось показать, что ПАни в состоянии проводника и изолятора содержит разное количество катионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Этот факт говорит о том, что катионы  $\text{Ce}^{3+}$  не просто образуют координационную связь с полимером, но и движутся в составе полимера при допировании, входя в состав полимера и покидая его при дедопировании. Проводимость ПАни–Се по сравнению с ПАни увеличивается в 6 раз. Полученные данные по проводимости, результаты морфологического (рис. 1) и рентгенографического (рис. 2) анализов позволяют предположить, что роль  $\text{Ce}^{3+}$  в построении полимерной цепочки заключается в создании характерной морфологии с элементами кристаллографического порядка, результатом чего может являться уменьшение разделения цепей и, как следствие этого, увеличение проводимости (рис. 3). Все образцы ПАни–Се при  $-0.2$  В показали очень низкую проводимость от 0.047 до 0.0028 Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>.

Наличие дополнительных пиков на диффрактограммах свидетельствует, что в образцах ПАни, синтезированных с участием катионов  $\text{Ce}^{+3}$  появляются элементы кристалличности, упорядоченности. Это может быть образование отдельных фрагментов в структуре ПАни, например, со сближенными плоскостями бензольных колец, что может быть причиной более высокой проводимости.

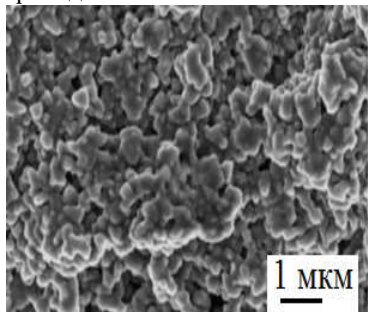


Рис.1. Морфология порошка Се-ПАни (Се-ПАни=1:1)

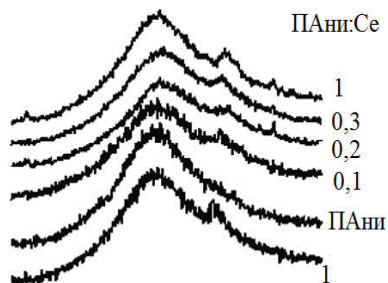


Рис. 2. Диффрактограммы ПАни и ПАни-Се

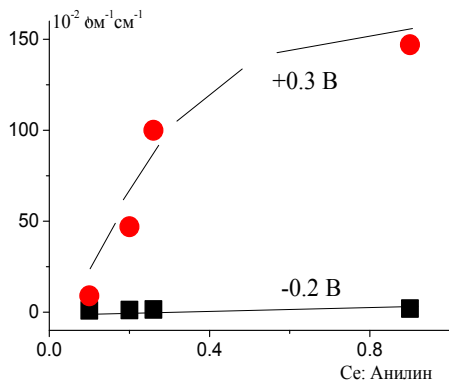


Рис. 3. Проводимость ПАни-Се (+0.3 В) и (-0.2 В)

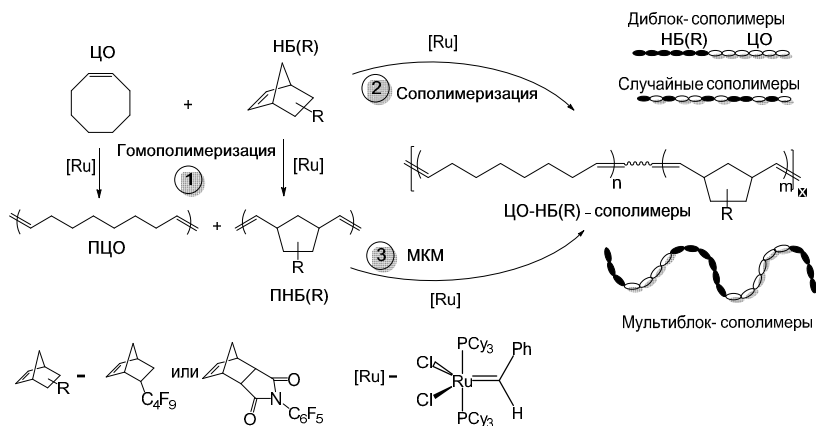
# МЕТАТЕЗИСНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ НОРБОРНЕНОВ И ЦИКЛООКТЕНА С РАЗЛИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ ЦЕПИ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Аджиева О.А.<sup>@</sup>, Грингольц М.Л., Денисова Ю.И., Кудрявцев Я.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

<sup>@</sup>adzhieva@ips.ac.ru

В последнее время активно исследуется реакция межцепного кросс-метатезиса (МКМ) между полимерами, содержащими двойные связи в основной цепи, как метод получения малодоступных статистических мультиблок-сополимеров [1,2]. Такие сополимеры, как правило, сложно получить из мономеров. Введение фторсодержащих фрагментов в гомо/сополимеры может придавать им высокую термостойкость, гидрофобность и химическую стабильность, что способствует применению таких полимеров в различных областях [3]. В настоящей работе изучена реакция МКМ между фторзамещенными полинорборненами и полиоктенамером с целью получения новых мультиблок-сополимеров и исследования их свойств.



В качестве исходных мономеров – фторзамещенных норборненов – синтезированы 5-перфторбутил-2-норборнен и N-пентафторфенил-норборнен-5,6-дикарбоксимид, из которых по реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) получены соответствующие гомополимеры ПНБ(R) (реакция 1 на схеме). Гомополимеризацией циклооктена (ЦО) по схеме ROMP



синтезирован полиоктенамер (ПЦО). Новые ЦО-НБ(Р) мультиблок-сополимеры получали по реакции МКМ между ПНБ(Р) и ПЦО под действием Ru-катализатора Граббса 1-го поколения (реакция 3 на схеме). Для сравнения были синтезированы сополимеры ЦО и НБ(Р) с другим строением цепи: статистические - метатезисной сополимеризацией мономеров (реакция 2) и диблок-сополимеры - последовательным метатезисом НБ(Р), к которому добавляли ЦО.

Изучено влияние способов синтеза и условий реакции на строение сополимеров, их физико-химические свойства. Полученные полимеры исследованы методами ЯМР, ДСК, ГПХ. Поверхностные свойства изучены методом лежащей капли.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00703.

[1] Gringolts M.L., Denisova Y.I., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V., 2019, Beilstein J. Org. Chem. **15**. 218–235.

[2] Denisova Y.I., Roenko A.V., Adzhieva O.A., Gringolts M.L., Shandryuk G.A., Peregudov A.S., Finkelshtein E.S., Kudryavtsev Y.V., 2020, Polym. Chem. **11**. 7063–7077.

[3] Santiago A.A., Vargas J., Fomine S., Gavino R., Tlenkopatchev M.A., 2010, J. Pol. Sci.: Part A: Polym. Chem. **48**. 2925–2933.

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАНОКОМПОЗИТА FeNi/C-N**  
Айдемир Т.<sup>1@</sup>, Голубева Н.Д.<sup>2</sup>, Мальцев Д.Ю.<sup>1</sup>, Бондаренко Р.А.<sup>3</sup>,  
Джалмуханова Ж.А.<sup>1</sup>, Джардималиева Г.И.<sup>1,2</sup>, Кыдралиева К.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Московский авиационный институт (национальный  
исследовательский университет)*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>3</sup>*ПАО "Туполев"*

@tunit@live.ru

Биметаллические наноструктуры в азот-содержащей углеродной матрице представляют собой новый класс полифункциональных материалов с высокими магнитными, каталитическими, демпфирующими и другими свойствами. В настоящем исследовании известным методом полимер-опосредованного синтеза [1-3] получены матрично-стабилизированные биметаллические наночастицы в N-допированной углеродной оболочке FeNi/C-N путем контролируемого термоллиза Fe(III)Ni(II)-акриламидных комплексов. Указанный подход впервые успешно применен для получения биметаллического нанокompозита FeCo/C-N [3] путем термоллиза многокомпонентных соединений-предшественников, содержащих в своем составе оба необходимых металла.

В полученном при 390°C нанокompозите FeNi/C-N кристаллическая фаза характеризуется двумя пиками ( $2\theta - 44,75^\circ$  и  $52,7^\circ$ ) нанокристаллического FeNi, идентифицированными в базе данных PDF-2-ICDD со средним размером кристаллитов 12 нм (рис. 1а). Анализ спектров выполняли с использованием программного обеспечения: Malvern Panalytical X'Pert High Score Plus. Аморфное гало с максимумом соответствует углеродной матрице.

Исследование магнитных свойств нанокompозитов (Oxford Instruments Vibrating Sample Magnetometer) в диапазоне значений магнитной индукции поля составлял от -10000 до +10000 Э при 25°C и максимальной намагниченности образцов от -20 до 20 эме/г (рис. 1, б) показал, что максимальными значениями остаточной намагниченности, намагниченности насыщения и коэрцитивной силы обладает образец FeNi/C-N, полученный в течении 60 мин термоллиза полиакриламидного комплекса Fe(III)/Ni(II) ( $M_R=2,34$  эме/г,  $M_S=16,5$  эме/г,  $H_C=103$  Э), что сравнимо со значениями  $M_R$  и  $M_S$  для FeCo/C-N

полученного 120 мин термолизом полиакриламидного комплекса Fe(III)/Co(II) [4].

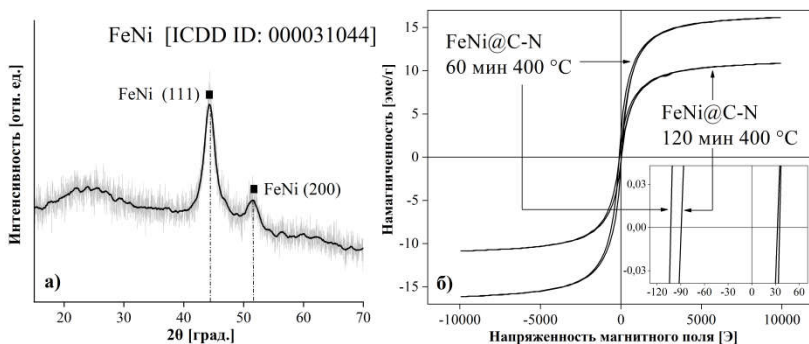


Рис. 1 – Дифрактограмма (а) и петли гистерезиса (б) продукта термолиза полиакриламидного комплекса Fe(III)/Ni(II)

Элементным анализом установлено наличие азота в составе композита, что в совокупности с простотой синтеза биметаллических полимерных комплексов методом фронтальной полимеризации их мономерных прекурсоров и легко контролируемым процессом термолиза использованный метод позволяет модифицировать углеродную структуру азотом [5].

Предметом дальнейших исследований является анализ физико-механических, реологических и других функциональных свойств полученных наночастиц и нанокомпозитов на их основе с целью поиска перспективных приложений полученных материалов.

[1] Помогайло А.Д. и др., 2004, ВМС: Серия А. **46(3)**. 437–453

[2] Помогайло А. Д. и др., 2011, Успехи химии. **80(3)**. 272-307

[3] Sowka Е. и др., 2006, Physica B: Condensed Matter. **384(1-2)**. 282-285

[4] Aydemir T. et al., 2021, Materials Today: Proc. **34**. 322–325

[5] Dzhardimalieva G.I. et al., 2021, Chem. Select. **6**. 8546–8559

## СОВРЕМЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ РЕАКЦИОННЫХ АКРИЛОВЫХ АДГЕЗИВОВ

Аронович Д.А.

*АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск Нижегородской обл., Россия*

*dovid.aronovich@yandex.ru*

В докладе рассматриваются достижения в области реакционных акриловых адгезивных материалов, отверждающихся по радикальному, и ионному механизмам, к которым относятся анаэробные, УФ-отверждаемые, конструкционные акриловые, цианакрилатные и аэробно-отверждаемые адгезивы. Разработки реакционных адгезивов ведутся в направлении увеличения скорости отверждения, прочностных характеристик на различных субстратах, повышения термической стабильности, поиске малотоксичных компонентов иницирующих систем, создании гибридных композиций, отверждающихся по различным механизмам и сочетающих лучшие свойства образующихся полимеров.

В области анаэробных адгезивов, отверждающихся в зазоре между металлическими поверхностями и применяемых для стопорения, фиксации, склеивания, герметизации, достигнута термостойкость выше 400°C, стойкость к жидкому кислороду. Модификация их наночастицами повысила герметичность соединений [1-3].

Усовершенствования в области УФ-отверждаемых адгезивов направлены на снижение усадки и напряжений при отверждении, снижение газовыделений, устранение ингибирования кислородом воздуха. Разработаны составы для применения в оптоэлектронике с высокой оптической прозрачностью, высокими и низкими показателями преломления, отверждающиеся с высокой скоростью, которая, необходима, например, при нанесении защитно-упрочняющих покрытий при вытяжке кварцевого оптического волокна [4].

Конструкционные акриловые адгезивы (SGA- second generation adhesive), малочувствительные к подготовке поверхности изделий, быстро склеивают металлы, композиты и пластмассы при иницировании отверждения под воздействием различных окислительно-восстановительных систем. Входящие в их состав эластомеры и модификаторы ударпрочности обеспечивают сочетание высоких прочностных и эластических показателей. Новые адгезивы находят применение при сборке лопастей ветротурбин, при сборке автобусов, в судостроении и железнодорожном транспорте, при сборке элементов солнечных батарей [5].

Отличительной особенностью аэробно-отверждаемых адгезивов является возможность склеивания не только металлических, но и низкоэнергетических субстратов без предварительной подготовки поверхности за счет применения в качестве инициаторов борсодержащих систем, образующих радикалы в присутствии кислорода воздуха. В настоящее время достигнуты прочности, при которых разрушение происходит, в основном, по материалу [5].

Исследования, проводимые в области цианакрилатов, привели к разработке нового безпирилозного метода синтеза, позволяющего получать разнообразные мономеры высокой степени чистоты, в том числе полифункциональные. Разработаны УФ-отверждаемые цианакрилатные адгезивы, преимуществом которых является малая чувствительность к кислороду воздуха и высокая скорость отверждения при низких температурах. Разработаны гибридные адгезивы, сочетающие высокие скорости отверждения цианакрилатов и функциональные свойства других адгезивов [6-9].

[1] Aronovich D.A. Achievements in the Field of Initiating Systems for Curing Anaerobic Adhesives. *Polym. Sci. D.* (2021). **14**, 143-155, 396-400.

[2] Aronovich D.A. Achievements in Improving Thermal Properties of Anaerobic Adhesives. *Review Polym. Sci. D.* (2020-2021). **13**, 414-418, **14**, 52-68.

[3] Аронович Д.А. Модификация свойств анаэробных адгезивов. Обзор современных достижений. *Пластич. массы* (2019) № 7-8, 9-15.

[4] Vitale A., Trusiano G., Bongiovanni R. UV-Curing of Adhesives: A Critical Review *Rev. Adhes. and Adhes.* (2017). **5**(2), 105-161.

[5] Aronovich D.A., Boinovich L.B. Structural Acrylic Adhesives: A Critical Review *Rev. Adhes. and Adhes.* (2021). **9** (1), 65-122.

[6] Burns B., Cyanoacrylates: Towards High Temperature Resistant Instant Adhesives. *A Critical Review Rev. Adhes. and Adhes.* (2017). **5** (4), 361-390.

[7] Aronovich D.A. Modern Achievements in the Field of Cyanoacrylate Adhesives: Synthesis of Cyanoacrylate Monomers *Polym. Sci. D.* (2019). **12**, 401-409.

[8] Aronovich D.A. Modern Achievements in the Field of Cyanoacrylate Adhesives. Mechanisms of Polymerization of Cyanoacrylates and Their Application Value *Polym. Sci. D.* (2019). **12**, 290-295.

[9] Aronovich D.A. Progress in Cyanoacrylate Adhesives. Studies of Adhesive Modification *Polym. Sci. D.* (2020). **13**, 297-305.

**[C<sub>60</sub>]ФУЛЛЕРЕН.  
ОТ ИНГИБИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
К ЕЕ ИНИЦИИРОВАНИЮ**

Атовмян Е.Г., Березин М.П.

*Институт проблем химической физики РАН*

@atovmyan@icp.ac.ru

В 1985 году было получено новое необычное вещество – [C<sub>60</sub>]фуллерен. Его замкнутая сферическая молекула состоит из 60-ти *sp*<sup>2</sup>-гибридизованных атомов углерода. Она не имеет никаких заместителей и способна только к реакциям присоединения. Квантово-химические расчеты [1], а также многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о сложной и лабильной электронной системе этой молекулы. К ней легко и в большом количестве присоединяются атомы (H, F, Cl) или свободные радикалы различного строения. Из 60-ти атомов углерода 12 являются наиболее реакционноспособными. Они составляют шесть идентичных пар C=C, способных первыми вступить в любую реакцию присоединения.

При радикально-иницированной полимеризации виниловых мономеров в присутствии фуллерена последний, «перехватывая» радикалы инициатора, выступает в роли ингибитора полимеризации. В случае инициатора 2,2-азо-бис-изобутиронитрила (АИБН) установлено, что полимеризация начинается после того, как к молекуле C<sub>60</sub> присоединится 5-7 цианизопротильных радикалов (R) [2, 3]. Далее, в процессе полимеризации к C<sub>60</sub> присоединяется еще примерно 6 радикалов инициатора, но ингибирования полимеризации не происходит. Заметно лишь некоторое уменьшение ее скорости по сравнению с полимеризацией в отсутствие добавок фуллерена.

Причины наблюдаемого явления обусловлены зависимостью энергии присоединения (E) R к C<sub>60</sub> от числа присоединений [4]. Присоединение первых шести радикалов (то, что происходит в периоде индукции) приводит к образованию устойчивого производного фуллерена (E постоянна и достаточно велика.) В это время фуллерен «работает» ингибитором. Энергия присоединения 7-го радикала в 20 раз меньше E 6-ти предыдущих присоединений. Ингибирующая способность фуллерена ослабевает, что проявляется на кинетических кривых полимеризации. E остальных (с 8-го по 11-й) продолжает уменьшаться, указывая на дальнейшее ослабление образующихся связей между R и молекулой фуллерена. Уменьшение E

связей предполагает их лабильность и, как следствие, возможность высвобождения радикала инициатора, его присоединения к мономеру (иницирование полимеризации) с последующим обрывом цепи полимеризации на стабильном радикале фуллерена. Такой тип радикальной полимеризации в присутствии «highly substituted» фуллерена предполагали и ранее [5], однако о различных по величине энергиях связи радикалов с молекулой фуллерена стало известно недавно [4]. Это в корне изменило представление о реакционной способности  $C_{60}$ . Фуллерен, который всегда считался ингибитором, в процессе полимеризации вдруг становится инициатором, меняя при этом механизм процесса. В отличие от обычной радикальной полимеризации размер макромолекул растет одновременно с конверсией [3]. Из-за разрыва «слабых» связей  $C_{60}R_{8-12}$  «сильно замещенный» фуллерен при 60-70°C является инициатором полимеризации [6], а «слабо замещенный»  $C_{60}R_6$  такой способностью не обладает [2, 6].

Метод ЭПР позволил проследить за превращениями радикалов. При полимеризации, инициированной АИБН, в периоде индукции появляются и накапливаются стабильные радикалы фуллерена, образующиеся в результате присоединения R к  $C_{60}$  [7]. Можно наблюдать и обратный процесс - отрыв R от  $C_{60}R_{12}$ , используя стабильный радикал ТЕМПО в качестве «ловушки» радикалов инициатора. При 60°C ТЕМПО, рекомбинируя с R, «отрывающимися» от  $C_{60}$ , постепенно исчезает, и антибатно его исчезновению появляются радикалы фуллерена, лишившегося нескольких своих R. В случае  $C_{60}R_6$  при этой же температуре отрыва R не происходит, о чем свидетельствует неизменность сигнала ЭПР ТЕМПО в течение нескольких часов.

[1] Sheka E.F., 2011, Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics, CRC Press Naylor&Francis Group, Boca Raton.

[2] Ford W.T. et al., 2000, *Macromolecules*, **33**, 2413-2423

[3] Атовмян Е.Г. и др., 2016, *Изв. АН. Сер. Хим.* 2082

[4] Атовмян Е.Г., 2017, *Изв. АН. Сер. Хим.*, 567.

[5] Ford W.T. et al., 1997, *Macromolecules*, **30**, 6422.

[6] Атовмян Е.Г., 2020, Сб. статей. Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения. Нальчик. 50-52.

[7] Курмаз С.В., Березин М.П. и др., 2013, *ЖОХ*, **83**, 443-456

## КОМПОЗИТНЫЙ АЭРОГЕЛЬ С СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ И СУПЕРГИДРОФИЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Баскаков С.А.<sup>1,3@</sup>, Вольфович Ю.М.<sup>2</sup>, Сосенкин В.Е.<sup>2</sup>, Кабачков Е.Н.<sup>1</sup>,  
Баскакова Ю.В.<sup>1,3</sup>, Красникова С.С.<sup>1</sup>, Капустянская М.А.<sup>1</sup>,  
Комаров Б.А.<sup>1</sup>, Шульга Ю.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии РАН*

<sup>3</sup>*ООО «ГРАФЕНОКС»*

@ [graphenox@gmail.com](mailto:graphenox@gmail.com)

Синтезированы композитные аэрогели на основе и восстановленного оксида графена (ВОГ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Для внешней поверхности аэрогелей краевые углы смачивания (КУС), измеренные методом лежащей капли, находились в диапазоне от 166° до 170°, что определяет поверхность аэрогелей как супергидрофобную. Методом стандартной контактной порометрии (МСКП) обнаружено пересечение порометрических кривых в области малых пор для октана и воды. Это указывает на то, что удельная поверхность материала в воде намного выше, чем в октане. Этот факт можно интерпретировать как набухание образца в воде из-за гидратации кислородсодержащих поверхностных групп. Октан считается «полностью смачивающей» жидкостью для всех материалов с КУС, близким к нулю. Этот необычный эффект принято называть «супергидрофильностью». Таким образом, гранулы аэрогеля супергидрофобны снаружи и супергидрофильны внутри в области мелких пор. Были измерены циклические вольт-фарадные кривые для аэрогелей. При изучении реакции электровосстановления кислорода было обнаружено, что при определенных условиях предельные диффузионные токи на платине, нанесенной на исследуемые композиты, выше, чем у стандартного катализатора, что объясняется супергидрофобностью поверхности этих нанокompозитов. Так же были изучены сорбционные свойства композитных аэрогелей по отношению к большому числу органических растворителей. Это делает аэрогели ПТФЭ перспективными сорбентами и носителями катализаторов для топливных элементов.

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номер гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9, номер темы 0089-2019-0012) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.



**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ НА ВЕЛИЧИНУ  
ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ NiFe/Cu/IrMn**

Бахметьев М.В.<sup>@</sup>, Таланцев А.Д., Моргунов Р.Б.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
<sup>@</sup>bakhmetiev.maxim@gmail.com

Гетероструктуры NiFe/Cu/IrMn с варьируемой толщиной прослойки Cu используются для регулировки обменного смещения и увеличения чувствительности датчиков Холла. Однако понимание поведения проводимости от толщины Cu является важной особенностью для данных устройств. На рис. 1 представлена зависимость расчетной доли поверхности NiFe, покрытой медью  $S_{Cu}/S_{NiFe}$  (1) и электрической проводимости  $\sigma$  (2) от толщины медной прослойки.

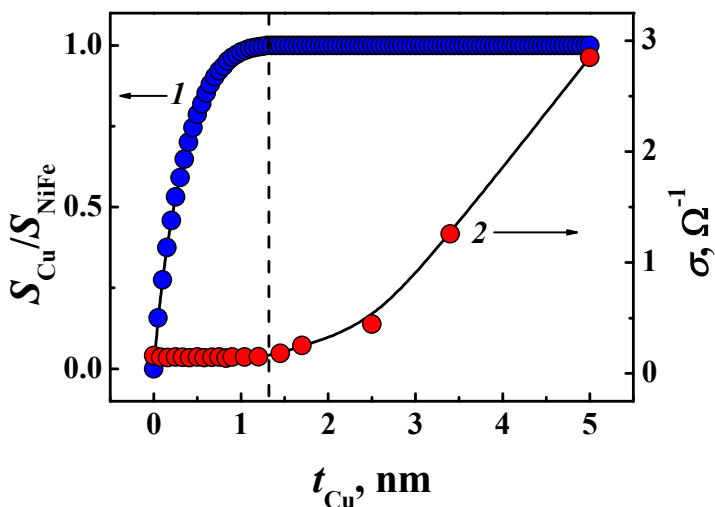


Рисунок 1. Зависимость расчетной доли поверхности NiFe, покрытой медью (1) и экспериментально определенной электрической проводимости  $\sigma$  (2) от толщины медной прослойки. Пунктирная линия соответствует эффективной толщине медной прослойки  $t_{Cu} = 1.3$  nm, при которой происходит образование сплошного тонкого слоя Cu.

Зависимость расчетной доли поверхности NiFe, покрытой медью была получена с помощью моделирования методом Монте-Карло, подробная методика моделирования представлена в [1, 2]. Проводимость не чувствительна к островковой структуре меди и не изменяется до толщины  $t_{Cu} = 1.3$  nm. При достижении пороговой толщины  $t_{Cu} = 1.3$  nm, при которой образуется сплошная тонкая пленка NiFe, проводимость увеличивается. Дальнейший рост меди выше 1.3 nm приводит к росту  $\sigma$  в соответствии с нарастающим объемом напыленной меди. Постоянство электрической проводимости в диапазоне толщин  $t_{Cu} = 0.08 - 1.3$  nm говорит о хорошей воспроизводимости образцов при их многократном изготовлении и исключает случайные вариации на зависимости  $\sigma(t_{Cu})$ , которые в ряде работ могли быть вызваны неодинаковыми условиями напыления образца.

Таким образом, неизменность проводимости в интервале толщин  $t_{Cu} = 0.08 - 1.3$  nm соответствует зависимости от островков меди в плоскости структуры NiFe/Cu/IrMn и не зависит от толщины  $t_{Cu}$ , образованию бугров и островков меди в поперечном направлении структуры NiFe/Cu/IrMn, так как изменяется только при сплошном покрытии меди. Поскольку обменное взаимодействие между NiFe и IrMn уменьшается с ростом Cu и полностью исчезает при толщине  $t_{Cu} = 1.3$  nm [1, 2], то косвенное обменное взаимодействие при комнатной температуре не возникает. То есть, электроны проводимости не влияют на величину обменного взаимодействия.

[1] Бахметьев М.В., 2021, ЖЭТФ. **159**. 963

[2] Моргунов Р.Б., 2020, ФТТ. **62**. 1774

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДЗЯЛОШИНСКОГО-МОРИЯ В СИНТЕТИЧЕСКИХ ФЕРРИМАГНЕТИКАХ Pt/Co/Ir/Co/Pt

Безверхний А.И.<sup>@</sup>, Моргунов Р.Б.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

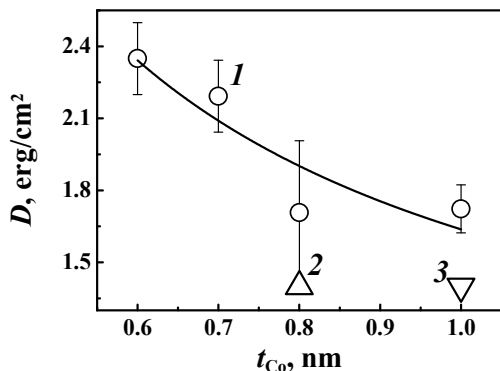
<sup>@</sup> bezverhni.alex@gmail.com

Антисимметричное обменное взаимодействие Дзялошинского-Мория (DMI) играет важную роль в устройствах спинтроники [1, 2]. Оно возникает в кристаллах с нарушенной инверсионной симметрией и на границах раздела фаз сверхтонких ферромагнитных плёнок (FM) и плёнок тяжёлого металла (НМ) с сильным спин-орбитальным взаимодействием [3]. Такой тип DMI называется интерфейсным, а ключевым фактором его возникновения, как и в кристаллах, является нарушение инверсионной симметрии на границе раздела фаз FM/НМ [4].

Синтетические ферримагнетики (СФ) это многослойные гетероструктуры, состоящие из двух сверхтонких (~1 nm) FM слоёв разделённых слоем сверхтонкой (~1 nm) немагнитной проводящей прослойки (FM/НМ/FM). Между ферромагнитными слоями осуществляется межслоевое обменное взаимодействие РККУ за счёт перекрытия волновых функций электронов проводимости. Как и в плёночных гетероструктурах с одним слоем FM, в СФ интерфейсное DMI возникает на границе раздела FM/НМ. В СФ с DMI нелинейные спиновые ансамбли, генерируемые DMI, стабильнее и легче регистрируются экспериментально, чем в гетероструктурах на основе одного FM слоя [2]. В литературе широко представлены работы по изучению DMI в гетероструктурах на основе одной плёнки FM [3, 5], в то время как в связанных обменом ферромагнитных слоях DMI малоизученно. Цель настоящей работы заключается в изучении  $D$  в (СФ) Pt/Co/Ir/Co/Pt, в которых сочетается антиферромагнитное обменное взаимодействие между слоями Co и DMI на интерфейсах Pt/Co и Pt/Ir.

Были исследованы четыре СФ SiO<sub>2</sub>/Pt(3.2 nm)/Co(1.1 nm)/Ir(1.4 nm)/Co( $t_{Co}$ )/Pt(3.2 nm), где  $t_{Co}$  = 0.6 nm, 0.7 nm, 0.8 nm и 1.0 nm – толщина верхнего слоя Co. Для измерения  $D$  был использован метод Бриллюэновского рассеяния света (BLS) [6]. Величины  $D$  исследуемых образцов показаны на рис. 1 зависимостью  $I$ . С увеличением толщины верхнего слоя Co величина  $D$  уменьшается, как и у образцов с одним

слоем Co [3]. На рис. 1 сплошной линией показана гипербола для  $D \sim 1/t_{Co}$ .



**Рис. 1.** 1 – Зависимость плотности энергии интерфейсного DMI от толщины верхнего слоя Co  $t_{Co}$  в синтетических ферромагнетиках Pt/Co/Ir/Co/Pt. Точка 2 значение  $D$  для гетероструктуры Pt/Co(0.8 nm)/Ir [5], 3 – значение  $D$  для гетероструктуры Pt/Co(1.0 nm)/Ir [3]. Сплошной линией показана аппроксимация гиперболой.

Величины  $D$  исследуемых СФ Pt/Co/Ir/Co/Pt (1.7–2.4 erg/cm<sup>2</sup>) больше значений  $D$  для гетероструктур Pt/Co/Ir [3, 5], которые показаны на рис. 1 точками 2 и 3, и равны ~1.4 erg/cm<sup>2</sup>. DMI в многослойных гетероструктурах это преимущественно интерфейсное явление, величина которого зависит не только от химического состава слоёв, но и от качества, и количества интерфейсов FM/НМ. Увеличение  $D$  в исследуемых СФ по сравнению с гетероструктурами Pt/Co/Ir может быть вызвано увеличением количества интерфейсов, на которых возникает DMI, шероховатостью интерфейсов и наличием обменного межслоевого взаимодействия, за счёт которого отдельные слои Co вносят вклад в суммарное DMI.

- [1] Baltz V. *et al.*, 2019, Rev. Mod. Phys. **90**. 015005
- [2] Fert. A., Nguyen Van Dau F., 2019, C. R. Physique. **20**. 817–831
- [3] Shahbazi K. *et al.*, 2019, Phys. Rev. B. **99**. 094409
- [4] Levi P.M., Fert. A., 1981, Phys. Rev. B. **23**. 4667–4690
- [5] Dhiman A.K. *et al.*, 2020, J. Magn. Magn. Mat. **519**. 167485
- [6] Di K. *et al.*, 2015, Phys. Rev. Lett. **114**. 047201

## ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Белов Е.Г.<sup>1@</sup>, Габдрахманова З.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

<sup>2</sup>АО «НИИтурбокомпрессор им. В.Б. Шнеппа»

г. Казань, Российская Федерация

@belov-1955@mail.ru

Металлополимерные композиции являются перспективными материалами и находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Наибольший интерес представляет использование таких композиций при создании систем, где требуется относительно высокая полнота использования. Существуют различные методы получения металлополимерных композиций. Одним из перспективных способов является твердофазная модификация компонентов, заключающаяся в совместной механической обработке металлов и полимеров [1, 2]. Полученные таким образом композиции отличаются высокой поверхностью контакта и малыми размерами частиц, как полимера, так и металла, что в несколько раз позволит уменьшить масштаб гетерогенности, и как следствие повысить полноту использования компонентов.

С практической, так и с теоретической точек зрения представляет интерес исследовать влияния механического воздействия на механизм образования металлополимерной композиции. В данной работе приведены результаты исследований по влиянию твердофазной модификации на физико-химические свойства металла, фторполимера и их смесей, по формированию фторполимерного покрытия на поверхности металлических частиц.

Установлено, что в результате механического воздействия на смесь металл-политетрафторэтилен происходят: повышение поверхностной активности компонентов путем образования в них структурных дефектов, процессы аморфизации и изменение степени кристалличности фторполимера. Анализ дифрактограмм металлических порошков, политетрафторэтилена и их смесей до и после обработки показал, что полуширина дифракционного максимума основных рефлексов образцов после твердофазной обработки возрастает в 1,4-2,7 раза. По мере увеличения продолжительности обработки степень кристалличности фторполимера снижается от 79,1% до 65,6%.

Удельная поверхность частиц металлических порошков с увеличением времени обработки возрастает в 1,2-2,5 раза, для металлополимерных композиций – в 2,5-3,0 раза. Присутствие полимера способствует более интенсивному измельчению металла,

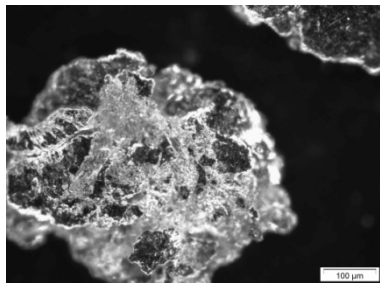


Рисунок 1 – Микрофотография частицы металлополимерной композиции.

результатами исследований методов диэлектрической спектроскопии, краевых углов смачивания, оптической и электронной микроскопии.

Таким образом, в результате механических воздействий на смесь повышается активность компонентов, уменьшается размер частиц, а также увеличивается площадь контакта поверхности между ними путем нанесения одного из компонентов на другой в местах их фрикционного взаимодействия. Эти явления приводят к повышению реакционной способности и интенсификации экзотермических процессов в системе металл-политетрафторэтилен.

[1] Гороховский Г.А. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов. – Киев: Наукова думка, 1972. – 151 с.

[2] Бузник В.М. и др. Металлополимерные нанокompозиты (получение, свойства, применение). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 260 с.

политетрафторэтилен выступает в роли поверхностно-активного вещества, проявляется эффект Ребиндера.

В результате совместной обработки компонентов формируются условия для образования фторполимерного покрытия путем адсорбции макрорадикалов полимера на частицах металла, имеющих активные центры на поверхности (рисунок 1). Это подтверждается

## ОСОБЕННОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА, ВКЛЮЧЁННЫХ В ЭПОКСИДНУЮ МАТРИЦУ

Богданова Л.М.<sup>1,@</sup>, Спиринов М.Г.<sup>1</sup>, Шершнёв В.А.<sup>1,2</sup>, Букичев Ю.С.<sup>3</sup>,  
Волкова Н.Н.<sup>1</sup>, Торбов В.И.<sup>1</sup>, Иржак В.И.<sup>1</sup>, Джардималиева Г.И.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup> *МГТУ им. Н.Э. Баумана*

<sup>3</sup> *Московский авиационный институт*

@bogda@icp.ac.ru

Фотокаталитическая активность наночастиц диоксида титана ( $n\text{-TiO}_2$ ) возникает при облучении УФ-светом с длиной волны  $\lambda < 390$  нм за счёт реакции восстановления  $\text{Ti}^{+4} \leftrightarrow \text{Ti}^{+3}$ . Реакция обратима. Эффективность фотокатализа зависит от времени жизни фотокаталитически активного  $\text{Ti}^{+3}$ , т.е. от свойств среды. Целью работы было исследование кинетики возникновения фотокаталитически активного  $\text{Ti}^{+3}$  в отверждённой эпоксидной матрице и обратной реакции.

Образцы для исследования готовили в виде плёнок толщиной 80-100 мкм. Смесь эпоксидианового олигомера ЭД-20, 4,4'-диаминодифенилметана и  $n\text{-TiO}_2$  (0.5-3.0 масс.%), полученными плазмохимическим методом с характеристиками анатаз 75%, рутил 25%, средний диаметр 46 нм, для улучшения диспергирования обрабатывали ультразвуком в течение 40 мин, заливали между стёклами, предварительно обработанными антиадгезивом, в специальные металлические формы и помещали в обогреваемый шкаф для отверждения по ступенчатому температурному режиму (90°C / 3 ч + 160°C / 3 ч) [1,2]. Взвешенные плёнки размером 10×35 (мм) облучали ртутной лампой ДРТ-400 в течение 2,4 и 6 ч. Для исследования обратной реакции облучённые плёнки хранили в естественных условиях и анализировали во времени в течение 3-х месяцев. Исходные и облучённые плёнки исследовали методами ДСК, ТГА (Mettler Toledo Star System, скорость нагрева 5°C/мин), СЭМ, электронной спектроскопии. По данным абсорбционной спектроскопии вычисляли площадь, высоту и полуширину в области пика 625 нм, соответствующего поглощению фотоактивного  $\text{Ti}^{+3}$ . Величины площади и высоты нормировали к 1 г  $n\text{-TiO}_2$ .

Показан размерный эффект возникновения и потери при хранении фотокаталитически активного  $\text{Ti}^{+3}$ : наибольшие начальная

скорость и выход при концентрации 0.6 масс.%  $n\text{-TiO}_2$ , увеличение размера  $n\text{-TiO}_2$  до 80 нм по сравнению с исходным 46 нм. В процессе отверждения и с увеличением концентрации  $n\text{-TiO}_2$  размер  $n\text{-TiO}_2$  увеличивается вследствие вторичных процессов агрегации, их активность падает. Теплофизические характеристики образцов после облучения в течение 6 ч изменяются незначительно: понижение температуры стеклования и повышение температуры разложения в пределах  $1^\circ\text{C}$ . Результаты ТГА, выполненного с помощью автоматических электронных вакуумных весов АТВ-14 в условиях непрерывного вакуумирования и скорости подъема температуры  $3.2^\circ\text{C}/\text{мин}$ , показали, что после облучения в течение 10 час образца, содержащего 0.6 масс.%  $n\text{-TiO}_2$ , интервал температур ( $339\text{--}385^\circ\text{C}$ ), в котором наблюдается его интенсивное разложение, смещается на  $7\text{--}10^\circ\text{C}$  до более низких значений ( $332\text{--}385^\circ\text{C}$ ). Однако, при проведении гравиметрических измерений в атмосфере воздуха в изотермическом режиме при  $320^\circ\text{C}$  не было обнаружено различия в кинетике потери массы необлученного и облученного в течение 6 ч образцов, содержащих 1.0 масс.%  $n\text{-TiO}_2$ .

Таким образом, эпоксидный нанокompозит на основе ЭД-20, ДДМ и  $n\text{-TiO}_2$  достаточно стабилен при УФ облучении в интервале  $\lambda$   $240\text{--}320$  нм. Учитывая широкое практическое применение  $\text{TiO}_2$  в качестве белого пигмента в строительстве, исследованный эпоксидный нанокompозит можно рассматривать как перспективный для создания активных отражающих покрытий.

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН по теме государственного задания № гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9.

[1] Берестенко В.И., Торбов В.И., Чукалин В.И., и др., 2011, Химия высоких энергий. **45**. 468-472

[2] Bogdanova L.M., Lesnichaya V.A., Volkova N.N et.al., 2020, Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. **3**. 80-88



**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ  
СПЛОШНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН:  
МЕТОД СМАЧИВАНИЯ**

**Богданова Ю.Г.<sup>@</sup>, Должикова В.Д.**

*<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет*

*<sup>@</sup>yulibogd@yandex.ru*

Метод смачивания является экспрессным информативным методом, который позволяет определить ряд поверхностных характеристик твердых тел и контролировать их изменение под влиянием различных факторов. Несомненным достоинством метода является возможность определения энергетических характеристик поверхностей полимеров, контактирующих с воздухом и жидкими средами. Эти характеристики во многом определяют такие свойства полимерных пленок, как стабильность в различных средах, способность к адгезии, адсорбционную активность, биосовместимость. Поэтому разработка подходов, позволяющих связать данные метода смачивания с физико-химическими свойствами полимеров и эксплуатационными характеристиками полимерных материалов, является фундаментальной научной проблемой.

В работе представлены результаты систематических исследований взаимосвязи энергетических характеристик поверхностей сплошных полимерных мембран с их транспортными свойствами [1, 2]. Для широкого круга полимеров установлена корреляция между величиной дисперсионной составляющей удельной свободной поверхностной энергии пленок и их газопроницаемостью. Показано, что величина межфазной энергии поверхности раздела полимер/жидкость является параметром, при котором начинается сорбционное набухание пленки в водных растворах предельных одноатомных спиртов.

Работа выполнена в рамках госзадания "Коллоидная химия", номер ЦИТИС 121031300084-1

[1] Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., 2018, ЖПХ. **91** (8), 1154-1165.

[2] Dolzhiikova V.D., Bogdanova Yu.G., 2019, Colloid & Polym. Sci. **297** (3). 469-473.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ АНИОНА АЗОТА N<sup>-</sup> В КРИОГЕННЫХ МАТРИЦАХ

Болтнев Р.Е.<sup>1,2,@</sup>, Быхало И.Б.<sup>2</sup>, Крушинская И.Н.<sup>2</sup>, Пельменёв А.А.<sup>2</sup>,  
Ли Д.М.<sup>3</sup>, Хмеленко В.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Объединённый институт высоких температур РАН

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семёнова РАН

<sup>3</sup>Техасский университет автоматизации и механизации, США  
@boltnev@gmail.com

Возможность существования долгоживущих состояний аниона азота N<sup>-</sup> была принципиальной с точки зрения достоверности радиоуглеродного анализа. Однако, несмотря на большую энергию сродства к электрону атомов азота в состояниях <sup>2</sup>D и <sup>2</sup>P (Рис. 1а), было установлено, что времена жизни обоих состояний не превышают 0.1 нс из-за связанно-свободного перехода N<sup>-\*</sup> → N + e. Это обусловлено тем, что нижнее состояние аниона N<sup>-</sup>(<sup>3</sup>P) имеет более высокую энергию относительно основного состояния атома N(<sup>4</sup>S). Известно, что вклад аниона азота в непрерывный спектр излучения низкотемпературной плазмы азота в диапазоне от 300 нм до 3 мкм может достигать 70%, однако в газовой фазе не наблюдалось соответствующих аниону отдельных полос либо линий. Причиной этому является отсутствие связанно-связанных переходов между уровнями аниона азота в газовой фазе.

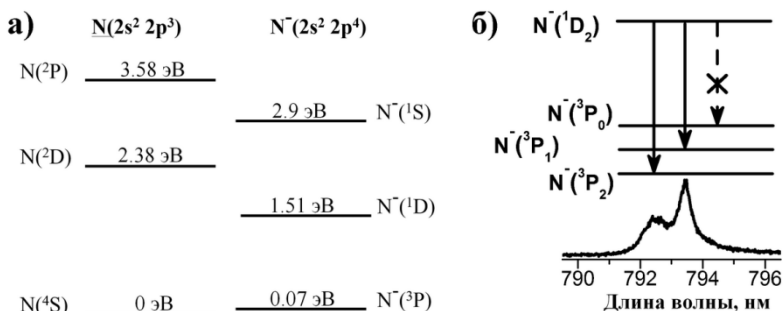


Рис. 1: а) сравнение электронных состояний атома и аниона азота в газовой фазе; б) идентификация связанно-связанного оптического перехода, наблюдаемого в криогенных матрицах.

В экспериментах по исследованию спектров люминесценции криогенных матриц, содержащих азот, нам удалось показать, что  $\gamma$ -линия, наблюдаемая в оптических спектрах матриц более полувекта, соответствует связанно-связанному переходу между состояниями аниона азота  $N(^1D)$  и  $N(^3P)$ . Матричное окружение приводит к более интенсивному взаимодействию электрона как с метастабильным атомом азота  $N(^2D)$ , так и с атомом в основном состоянии  $^4S$ . Данная идентификация была подтверждена наблюдением синхронных изменений интенсивности  $\gamma$ -линии (высвечиванию аниона азота из  $^1D$  состояния) с интенсивностью люминесценции атомов  $N(^2D)$  и эмиссией электронов при разогревах нанокластеров инертных газов (неона, аргона и криптона) и молекулярного азота, содержащих метастабильные атомы азота и электроны, захваченных в структурных дефектах кластеров [1]. Кроме этого, структура наблюдаемой полосы полностью соответствует ожидаемой (положение и количество компонент, а также – величина расщепления, Рис. 1б).

[1] Boltnev R.E., Bykhalo I.B., Krushinskaya I.N., Pelmenev A.A., Mao S., Meraki A., McColgan P.T., Lee D.M., Khmelenko V.V., 2016, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 16013-20

## РАСПЫЛЕНИЕ И СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПРИ ГЕЛИЕВЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Болтнев Р.Е.<sup>1,2,3,@</sup>, Васильев М.М.<sup>1,3</sup>, Кононов Е.А.<sup>1,3</sup>,  
Трухачёв Ф.М.<sup>1</sup>, Петров О.Ф.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Объединённый институт высоких температур РАН

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семёнова РАН

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт  
@boltnev@gmail.com

В первых экспериментах по исследованию пылевой плазмы при температурах ниже 4К было обнаружено очень эффективное распыление полимерного вещества (акрилового клея), содержащегося в глиняной вставке, в тлеющем разряде постоянного тока: облако нанокластеров и волокна наблюдались (Рис. 1) вместе с плазменно-пылевыми структурами (ППС) непосредственно в зоне разряда [1]. Нанокластеры размерами от 8 до 80 нм были обнаружены после эксперимента на предметах, находившихся в разрядной трубке, в том числе и на волокнах, синтезированных во время эксперимента. Результаты сравнительного анализа элементного состава использованной глины DAS и волокон приведены в Таблице.

Таблица. Сравнение элементных составов<sup>a</sup> исходной глины и синтезированных волокон.

Глина		Волокно	
хим. элемент	содержание, ат. %	хим. элемент	содержание, ат. %
O	61	O	30
C	14	C	61
Mg	11		
Si	9	Si	8
Al	3		
S	1		
Ca	1		
		Ce	1

<sup>a</sup> – использованный метод EDX не чувствителен к атомам водорода.

Продукты распыления агрегируют в нанокластеры в холодном газе, а также осаждаются на поверхности, формируя структуры повторяющие форму шаблонов. Состав волокон не был однородным, что проявилось в наличии обогащённых углеродом областей, активных

в видимом диапазоне [2]. Установлено, что при мощности разряда  $\approx 0.1$  Вт, скорость распыления полимерного материала достигает 1 мкг/с при  $T \leq 2$  К [2]. Данный метод распыления вставки был опробован и оказался универсальным также для распыления других полимерных материалов в тлеющем разряде при комнатной температуре.

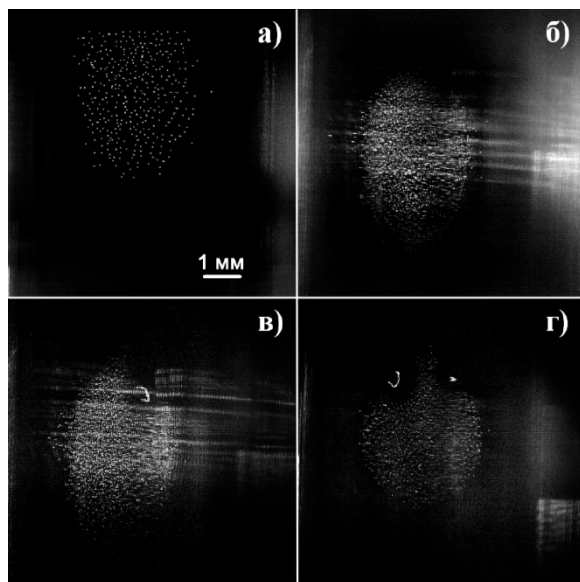


Рис. 1. Трансформация ППС при изменении температуры буферного газа в разряде: а) ППС, образованная частицами  $\text{CeO}_2$ , при  $T=1.63\text{K}$ ; б) появление облака нанокластеров, наблюдаемого по рассеянию света на периодических модуляциях плотности,  $T=2\text{K}$ ; в) появление волокна, синтезированного за время наблюдения ППС ( $\approx 1000$  с) при  $T=2$ ; г) образование полостей в ППС вокруг волокон.

Представленные результаты были получены при поддержке фонда РФ (проект №19-12-00354).

[1] Boltnev R.E., Vasiliev M.M., Kononov E.A., and Petrov O.F., 2019, *Sci. Rep.* **9**, 3261

[2] Boltnev R.E., Kononov E.A., Trukhachev F.M., Vasiliev M.M., and Petrov O.F., 2020, *Plasma Sources Sci. Technol.* **29**, 085004

## АКТИВНОСТЬ И ЭВОЛЮЦИЯ Pd-Fe НАНОКОМПОЗИТОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Будников А.В.<sup>@</sup>, Наумкин А.В., Васильков А.Ю.

*Институт элементоорганических соединений РАН*

*им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия*

<sup>@</sup>budnikow501@ineos.ac.ru

В последнее время наблюдается значительный интерес к биметаллическим частицам на основе палладия и железа. Это связано с возможностью применения магнитных Fe-Pd наночастиц в катализе низкотемпературного окисления СО и углеводородов [1]. Для приготовления материалов с каталитическими свойствами эффективен метод металло-парового синтеза (МПС), причем полученные им биметаллические наночастицы показывают более высокую каталитическую активность, чем отдельные металлы [2].

В данной работе впервые методом металло-парового синтеза получены Pd, Fe и Pd-Fe-содержащие системы на основе SiO<sub>2</sub>, показавшие высокую каталитическую активность в реакции окисления СО. Полученные материалы исследованы методами термогравиметрии (ТГА/ДСК), просвечивающей (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии. Схема металло-парового синтеза Pd-Fe/SiO<sub>2</sub> приведена на рис. 1.

Методом ПЭМ зарегистрированы наночастицы со средним размером 3+- 1 нм. Установлено, что наноккомпозит Pd-Fe/SiO<sub>2</sub> обладает существенно более высокой активностью в реакции окисления СО по сравнению с его монометаллическими аналогами. При нагреве образцы показывают устойчивую работу до 300°C при конверсии СО 98%.

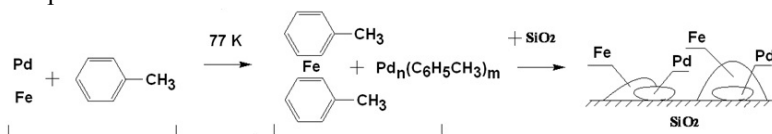


Рис. 1 Схема металло-парового синтеза Pd-Fe/SiO<sub>2</sub>

Состав системы Pd-Fe/SiO<sub>2</sub> до и после катализа исследован методом РФЭС. Установлено, что в процессе катализа исходный фазовый состав Pd-O-Fe переходит в Pd-PdFeO<sub>x</sub>, что может приводить

к появлению синергетического эффекта. Зарегистрированы энергии связи пиков Pd 3d<sub>5/2</sub> и их ПШПВ равные 336.3 и 335.6 эВ и 3.63 и 1.48 эВ соответственно.

При нанесении биметаллических частиц на оксидную матрицу образуются структуры общей формулы Pd-O-Fe/SiO<sub>2</sub>, в ходе окислительно-восстановительного процесса происходит их эволюция с образованием Pd-PdFeO<sub>x</sub> (рис. 2).

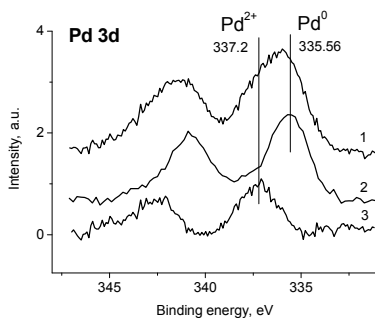


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры Pd 3d: исходный образец (1), после катализа (2) и их разностный спектр (3).

Изучение этого механизма позволит разработать многочисленные варианты биметаллических катализаторов с заданными свойствами в соответствии с задачей.

Элементный анализ выполнен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на оборудовании Центра изучения молекулярного состава ИНЭОС РАН. Электронно-микроскопические исследования проводили в Отделе структурных исследований Института органической химии им. Зелинского, Москва.

[1] Seeburg D., Liu D., Radnik J. et al., 2018, *Catalysts*. **8**. 42.

[2] Budnikov, A.V., Naumkin, A.V., Said-Galiev, E.E. et al., 2018, *Dokl. Chem.* **483**. 251–255.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ РЫБНОГО КОЛЛАГЕНА И БУТИЛАКРИЛАТА

Валетова Н.Б.<sup>@</sup>, Уромичева М.А., Семенычева Л.Л.

*Нижегородский государственный университет*

*им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, РФ*

<sup>@</sup>nata-bor-2005@mail.ru

На данный момент исследования в области биохимии и медицинской химии являются крайне актуальным направлением. Гибридные материалы с включением коллагена и полимеров другой природы широко распространены в медицине, фармацевтике, косметологии [1,2]. Сополимеры коллагена с синтетическими мономерами являются перспективными материалами для формирования заданных пространственно-геометрических структур с сохранением характеристик при эксплуатации, а затем с дальнейшим их разрушением под действием природных факторов благодаря присутствию природного белка.

Целью работы явился синтез привитого сополимера коллагена с бутилакрилатом (БА) в присутствии инициаторов: динитрила азоизомаляной кислоты (ДАК), иницирующей смеси триэтилборан (ТЭБ)-кислород и при фотоиницировании в присутствии сложного перовскитоподобного оксида  $\text{RbTe}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_6$  путем облучения видимым светом.

Полученные привитые сополимеры коллагена с БА в водной эмульсии охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, ГПХ, РЭМ и элементного анализа. Установлены грибостойкие и бактерицидные свойства полученных сополимеров, иницированные ДАК и системой ТЭБ-кислород и способность к биоразложению сополимера коллагена и БА, иницированного перовскитоподобным оксидом  $\text{RbTe}_{1.5}^{4+}(\text{Te}^{6+}\text{W}^{6+}_{0.5})\text{O}_6$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

[1].Muthukumar T, Sreekumar G, Sastry TP, Chamundeeswari M.,2018, Reviews on AdvancedMaterials Science.**53 (1)**. 29–39.

[2].Bas O, de Juan-Pardo EM, Chhaya MP, Wunner FM, Jeon JE, Klein TJ, et al., 2015, European Polymer Journal. **72**. 451–63.



## КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ

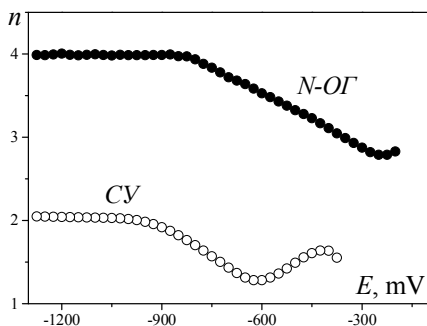
Васильев В.П.<sup>@</sup>, Манжос Р.А., Кривенко А.Г., Шульга Ю.М.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, РФ

<sup>@</sup>vpvasiliev@mail.ru

Легированные *p*-элементами углеродные наноформы являются перспективными электрокатализаторами реакции восстановления кислорода (РВК). В этом случае каталитические характеристики графеноподобных структур, допированных например, азотом, обусловлены способностью атомов азота образовывать делокализованную сопряженную систему с  $sp^2$ -гибридизованным углеродом. В ряде исследований показано, что РВК на таких структурах протекает по четырехэлектронному механизму, который ранее считался характерным только для платины и ее сплавов.

В настоящем исследовании сообщается о простом способе механохимического синтеза эффективного бесплатинового электрокатализатора реакции восстановления кислорода. Легированный азотом углеродный порошок (*N-ОГ*), полученный из недорогих компонентов (оксида графена и меламина), демонстрирует высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода, что проявляется в снижении перенапряжения РВК и увеличении вклада полного восстановления кислорода до воды в общий процесс по сравнению со стеклоуглеродом (*СУ*) (рис. 1). Из анализа данных РФЭС иИК-спектроскопии сделан вывод о том, что высокая электрокаталитическая активность полученного материала



определяется наличием на его поверхности достаточного количества атомов азота (6 ат.%) и хинонных групп.

**Рис. 1.** Зависимости числа электронов ( $n$ ), принимающих участие в РВК, от потенциала для *СУ* и *СУ*, покрытого *N-ОГ*.

Гос. задание АААА-А19-119032690060-9

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Вахидов Р.М.<sup>@</sup>, Куражов А.С., Биктимерова Г.Н.

*Казанский национальный исследовательский технологический*

*университет*

@299074@bk.ru

Диэлектрическая спектроскопия применяется для изучения электрофизических характеристик диэлектриков. В данной работе предлагается способ измерения диэлектрической релаксации для растворов электролитов, при условии контролируемой изоляции электродов спектрометра тонким слоем (15 мкм) диэлектрика. При таком методе измерения становится возможным нивелировать образование двойного электрического слоя на границе раздела раствор-электрод. Частота фиксируемых пиков диэлектрической релаксации пропорциональна концентрации растворенного электролита. Например, в реакции карбоната калия и уксусной кислоты, идущей с выделением углекислого газа и уменьшением общего количества ионов после реакции. Так диэлектрическая релаксация стехиометрической смеси уксусной кислоты и поташа имеет максимум на частоте 1,35 МГц, уксусной кислоты 0,334 МГц и карбоната калия 2,33 МГц. При разбавлении растворов максимумы пиков смещаются в область низких частот и наоборот при увеличении концентрации в область высоких частот. Растворение малых концентраций электролитов в вязких растворителях позволяет наблюдать химические реакции в динамике, например, при растворении аммиачной селитры и нитрита натрия в глицерине, частота релаксационных пиков смещается с течением времени. Так у чистого глицерина частота релаксационного пика составляет 16,5 Гц, а при растворении в нем газогенерирующего состава пик смещается в диапазон 42 кГц, через 5 минут после начала реакции к 50 кГц, а через 15 часов к 87 кГц. Сравнение релаксационных пиков чистых растворителей и растворов электролитов различных концентраций вплоть до бесконечно разбавленных показывает, что наблюдаемая диэлектрическая релаксация, представляет собой релаксацию молекул растворителя, средняя частота колебаний которых меняется в зависимости от концентрации ионов.

Таким образом, предложенный метод позволяет регистрировать отклик молекул растворителя на процессы, происходящие между ионами в растворе.

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТНЫХ ГРУПП НА СВОЙСТВА НИТРАТОВ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ

Гаранин В.А., Романова Л.Б., Рахимова М.А., Даровских А.В. @

Михайлов Ю.М.

*Институт проблем химической физики РАН*

@ avd@icp.ac.ru

В работе проведено определение свойств нитратов циклодекстринов (НЦД) с различной степенью замещения гидроксильных групп в циклодекстринах (ЦД) на нитратные группы (СЗ), в частности, для всех исследованных образцов получены экспериментальные значения теплоты сгорания, энтальпии образования, плотности, чувствительности к механическим воздействиям, расчетным и экспериментальным путем оценены детонационные параметры.

Образцы  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -НЦД с различной СЗ гидроксильных групп в ЦД на нитратные группы получали нитрованием соответствующих ЦД азотной кислотой по методике, описанной в [1, 2].

НЦД с высокой СЗ являются взрывчатыми веществами с высокими детонационными параметрами, причем несмотря на различие химического состава, брутто-формулы и других величин детонационные параметры для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -НЦД практически совпадают.

Изучена чувствительность НЦД к механическим воздействиям в зависимости от СЗ. Найдено, что при уменьшении СЗ чувствительность снижается и при СЗ менее 20% при максимальной высоте падения груза 75 см взрывы отсутствуют. Нижний предел чувствительности к трению также зависит от СЗ. Максимальное значение 60 МПа при СЗ 100%, однако при СЗ менее 40% чувствительности НЦД к трению равна нулю.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПХФ РАН 0089-2019-0005 (№ гос.регистрации АААА-А19-119101690058-9).

[1] Михайлов Ю.М., Романова Л.Б., Тарасов А.Е., Рахимова М.А., Даровских А.В., Барина Л.С. 2018. Журнал прикладной химии. **91**. 1049-1054.

[2] Романова Л.Б., Барина Л.С., Лагодзинская Г.В., Казаков А.И., Михайлов Ю.М. 2014. Журнал прикладной химии. **87**. 1809-1815.

**ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ГАММА –  
ИЗЛУЧЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО  
ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

Голодков О.Н.<sup>1</sup>, Аллаяров С.Р.<sup>1</sup>, Никольский В.Г.<sup>2</sup>, Малков Г.В.<sup>1</sup>,  
Богданова С.А.<sup>3</sup>, Зюкин И.В.<sup>1</sup>, Подвальная Ю.В.<sup>1</sup>,  
Шаймухаметова И.Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, г. Казань, Россия*

@ oleg@icp.ac.ru

При вторичной переработке полиолефинов, композитных материалов на их основе, резины, в настоящее время успешно применяется метод высокотемпературно - сдвигового измельчения (ВТСИ). Этот метод был разработан еще в середине восьмидесятых годов прошлого века советскими исследователями в институте химической физики им. Н.Н. Семенова. Позже на его основе были созданы промышленные диспергаторы по переработки полимеров. Из литературы известно, что комбинированное действие  $\gamma$ - излучения и температуры, на полиэтилен (ПЭ), при определённых уровнях этих факторов, приводит к увеличению его прочности. Это обусловлено протеканием при этом воздействии одновременно процессов сшивания и разрыва связей в макромолекулах. Целью настоящей работы явилось исследование влияния этих факторов и выявление их положительного воздействия на прочностные свойства подвергнутого ВТСИ вторичного ПЭ. Исходным ПЭ являлись гранулированные отходы производства (ОАО «Казаньоргсинтез»). Радиолиз  $\gamma$  - лучами проводили на установке УНУ «Гамматок-100» ИПХФ РАН на воздухе. Далее облучённый ПЭ подвергался ВТСИ в роторном диспергаторе конструктивно схожим с одношнековым экструдером. Для прочностных испытаний полученный после ВТСИ порошкообразный материал подвергался горячему прессованию. Далее из полученных пластин вырезали стандартные лопатки. Исследования механических свойств проводили на универсальной испытательной машине ZWICK TC-FR 010 TH Material Testing Machine-testControl 2002 года выпуска в аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН. Исходные и полученные образцы были изучены с помощью ИК

спектроскопии (Фурье-ИК-спектрометр Bruker ALPHA, метод нарушенного полного внутреннего отражения однократного отражения (НПВО, FTIR-ATR)), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК калориметр DSC822e (METTLER TOLEDO, Швейцария). Также на основании измерения краевых углов смачивания поверхностей тестовыми жидкостями была определена свободная поверхностная энергия (СПЭ) исследованных образцов. В результате проведённых исследований было обнаружено, что при малых дозах (20-100 кГр) у  $\gamma$ -облучённых, как у не подвергнутых, так и у подвергнутых ВТСИ образцов ПЭ происходит первоначальное возрастание прочности, но для не измельченных наблюдается резкое падение прочностных свойств уже после 50 кГр (более чем на 50%), тогда как помолотый полимер теряет прочностные свойства на 50% относительно исходных лишь при дозе порядка 2000 кГр. Так же найдено, что пострадиационный ВТСИ сильно повышает радиационную устойчивость вторичного ПЭ, она увеличивается до 2000 кГр для подвергнутого ВТСИ ПЭ в отличие от 100 кГр для не измельченного ПЭ. Анализ поверхностных и оптических свойств  $\gamma$ -облученного ВТСИ ПЭ показывает, что при облучении в ПЭ образуются кислородсодержащие функциональные группы, приводящие к увеличению кислотности ПЭ. На основе полученных данных был предложен механизм изменений в структуре ПЭ подвергнутого воздействию вышеописанных факторов и объясняющий взаимосвязь их величин с наблюдаемыми изменениями найденных характеристик модифицированного ПЭ. Было обнаружено, что определённые дозы  $\gamma$ -излучения предварительно облученного перед ВТСИ вторичного ПЭ оказывают значительный положительный эффект на прочностные свойства конечного продукта и на его радиационную стойкость. Это позволяет предложить на основании исследований новый метод переработки вторичного ПЭ на основе ВТСИ, который значительно расширяет и улучшает возможности существующей методики ВТСИ.

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, в рамках тем. карты № 0089-2019-0008.

## СКОРОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФОТОХРОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ МАТРИЦАХ

Грачев В.П.<sup>1</sup>, Джалмуханова А.С.<sup>1</sup>, Бубнова М.Л.<sup>1</sup>,  
Курочкин С.А.<sup>1,2</sup>, Алдошин С.М.<sup>1</sup>

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*  
*<sup>2</sup>Московский государственный технический университет*  
*им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия.*

Получить фотохромные материалы, характеризующиеся высоким уровнем светочувствительности и скорости термической релаксации, можно, используя в качестве полимерной матрицы эластомеры, обладающие большим свободным объемом при температуре эксплуатации, в частности, полиуретаны (ПУ).

В работе был использован функционализированный гидроксильной группой спирооксазин - 1,3-дигидро-9'-гидрокси-1,3,3-триметилспиро[2Н-индол-2,3'-[3Н]нафто[2,1-b][1,4]оксазин] (ФС-1). Для синтеза полиуретанов был выбран изофорондиизоцианат (ИФДИ) и олигодиол - полифурит (ПФ-1000). С целью получения устойчивой к воздействию растворителей ПУ матрицы в состав полимеризационной композиции вводили разветвляющие агенты [1]. В качестве таких агентов были выбраны: полифункциональный олигоизоцианурат (ОИЦ) – продукт частичной циклотримеризации ИФДИ с 30% конверсией изоцианатных групп, трифункциональный триэтанолламин (ТЭА) и тетрафункциональный диэтилтолуолдиамин (Этакюр-100). В результате были получены полиуретановые пленки, отвержденные ОИЦ (ПУ-ОИЦ), ТЭА (ПУ-ОН), и Этакюр-100 (ПУ-НН), а также пленки на основе водоразбавляемого полиуретана (ВРПУ) [2].

Фотохромные пленки ПУ-НН-1, ПУ-ОН-1, ПУ-ОИЦ-1 были получены путем обработки поверхности соответствующего недоотвержденного полиуретанового форполимера с избыточными изоцианатными группами раствором ФС-1, содержащего гидроксильную группу. Из анализа спектрально-кинетических характеристик следует, что самая низкая скорость фотохимических превращений наблюдается в образце ПУ-ОИЦ-1. По-видимому, большая часть ФС-1 ковалентно связана со сшитой полимерной матрицей через фрагменты полифункционального ОИЦ.

В образцах ПУ-НН-2, ПУ-ОН-2, ПУ-ОИЦ-2, ВРПУ-2 гидроксилсодержащий спирооксазин вводился в исходную

реакционную систему, поэтому ФС-1 равномерно распределен в областях с повышенной и пониженной молекулярной подвижностью. В результате скорости фотохимических превращений в образцах различаются не более, чем в 2,5 раза, причем, в образце ПУ-ОИЦ-2 скорость даже ниже, чем в ПУ-НН-2 и ПУ-ОН-2.

И, наконец, в образцах ПУ-НН-3, ПУ-ОН-3, ПУ-ОИЦ-3, ВРПУ-3, где фотохромное соединение вводилось в предварительно полностью отвержденную матрицу без свободных NCO-групп, нет ковалентного связывания ФС-1 с полимерной матрицей и фотохромное соединение свободно распределено в объеме полимера. Во всех образцах константы фотохимических превращений свободно распределенного ФС-1 превышают таковые в образцах с ковалентно связанным спирооксазином. Здесь мы наблюдаем хорошую корреляцию спектрально-кинетических характеристик фотохромных превращений ФС-1 с жесткостью полимерных матриц, которая характеризуется модулем упругости  $E'_{20^{\circ}\text{C}}$  при  $20^{\circ}\text{C}$  – температуре, при которой снимались спектрально-кинетические характеристики фотохромных полимеров. С уменьшением  $E'_{20^{\circ}\text{C}}$  в ряду ПУ-НН-3, ПУ-ОН-3, ПУ-ОИЦ-3, ВРПУ-3 константа быстрого процесса  $k_1$  увеличивается от 0.157 до 0.284  $\text{c}^{-1}$ . Также с уменьшением  $E'_{20^{\circ}\text{C}}$  увеличивается отношение предэкспонентов в биэкспоненциальном уравнении, которым обрабатывались кинетические кривые, ( $A_1/A_2$ ) с 2.8 до 6.9, то есть с уменьшением жесткости изменяется распределение ФС-1 в областях с высокой и низкой молекулярной подвижностью. Велика вероятность, что соотношение концентраций таких областей в исследуемых полимерах соответствует распределению ФС-1, тогда отношение предэкспонент должно отвечать соотношению мягких и жестких блоков в полиуретане.

Работа выполнена в рамках госзадания ИПХФ РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119041090087-4) при частичной финансовой поддержке Программы президиума РАН П-14. Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

1. Грачев В.П., Джалмуханова А.С., и др. 2018. Известия АН. Серия химическая, № 3, 535-541.

2. Грачев В.П., Джалмуханова А.С., и др. 2020. Высокомолек. соед. **Б.** 62, № 4, 276-288.

## **ВЫСОКОВОЛЬТНАЯ КОНСОЛИДАЦИЯ ПОРОШКОВ ТЯЖЕЛЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА**

Григорьев Е.Г.<sup>1</sup>@, Гольцев В.Ю.<sup>2</sup>, Осинцев А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ИСМАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*НИЯУ МИФИ, Москва, Россия*

@eugengrig@mail.ru

Рассмотрены основные преимущества метода высоковольтной консолидации порошковых материалов [1] и обусловленные ими уникальные свойства консолидированных материалов. Исследованы электротермические процессы, протекающие на контактах между частицами порошка и в макромасштабе всего консолидированного образца. Представлены результаты расчетов динамики закрытия (коллапса) межчастичных пор в процессе консолидации материала. Обсуждаются экспериментальные результаты высоковольтного уплотнения тяжелых сплавов на основе вольфрама, и приводится теоретический анализ кинетики уплотнения порошковых материалов. Представлены результаты исследования макро- и микроструктуры консолидированных материалов и испытаний на деформацию под напряжением. Испытания на сжатие показали, что все испытанные сплавы выдерживают сжимающее напряжение при комнатной температуре без разрушения. Пластичность тяжелого сплава на основе вольфрама является одной из задач настоящего исследования. Высоковольтное уплотнение способствует поддержанию исходной мелкозернистой структуры, более равномерному распределению железо-никелевой связки, и практически полному отсутствию пористости. Получены оптимальные режимы высоковольтного уплотнения тяжелых сплавов на основе вольфрама по результатам испытаний коротких цилиндров по схеме «бразильский тест». Представлены результаты экспериментального исследования микроструктуры полученных материалов. Установлен критерий, определяющий диапазон технологических параметров высоковольтной консолидации для создания высокоплотных материалов. Рассмотрены возможности использования метода высоковольтной консолидации для получения сверхвысокотемпературных конструкционных материалов.

[1] Grigoryev E.G., Olevsky E.A., 2012, Scripta Mater. **66**. 662-665



**ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ДЕЗАКТИВАЦИЮ  
НАНЕСЕННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕТУЛИНА**

Григорьева А.Р.<sup>1@</sup>, Колобова Е.Н.<sup>1</sup>, Герман Д.Ю.<sup>1</sup>, P. Mäki-Arvela<sup>2</sup>,  
D.Yu. Murzin<sup>2</sup>, Пестряков А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий  
НИ ТПУ, Томск, Россия*

<sup>2</sup>*Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Abo Akademi University,  
Turku, Finland  
@bar0710@mail.ru*

Береста является недооцененным многотоннажным отходом деревоперерабатывающей промышленности и используется сейчас в основном в качестве низкосортного топливного сырья. При этом, в бересте содержится до 35% бетулина, который является тритерпеновым спиртом лупанового ряда. Данное соединение и его оксо-производные обладают широким спектром биологической активности. На данный момент основным методом получения оксо-производных бетулина является его окисление токсичными соединениями хрома и марганца. Данный метод имеет множество недостатков и не соответствует принципам «зеленой химии», таким образом, существует необходимость в создании новогоспособа получения данных производных. Каталитический метод с использованием катализаторов на основе наночастиц (НЧ) серебра является одной из наилучших альтернатив решения данной проблемы, так как данный метод экономически и экологически более выгоден.

Ранее было проведено комплексное сравнительное исследование катализаторов на основе НЧ Ag, нанесенных на гидроксид и оксид алюминия для жидкофазного окисления бетулина [1]. Было установлено, что реакция окисления бетулина на серебросодержащих катализаторах является структурно-чувствительной, требующей определенного размера НЧ металла на поверхности носителя, а именно 2,9-3,0 нм. Кроме этого, было выявлено, что природа носителя влияет не только на размер и распределение НЧ Ag, но и на селективность окисления бетулина. Целью настоящего исследования является выявление причин дезактивации и возможных путей реактивации Ag-содержащих катализаторов жидкофазного окисления бетулина.

Было обнаружено, что с самого начала реакции происходит агрегация наночастиц серебра. После 6 часов реакции средний размер частиц достигал 38,6 нм, что почти в 15 раз больше, чем до реакции. Увеличение концентрации кислорода при предобработке катализаторов до реакции приводит к увеличению доли ионного серебра на поверхности носителя, что в совокупности с агрегацией наночастиц приводит к дезактивации Ag-катализаторов, в силу того, что активными центрами данной реакции являются металлические наночастицы размером 2,9-3,0 нм. Активность катализаторов не возобновляется во втором цикле использования, если катализатор подвергнуть регенерации в атмосфере водорода, так как помимо изменения электронного состояния и агрегации наночастиц серебра также происходит адсорбция субстрата/реагентов на поверхности катализаторов. Решением этой проблемы является использование последовательной окислительно-восстановительной обработки, при которой наблюдается уменьшение среднего размера частиц почти в 10 раз, а также происходит очистка зауглероженной поверхности катализатора при 500°C в атмосфере кислорода. Однако активность катализатора падает на 35% в связи с уменьшением количества наночастиц серебра размером 3,0 нм по сравнению с исходным образцом.

Работа финансируется при поддержке программы Министерства образования и науки Российской Федерации № 075-03-2021-287/6.

[1] Grigoreva A.P., 2021, *Nanomaterials*. **11**. 469.

## ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОЭФИРДИОЛОВ В ХОДЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА

Гриневич Т.В.<sup>1@</sup>, Придатченко М.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Федеральный исследовательский центр химической физики им.  
Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт энергетических проблем химической физики  
им. В.Л. Тальрозе Федерального исследовательского центра  
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

@ [grin@chph.ras.ru](mailto:grin@chph.ras.ru)

Исследовалась полимеризация аллилглицидилового эфира на каталитической системе  $\text{VF}_3$  – вода в режиме получения олигоэфирдиолов в диапазоне ММ 500 – 2000 и с полидисперсностью не выше 1.2. Данный класс соединений может рассматриваться в качестве полифункциональных сшивающих агентов, соединений для формирования концевых групп, а также для проведения реакций полимераналогичного превращения по функциональным группам полимерной цепи с целью создания материалов с новым комплексом свойств. При исследовании продуктов реакции был использован метод масс-спектрометрии, позволяющий проявить тонкие особенности механизма олимеризации, рост цепи, формирование функциональных групп. Методом масс-спектрометрии показано, что реакция идет с получением олигодиолов с полидисперсностью, не превышающей 1.1. Сравнительный анализ полидисперсности, полученной из данных гель-хроматограмм (равной ~1.04) и данных масс-спектрометрии (равной 1.05), указывает на корректность использования метода масс-спектрометрии для определения полидисперсности полученных олигоэфиров. Было установлено, что при комнатной температуре для олигоэфирдиола на основе аллилглицидилового эфира наблюдается переход олигомера из вязкотекучего состояния в стеклообразное. Время «самопроизвольного» перехода составляет от нескольких недель до месяца. Гель-хроматографическое исследование показало, что в стеклообразном состоянии продукт не растворяется в ТГФ. Последнее указывает на образование сетки и на отсутствие реакции роста цепи с получением линейного полимера больших молекулярных масс, который должен был бы виден на гель-хроматограмме. Методом ИК-спектроскопии показано, что стеклование идет за счет исчерпания двойных связей, не затрагивая гидроксильную группу.

Работа выполнена по Госзаданию № 0082-2019-0003

# КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ГОМО-И СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА ПО МЕХАНИЗМУ ATRP В УСЛОВИЯХ ТАНДЕМНОГО КАТАЛИЗА

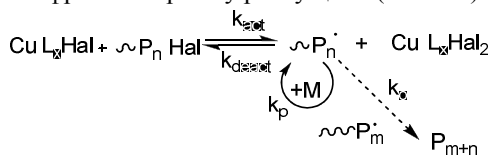
Гришин И.Д.<sup>@</sup>, Стахи С.А.

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского

<sup>@</sup> grishin\_i@ichem.unn.ru

Интерес к сополимерам на основе акрилонитрила обусловлен их применением в качестве прекурсоров углеродных волокон (УВ). Прочностные характеристики получаемых УВ в значительной степени зависят от молекулярно-массовых характеристик исходного полиакрилонитрильного (ПАН) прекурсора. Наиболее востребованными в настоящее время являются ПАН-прекурсоры, характеризующиеся узким молекулярно-массовым распределением и высоким значением молекулярной массы (более 100 кДа). Одним из способов решения данной задачи является привлечение методов контролируемой радикальной полимеризации.

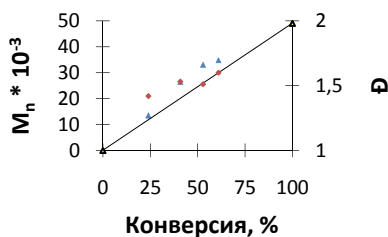
В представленной работе предложен новый подход к проведению процесса контролируемого синтеза сополимеров акрилонитрила, основанный на механизме радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). В основе данного механизма лежит обратимый перенос атома галогена между растущими макрорадикалами и комплексом переходного металла, выступающим в роли катализатора, приводящим к пофрагментарному росту цепи (схема 1).



**Схема 1.** Полимеризация по механизму ATRP

Чередувание стадий роста и нахождения цепи в «спящем» состоянии приводит к замедлению процесса, что особенно критично в случае получения полимеров с высокими значениями молекулярной массы. В представленной работе нами предложен новый подход к ускорению процесса ATRP, основанный на одновременном присутствии в системе двух комплексов меди, отличающихся своей активностью.

Установлено, что в случае одновременного присутствия в системе двух азотсодержащих лигандов удается увеличить скорость протекания процесса при сохранении его контролируемого характера. Показано, что наиболее оптимальным с точки зрения скорости процесса является применение системы на основе бромид меди (I) в сочетании TPMA и Me<sub>6</sub>TREN, одновременно находящимися в системе. Проведение процесса сопровождается линейным ростом молекулярной массы с конверсией в хорошем соотношении с теоретически рассчитанными значениями (рис 1).



**Рисунок 1.**

Зависимость молекулярной массы ( $M_n$ ,  $\blacktriangle$ ) и дисперсии ( $D$ ,  $\blacklozenge$ ) образцов от конверсии мономера при полимеризации АН при 60°C. [EBiB] : [Me<sub>6</sub>TREN] : [TPMA] : [Cu(I)] : [АН] : [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>] = 1 : 1.2 : 1.2 : 0.24 : 900 : 1.2.

Проанализировано влияние соотношения между катализаторами на скорость процесса и молекулярно-массовые характеристики образцов. Показано, что введение 20 мол. % Me<sub>6</sub>TREN к комплексу CuBr(I)/TPMA приводит к существенному возрастанию скорости процесса. Дальнейшее увеличение количества Me<sub>6</sub>TREN приводит к уширению молекулярно-массового распределения. Предложенные системы были успешно применены для получения сополимеров акрилонитрила с метилакрилатом и диметилитаконатом.

Проведенные методом циклической вольтамперометрии электрохимические исследования системы CuBr/TPMA/Me<sub>6</sub>TREN показали, что присутствие в растворе двух комплексов меди приводит к изменению разницы между катодным и анодным сигналами на вольтамперограмме. Наблюдаемые явления позволяют предположить, что в условиях полимеризации наиболее активный комплекс (CuBr /Me<sub>6</sub>TREN) выступает активатором процесса, обуславливающим высокую скорость процесса, в то время как комплекс (CuBr /TPMA) является деактиватором, переводящим цепи в неактивное состояние, обуславливающим приемлемую скорость контроля над ним.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-03-00150)

## РАЗРАБОТКА СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ $\text{TiO}_2$ (АНАТАЗА) НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Грошкова Ю.А.<sup>1,2,@</sup>, Ткачев С.В.<sup>2</sup>, Буслева Е.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
Москва, Россия

<sup>2</sup>ООО «НПО «ГРАФЕНИКА» Москва, Россия

@alymova.yulya@mail.ru

Открытие графена (Г) [1] значительно расширило возможности ученых, позволив комбинировать уникальные свойства этой 2D молекулы и различные наночастицы (НЧ) оксидов металлов и металлов [2, 3]. Г привлекает внимание своими уникальными свойствами [4, 5], но существует проблема получения его в масштабном производстве. В качестве альтернативы используют химическое восстановление его производного – оксида графена (ОГ), который представляет собой графеновую плоскость, покрытую большим количеством кислородсодержащих функциональных групп, такими как карбоксильными, карбонильными, гидроксильными и эпоксидными. Для данного типа восстановления был введен термин «восстановленный оксид графена» (ВОГ). Модификация ВОГ благодаря остаточным после восстановления карбоксильным и гидроксильным группам ионами металлов позволяет получать макрообъекты с разнообразными интересными и полезными свойствами.

НЧ  $\text{TiO}_2$  привлекают внимание своей высокой фотоэффективностью [6], которая может быть дополнительно улучшена, если рекомбинация фотоиндуцированных электронно-дырочных пар будет подавлена. Гибридные соединения НЧ  $\text{TiO}_2$ /ВОГ являются перспективными фотокаталитическими материалами, поскольку ВОГ может действовать как канал переноса электронов.

Работа была направлена на разработку метода получения НЧ  $\text{TiO}_2$  на поверхности ВОГ. Оксид графена был получен по модифицированному методу Хаммерса [7, 8] из природного графита. Синтез нанокompозитов  $\text{TiO}_2$ /ВОГ проводился в несколько стадий:

- 1) Получение порошка ОГ;
- 2) Получение НЧ  $\text{TiO}_2$  (анатаз) по методике [9] гидролизом изопропоксида титана;
- 3) Диспергирование п.1 и 2 в изопропиловом спирте при помощи ультразвука;

- 4) Полученную дисперсию помещали в кварцевый контейнер в автоклав и выдерживали при  $T=280^{\circ}\text{C}$  в течение суток;
- 5) Полученное вещество промывали изопропиловым спиртом и высушивали до постоянного веса;
- 6) Синтезированные нанокompозиты  $\text{TiO}_2/\text{VOG}$  охарактеризовали методами С,Н,Н, РФА, ПЭМ, АФМ

Таким образом:

- 1) Разработан метод синтеза НЧ  $\text{TiO}_2$  на поверхности  $\text{VOG}$ ;
- 2) Средний размер НЧ  $\text{TiO}_2$  составляет 7-9 нм.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ  
РАН

- [1] Novoselov K. S., 2004, Science. V. 306. P. 666
- [2] Буслаева Е.Ю., 2020, Журн. неорг. химии. Т. 65. №1. С. 1
- [3] Губин С.П., 2009, Сверхкрит. флюиды. Т. 4. С. 76
- [4] Lee J U, 2012, Nano Lett. V. 12. P. 4444
- [5] Novoselov K S, 2007, Science. V. 315. P. 1379
- [6] Беликов М.Л., 2021, Неорг. матер. Т. 57. №. 2. С. 154
- [7] Hummers W.S., 1958, J. Am. Chem. Soc. V. 80. P. 1339
- [8] Ткачев С.В., 2012, Неорг. матер. Т. 48. С. 909
- [9] Mahshid S., 2007, J. of Mater. Technol. V. 189. P. 296

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ АЗИДО- И НИТРОПРОИЗВОДНЫХ *N,N'*-АЗОАЗОЛОВ КАК КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

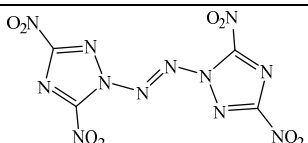
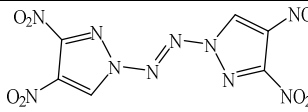
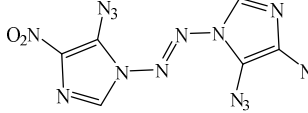
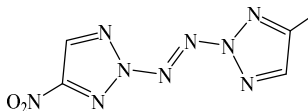
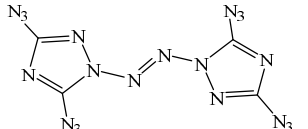
Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н. Лемперт Д.Б.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

inessa@icp.ac.ru

В поиске потенциальных компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) в ряду известных энергоемких соединений мы обратили внимание на относительно новый класс производных гетероциклов — *N,N'*-азоазолы [1–3]. Некоторые недавно синтезированные азидо- и нитропроизводные *N,N'*-азоазолов (Таблица) продемонстрировали впечатляющее сочетание высоких энергетических параметров с неплохой термической стабильностью и не слишком высокой чувствительностью к удару и трению.

**Таблица.** Структурные формулы соединений *I–V*

	Структура	Название, формула	$\Delta H_f^\circ$ , кДж/кг
<b>I</b>		( <i>E</i> )-1,2-бис(3,5-динитро-1H-1,2,4-триазол-1-ил)диазен $C_4N_{12}O_8$	2831 [1]
<b>II</b>		( <i>E</i> )-1,2-бис(3,4-динитро-1H-пиразол-1-ил)диазен $C_6H_2N_{10}O_8$	2010 [2]
<b>III</b>		( <i>E</i> )-1,2-бис(5-азидо-4-нитро-1H-имидазол-1-ил)диазен; $C_6H_2N_{14}O_4$	3770 [2]
<b>IV</b>		( <i>E</i> )-1,2-бис(4-нитро-2H-1,2,3-триазол-2-ил)диазен $C_4H_2N_{10}O_4$	3310 [3]
<b>V</b>		( <i>E</i> )-1,2-бис(3,5-дiazидо-1H-1,2,4-триазол-1-ил)диазен $C_4N_{20}$	6557 [1]



Благодаря такому сочетанию свойств  $N,N'$ -азоазолы рассматривались как перспективные взрывчатые вещества.

Из пяти  $N,N'$ -азоазолов, рассмотренных в качестве потенциальных компонентов СТРТ, наилучшие показатели продемонстрировал 1,2-бис(3,5-динитро-1*H*-1,2,4-триazol-1-ил)диазен (**I**), который в составе со смесью активного и углеводородного связующего без алюминия обеспечивает эффективный импульс на третьей ступени  $I_{ef}(3)$  268.5 с (Рис.).

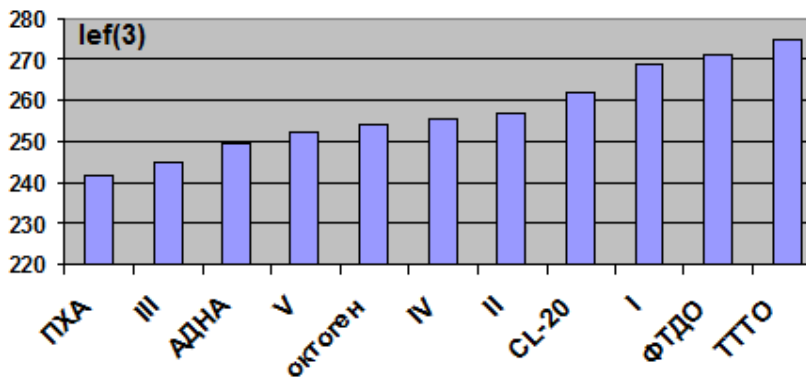


Рис. Максимальные величины  $I_{ef}(3)$  композиций без конденсированных продуктов сгорания «энергоемкий наполнитель + связующее» при условии, что доля связующего 18 об.%, а  $T_c$  не выше 3800 К.

По величине  $I_{ef}(3)$  в классе СТРТ без конденсированных продуктов сгорания соединение **I** существенно превосходит множество известных компонентов (ПХА, АДНА, октоген, CL-20), уступая только самым мощным из реально существующих компонентов - ТТТО и ФТДО.

Работа выполнена по темам государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9.

[1]. Yanan Li, Bin Wang. RSC Adv. 2018. 8. 25. 13755

[2]. Ping Yin, Parrish D.A., Shreeve J.M. Chem. Eur. J. 2014. 20. 22.

6707

[3]. Wozniak D.R., Salfer B., Zeller M Org. Lett. 2020. 22, 9114

## ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Гурьева Л.Л., Кузуб Л.И., Тарасов А.Е., Бадамшина Э.Р.  
Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия  
@gurieva@icp.ac.ru

Уникальные оптические свойства наночастиц серебра (НЧС) в сочетании с высокими эксплуатационными характеристиками эпоксидных матриц привлекательны для создания оптоэлектронных устройств.

Обнаруженная и исследованная нами реакция восстановления синтезированного в [1] олигостирилмонокарбоксилата серебра с  $MM=1000$ ,  $MMP=1.1$  и  $f=0.84$  (*OC-COOAg*) диэпоксидом ЭД-20 приводит к образованию сферических малоразмерных ( $r \approx 2$  нм) узкодисперсных НЧС с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами, диспергированных в ЭД-20 [2, 3]. В настоящей работе полученную в результате реакции смесь использовали в качестве модифицированного связующего (МС) для синтеза эпоксидных нанокomпозитов (НК), наполненных НЧС. Методами СЭМ, *UV-vis*-спектроскопии и ДСК исследованы закономерности формирования, структура и свойства эпоксидных НК при отверждении 4,4'-диаминодифенилметаном (ДАДФМ) и триэтиламиноом (ТЭА) модифицированных связующих с накопленными НЧС и их агрегатами в зависимости от исходной концентрации *OC-COOAg* (0,3–10,0 мас. %).

Показано, что установленный механизм формирования НЧС через образование дифильных комплексов *OC-COOAg* с эпоксидом и аминами [2, 3] обеспечивает сохранение их сферической формы, малых размеров ( $r \approx 8 \div 20$  нм) и узкой дисперсности в НК. Использование предварительно приготовленных МС позволило избежать недостатков метода *in situ* и уменьшить тормозящее влияние растущей вязкости отверждающейся системы на лимитирующую стадию образования комплекса карбоксилата с эпоксидом, что привело к увеличению концентрации и равномерному распределению НЧС в эпоксидной матрице (Рис.1).

Определена предельная концентрация *OC-COOAg* в МС ( $\sim 2,5$  мас. %), при которой реализуется равномерное распределение НЧС в объеме НК. Агрегаты НЧС в МС, образованные за счет Ван-дер-ваальсового взаимодействия карбоксилатных лигандов при исходных концентрациях прекурсора  $\geq 0.6$  мас. %, разрушаются и превращаются

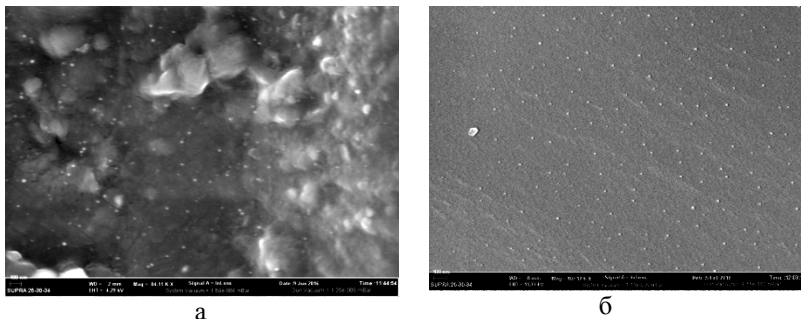


Рис.1. Микрофотографии СЭМ эпоксидных НК, полученных при отверждении: а - *in situ* системы ЭД-20 + *OC-COOAg* + ТЭА; (б) - модифицированного связующего ЭД-20 + НЧС + *OC-COOAg* + ТЭА.

в индивидуальные НЧС. При исходной концентрации *OC-COOAg*  $\geq 2,5$  мас. % возрастает доля непрореагировавшего карбоксилата в объеме НК, а НЧС сохраняют свою индивидуальность и сферическую форму. НЧС практически не влияют на механические характеристики эпоксидных НК. Топология эпоксидной матрицы влияет на температуру стеклования ( $T_c$ ) НК: НЧС незначительно снижают  $T_c$  нанокompозитов с равномерной поликонденсационной структурой (отвердитель ДАДФМ) и оказывают заметное пластифицирующее воздействие на НК с полимеризационной неоднородной структурой эпоксидной матрицы (отвердитель ТЭА).

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2019-0012 (номер госрегистрации ААА-А19-119032690060-9), при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-53-15016) с использованием оборудования оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН

- [1] Гурьева Л. Л., Ткачук А. И., Кузуб Л. И. и др. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2013. Т. 55. №3. С. 354.
- [2] Кузуб Л. И., Гурьева Л. Л. и др.// Высокомолек. соед.. Сер. Б. 2020. Т. 62. № 3. С. 222.
- [3] Кузуб Л. И., Гурьева Л. Л. и др.// Высокомолек. соед. Сер. Б. 2017, Сер. В. Т. 59. № 5. С. 348.

**EFFECT OF THE CHAIN STIFFNES ON THE STRUCTURE AND  
MUTUAL INTERACTIONS OF DIPOLAR POLYMER BRUSHES IN  
THE MELT**

Darinskii A.A., Mikhailov I.V., Birshstein T.M.

*Institute of macromolecular compounds of RAS, St.Petersburg, Russia*  
a.darinskii@mail.ru

Effect of the restricted flexibility of grafted chains on the structure and mutual interaction of two opposing planar A-type dipolar polymer brushes have been studied on the base of the numerical self-consistent field method. Brushes are immersed into the melt consisting of chains similar to the grafted ones. The grafted chains are divided into two populations: back folded chains with terminal monomers near the grafting surface and stretched chains. The increase of the chain stiffness enhances this selection by growing of the fraction of back folded chains. It is shown that opposite A-type dipolar brushes consisting of semi-rigid chains are attracted to each other at short distances. The attraction becomes stronger and begins at larger distances for more rigid chains at the same polymerization degree, grafting density and dipole moments of monomer units. The attraction arises due to the dipole-dipole interactions between chains of oncoming brushes with oppositely directed dipoles penetrating deeply into each other upon contact. This effect occurs to be opposite to that for conventional brushes without dipoles in the chains, where the grow of the stiffness of grafted chains leads to the enhanced repulsion between brushes.

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ НА СОСТОЯНИЕ  
ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**  
Даровских А.В.<sup>@</sup>, Алешин В.В., Смирнов В.С., Михайлов Ю.М.  
*Институт проблем химической физики РАН*  
avd@icp.ac.ru

Изучено влияние вакуумирования и температуры предварительного отжига на состояние поверхности нанопористого кремния (nSi). В работе использовали nSi, изготовленный в ФТИ РАН с удельной поверхностью 251 м<sup>2</sup>/г.

Найдено, что с увеличением разрежения над поверхностью nSi имеет место медленное удаление адсорбированных газов до давления около 1 мм.рт.ст.. При достижении этой величины давления внезапно происходит бурное выделение газов, сопровождаемое перемещением частиц кремния в виде «кипящего слоя» в объёме реакционного сосуда.

При нагревании исходного nSi на воздухе до температуры 190°C заметных изменений не наблюдается. Однако при дальнейшем нагревании (до 200-250°C) начинается увеличение веса образца. С помощью ИК-спектromетрии показано, что при этом происходит окисление поверхностных силановых (Si-H) групп до силанольных (Si-OH) и O-Si-H<sub>x</sub> [1].

Существенно иная картина наблюдается при нагревании nSi в вакууме. В этом случае нагревание образца до температуры 300°C приводит лишь к некоторому уменьшению интенсивности полос поглощения связей Si-H<sub>x</sub> и O-Si-H<sub>x</sub> на поверхности исходного nSi. На основе масс-спектрометрического анализа показано, что при этом происходит выделение водорода [2], которое, по-видимому, связано с разрывом Si-H связей на поверхности nSi.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИПХФ  
РАН 0089-2019-0005 (№ гос.регистрации АААА-А19-119101690058-9).*

[1] Plummer A., Kuznetsov V.A., Gascooke J.R., Shapterac J., Voelcker N.H. 2017. RSC Adv., 7, 7338–7345.

[2] Mikhailov Yu.M., Garanin V.A., Ganin Yu.V., Goncharov T.K., Ganina L.V., Zegrya G.G. 2016, Russian Chemical Bulletin. Int. Edit, 65, 10, 2400-2404.

## СВОЙСТВА ЭНЕРГОЕМКИХ ПРОИЗВОДНЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИГЛИЦИДОЛОВ

Даровских А.В.<sup>@</sup>, Романова Л.Б., Михайлов Ю.М.

*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>@</sup> avd@icp.ac.ru

Производные сверхразветвленных полиглицидолов представляют собой новый неизученный класс сверхразветвленных полимеров, поэтому актуальными являются исследования, направленные на определение свойств таких полимерных структур в зависимости от строения и молекулярной массы.

Благодаря своей необычной структуре, сверхразветвленные полиглицидилнитраты и полиглицидилазиды могут оказать существенное влияние на характеристики ЭКС.

В качестве объектов исследования были использованы образцы сверхразветвленных полиглицидилнитратов (СПГН) и азидов (СПГА), полученные по методикам, описанным ранее [6].

Для всех синтезированных соединений были определены энтальпия образования ( $\Delta H_{\text{обр}}$ ), температура стеклования ( $T_{\text{ст}}$ ), чувствительность к удару, реологические характеристики и термическая стабильность.

В результате проведенного исследования были определены физико-химические свойства различных сверхразветвленных полиглицидилнитратов и азидов и определены их зависимости от молекулярной массы, состава и строения. Полученные данные указывают на возможность использования энергоемких производных сверхразветвленных полиглицидолов в качестве компонентов ЭКС.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПХФ РАН 0089-2019-0005 (№ гос.регистрации АААА-А19-119101690058-9).

Работа выполнена с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН <<https://equipments.icp.ac.ru/ru/equipments/ckp/ackp>>

[1] Михайлов Ю.М., Романова Л.Б., Даровских А.В., Барина Л.С. 2019. Журнал прикладной химии, **92**, 3, 401-408.

**КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МИКРОЧАСТИЦ  
PrDyFeCoB И МЕТАЛЛО-ОРГАНИЧЕСКОГО  
КОМПЛЕКСА Co(II)**

Дворецкая Е.В.<sup>@</sup>, Коплак О.В.

*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>@</sup> dvoretskaya95@yandex.ru

Мономолекулярные магниты (SMM—single molecular magnets), в том числе и одно-ионные магниты (SIM—single ion magnets) являются перспективными объектами для разработки новых типов устройств сверхплотной магнитной памяти [1]. SIM проявляют медленную парамагнитную релаксацию только в присутствии внешнего магнитного поля и представляют собой идеальные модельные системы для исследования медленной релаксации намагниченности чисто молекулярного происхождения. В работе созданы условия для регулирования скорости релаксации спинов гексакоординированного комплекса Co(II) в поле рассеяния ферромагнитных микрочастиц PrDyFeCoB, обладающих высоким значением остаточной намагниченности [2, 3]. В случае создания композитного материала, SIM-комплексы выступают в качестве индикаторов локального поля внутри ансамбля микрочастиц (рис. 1 а).

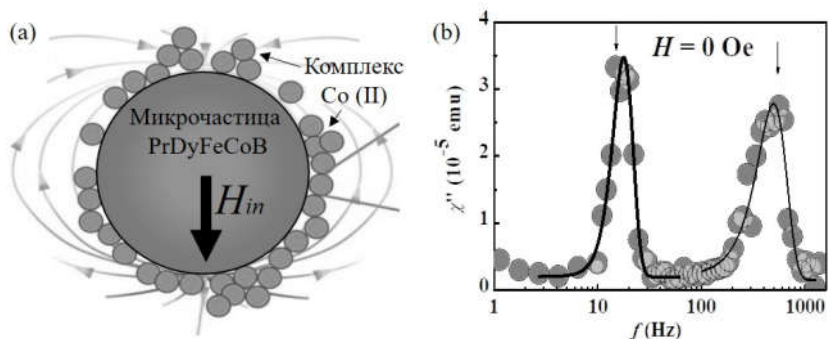


Рис.1. (а) Модель композитного материала на основе частиц PrDyFeCoB и комплекса Co(II). Внутренне поле частиц обозначено стрелкой. Комплекс Co(II) находится в области поля рассеяния микрочастиц; (б) Частотные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости  $\chi''$  композитного материала в нулевом внешнем магнитном поле.

В работе исследованы частотные зависимости магнитных восприимчивостей исходных материалов, составляющих композит - ансамбля микрочастиц в отсутствие SIM и порошка SIM в отсутствие микрочастиц, а также их смеси в объемных долях 30 на 70 %. Измерения зависимостей  $\chi'(f)$  и  $\chi''(f)$  в смеси порошкового комплекса кобальта с незакрепленными намагниченными микрочастицами выявили наличие двух пиков в нулевом внешнем поле при 2 К (рис. 1b). Поля рассеяния микрочастиц PrDyFeCoB оказалось достаточно для наблюдения медленной спиновой релаксации в комплексе Co (II) в отсутствии внешнего магнитного поля (пики на рис.1b указаны стрелками). Однако наблюдается небольшое смещение пиков от положений характерных чистому SIM комплексу и перераспределение их интенсивностей. Причиной смещения пиков является локальное усреднение магнитных полей многих микрочастиц. При этом поле микрочастиц PrDyFeCoB близко к 3.2 кЭ, что превышает оценку остаточного поля вблизи поверхности отдельного микрошарика  $2\pi Ms/3 = 1$  кЭ, указывая на то, что эффективное поле в ансамбле частиц складывалось из вкладов многих источников поля. Таким образом показана принципиальная возможность управлять скоростью релаксации спинов в комплексах SMM посредством регулирования величины поля рассеяния микрочастиц, напрямую зависящего от остаточной намагниченности микрочастиц. В свою очередь, комплексы SMM могут быть использованы в качестве нанокompасов для обнаружения остаточных локальных полей рассеяния стохастических систем ферромагнитных микрочастиц.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-33-90256) в рамках тематической карты Института проблем химической физики РАН АААА-А19-119092390079-8.

- [1] Tupolova Y.P., et al, 2019, Dalton Trans. **48**, 6960.
- [2] Dvoret'skaya E. et al., 2021, J. Phys. Chem. Solids. **157**. 110210.
- [3] Коплак О.В., и др., 2021, Письма в ЖЭТФ. **113**. 825-832.



## ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МЕССБАУЭРОВСКИХ ИЗОМЕРНЫХ СДВИГОВ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Дедушенко С.К.<sup>1,@</sup>, Перфильев Ю.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Москва, Лялин пер. 24/26-43

<sup>2</sup>Химический ф-т МГУ им. М.В. Ломоносова

@dedushenko@mail.ru

Эффект Мессбауэра был открыт более 60 лет назад. Однако за прошедшее время выработать какую-либо обобщенную модель, позволяющую удовлетворительным образом интерпретировать наблюдаемые закономерности изменения мессбауэровских изомерных сдвигов химических соединений различных классов и, тем более, предсказывать их, не удалось. В таких обстоятельства для интерпретации изомерных сдвигов разумным представляется развитие эмпирического подхода, заключающегося в накоплении и упорядочении различными способами экспериментальных данных с целью выявления закономерностей, связывающих величину изомерного сдвига со структурными, валентными, электронными и др. свойствами вещества.

Анализ корреляции изомерных сдвигов соединений железа (IS, *Isomer Shift*) и среднего расстояния между железом и ионами его первой координационной сферы (aID, *average Interatomic Distance*) в этих соединениях (см. рис. 1) привел нас к следующим основным выводам:

1. IS коррелирует с aID: увеличение aID в полиэдре приводит к росту IS.

2. Для любого заданного aID увеличение координационного числа железа приводит к уменьшению IS.

3. Влияния спинового состояния иона железа, а также пространственного строения полиэдра на изомерный сдвиг, похоже, невелики; изменение степени окисления железа влияет на IS лишь постольку, поскольку оно влияет на aID.

В рамках оболочечной модели строения атома можно предложить объяснение наблюдаемым закономерностям, согласно которому валентная 4s-орбиталь железа взаимодействует с другими валентными орбиталями железа (испытывая гибридизацию), а также орбиталями окружающих железо ионов (устанавливая направленные химические связи), влияя таким образом на электронную плотность на

ядре железа. Соответствующий вклад зависит от расстояния между железом и окружающими его ионами и не зависит от количества взаимодействующих орбиталей (в том числе и от количества направленных химических связей). Кроме того, электронная оболочка каждого иона первой координационной сферы железа вносит дополнительный вклад в электронную плотность, который зависит от поляризуемости этого иона, не зависит от расстояния между железом и этим ионом, а также зависит от поляризующей способности иона железа и ионов второй координационной сферы.

В рамках такой модели удается предложить объяснение аномальным параметрам примеров-исключений, к которым относятся, например, Fe-57 в матрицах благородных газов, железо в некоторых шпинелях и пр.

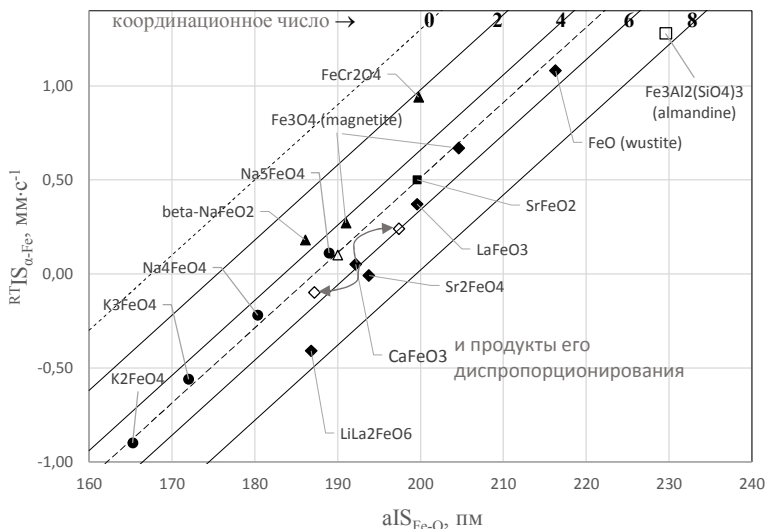


Рис.1. Зависимость IS при комнатной температуре (относительно  $IS_{\alpha-Fe}$ ) от  $aIS_{Fe-O}$  для кислородных полиэдров железа. Круглые маркеры – точки ферратов ( $FeO_4^{n-}$ ,  $n=2-5$ ), другие маркеры обозначают разные полиэдры железа (треугольные - тетраэдры, квадратные – плоские квадраты, ромбы - октаэдры; пустые ромбы соответствуют диспропорционированию  $CaFeO_3$ , пустой квадрат – железу с координационным числом 8).

[1] Дедушенко С.К., Перфильев Ю.Д., 2017, Изв. РАН сер. физ. **81**. 877-81

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БИОСОВМЕСТИМЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТОВ НА ТИТАНЕ, ОБОГАЩЕННЫХ БИОМИМЕТИЧЕСКИМ АПАТИТОМ

Дорошенко А.Е.<sup>@</sup>, Крутько В.К., Мусская О.Н., Кулак А.И.  
*Государственное научное учреждение «Институт общей и  
неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»*  
<sup>@</sup>Anika13066@gmail.com

В настоящее время медицина широко использует искусственные материалы для замены поврежденных тканей и органов [1–3]. Современные тенденции в области нанесения биопокрытий на поверхность металлических имплантатов заключаются в поиске оптимальных свойств покрытий, обеспечивающих наибольшую механическую и биологическую совместимость с костной тканью [4]. Перспективным и технологичным является метод электрохимического осаждения, который позволяет формировать на поверхности токопроводящих подложек биоактивные кальцийфосфатные (КФ) покрытия с широким спектром физико-химических свойств, различной степенью кристалличности, толщины, шероховатости и пористости [5]. Варьируя параметры осаждения, изменяя состав электролита и материал имплантата, можно управлять свойствами, структурой и составом формируемых покрытий.

Цель работы – получить КФ покрытия на титане методом электрохимического осаждения с использованием двух типов электролитов:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , при комнатной температуре в условиях постоянной плотности тока либо напряжения; исследовать физико-химические характеристики и фазовый состав КФ покрытий и их превращение в апатит при выдерживании в модельном растворе SimulatedBodyFluid (SBF).

В условиях электрохимического синтеза при постоянной плотности тока (20–30  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 5–40 мин) либо постоянном напряжении (10–20 В, 10–30 мин) из электролита  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  при  $\text{Ca}/\text{P}=1,67$  и  $\text{pH}=4$  формируются однофазные бруситные покрытия на титановой подложке. Изменение условий осаждения приводит к изменению морфологии, увеличение плотности тока или напряжения и времени осаждения приводит к увеличению толщины и уменьшению однородности получаемых покрытий. При осаждении в гальваностатических условиях (20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 20 мин) в присутствии 0,05–0,10% поливинилового спирта (ПВС) получены композитные КФ покрытия, содержащие брусит, КФ апатитовой структуры,  $\gamma$ -

трикальцийфосфат (ТКФ) и карбонат кальция модификации ватерит. Осаждение в присутствии ПВС при постоянном напряжении (10–15 В, 20 мин) приводит к получению КФ покрытий, состоящих из монетита и брушита, количество которого увеличивается по мере уменьшения концентрации ПВС до 0,01%.

В условиях электрохимического синтеза в системе  $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  при  $\text{Ca/P}=1,67, \text{pH}=5$  при постоянной плотности тока (20–40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 10–20 мин) получены композитные КФ покрытия, состоящие из брушита, карбоната кальция модификации кальцит и апатита. При постоянном напряжении (10–15 В, 10–20 мин) фазовый состав таких покрытий представлен брушитом и кальцитом; введение 0,005–0,010% ПВС также приводит к исчезновению фазы апатита и формированию неоднородных покрытий.

Установлено, что КФ осадок, полученный в объеме ячейки при электрохимическом синтезе в системе  $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  состоит из кальцита, апатита и октакальцийфасфата, которые после прогрева при 80°C превращаются в брушит. После термообработки при 800°C в течении 5 ч, КФ осадок состоял из  $\beta$ -ТКФ,  $\beta$ -пирофосфата кальция и оксида кальция, а также до 10% гидроксиапатита (ГА). Полученный КФ осадок может быть использован в качестве материала для изготовления КФ цементов и керамики для костной пластики.

Апатитообразующая способность определена путем выдерживания брушитных и композитных КФ покрытий в растворе SBF в течение 4 нед. В результате на поверхности формировался аморфизированный апатит, который после термообработки при 800°C переходит в  $\beta$ -ТКФ для покрытий, полученных из  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и ГА для покрытий, полученных из  $\text{CaCO}_3 / \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

Электроосажденные КФ покрытия на титановых имплантатах могут найти применение в травматологии, стоматологии, ортопедии и других областях медицины.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ по заданию 2.1.04 НИР 7 на 2021-2025 гг.

- [1] Basu S., 2019, ACS Applied Bio Mater. **12**.5263–5297
- [2] Venugopal J., 2010, Philos. T. R. Soc. A. **1917**. 2065–2081
- [3] Hu R., 2009, Mater. Chem. Phys. **115**.718–723
- [4] Metoki N., 2017, Mater. **10**.1–104
- [5] Sobolev A., 2018, Mater. **11**.1–8

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ И  
ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕН/ПРОПИЛЕН/5-ЭТИЛИДЕН-2-  
НОРБОРНЕН НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ  
МЕТАЛЛОЦЕН/(2,6-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PhO-)Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>**

Жарков И.В. <sup>@</sup>, Саратовских С.Л., Файнгольд Е.Е., Панин А.Н.,  
Бабкина О.Н., Гарифуллин Н.О., Шилов Г.В., Бравая Н.М.  
*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
<sup>@</sup> igor.zharkov@phystech.edu

Разработка новых эффективных ионно-координационных каталитических систем нового поколения для синтеза этилен-пропиленовых и этилен-пропилен-диеновых каучуков (СКЭП(Т), EP(D)M) является актуальной задачей. Современными и эффективными катализаторами являются металлоценовые и пост-металлоценовые активированные метилаломоксаном (MAO) комплексы [1].

В докладе будут представлены результаты сополимеризации этилена с пропиленом (Э/П) и терполимеризации этилен/пропилен/5-этилиден-2-норборнен (Э/П/ЭНБ) на предложенных нами новых каталитических системах на основе металлоценов EtInd<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>, rac-EtInd<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>, rac-EtInd<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub>, rac-Et(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>, rac-Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> и активатора (2,6-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PhO-)Al<sup>i</sup>Bu<sub>2</sub>, а также физико-химические и механические свойства синтезированных сополимеров.. Показано, что структура металлоценов оказывает существенное влияние на характеристики образующихся каталитических систем, а также на физико-химические и механические свойства полученных сополимеров. Наибольшая активность в сополимеризации наблюдается для цирконоценов, а наименьшая — для rac-EtInd<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub>. Обнаружено, что все Э/П и Э/П/ЭНБ сополимеры являются полукристаллическими с кристаллической фазой не более 39%. На катализаторе rac-EtInd<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub> получены сополимеры с лучшим включением сомономеров, высокой молекулярной массой (M<sub>w</sub> = 500000), низкой степенью кристалличности (χ<12%) и низкими значениями температур плавления. Механические испытания полимерных образцов показали наиболее высокий предел прочности на разрыв и относительное удлинение при разрыве для Э/П сополимера, полученного на rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> и терполимеров, синтезированных с применением rac-EtInd<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> и rac-EtInd<sub>2</sub>HfMe<sub>2</sub>. Наилучшие релаксационные свойства наблюдались у

образцов, полученных на  $\text{rac-EtInd}_2\text{HfMe}_2$ . На примере каталитической системы  $\text{rac-EtInd}_2\text{HfMe}_2/(2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{PhO-})\text{Al}^i\text{Bu}_2$  продемонстрирована возможность синтеза терполимеров с высоким содержанием пропилена (до 39 вес. %) и 5-этилиден-2-норборнена (до 18 вес. %). Представляемые результаты свидетельствуют об эффективности новых каталитических систем в синтезе Э/П и Э/П/ЭНБ сополимеров с широким набором физико-химических и механических свойств.

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, в рамках тем. карты № 0089-2019-0008.

[1] Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е., Бадамшина Э.Р., Сангинов Е.А., 2020, Высокомолек. соед. Серия С, **62**, 3.

[2] Файнгольд Е.Е., Бравая Н.М., Панин А.Н., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н., Патент РФ № 2588496 - 27.06.2016.

[3] Faingol'd E.E., Bravaya N.M., et al., 2016, J.Appl.Polym.Sci., **133**, 43276.

[4] Faingol'd E.E., Zharkov I.V., et al., 2018, J. Organomet. Chem., **871**, 86.

**ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ  
ТЕРМОСЕНСОР НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕННОГО  
В-ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ**

Зиятдинова Р.М.<sup>1</sup>, Лещёва А.А.<sup>1</sup>, Князев А.А.<sup>1</sup>, Лапаев Д.В.<sup>2</sup>,  
Галяметдинов Ю.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский технологический  
университет»*

<sup>2</sup>*Казанский физико-технический институт  
им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр Российской академии наук»  
ruzannochka95@mail.ru*

Комплексные соединения  $\text{Eu}^{3+}$  с  $\beta$ -дикетонатными лигандами хорошо известны благодаря способности эффективно преобразовывать УФ-излучение в монохроматическую люминесценцию ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , характеризующуюся высоким квантовым выходом и продолжительным временем жизни. Способность некоторых из данных соединений изменять яркость люминесценции в зависимости от температуры может быть использована для создания рабочих элементов люминесцентных термосенсоров [1].

В работе предложен материал для люминесцентного термосенсора в области 298–348 К на основе мезогенного комплекса европия. Материал представляет собой застеклованную плёнку комплекса  $\text{Eu}^{3+}$ , полученную путем плавления между двумя кварцевыми подложками. Спектр возбуждения люминесценции плёнки (при регистрации на длине волны 612 нм) состоит из широкой полосы с максимумом на длине волны 398 нм (рис. 1). Плёнка не деградирует под действием УФ излучения и является термостабильной.

Изучено влияние температуры на оптические свойства застеклованной плёнки комплекса  $\text{Eu}^{3+}$ . Плёнка комплекса  $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phep}$  является прозрачной во всем видимом диапазоне, обладает высокой чувствительностью излучения к температуре  $-6.5 \text{ мкс} \cdot \text{K}^{-1}$  и способна обратимо изменять интенсивность и время затухания люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в области температур 298–348 К (рис. 2),

что позволяет использовать данный материал в качестве рабочего элемента люминесцентных термосенсоров.

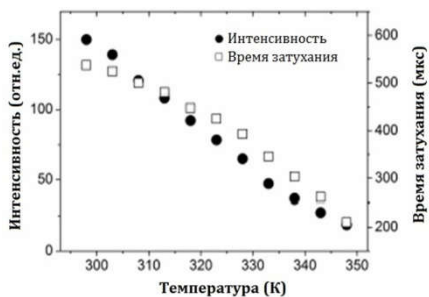
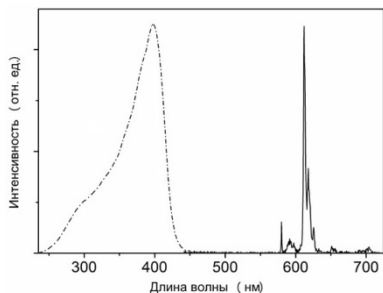


Рис. 1. Спектры возбуждения (пунктирная) и люминесценции (сплошная линии) застеклованной плёнки мезогенного комплекса  $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{Phen}$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 18-

13-00112.

[1] Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Knyazev A.A., Ziyatdinova R.M., Galyametdinov Yu.G., 2020, Journal of Materials Chemistry C. №18. 6273-6280.



## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ В ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОМ ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ

Иванов В.В.<sup>@</sup>, Ефимов А.А., Лизунова А.А., Хабаров К.Н.

*Московский физико-технический институт  
(национальный исследовательский университет)*  
<sup>@</sup>ivanov.vv@mipt.ru

В последние 20 лет многими исследователями разрабатывается метод синтеза наночастиц в импульсно-периодическом газовом разряде, позволяющий получать первичные наночастицы с характерными размерами менее 10 нм. Синтез наночастиц происходит в результате испарения и конденсации электродного материала в процессах импульсного газового разряда в межэлектродном промежутке. Используя электроды из разных проводящих материалов, возможно получать наночастицы металлов, сплавов, полупроводников и их оксидов [1]. Представляется развитие данного метода в направлениях получения наночастиц с высокой массовой производительностью и энергетической эффективностью, что крайне актуально для использования наночастиц новых решений при создании устройств и технологий. В частности, это представляет интерес для применений в создании технологий и оборудования для сухой аэрозольной печати, востребованной в производстве различных устройств электроники и фотоники.

Ценность импульсного газоразрядного метода особенно высока для синтеза наночастиц без оксидных модификаций, который происходит в атмосфере чистого аргона [2]. Установлено, что получение неокисленных наночастиц реализуется в импульсно-периодическом газовом разряде при концентрации остаточного кислорода в газовой атмосфере тем меньшей, чем больше энтальпия окисления материала электрода.

Изучено взаимодействие импульсного наносекундного лазерного излучения с потоком аэрозольных дендритоподобных агломератов металлических наночастиц. В потоке газа частицы представляют собой пространственно-разделенные объекты: их взаимодействие друг с другом и с потенциальными конденсированными средами незначительно. Поглощаемая ими энергия расходуется на нагревание и дальнейшую модификацию с изменением формы и размера. Продемонстрировано, что энергия

импульса и эффективность поглощения частиц сильнее влияют на результат спекания в сравнении с частотой следования импульсов. Например, полной модификации агломерата из наночастиц золота можно достичь одним высокоэнергетичным импульсом, тогда как спекание на высоких частотах и низких энергиях оставит процесс незавершенным.

Предложен новый подход в аэрозольной печати без использования чернил, базирующийся на применении в качестве источника наночастиц газоразрядного источника аэрозолей [3]. Наночастицы синтезируются непосредственно перед использованием в импульсно-периодических процессах электрического разряда в проточном газе между электродами из требуемого материала. Аэрозольный поток наночастиц фокусируется и доставляется на обрабатываемую поверхность, частицы осаждаются в сухой форме без растворителя.

Сильной стороной данного подхода является совмещение в едином устройстве трех одновременно протекающих процессов: газоразрядного получения, локальной аэрозольной доставки и локального лазерного спекания наночастиц на подложке.

Для реализации технологии в состав аэрозольного принтера входят: аэрозольный технологический модуль для получения и фокусировки потока наночастиц, лазерно-оптический технологический модуль для локального спекания массивов наночастиц на подложке, модуль защитной атмосферы для обеспечения процессов печати в бескислородной среде, координатно-кинематический модуль для осуществления взаимного перемещения и позиционирование рабочего инструмента и изделия и модуль управления. Новизна решений заключается в объединении процессов доставки вещества (наночастиц) и энергии (лазерного излучения) с целью создания функциональных микро-размерных компонентов и изделий на поверхности подложки.

[1] Mylnikov, D., Efimov, A., Ivanov, V., 2019, *Aerosol Sci. Technol.* **53**. 1393.

[2] Khabarov, K., Urazov, M., Lizunova, A., Kameneva, E., Efimov, A., Ivanov, V., 2021, *Appl. Sci.* **11**. 4147.

[3] Efimov, A.A., Potapov, G.N., Nisan, A.V. and Ivanov, V.V., 2017, *Results Phys.* **7**. 440.

## ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ С ПОЛИИМИДНОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ(*N*-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА)

Иванов И.В. @, Богорад Н.Н., Якиманский А.В.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН*

@gangspil@gmail.com

Стимул-чувствительные полимерные материалы нашли применение во многих областях, включая биосенсоры, очистку белков, направленную доставку лекарств, и тканевую инженерию. В частности, термочувствительный поли(*N*-изопропилакриламид) (ПНИПАМ) имеет нижнюю критическую температуру растворения вблизи физиологической и обладает значительным потенциалом для применения в биотехнологии и медицине. Благодаря достижениям в области синтеза полимеров особенно развито развитие метода контролируемой радикальной полимеризации, помимо линейных термочувствительных полимеров синтезированы полимеры сложной архитектуры, в том числе молекулярные полимерные щетки.

Работа посвящена разработке подходов к синтезу новых амфифильных молекулярных щеток с полиимидной (ПИ) основной цепью и термочувствительными боковыми цепями поли(*N*-изопропилакриламида). Целевые молекулярные щетки синтезировали способом «прививка от» методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) на мультицентровых полиимидных макроинициаторах.

Определены условия проведения гомогенной полимеризации НИПАМ – природа каталитического комплекса, растворителя, температура, мольное соотношение иницирующие ATRP группы/мономер, концентрация инициатора в реакционном растворе.

Структуру синтезированных молекулярных щеток подтверждали методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Осуществлен анализ молекулярно-массовых характеристик сополимеров методом мультidetекторной гель-проникающей хроматографии (ГПХ). На основе исследований кинетики полимеризации и данных ГПХ установлены условия целенаправленного варьирования длины и плотности прививки боковых цепей ПНИПАМ.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМФИФИЛЬНОГО ГРЕБНЕОБРАЗНОГО СОПОЛИМЕРА В СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Иванова А.С., Полоцкий А.А.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН*

@sasinaas@yandex.ru

Амфифильные гребнеобразные сополимеры, содержащие группы различной химической природы в основной и боковых цепях, обладают способностью к внутри- и межмолекулярной самоорганизации в растворах и благодаря этому применяются для создания «умных» материалов, гидрогелей, имитирующих живые ткани, и наноносителей для доставки лекарств и генетического материала. При этом макромолекулы гребнеобразных полимеров часто оказываются под воздействием внешнего напряжения или деформации, поэтому изучение механических свойств и конформационных переходов в амфифильных гребнеобразных сополимерах, вызванных внешним воздействием, представляет собой важную фундаментальную и практическую задачу.

Настоящая работа посвящена теоретическому изучению механического разворачивания одиночной макромолекулы амфифильного гребнеобразного сополимера с сольвофильной основной цепью и сольвофобными боковыми цепями с помощью численного метода самосогласованного поля Схойтенса-Флира. Исследовалось растяжение макромолекулы в ансамбле заданной деформации, когда фиксируется расстояние между концами основной цепи и измеряется сила реакции макромолекулы на такое растяжение. Рассматривались макромолекулы с одинаковой длиной основной цепи при варьировании в широком диапазоне длины и плотности прививки боковых цепей, а также качества растворителя для боковых цепей.

Было показано, что при фиксированной длине боковых цепей характер кривых деформации существенным образом зависит от плотности прививки и качества растворителя. В случае, когда амфифильная гребнеобразная макромолекула не формирует унимолекулярную мицеллу (например, для редко привитой гребнеобразной макромолекулы или в условиях «умеренно плохого» растворителя для боковых цепей) деформационное поведение полностью определяется растяжением основной цепи. При плотной прививке плохо растворимых боковых цепей амфифильная

гребнеобразная макромолекула образует унимолекулярную мицеллу сферической формы с плотным ядром из боковых цепей и растворимой короной из участков основной цепи. В этих условиях на кривых деформации – зависимости силы реакции от расстояния между концами основной цепи – наблюдаются три режима:

1) В области малых растяжений унимолекулярная мицелла деформируется как целое, принимая форму вытянутого эллипсоида вращения. Силы реакции в этом режиме растёт с увеличением растяжения.

2) При достижении некоторого порогового растяжения в макромолекуле происходит микрофазовое разделение: часть боковых цепей выходят из ядра мицеллы и формируют отдельный кластер с плотным глобулярным ядром небольшого размера, соединенный с большой мицеллой спейсером основной цепи. Выход кластера из «материнской» мицеллы сопровождается резким падением силы реакции. При дальнейшем растяжении основной цепи происходит последовательный выход боковых цепей из мицеллы и их присоединение к кластеру, размер которого благодаря этому растёт. Рост размера кластера заканчивается его разбиением на два кластера меньшего размера. Чем сильнее растягивается основная цепь, тем больше боковых цепей выходят из большой мицеллы и перераспределяются между небольшими кластерами. При этом непрерывный рост размера кластеров сопровождается увеличением силы реакции, а увеличение числа кластеров – ее резким падением. В результате в этом режиме наблюдается немонотонная пилообразная зависимость силы реакции от растяжения.

3) При больших деформациях в растянутой макромолекуле формируются кластеры одинакового размера, а на кривой растяжения наблюдается рост силы, который определяется растяжением основной цепи. В процессе растяжения также происходит постепенное увеличение числа кластеров и, как следствие, уменьшение числа боковых цепей, формирующих один кластер; каждое увеличение числа кластеров на единицу сопровождается небольшим падением силы реакции.

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НАПОЛНЕНИЯ И ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК  
ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ  
ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН–CdS НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ И  
СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА**

Иванова О.П.<sup>1,@</sup>, Кривандин А.В.<sup>1</sup>, Криничная Е.П.<sup>1</sup>, Завьялов С.А.<sup>2</sup>,  
Журавлева Т.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
Москва, Россия*

@ [olga@deom.chph.ras.ru](mailto:olga@deom.chph.ras.ru)

При создании новых функциональных материалов с заданными свойствами особый интерес проявляется к плёночным полимерным наноккомпозитам с неорганическими включениями в виде полупроводниковых наночастиц. В качестве полимерной матрицы, стабилизирующей наночастицы, широко используется поли-*n*-ксилилен (ППК), а в качестве наночастиц - халькогениды кадмия (CdS, CdSe), обладающие высокой чувствительностью к воздействию света видимого диапазона. В связи с этим необходимы исследования физико-химических свойств этих наноккомпозитов, установление их связи со структурой и технологией синтеза

Для пленок ППК-CdS толщиной  $\approx 0.2, 0.5, 1$  и  $1.5$  мкм с разным содержанием наполнителя  $\approx 0-100$  об.% проведены исследования оптических спектров поглощения ( $200-850$  нм), топографии поверхности (АСМ-метод) и структуры (метод рентгеновской дифракции в больших углах). Пленки получены методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из кремния и оптического кварца.

В спектрах поглощения пленок толщиной  $0.2, 0.5$  и  $1$  при концентрациях наполнителя  $C < C_0$  наблюдался сдвиг в длинноволновую область, а при концентрациях  $C > C_0$  - в коротковолновую область. Показано, что значения  $C_0$  возрастают с ростом толщины пленки. Сдвиги спектров поглощения обусловлены изменениями размеров наночастиц.

АСМ-исследования в режиме контактной моды показали изменения топографии поверхности пленок: при малых концентрациях наблюдаются фибриллярная и фибриллярно-глобулярная структуры,

которые с ростом концентрации переходят в глобулярную. Также в пленках толщиной 1 и 1.5 мкм наблюдали образование дендритных структур.

Исследования структуры пленок нанокомпозитов ППК-CdS показали, что структура наночастиц CdS может изменяться в зависимости от их толщины и содержания CdS. Так, для наночастиц CdS в пленках ППК-CdS толщиной  $\approx 0.2$  мкм при концентрациях  $\approx 10.5 - 13.5$  об.%, как и в пленке CdS такой же толщины, наблюдалась кристаллическая структура типа вюрцита и средний размер ОКР был  $\approx 30$  нм, а при меньших концентрациях – рентгеноаморфная структура. и наночастицы CdS имели размер  $\approx 1-3$  нм. Такую же рентгеноаморфную структуру имели наночастицы CdS в пленках ППК-CdS толщиной  $\approx 0.5$  и  $\approx 1$  мкм при  $\approx 5 - 90$  об.%, в пленках ППК-CdS толщиной  $\approx 1.5$  мкм при  $C \approx 5 - 80$  об.%, а также пленка CdS толщиной  $\approx 1$  мкм. Для наночастиц CdS в пленке ППК-CdS толщиной  $\approx 1.5$  мкм при  $\approx 90$  об.%, как и для пленки CdS толщиной  $\approx 1.5$  мкм, наблюдалась дефектная кристаллическая структура (СПУ-структура [1] - структура случайной плотнейшей упаковки, характеризующаяся непериодической последовательностью упаковки слоев Cd и S) со средним размером ОКР  $\approx 9$  нм, характерная для CdS в наносостоянии. Для матрицы ППК в исследованных пленках ППК-CdS характерна рентгеноаморфная структура. При росте концентрации CdS в пленках наблюдались изменения соотношения интенсивностей дифракционных пиков ППК и CdS, что может быть вызвано разной степенью ориентации полимерной матрицы и наночастиц CdS в этих пленках. Проведенные исследования указывают на корреляцию оптических спектров поглощения и изменения структуры пленок.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№ 01201253304)

[1]. Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Урицкая А.А., 2015, Успехи Химии. **10**. 225-50.

# ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ППК–PbS С РОСТОМ КОНЦЕНТРАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЯ

Иванова О.П.<sup>1,@</sup>, Криничная Е.П.<sup>1</sup>, Кривандин А.В.<sup>1</sup>, Завьялов С.А.<sup>2</sup>, Журавлева Т.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

@ olga@deom.chph.ras.ru

Одной из важнейших задач современного материаловедения является создание новых материалов, обладающих уникальными спектральными и электрическими свойствами. Большой интерес представляют пленочные полимерные наноконпозиты, в которых широко используется поли-*n*-ксилилен (ППК), а в качестве наполнителя – полупроводниковые наночастицы сульфида свинца (PbS), обладающие высокой фоточувствительностью в ИК-диапазоне и традиционно используемые для создания фотоизлучателей.

Для пленок полимерных наноконпозитов поли-*n*-ксилилен–сульфид свинца (ППК-PbS), полученных методом твердофазного криохимического синтеза на подложках из оптического кварца и кремния, проведены исследования оптических спектров поглощения (200–850 нм), ИК-спектров (500–4000 см<sup>-1</sup>), топографии поверхности (АСМ-метод) и структуры (метод рентгеновской дифракции в больших углах). Содержание наполнителя изменяли в диапазоне 0–100 об.%, толщина пленок составила  $d \approx 0.5$  мкм.

Исследования спектров оптического поглощения пленок ППК-PbS показали, что с ростом содержания наполнителя (*C*) наблюдается немонотонный сдвиг спектров в длинноволновую область с максимумом при концентрации  $C \sim C_0 \approx 30$  об.%. В ИК-спектрах пленок ППК-PbS с ростом концентрации неорганической составляющей наблюдали низкочастотный сдвиг полосы внеплоскостных деформационных колебаний C–H-связей ароматического кольца и изменения интенсивностей характеристических полос полимерной матрицы ППК. В области 1000–1800 см<sup>-1</sup> обнаружены дополнительные полосы, в результате образования как сульфоксидных фаз с участием наночастиц PbS, так и групп C–O, C=O из-за окисления полимерных цепей матрицы ППК. Также зарегистрированы полосы, связанные с изменениями структуры замещенного бензольного кольца в связи с



потерей им симметрии. АСМ-исследования в режиме контактной моды позволили обнаружить глобулярную структуру в пленках с экстремальными значениями параметров шероховатости при концентрации  $C \sim C_0 \approx 30$  об.%. Исследования структуры нанокомпозитов показали, что наблюдается потеря кристалличности матрицы с ростом концентрации наполнителя ( $C \geq 30$  об.%) и переход ее в аморфное состояние.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№ 01201253304)

## ЭЛЕКТРОННАЯ И ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СУБНАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ $Mg_2-Mg_{32}$

Игнатов С.К.<sup>1,@</sup>, Пантелеев С.В.<sup>1</sup>, Masunov A.E.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup> University of Central Florida, Orlando, USA

<sup>3</sup> Южно-Уральский государственный университет, Челябинск  
@ignatov@ichem.unn.ru

Субнаноразмерные (0.1-2 нм) кластеры металлов (СНК), в отличие от более крупных наночастиц, характеризуются низкой степенью кристалличности, исключительным многообразием их структур и повышенной химической и каталитической активностью. В то же время не существует простой и надежной теории для предсказания и рационализации их структуры и свойств. Знание полного набора изомеров, возможных для кластера данного размера  $n$ , позволило бы скрининг их свойств и нахождение путей размерно- и структурно-селективного синтеза для катализа, наноэлектроники, спинтроники и других приложений. Ранее нами [1] методами теории графов и глобальной оптимизации на уровне DFT (BP86/6-31G(d,p)) был найден полный набор 543 стабильных изомеров кластеров  $Mg_2-Mg_{13}$  и установлены зависимости числа изомеров  $N$  от размера кластера  $n$ . В настоящем исследовании мы изучаем электронные, энергетические и структурные свойства полного набора изомеров для  $Mg_2-Mg_{13}$  и расширенного набора наиболее стабильных изомеров  $Mg_{14}-Mg_{32}$ , найденного аналогичным методом (всего 1237 структурно-стабильных изомерных структур). В работе установлены энергетические характеристики СНК  $Mg_2-Mg_{32}$ , их энергетические распределения, зависимости от  $n$  различных структурных характеристик (координационные числа, параметры деформаций, параметры механической жесткости, структуры остовов) и электронных параметров. Верификация проводится на основе сравнения с данными масс-спектрометрии, матричной изоляции, расчетов методами CCSD, MP2 и DFT-калиброванного потенциала МТР. Полученные результаты позволяют сделать предсказания о структуре изомеров, которые наиболее перспективны с точки зрения размерно- и структурно-селективного синтеза и стабилизации СНК. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 20-03-00282).

[1] Ignatov S.K. et al., 2021, J. Phys. Chem. A. **125**. 6543-55.

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОДИФИКАТОРЫ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Ильина М.А.<sup>@</sup>, Хомко Е.В.

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)  
<sup>@</sup>ilina\_masha@list.ru

Введение в состав композиций малых количеств модификаторов с низкой поверхностной энергией является одним из наиболее простых способов гидрофобизации покрытий. Для получения стабильных во времени гидрофобных свойств материала необходимо наличие химического взаимодействия модификатора с матрицей полимера. В качестве реакционноспособного модификатора эпоксидных покрытий использовали синтезированные нами эпоксисилоксаны различной молекулярной массы с терминальными (ESi-1, ESi-2 и ESi-3) или интернальными (ESi<sub>int</sub>-4) эпоксидными группами.

С целью исследования влияния концентрации и строения полученных кремнийорганических модификаторов на гидрофобные свойства эпоксидных покрытий нами были получены покрытия на основе грунт-эмали Эпоксикоут 5250 и проведены измерения статических краевых углов смачивания. Анализ экспериментальных данных показал, что все синтезированные эпоксисилоксаны повышают гидрофобность покрытий, которая возрастает по мере увеличения их концентрации в покрытии. Кроме того, на гидрофобность покрытий значительно влияет строение модификатора: так при одинаковом содержании эпоксисилоксанов в покрытии (5.1%) краевой угол смачивания водой на границе покрытие/воздух в случае ESi-1 и ESi<sub>int</sub>-4 возрастает в меньшей степени (с 88° для покрытия без модификаторов до 97° и 95° соответственно), чем в случае ESi-2 и ESi-3 (увеличивается до 102-103°).

Наблюдаемое увеличение гидрофобности покрытий происходит, вероятно, за счет саморасслаивания компонентов и обогащения кремнийорганическими модификаторами верхних слоев покрытия на границе с воздухом, поэтому для определения ориентации модификаторов в полимерной матрице нами были проведены измерения краевого угла смачивания водой не только на

границе покрытие/воздух, но и на границе покрытие/субстрат. Краевой угол смачивания водой отвержденного покрытия без модификаторов не отличается на границах покрытие/воздух и покрытие/субстрат. Краевой угол смачивания водой покрытия, модифицированного силосаном с терминальными эпоксидными группами ESi-3, на границе покрытие/воздух возрастает по мере роста содержания модификатора в покрытии с  $88^\circ$  до  $106^\circ$ , в то время как краевой угол смачивания водой на границе покрытие/субстрат достигает своего максимального значения ( $97^\circ$ ) уже при концентрации модификатора 2.5% масс и не изменяется с увеличением содержания модификатора, что свидетельствует о его преимущественной миграции к приповерхностным слоям покрытия. Аналогичная ситуация наблюдается при использовании эпокисилоксана ESi-2. Применение эпокисилоксана ESi-1 первоначально приводит к насыщению верхних слоев покрытия модификатором, а затем равномерно распределяется по толщине покрытия. Краевой угол смачивания водой на границе покрытие/воздух увеличивается до  $95^\circ$  уже при концентрации модификатора 2.5% масс, далее наблюдается незначительное увеличение до  $98^\circ$  при увеличении концентрации модификатора до 10.5% масс. При этом краевой угол смачивания водой на границе покрытие/субстрат при концентрации модификатора до 5.1% масс практически не изменяется ( $89-91^\circ$ ) и лишь при концентрации 10.5% масс возрастает до  $96^\circ$ . Близкие значения краевых углов смачивания водой принимают покрытия, модифицированные эпокисилоксаном ESi<sub>int</sub>-4 с интернальными эпоксидными группами.

Данные результаты обусловлены двумя факторами: длиной цепи силосанового фрагмента и количеством эпоксидных групп силосана (т.е. плотностью сшивки).

Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки РФ (0785.00.X6019).

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ D,L-ЛАКТИДА МЕТОДОМ ДСК В ДИНАМИЧЕСКОМ И ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Калинин К.Т.<sup>1,2,@</sup>, Седуш Н.Г.<sup>1,2</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов

им. Н.С. Ениколопова РАН

@kalininkt@yandex.ru

Одним из наиболее активных и широко используемых катализаторов для синтеза полилактида является октоат олова. Однако наряду с высокой активностью, его высокое содержание в материале биомедицинского назначения может вызвать токсический эффект. Поэтому актуальной задачей является поиск новых высокоактивных биосовместимых катализаторов. Целью работы было изучить кинетику термодинамические параметры полимеризации D,L-лактида в расплаве под действием ацетилацетоната циркония и охарактеризовать синтезированные полимеры. Полимеризацию D,L-лактида проводили в ячейке дифференциального сканирующего калориметра в изотермическом режиме (диапазон температур 160 – 220 °С) и динамическом режиме (скорость нагревания 5 – 20 К/мин). Концентрацию ацетилацетоната циркония варьировали от 250 до 1000 ppm. В изотермическом эксперименте кинетические кривые реакции строили путем интегрирования термограмм. Влияние концентрации катализатора на кинетику реакции при 160 °С представлено на рис. 1а.

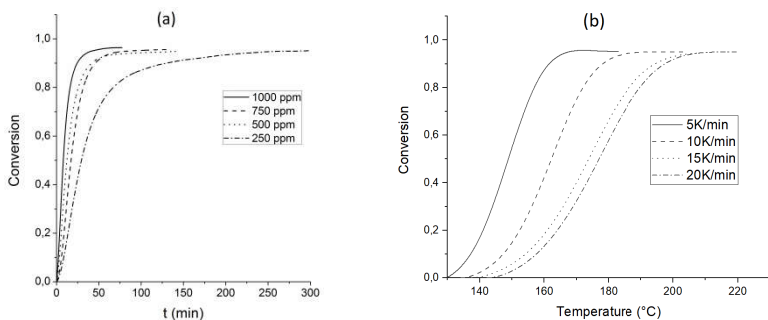


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации D,L-лактида, полученные в изотермическом (а) и в динамическом (б) режиме.

Энтальпия реакции была определена непосредственно по площади термограмм и составила  $\Delta H = -16,3 \pm 2,0$  кДж/моль. Повышение температуры до 180, 200 и 220 °С позволяет снизить время достижения равновесной конверсии до 100, 70 и 45 минут соответственно. Используя модель обратимой полимеризации Witzke [1] были рассчитаны константы скорости реакции. По графику Аррениуса были рассчитаны значения энергии активации  $E_a = 44,5 \pm 5,4$  кДж/моль, предэкспоненциального множителя  $\ln A = 15,5 \pm 1,4$  (где  $A$  в (ч·мол.% кат)<sup>-1</sup>). Значение энтропии реакции составило  $\Delta S = -25,1$  Дж/(моль·К).

В экспериментах в динамическом режиме для ускорения реакции концентрацию инициатора увеличили до 2 мол.% (20 000 ppm). Эксперименты проводили в диапазоне 25 – 220 °С при скорости нагревания от 5 до 20 °С/мин. Энергию активации  $E_a = 65,3 \pm 6,1$  кДж/моль и предэкспоненциальный множитель реакции  $\ln A = 17,1 \pm 1,7$  (где  $A$  в (ч·мол.% кат)<sup>-1</sup>) определили по методу Kissinger [2], используя максимальную температуру при максимальной скорости полимеризации ( $T_p$ ).

Показано влияние условий реакции полимеризации D,L-лактида в присутствии ацетилацетоната циркония на молекулярно-массовые характеристики поли(D,L-лактида). Например, при увеличении концентрации катализатора от 250 до 1000 ppm температуры от 180 до 220 °С средневесовая молекулярная масса синтезированного поли(D,L-лактида) варьируется от 30 до 187 кДа.

Таким образом, ацетилацетонат циркония проявляет высокую каталитическую активность, сравнимую с активностью октоата олова и позволяет контролировать молекулярную массу полимеров без дополнительного введения гидроксилсодержащих активаторов полимеризации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых – кандидатов наук (проект МК-5517.2021.1.3).

[1] D.R. Witzke, R. Narayan. 1998. Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem. **39** 86–87.

[2] H. E. Kissinger. 1957. Anal. Chem., **29** (11), 1702–1706.

## МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИАНГИДРИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДОБАВКАМИ СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ

Капашаров А.Т.<sup>1@</sup>, Малков Г.В.<sup>1</sup>, Комаров Б.А.<sup>1</sup>, Шахмурзова К.Т.<sup>2</sup>,  
Хаширова С.Ю.<sup>2</sup>, Бадамшина Э.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup> *Кабардино-Балкарский государственный университет*

*им. Х.М. Бербекова*

@ караб@icp.ac.ru

Термопластичные материалы (ТМ), благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных и технологических свойств, в последние годы находят все большее применение в различных отраслях промышленности и науки. Для ТМ характерны такие свойства как низкая плотность, ударостойкость, устойчивость к различным видам химических воздействий, диэлектрические свойства, а также высокие прочностные и деформационные характеристики, кроме того ТМ перерабатываются экологически чистыми способами с возможностью вторичного использования промышленных отходов и т.д. [1–3]. Благодаря этим особенностям, а также низкой себестоимости изделий и большей экологичности, многие ТМ получили широкое распространение в повседневной жизни [1,4]. Еще одним способом применения ТМ (особенно суперконструкционных) может быть, использование как связующие в ПКМ конструкционного назначения вместо традиционно используемых реактопластов, а также как добавки к существующим высоко-теплостойким, но хрупким термореактивным связующим. Примером таких полимер-полимерных смесевых связующих могут быть смеси эпоксидных смол с полиэфиримидами, поликарбонатами, полисульфонами, полиэфирсульфонами и другими термопластами и их смесями.

Целью данной работы является получение ПКМ с добавками полифениленсульфона или полиариленаэфиркетона и исследование их влияния на физико-механические и теплофизические свойства полученных полимеров. В качестве связующего использовалась система на основе эпоксидной смолы ЭХД и отвердителя иМТГФА. Добавки ТМ вводились в связующее путем поэтапного растворения всех компонентов в растворителе до их полного растворения с последующим удалением растворителя на специальном вакуумном смесителе при интенсивном перемешивании. В результате выполнения

данной работы были получены полимер-полимерные композиты на основе эпоксидангидридного связующего и добавок супер-конструкционных термопластов. Было показано влияние термопластов на физико-механические и теплофизические свойства полученных композитов. В результате исследования были найдены условия введения модифицирующих добавок ТМ, при которых наблюдается увеличение физико-механических характеристик, без изменения теплофизических свойств.

Авторы выражают благодарность Альяновой Е.Е., с.н.с. Лесничей В.А. за помощь в работе и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0012 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН в рамках соглашения о сотрудничестве с КБГУ №13 от 24 декабря 2019 г.

[1] Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.:Профессия, 2011. С. 32–33. 62–67.

[2] Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Старостина И.В. Литые термопласты для изделий авиационной техники //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №6. С. 10–15.

[3] Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паняматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. СПб.:Профессия, 2005. 240 с

[4] Михайлин Ю.А. Полимерные материалы, 2007, № 7, с. 8.



**РЕОКИНЕТИКА СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С  
ПРОИЗВОДНЫМИ ВИНИЛПИРИДИНА**

Карпов Н.В.<sup>1,2</sup>, Деменюк П.Ю.<sup>1,2@</sup>, Панов А.В.<sup>1,2</sup>,

Бойко А.А.<sup>1</sup>, Кедик С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «МИРЭА – РТУ», Москва, Россия

<sup>2</sup>АО «Институт фармацевтических технологий», Москва, Россия

@demenyuk@ipt.ru.com

Поли-N-винилпирролидон приобрел широкое применение в медицине и фармацевтике [1] за счет своих свойств, таких как нетоксичность, биосовместимость и хорошая растворимость в воде. Сополимеризация N-винилпирролидона с такими мономерами, как производные винилтетразола и винилпиридина [2], обеспечивает дополнительную биологическую активность. Однако получение подобных сополимеров осложняется значительным различием в константах сополимеризации пар N-винилпирролидон – производное винилпиридина (или винилтетразола) [3].

Целью исследования является определение особенностей реокинетики свободнорадикальной полимеризации N-винилпирролидона с производными винилпиридина на примере 2-метил-5-винилпиридина методом реовискозиметрии.

В качестве основных объектов исследования использовали очищенные перегонкой в вакууме N-винилпирролидон и 2-метил-5-винилпиридин. Свободнорадикальную сополимеризацию этих мономеров проводили в присутствии системы инициатор – регулятор молекулярной массы полимера. В качестве такой системы использовали смесь динитрила азо-бис-изомасляной кислоты и 37% медицинского водного раствора пероксида водорода. Дополнительно добавляли небольшое количество растворителя – циклогексана.

Синтез проводили при 65-67°C, в атмосфере аргона, на специально созданной установке, позволяющей измерять температуру (с помощью термопары) и кинематическую вязкость (капиллярным методом (Оствальда)) реакционной массы *in situ*. Термограммы ДСК реакционных смесей получали на приборе DSC204 F1 Phoenix (Netzsch) в динамическом режиме со скоростью нагрева 10 °C/мин (диапазон 50-330°C), в потоке аргона. Обработку термограмм осуществляли с помощью пакета программ NetzschProteus® Software.

Были получены типичные зависимости кинематической вязкости реакционной массы от времени сополимеризации мономеров,

взятых в различных соотношениях. Замечено, что кривые имеют традиционную форму [4]: вязкость закономерно возрастает.

Охарактеризовать состояние получаемого полимера можно методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На основании полученной термограммы сополимеризация, сопровождающаяся значительным тепловым эффектом (535 Дж/г), заканчивается образованием стеклообразного продукта с температурой стеклования 111°C. Однако последующий прогрев этого продукта выше температуры стеклования стимулирует дальнейшее протекание химических процессов, сопровождающееся не менее заметным тепловым эффектом (44 Дж/г). В результате этих процессов, очевидно, заключающихся в дополнительной сополимеризации, температура стеклования сополимера повышается до 145°C.

Таким образом, увеличение доли 2-метил-5-винилпиридина в реакционной смеси замедляет сополимеризацию. Исходя из данных полученных ДСК следует, что в результате глубокого протекания сополимеризации образуется стеклообразный продукт, прогревание которого выше температуры стеклования стимулирует дополнительные процессы сополимеризации. Установлено, что проведение сополимеризации до глубоких степеней завершения и перехода в стеклообразное состояние вызывает нарушение теплообмена и заметное повышение температуры реакционной массы.

[1] Кириш Ю.Э., Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: синтез и физико-химические свойства, Наука, Москва (1998).

[2] Кедик С.А., Ворожцова С.В., Ярцев Е.И., Сакаева И.В., Кочкина (Черга) Ю.В., Панов А.В. Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2012. - № 8. - С. 32-35.

[3] Федоров Е.К., Лобанов О.Е., Мосалов Л.Ф. и др. Высокомолек. соед., сер. А, 1994, том 36, № 9 с. 1446-1451.

[4] Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М., Химия, 1985, 240 с.

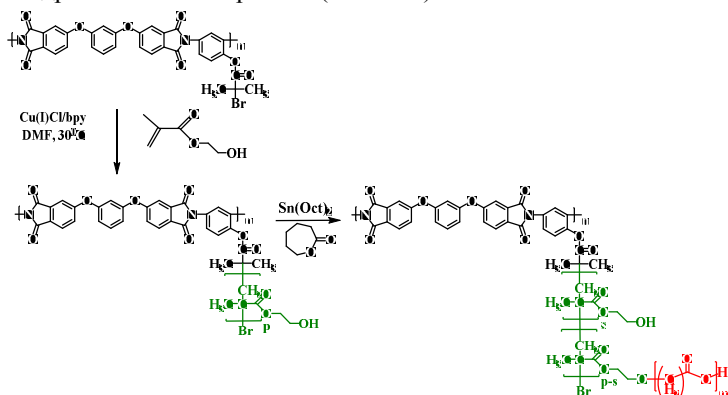
## ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ С ПОЛИИМИДНОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ЩЕТОЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Кашина А.В.,<sup>@</sup> Иванов И.В., Богорад Н.Н., Якиманский А.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

<sup>@</sup>kashina.anna@mail.ru

Актуальной задачей современной химии полимеров и полимерного материаловедения является синтез с помощью методов контролируемой полимеризации сополимеров заданной архитектуры с целенаправленно регулируруемыми параметрами структуры. В работе разработаны условия синтеза разветвленных сополиимидов с блоками поликапролактона, а именно регулярно привитых сополимеров (макромолекулярных структур «щетка на щетке») с основной цепью ПИ и с привитыми блоками ПКЛ в боковых цепях полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА).



Структуры «щетка на щетке» ПИ-прив-(ПГЭМА-прив-ПКЛ) были синтезированы в 2 стадии через получение промежуточного соединения – привитого сополиимида ПИ-прив-ПГЭМА с помощью контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) и последующей полимеризацией КЛ с раскрытием цикла на гидроксильных группах, находящихся в каждом звене боковой цепи ПГЭМА. Структура полученных сополимеров была доказана методом ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, а молекулярно-массовые характеристики определены методом эксклюзионной жидкостной хроматографии с тройным детектированием.

## ПОИСК СТРУКТУРЫ ОКСИНИТРИДА БОРА МЕТОДАМИ DFT

Квашнин Д.Г.<sup>1@</sup>, Попов З.И.<sup>1</sup>, Тихомирова К.А.<sup>2</sup>, Квашнин А.Г.<sup>2</sup>,  
Демин В.А.<sup>1</sup>, S. Chowdhury<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий

@dgkvashnin@phystech.edu

С момента успешного синтеза графена перспективной задачей современного материаловедения является получение материала с управляемыми физико-химическими свойствами. Одной из перспективных идей являлось создание гибридного материала на основе графена и гексагонального нитрида бора [1,2]. В результате, была показана термодинамическая нестабильность фазы h-BN внутри углеродной матрицы, которая приводит к разделению двух фаз внутри одного монослоя с последующим образованием доменной неоднородной структуры. Еще одной интересной попыткой являлся синтез нового материала – оксинитрида бора [3]. Оксинитрид бора представляет собой слоистый материал, в котором в гексагональную матрицу нитрида бора были помещены атомы кислорода в позициях замещения атомов азота. Данная комбинация продемонстрировала ряд уникальных особенностей: снижение ширины запрещенной зоны материала до 2.1 эВ, смещение пиков люминесценции в видимую область спектра. Кроме того, с помощью ЭПР наблюдались парамагнитные свойства. Однако, до сих пор нет достоверных данных об атомной структуре нового уникального материала – оксинитрида бора. В данной работе был проведен эволюционный поиск новых двумерных слоистых структур  $B_xN_yO_z$ . На основе выпуклой диаграммы в координатах состав-энергия образования был получен ряд динамически стабильных двумерных структур. Изучены их механические, электронные и оптические свойств.

Работа была выполнена при поддержке проекта РНФ 21-73-10238

[1] Gong Y., et al., 2014, Nat. Commun. 5. 3193

[2] Lu J., Zhang K., Liu X. F., Zhang H., Sum T. C., Neto A. H.C., Loh K. P., 2013, Nat. Commun. 4. 2681

[3] Weng Q., Kвашнин D.G., et al., 2017, Adv. Mater. 29. 1700695–712

**ВЛИЯНИЕ ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКОЙ СОЖ С  
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ ПРИСАДКАМИ НА ОСНОВЕ  
МЕДИ НА СИЛЫ РЕЗАНИЯ ПРИ ТОЧЕНИИ  
КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ 12X18N10T**

Кирейнов А.В.<sup>@</sup>, Есов В.Б.

*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*

<sup>@</sup>alexkireinov@gmail.com

Применение смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) при обработке металлов резанием позволяет значительно повысить стойкость инструмента и обеспечить хорошее качество обработанной поверхности детали, но сопровождается увеличением производственных затрат на приобретение и обслуживание СОЖ. Несмотря на недостатки СОЖ и ужесточение к ним экологических требований, их использование в настоящее время остается актуальным при обработке труднообрабатываемых материалов [1].

В данной работе изучено влияние СОЖ с металлоорганической присадкой на основе олеата меди на силы резания при точении коррозионностойкой стали.

В качестве базовой выбрана полусинтетическая СОЖ марки «ВЕЛС-1М» («Пермский завод смазок и СОЖ»). Экспериментальную СОЖ «ВЕЛС-1М + 0,6%» модифицировали присадкой на основе олеата меди в количестве 0,6 м. %. Концентрация водных растворов СОЖ – 10%. Способ подачи СОЖ – свободный полив.

Эксперимент проводился на модернизированном токарно-винторезном станке 16К20Ф3 с системой ЧПУ Flex NC при продольном точении заготовки из стали 12X18N10T диаметром 160 мм. Инструмент – твердосплавные пластины Sandvik CNMG 120404-MF 2220 (Швеция) с защитным покрытием из оксида алюминия. Режим резания:  $V=300$  м/мин;  $S=0,2$  мм/об;  $t=0,5$  мм. При точении было сделано 3 прохода. Время одного прохода составляло 15 с. Силы резания, действующие на инструмент, измерялись непрерывно в течение каждого прохода с помощью динамометра Kistler 9257B (Швейцария).

На рис. 1 показаны результаты измерения сил резания. Видно, что присадка в составе СОЖ способствует снижению силы резания. При использовании модифицированной СОЖ составляющая силы резания  $P_z$  уменьшилась на 28% по сравнению с базовой композицией. Такой эффект, по-видимому, связан с реализацией эффекта Ребиндера – охрупчиванием или пластифицированием поверхностного слоя

обрабатываемого материала [2, 3, 4]. Однако при последующих 2-х проходах значения составляющих сил резания возрастают и становятся сопоставимыми с составляющими сил резания при точении с базовой СОЖ.

Известно, что в зависимости от условий резания на передней поверхности резца может образовываться нарост из обрабатываемого материала, выполняющий функцию режущей кромки [2, 4]. Применяемая присадка является сильнодействующим поверхностно-активным веществом (ПАВ). Вероятно, пластифицирующее воздействие ПАВ на поверхностный слой обрабатываемого материала и фазовые превращения при выходе резца из зоны резания способствуют формированию новой геометрии режущей части инструмента в виде нароста, что и приводит к увеличению сил резания.

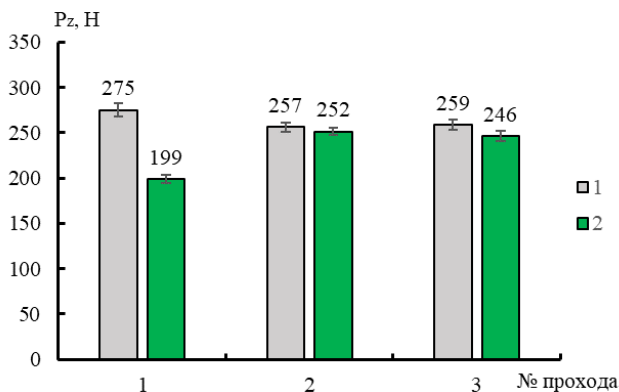


Рис. 1. Составляющие сил резания при точении стали 12Х18Н10Т с подачей СОЖ «ВЕЛС-1М» (1) и «ВЕЛС-1М + 0,6 %» (2). Время обработки за 1 проход  $t=15$  с.

Для детального объяснения полученного эффекта требуется дальнейшее исследование процесса точения с модифицированной СОЖ при большем времени обработки и с применением методов контроля изменения геометрии режущей части инструмента.

[1] Кирейнов А.В., Есов В.Б., 2017, Инженерный журнал: Наука и инновации, № 2 (62).

[2] Клушин М.И., 1979, М.: Машиностроение, 192 с.

[3] Brinksmeier E., Meyer D. Huesmann-Cordes A.G., Herrmann S., 2015, CIRPAnnals, Vol. 64- 2, Pages 605-628

[4] Подураев В.Н., 1974, Москва «Высшая школа». с. 165.

## АРХИТЕКТУРИРОВАННАЯ ХИМИЯ ПЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Ключарев В.В.<sup>@</sup>, Ключарева С.В.

*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>@</sup>vvk@icp.ac.ru

Этот доклад мы посвящаем 25-летию юбилею одного из открытий, сделанных в Черноголовке на территории нынешнего ИПХФ РАН, благодаря содействию В.Н. Троицкого (ИНХП РАН) и С.М. Батурина (ОИХФ РАН). Впервые оно было опубликовано на страничках [1], а позднее, на страничках [2]. Однако многие вопросы, связанные с ним, остаются актуальными и сегодня. Один из них: как отладить взаимодействие химии и физики с химической архитектурой?

Проблема эта не новая [2, 3]. В частности, dilatометрические титраторы [4, 5] не попадают в энциклопедию [6], как и сольваты [7, 8], основанные на архитектурной конвергенции диссоциированных состояний и подтвержденные по измерениям их мольных объемов [8]. Формулы дискретной сольватации на основе макроскопической пространственной кооперации слабых водородных связей позднее были получены Ермаковым [9, 10], но тоже в энциклопедии не попадают. Сходная ситуация и с открытием  $\text{CaO}_2$ , полностью диссоциировавшего на оксид кальция в твердом состоянии и молекулярный кислород в состоянии идеального газа, однако, сохранившего оба компонента в объеме очень близком к объему исходного кристаллического  $\text{CaO}_2$  [1,2]. Первая половинка этого открытия подтверждена по закону о постоянстве сумм тепла, вторая его половинка подтверждена дефицитом окислителя в самостоятельно уединяющихся доменах термохимической реакции «мать-дочка» с удвоением масштаба [2]. Оба результата получены благодаря аккуратному архитектурному осмыслению задач о горении на границе его погасания в случайной плотной упаковке [11]. Однако, и признание вещества, существующего в состоянии полной химической диссоциации, и реабилитация термохимической реакции «мать-дочка», еще далеки от завершения [12, 13].

Главная причина такого положения дел заключается в малой доступности системного геометрического просвещения для триады «мировоззрение – наука – архитектура» [14], если понимать последнее как систему твердых знаний о месте для дела, — пустоте, которая включает в себя свои пустые функциональные границы, как внешние, так и внутренние [15]. Осознание ее принципов и законов, в том числе имеющих и химический смысл, позволяет прийти к пониманию того,

что оценка в парадигме «состав – структура – свойство» и оценка в парадигме «состав – структура – архитектура – свойство» могут оказаться кардинально разными для одного и того же действия [11]. Именно этот подход позволил начать политическую реабилитацию термохимической реакции «мать-дочка» с участием диссоциированного пероксида кальция, способного уединяться в ее доменах, а также, способного осуществлять там сопряженные реакции и провоцировать там образование скрытых полиморфов. К сожалению, новая конституция архитектуры как части научного фундамента остается малодоступной и в России. Однако мы надеемся, что эту проблему еще можно решить.

[1] Klyucharev V.V., Ryabov A.N., Vakulenko A.A., 1997, Proc. Int. Annual Conf. Fraunhofer ICT. **28**. 44-1–44-13

[2] Klyucharev V.V., Klyuchareva S.V., 2015, J. Therm. Anal. Calorim. **119**. 1633-51

[3] Trauner D., 2018, Angew. Chem. Int. Ed. **57**. 4177-91

[4] Wiese G., Böse D., 1972, Z. Naturforsch. B. **27**. 897-902

[5] Johnstone S., Sachinidis J.I., Shalders R.D., Tregloan P.A., 1995, J. Solut. Chem. **24**. 795-811

[6] Wilhelm E., Letcher T.M. (eds.), 2015, Volume properties: liquids, solutions and vapours. Cambridge: Royal Society of Chemistry

[7] Mendeléeff D., 1887, J. Chem. Soc. Trans. **51**. 778–82

[8] Менделеев Д., 1887, Исследование водных растворов по удельному весу. Санкт-Петербург: Типография В. Демакова

[9] Ермаков В.И., 1976, Исследование растворов электролитов методами электростатической магнитной релаксации. Докторская диссертация. Москва: МХТИ

[10] Ермаков В.И., Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., 2014, Структура и электромагнитные свойства воды и водных растворов. Москва: РХТУ

[11] Klyucharev V.V., 2010, Glass Phys. Chem. **36**. 463-9

[12] Sasnovskaya V.D, Razumova A.P., 2006, Russ. J. Inorg. Chem. **51**. 1349-54.

[13] Mikhailov Yu.M., Kalmykov Yu.B., Aleshin V.V., 2019, Comb. Expl. Shock Waves. **55**. 661-670

[14] Попова Н.Г., 2013, История и философия науки (архитектуры). Учебное пособие (развернутая программа) для аспирантов творческих специальностей. Москва: МАРХИ

[15] Иодо И.А., Протасова Ю.А., Сысоева В.А., 2015, Теоретические основы архитектуры. Минск: Высшая школа



## МИКРОМАГНИТНЫЙ ПИНЦЕТ PrDyFeCoV ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Коплак О.В.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*  
o.koplak@gmail.com

Основным преимуществом сплавов редкоземельных металлов является их высокая магнитокристаллическая анизотропия, благодаря которой становится возможным достижение значительных магнитных полей в микрообъемах. Сплав PrDyFeCoV был использован в работе для создания микропроводов [1-4]. Применение метода висящей капли расплава позволило варьировать диаметр микропроводов от 10 до 100 мкм и их длину от 10 до 100 мм. Визуализация намагниченности микропровода и его доменной структуры при комнатной температуре была получена магнито-оптическими методами (рис.1).

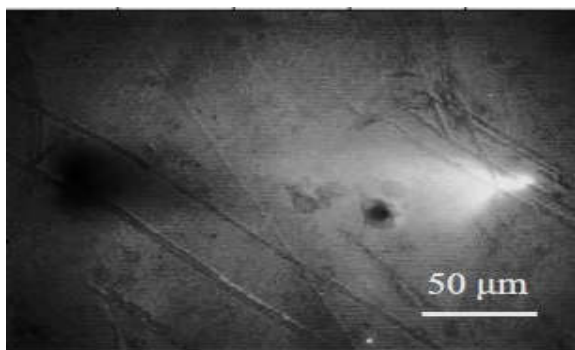


Рис. 1. Магнито-оптическое изображение микропровода с заостренной вершиной. Темные и светлые контрасты областей на магнитооптическом изображении соответствуют изменению интенсивности в зависимости от направления и величины локального отклонения вектора намагниченности.

Благодаря высокому разнообразию формирующийся фаз в процессе кристаллизации, сплав PrDyFeCoV является практически идеальным кандидатом для создания магнитных микропинцетов, для которых настройка функциональных свойств возможна путем изменения доли кристаллической и аморфной фазы [1]. В магнитных микропроводах их цилиндрическая форма и сильная анизотропия

способствуют быстрому движению доменных стенок, что обуславливает процесс быстрого и практически мгновенного их перемагничивания и соответственно быстрого захвата и открепления микрочастиц и магнитомеченных клеток.

Микропровода на основе PrDyFeCoV обладают высокой намагниченностью насыщения, что увеличивает силу захвата, что является необходимым для «больших» биологических клеток. Достижение максимальных значений магнитной силы у вершины микропровода возможно путем адресного химического травления. Благодаря оптимизации фазового состава микропроводов DyPrFeCoV, стабильности магнитных свойств по времени и температуре, а также химической устойчивости микропинцетов к агрессивному окружению, открывается большой потенциал их применения.

Спонтанная «магнитная модуляция», возникающая в виде радиальных поверхностных доменов с перпендикулярным направлением намагниченности, может быть использована в магнитных пинцетах для перемещения магнитомеченных клеток и биомолекул. В работе показана принципиальная возможность путем подбора геометрических параметров микропровода по отношению к толщине доменной стенки оптимизировать их магнитостатическую энергию. Современные методы создания искусственной магнитной модуляции ограничены ростом проволок в порах с переменным диаметром и неравномерностью стеклянной оболочки, покрывающей железные микропровода. В то время как в микропроводах на основе многокомпонентного сплава DyPrFeCoV контроль обменного смещения, прямоугольности петли гистерезиса, величины коэрцитивной силы и полей перемагничивания возможна путем варьирования их фазового состава, диаметра микропровода, доли аморфности и кристалличности.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ (грант 20-32-70025 и грант 20-33-90256).

[1] Koplak O., Morgunov R., KhodosI., 2021, Mat. Lett. **301**. 130291.

[2] Koplak O.V., Morgunov R.B., 2021, Mat. Sc. Eng. B.**263**. 114845

[3] Morgunov R., Koplak O., 2020, Materials Lett. **273**, 127954.

[4] Morgunov R.B., Koplak O.V., Piskorskii V.P., Korolev D.V., Valeev R.A., Talantsev A.D., 2020, JMMM.**497**, 166004.

# СЕМИКООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ $Tm^{III}$ и $Yb^{III}$ СПЕНТАДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ ( $N_3O_2$ )

Копотков В.А.<sup>1,@</sup>, Симонов С.В.<sup>2</sup>, Зорина Л.В.<sup>2</sup>, Якушев И.А.<sup>3</sup>,  
Ягубский Э.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Институт физики твердого тела РАН*

<sup>3</sup>*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН*

@slavaoven@mail.ru

Синтетический поиск новых координационных соединений на основе  $d$ - $f$ -элементов с органическими полидентатными лигандами является ключевым направлением современных исследований в области молекулярного магнетизма. Согласно экспериментальным и теоретическим исследованиям семикоординационные металлокомплексы с пентагональной бипирамидальной геометрией являются перспективным анизотропными носителями [1]. В этой связи большой интерес представляет получение и изучение магнитных свойств семикоординационных комплексов тулия(III) и иттербия(III). Электронная плотность  $4f$  ионов  $Tm^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  имеет форму вытянутой сферы [2], вследствие этого зарядовое состояние аксиальных лигандов имеет важное значение.

В данной работе впервые синтезированы семикоординационные комплексы  $[Tm(DAPT)(OPPh_3)_2]^+[ClO_4]^-$  (**1**),  $[Tm(DAPT)(OP(Cy)_3)_2]^+[ClO_4]^-$  (**2**),  $[Yb(DAPBH)(OPPh_3)_2]^+[ClO_4]^- \cdot C_2H_5OH$  (**3**), изучены кристаллические структуры и магнитные свойства.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры физики низких температур и сверхпроводимости МГУ к.ф.-м.н. Максимовой О.В. и Захарову К.В за выполнение магнитных измерений. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (18-13-00264-П) и с использованием приборной базы АЦКП ИПХФ РАН.

[1] Rebilly J.-N., et al, 2008, Chem. Eur. J. **14**. 1169-1177.

[2] Rinehart J.D., Long J.R., 2011, Chem. Sci. **2**. 2078-2085.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОБАЛЬТ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Костев А.И.<sup>@</sup>, Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.

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

*Москва, Россия*

*@ kostev@ips.ac.ru*

В данной работе впервые разработан метод синтеза кобальт- и железосодержащих наноматериалов на основе синтезированных ранее авторами наноконпозитов на основе полидифениламин-2-карбонической кислоты (ПДФАК), наночастиц  $Fe_3O_4$  в присутствии и отсутствии одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [1, 2]. Сущность данного метода заключается в том, что осуществляют ИК-нагрев прекурсора, полученного из магнитной жидкости на основе  $Fe_3O_4$ /ПДФАК или  $Fe_3O_4$ /ОУНТ/ПДФАК в ДМФА, содержащей соль  $Co(II)$ , в атмосфере аргона при 700–800 °С в течение 2–10 мин. В исходном наноконпозите  $Fe_3O_4$ /ПДФАК содержание железа  $[Fe] = 16.4$  и 38.5%, а в  $Fe_3O_4$ /ОУНТ/ПДФАК  $[Fe] = 17.9$  и 33.5% (по данным АЭС-ИСП) при  $[ОУНТ] = 3$  масс.% относительно массы мономера. Содержание кобальта  $[Co] = 5–30$  масс.% относительно массы исходного наноконпозита. При ИК-нагреве прекурсоров из  $Fe_3O_4$ /ПДФАК или  $Fe_3O_4$ /ОУНТ/ПДФАК в присутствии ацетата кобальта происходит восстановление металлов за счет выделяющегося при дегидрировании фениленаминовых звеньев водорода с образованием смеси магнитных наночастиц (МНЧ)  $Co-Fe$ ,  $\gamma-Fe$ ,  $\beta-Co$ ,  $Fe_3C$ . В результате формируются кобальт- и железосодержащие наноматериалы МНЧ/ПДФАК и МНЧ/ОУНТ/ПДФАК разного фазового состава, который зависит от концентрации кобальта. По данным ПЭМ и СЭМ наблюдается бимодальный характер распределения наночастиц. В наноконпозите МНЧ/ПДФАК присутствует смесь сферических наночастиц с размерами  $20 < d < 50$  нм и  $120 < d < 400$  нм, а в наноконпозите МНЧ/ОУНТ/ПДФАК – смесь наночастиц с размерами  $20 < d < 65$  нм и  $100 < d < 350$  нм.

Намагниченность насыщения наноматериалов растет с увеличением концентрации кобальта. При добавлении 10 масс.% кобальта  $M_S$  МНЧ/ПДФАК достигает 99.86 Гс·см<sup>3</sup>/г, тогда как у исходного наноконпозита  $Fe_3O_4$ /ПДФАК  $M_S$  составляет 18.41 Гс·см<sup>3</sup>/г, что в 5 раз меньше. Увеличение содержания наночастиц  $Fe_3O_4$  в исходном наноконпозите ( $[Fe] =$  от 16.4 до 38.5%) приводит к еще

большему увеличению  $M_S$  наноматериала от 27.58 до 149.67 Гс·см<sup>3</sup>/Г (рис. 1а).

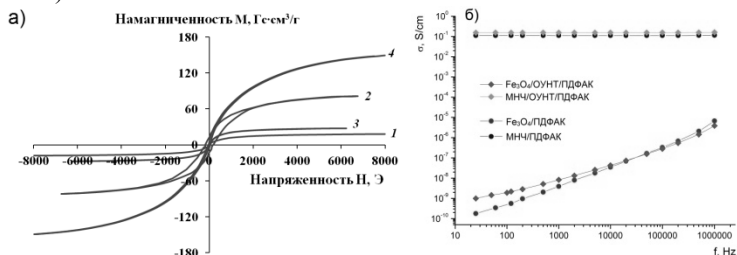


Рисунок 1 – а) Намагниченность Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПДФАК, полученного при [Fe] = 16.4% (1) и 38.5% (3) и МНЧ/ПДФАК на их основе (2, 4), как функция приложенного магнитного поля при комнатной температуре. б) Зависимость проводимости нанокompозитов от частоты переменного тока.

Электропроводность наноматериалов МНЧ/ПДФАК и МНЧ/ОУНТ/ПДФАК, полученных при [Co] = 30 масс. %, на несколько порядков выше электропроводности исходных нанокompозитов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПДФАК ( $1.8 \times 10^{-10}$  См/см –  $6.7 \times 10^{-6}$  См/см) и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ОУНТ/ПДФАК ( $9.9 \times 10^{-10}$  См/см –  $3.9 \times 10^{-6}$  См/см) и составляет 0.1 и 0.16 См/см (рис. 1б). Рост электропроводности наноматериалов происходит за счет присутствия как наночастиц Co-Fe,  $\gamma$ -Fe,  $\beta$ -Co, Fe<sub>3</sub>C, так и ОУНТ. Нанокompозиты МНЧ/ПДФАК и МНЧ/ОУНТ/ПДФАК характеризуются высокой термостабильностью, значительно превышающей термостабильность Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПДФАК и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ОУНТ/ПДФАК. При 1000°C в инертной атмосфере остаток составляет 88 и 87%, тогда как у исходных остаток составляет 57 и 48%, соответственно [3, 4].

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

[1] Karpacheva G.P., Ozkan S.Zh., Ereemeev I.S., Bondarenko G.N., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A., 2014, Eur. Chem. Bull., **3**, 1001-10

[2] Ozkan S.Zh., Kostev A.I., Karpacheva G.P., 2020, Polym. Bull., **7**

[3] Заявка № 202116686 от 09.06.2021 на изобретение. Ozkan С.Ж., Костев А.И., Карпачева Г.П.

[4] Заявка № 202116685 от 09.06.2021 на изобретение. Ozkan С.Ж., Костев А.И., Карпачева Г.П.

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПЕРВОЙ ТТФ-КАТИОН-РАДИКАЛЬНОЙ СОЛИ С КОМПЛЕКСНЫМ ТРИС-ХЛОРАНИЛАТОФЕРАТНЫМ АНИОНОМ

Котов А.И., Шилов Г.В., Никитина З.К.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
kotov@icp.ac.ru

Координационные соединения переходных металлов с полидентатными органическими лигандами являются основой для синтеза разнообразных полиядерных и протяженных структур, в частности, например, для молекулярных магнетиков. Известно об успешном получении полифункциональных материалов, обладающих одновременно магнитными и электропроводящими (сверхпроводящие, металлические, полупроводниковые) свойствами, на основе катион-радикальных солей с комплексными металлорганическими анионами. В качестве магнитной составляющей в них выступают металлоксалатные анионы с парамагнитными 3d-ионами переходных металлов, которые формируют в кристалле двумерные сотообразные анионные сетки.

Как можно было ожидать, у плоского двухзарядного хлоранилат-иона с бидентатными координационными возможностями и делокализованной электронной  $\pi$ -системой обнаруживается сходство в конструировании аналогичных оксалатам координационных полимеров переходных металлов. Безусловно, представлялось интересным получить катион-радикальные соли с комплексными металлхлоранилатными анионами.

В работе синтезирована катион-радикальная соль  $(\text{TTF})_3\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}(\text{I})$ , выращены монокристаллы, изучена кристаллическая структура и проводимость. Синтез ТТФ- катион-радикальной соли с комплексным хлоранилатным анионом трехвалентного железа проведен обменной реакцией между фтороборатом тетраиофульвалена и трис-хлоранилатоферратом тетрабутиламмония в растворе ацетонитрила:  $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2^+ (\text{Bu}_4\text{N})_3\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3 \rightarrow (\text{TTF})_3\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3 + \text{Bu}_4\text{NBF}_4$ .

Методом РСА определена кристаллическая структура соли. Соединение (I) кристаллизуется в триклинной системе. Параметры элементарной ячейки  $\text{C}_{40}\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{FeN}_2\text{O}_{12}\text{S}_{12}$ ,  $M=1371.935$ ;  $a = 9.455(2)$ ,  $b = 12.753(2)$ ,  $c = 23.143(3)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 97.610(10)$ ,  $\beta = 94.420(10)$ ,  $\gamma = 94.740(10)^\circ$ ,  $V=2745.6(8)\text{\AA}^3$ , пр.гр.  $P(-1)$ ,  $R1 = 0.0848$ ,  $Z=2$ .

Электропроводность соли на спрессованной таблетке при 25°C составляет  $2.5 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

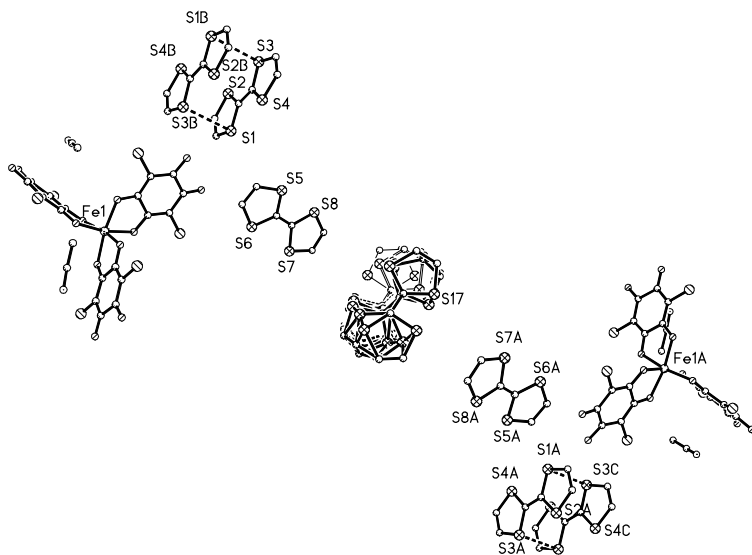


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры  $(\text{TTF})_3\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  на плоскость (bc). Штриховыми линиями показаны сокращенные S...S контакты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, государственное задание № ААААА19-119092390079-8.

## О ТЕХНИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЯХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Кочервинский В.В.

*Ведущий научно-исследовательский институт  
химической технологии, Москва, Россия  
kochval@mail.ru*

Сегнетоэлектрические полимеры СП – относительно новый класс электроактивных материалов, используемых в технике [1]. Сегнетоэлектричество обнаружено в целом ряде органических соединений, например, в жидких кристаллах [2] и в таких полимерах как полиуретаны, нечетные нейлоны [3], сополимеры винилиденцианида и винилацетата. Сюда надо отнести и гибкоцепные кристаллизуемые полимеры на основе винилиденфторида, которые имеют высокую пьезо- и пироактивность в поляризованном состоянии. На их основе удалось реализовать некоторые типы преобразователей энергии, которые нельзя изготовить из неорганических кристаллов и оксидных керамик (типа PZT, PMN и др.).

Для понимания необычных свойств рассматриваемых полимеров следует привести схематическое изображение их молекулярной структуры, которое изображено на рис. 1.

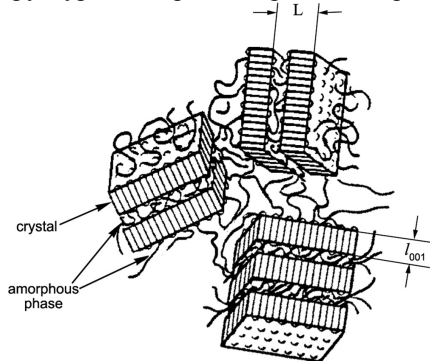


Рис. 1. Схема молекулярной структуры кристаллизующихся полимеров.

Учитывая низкую температуру стеклования ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ) эти полимеры при комнатной температуре будут иметь как структурную, так и динамическую гетерогенность. Последнее - вместе с высокой химической стойкостью рассматриваемых полимеров позволяет их



использовать как матрицу в гель-полимерных электролитах и в мембранных технологиях [4].

Кооперативная динамика в аморфной фазе может инициировать переключение доменов [5]. Присутствующая в полимере жидкоподобная динамика обеспечивает высокую податливость аморфной фазы, и как следствие не классический механизм наблюдаемого в нем пьезоэлектричества [1, 6], а также способствует возникновению в нем гигантской электрострикции [1, 7]. Возможность получения пленок большой площади позволяет их использовать в качестве альтернативных источников энергии, преобразующих энергию внешних динамических воздействий в энергию электрического поля. Амплитуды динамического воздействия могут быть экстремальными (в отличие от неорганических пьезоэлектриков) из-за высокой ударной вязкости материалов. Есть проекты по созданию на таких материалах пьезоэлектрических конвертеров. Описаны варианты создания наногенераторов электрического напряжения при использовании полимеров в виде волокон. Приведены характеристики микрофонов на основе ПВДФ с активным элементом, поверхность которого профилирована за счет высокой термопластичности.

- [1] Nalva H.S., 1995, *Ferroelectric Polymers – Chemistry, Physics and Applications*. New York: Marcel Dekker Inc. 912 p.
- [2] Hattori T., Takahashi Y., Iijima M., Fukada E., 1996, *J. Appl. Phys.* **79**, 1713-1721.
- [3] Tasaka S., Miyasata K., Yoshikawa M., Miyata S., Ko M., 1984, *Ferroelectrics*. **57**. I 1-4. 267-276.
- [4] Kochervinskii V.V., Shoranova L.O., Bondarenko S.A., Afonkin A.E. 2016, *Intern. J. Pharm. Technol.* **8**. 4. 27238-27265.
- [5] Kochervinskii V.V., 2006, *Polymer Science, Ser. C*. **48**. 1. 38–57.
- [6] Kochervinskii V.V., 2003, *Crystallogr. Reports*. **48**. 4. 649-675.
- [7] Kochervinskii V.V., 2009, *Crystallogr. Reports. Suppl.* **54**. 7. 1146-1171.

# ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР

Кочергин В.К.<sup>@</sup>, Манжос Р.А., Комарова Н.С.,

Коткин А.С., Кривенко А.Г.

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия,*

<sup>@</sup>kocherginvk@yandex.ru

Реакция восстановления кислорода (РВК) является основной катодной реакцией в топливных элементах и металл-воздушных батареях. Вопреки очевидным недостаткам (высокая стоимость, ограниченные ресурсы, деградация катализатора в процессе эксплуатации и низкая скорость РВК) платина и металлы платиновой группы все еще широко используются в качестве катализаторов РВК в катодах топливных элементов [1]. Поэтому, поиск и создание не содержащих благородных металлов, экономически выгодных, высокоэффективных и стабильных катализаторов представляет большой исследовательский интерес.

Одним из перспективных подходов к решению проблемы является разработка композитных бесплатиновых катализаторов РВК на основе графеновых структур, допированных различными р-элементами, и декорированных оксидами переходных металлов, такими как Mn, Co, Fe, Ni и др. Такие материалы наряду с высокой каталитической активностью характеризуются низкой стоимостью, нетоксичностью и большими природными запасами сырья для их производства. Однако все известные способы получения таких катализаторов имеют ряд недостатков, среди которых можно выделить: многостадийность процесса синтеза, высокую стоимость и неэкологичность. В связи с этим в последнее время всё большую популярность приобретают работы по использованию электрохимических методов синтеза малослойных графеновых структур (МГС), основанных на эффекте расщепления углеродного электрода при подаче на него потенциала относительно второго электрода. При электрохимическом расщеплении графита с использованием импульсов высокого напряжения, налагаемых на помещенные в раствор электроды, и при достижении определённой плотности тока синтез МГС происходит в режиме электролизной плазмы. Несомненным преимуществом этого подхода является

уникальная вариабельность электрохимических способов синтеза углеродных наноструктур:

В данной работе в результате одностадийного процесса был синтезирован наноккомпозит допированных азотом МГС, поверхность которых декорирована смешанной кобальто-марганцевой шпинелью – FLGS-N/Mn<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>. Синтез осуществляли в результате плазмoeлектрохимического расщепления графита в растворе 1MNaNO<sub>3</sub> + 0.005MMnSO<sub>4</sub> + 0.005MCoSO<sub>4</sub> + 0.01M Melamine путем наложения чередующихся импульсов высокого напряжения различной полярности амплитудой +300 В и –150 В. Более детальное описание установки приведено в [2]. Полученный наноккомпозит был подробно охарактеризован с помощью рентгено-фазового и элементного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгено-фотоэлектронной спектроскопии. Кроме того, были получены кинетические параметры РБК методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ), а также проведены сравнительные исследования стабильности синтезированного и коммерческого платиносодержащего катализаторов. Показано, что на полученном катализаторе происходит полное восстановление кислорода в широком диапазоне потенциалов, в то же время FLGS-N/Mn<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> имеет лучшие характеристики стабильности, чем Pt/C.

Результаты работы свидетельствуют о возможности создания эффективных бесплатиновых катализаторов РБК на основе наноккомпозитов углеродных наноструктур путём плазмoeлектрохимического расщепления графита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00310).

[1] Nie Y., Li L., Wei Z., 2015, Chem. Soc. Rev.**44**. 2168-2201.

[2] Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Piven N.P., Manzhos A.P., 2019, Instr. Sci. Tech.**47**. 535–544.

## КОМПОЗИТНАЯ УГЛЕРОДНАЯ НАНОБУМАГА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Крестинин А.В.<sup>1,@</sup>, Голодков О.Н.<sup>1</sup>, Кнерельман Е.И.<sup>1</sup>, Рычагов А.Ю.<sup>2</sup>,  
Вольфович Ю.М.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии*

*им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

@ kresti@icp.ac.ru

Композитная углеродная нанобумага (КУНБ, Рис.1, 3) получена карбонизацией нанокompозита резорцин-формальдегидного ксерогеля и коммерческих углеродных нанотрубок (продукт TUBALL, OCSiAl, Россия, Рис.2) толщиной 100 – 300 мкм и плотностью от 0.1 г/см<sup>2</sup> до 0.5 г/см<sup>2</sup>. Нанобумага обладает механической прочностью и электронной проводимостью более 10 Сим/см. По данным адсорбции азота микропористую структуру нанобумаги формирует карбонизованный RF-ксерогель, а мезопористую структуру образуют нанотрубки. Максимальная емкость электродов из КУНБ в водном электролите 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> достигает 150 Ф/г и 54 Ф/см<sup>3</sup>. По удельной массовой емкости нанобумага соответствует наилучшему значению, достигнутому ранее для углеродного аэрогеля: 160 Ф/г. По удельной объемной емкости нанобумага превышает характеристики карбонизованного композита из углеродных микроволокон (fiber paper Sigracet) с RF-ксерогелем. Измерение характеристик лабораторной сборки симметричного суперконденсатора (СК) в водном электролите 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при работе конденсатора с эффективностью EF=95% показали удельные характеристики по энергии  $E_{0.95,SC} = 0.9$  Вт×ч/л при мощности  $P_{0.95,SC} = 2.1$  кВт/л. По этим параметрам суперконденсатор с электродами из КУНБ превышает СК с электродами из композита RF-ксерогель с микроволоконками (fiber paper Sigracet), но слегка уступает наилучшим образцам электродов из графена в водном электролите. По цене электрод из КУНБ ориентировочно будет в ~ 20 раз дешевле электрода из графена. Нанобумага удобна для использования в суперконденсаторах, в качестве газораспределительных слоев в топливных ячейках и других электрохимических приложениях.

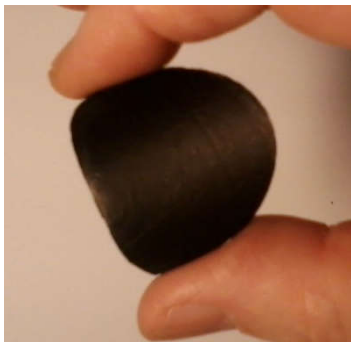


Рис.1 Образец нанобумаги.

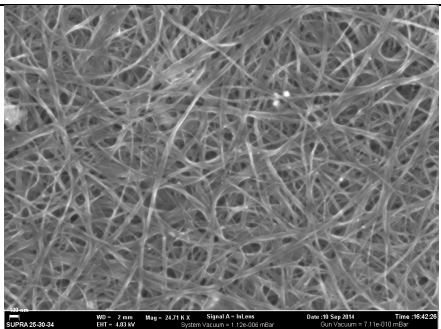


Рис.2. СЭМ, Продукт TUBALL после очистки от металла-катализатора.

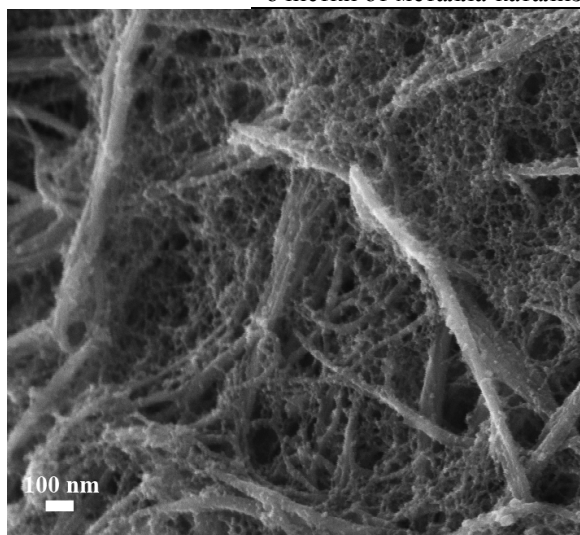


Рис.3. СЭМ. Вид нанокompозита после карбонизации.

**СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК  
СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С  
ФОТОАКТИВНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ИХ СТРУКТУРНЫХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Криничная Е.П.<sup>1,@</sup>, Иванова О.П.<sup>1</sup>, Голубь А.С.<sup>2</sup>, Лененко Н.Д.<sup>2</sup>,

Румянцев Б.М.<sup>1</sup>, Журавлева Т.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия*  
*@elkrina@mail.ru*

Наноструктурированные пленки гетерослоистых соединений нанодисперсного дисульфида молибдена, интеркалированных фотоактивными компонентами, с проводимостями близкими к проводимостям в монокристаллах MoS<sub>2</sub> могут представлять интерес для создания и оптимизации преобразователей солнечной энергии в электрическую и других оптоэлектронных устройств.

Для синтеза пленок интеркалированных соединений MoS<sub>2</sub> использовали метод монослоевого диспергирования [1, 2]. В результате совместной упаковки из жидкой среды отрицательно заряженных монослоев MoS<sub>2</sub> и «гостевых» слоев органических катионов (родамин R6G, оксазин, гексадецилтриметиламмоний, триэтилбензиламмоний) и гидроксосоединений Ni и Co, были получены интеркалированные соединения MoS<sub>2</sub>: (R6G)<sub>0,07</sub>MoS<sub>2</sub>, (Ox)<sub>0,11</sub>MoS<sub>2</sub>, [C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N]<sub>0,3</sub>MoS<sub>2</sub>, (Et<sub>3</sub>BzN)<sub>0,17</sub>MoS<sub>2</sub>, [Ni(OH)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>]<sub>0,5</sub>MoS<sub>2</sub>, и [Co(OH)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>]<sub>0,5</sub>MoS<sub>2</sub>. Коллоиднообразные фрагменты интеркалированных соединений MoS<sub>2</sub> затем были нанесены методом послойного полива на кварцевые подложки (толщина пленок d=0.15 ÷ 0.60 мкм) для дальнейших исследований структурных характеристик и фотоэлектрических свойств. Структуру и особенности рельефа поверхности нанокристаллических пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем микроскопе СММ–2000 (Россия) в контактном режиме с использованием зонда из нитрида кремния марки MSCT–AUNW фирмы VEECO с радиусом закругления иглы ≥4 нм. Математическую обработку кадров, полученных при сканировании образцов, и анализ изображений осуществляли с помощью программного обеспечения «Scan Master».

Измерения темновой и фотопроводимости выполняли в криостате ROK 10-300 (фирма “Leybold”) двухзондовым методом в

вакууме на автоматической лабораторной установке на базе электрометра SMU-237 Keithley.

Поверхности пленок интеркалированного  $\text{MoS}_2$  представляют собой достаточно плотные «упаковки» ступенчато–слоистых структур, произвольно ориентированных по отношению к плоскости подложки. Расположенные на поверхности нанокристаллиты имеют четкую огранку и отличаются друг от друга размерами. В зависимости от природы интеркалата и толщины пленки наблюдается неоднородность структурных изменений поверхности, которую можно объяснить особенностями процесса образования кристаллических структур при формировании пленки на подложке. Получены интегральные кривые гранулометрического состава, построены гистограммы распределения наблюдаемых на поверхности нанокристаллитов по размерам, оценена величина среднеквадратичной шероховатости пленок.

Измерения значений фотопроводимости показали, что для пленок  $[\text{Ni}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y]_{0.5}\text{MoS}_2$  и  $[\text{Co}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y]_{0.5}\text{MoS}_2$  величина фотопроводимости ( $\lambda_{\text{возб}} = 650$  нм) больше, чем для  $\text{MoS}_2$  в  $\sim 8$  и  $40$  раз, соответственно, и приближается к значению фотопроводимости в монокристаллах  $\text{MoS}_2$ . Значения  $\sigma_{\text{ph}}$  в остальных пленках меньше. Величины фотопроводимости коррелируют с соответствующими значениями темновой проводимости, что указывает на то, что транспорт зарядов (а не процессы генерации) в пленках является лимитирующим процессом для величины фототока. В результате проведенных исследований выявлены закономерности формирования высоко ориентированных сплошных кристаллических пленок интеркалированного  $\text{MoS}_2$  в процессах их «самосборки» на поверхности кварцевых подложек. Изменение степени кристалличности поверхности в зависимости от природы интеркалата и толщины пленок дает возможность целенаправленного модифицирования структуры и свойств нанокристаллических пленок.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№ 01201253304).

[1] Golub A.S., et al, 2012, Solid State Sciences. 14. 1. 54-61.

[2] Krinichnaya E.P., et al, 2010, Nanotechnologies in Russia. 5. 3-4. 24-28.

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК  
ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН – СУЛЬФИД КАДМИЯ В УСЛОВИЯХ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

Криничная Е.П.<sup>1,@</sup>, Иванова О.П.<sup>1</sup>, Румянцев Б.М.<sup>1</sup>,

Завьялов С.А.<sup>2</sup>, Логинов Б.А.<sup>3</sup>, Журавлева Т.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия*

<sup>3</sup>*НИУ МИЭТ, АО Завод ПРОТОН, Москва, Зеленоград, Россия*

@elkrina@mail.ru

Нанокomпозиционные полимерные материалы являются предметом интенсивных исследований в связи с перспективами их практического использования в области фотовольтаики, сенсорики, опто- и микроэлектроники.

В настоящей работе исследованы морфологические и структурные особенности формирования гибридных тонких композитных пленок поли-*n*-ксилилен (ППК) с наночастицами CdS (толщина пленок  $d \approx 1.0$  мкм; концентрация  $C_{CdS} \approx 5-90$  об. %), полученных методом газofазной полимеризации – соконденсацией паров мономера *n*-ксилилена (пиролиз парациклофана при температуре 600<sup>0</sup> С) и паров CdS (термическое испарение) на охлаждаемые подложки из монокристаллического кремния (77К) в вакуумном реакторе (10<sup>-6</sup> Торр) с последующей полимеризацией и частичной кристаллизацией соконденсата при нагревании подложки от 77 до 300 К [1,2]. В результате сильного взаимодействия матрицы поли-*n*-ксилилена и наночастиц CdS наблюдается последовательность морфологических превращений: происходит наноструктурирование поверхности пленок с образованием периодического рельефа – исчезновение низкой упрядоченности аморфного типа и формирование более плотной структуры пленок с образованием элементов надмолекулярных наноструктур в виде нанокластеров, фрактальных и дендритоподобных образований (Рис. 1). Результаты количественного анализа шероховатости поверхности пленок ППК–CdS, гистограммы дифференциального распределения частиц по размерам, интегральные кривые гранулометрического состава пленок, полученные с использованием программного обеспечения «Scan Master» для анализа морфологии и структуры поверхности, показали, что концентрация  $C_{CdS} \approx 20$  об.% является критической для модификации поверхности



пленок поли-*n*-ксилилена наночастицами CdS, а наименьшей шероховатостью ( $R_q = 2.22$  нм) обладает поверхность пленки ППК–CdS с  $C_{CdS} \approx 50$  об. %.

Наличие структурно–фазовых превращений в полимерной матрице от концентрации наполнителя подтверждены данными рентгенодифракционного исследования.

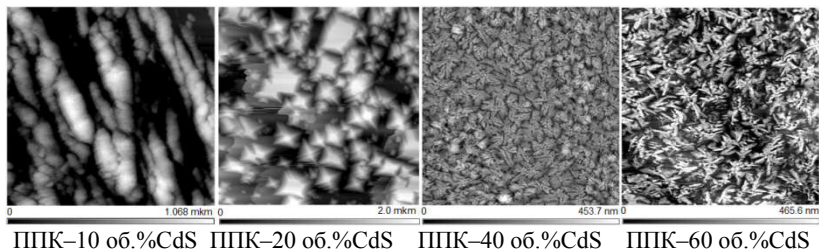


Рис. 1. АСМ–микрофотографии (СММ–2000) 2D–изображений рельефа поверхности нанокomпозитных пленок ППК–CdS. Материал подложек: монокристаллический кремний. Область сканирования: 14x14 мкм.

В результате проделанной работы обнаружено, что изменение количества нанодисперсной фазы CdS ( $C_{CdS} \approx 5 \div 90$  об. %) в матричном пространстве поли-*n*-ксилилена приводит к перестройке надмолекулярной структуры приповерхностного активного слоя самоорганизующихся пленок ППК–CdS на кремниевых подложках в условиях полимеризации из газовой фазы. Установлено, что наблюдаемые структурные изменения в процессах формирования и роста тонких пленок ППК–CdS свидетельствуют о появлении упорядоченности в ППК–матрице, обусловленной механизмом полимеризации, и повышением степени кристалличности в присутствии наноразмерных частиц CdS.

Полученные результаты представляют интерес для дальнейшего изучения их спектральных свойств и могут быть использованы при разработке условий получения нанокomпозиционных полимерных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН (№01201253304).

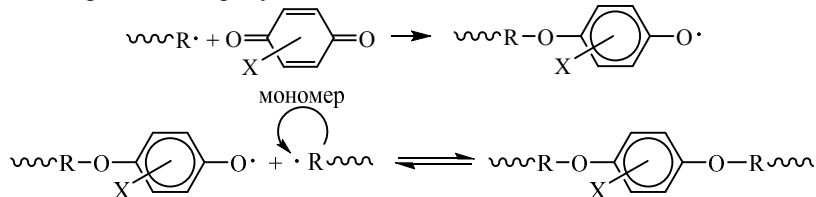
[1] Zavyalov S.A., Pivkina A.N., Schoonman J., 2002, Solid State Ionics. 147. 415–419.

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ *n*-ХИНОНОВ

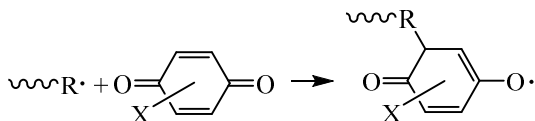
Кузнецова Ю.Л.<sup>@</sup>, Вавилова А.С.

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
<sup>@</sup>kyul@yandex.ru

Традиционные ингибиторы радикальной полимеризации *n*-хиноны (бензохинон, 2,5-ди-*трет*-бутил-*n*-бензохинон, нафтохинон и дурохинон) исследованы в качестве агентов обратимого ингибирования. Радикальная полимеризация алкил(мет)акрилатов [1] и стирола представляет собой совокупность двух процессов: ингибированной полимеризации и полимеризации по механизму обратимого ингибирования. Ингибирующее действие *n*-хинонов связано с акцептированием молекулой ингибитора двух радикалов роста. Аддукт радикалов роста и *n*-хинона (макроинициатор) гомолитически обратимо диссоциирует, генерируя стабильный арилоксильный макрорадикал и радикал роста, превращая необратимое ингибирование в обратимое. Общая схема полимеризации в присутствии *n*-хинонов описывается схемой:



Полиалкил(мет)акрилатные радикалы в отличие от полистирольных присоединяются к *n*-хинону не только по C=O связи, но и по C=C:



Взаимодействие полиалкил(мет)акрилатных радикалов с *n*-хинонами изучали с помощью метода УФ-спектроскопии.

Возможность контролируемой полимеризации алкил(мет)акрилатов в присутствии *n*-хинонов при 60°C и 80°C определяется строением мономера. Были исследованы

метилметакрилат, бутилметакрилат и бутилакрилат. Скорость полимеризации для всех мономеров определяется ингибирующим действием *n*-хинона. Эволюция кривых молекулярно-массового распределения полиалкил(мет)акрилатов, наоборот, сильно зависит от строения мономера. Особенно сильно это проявляется при изучении процессов реиницирования. Установлено, что в случае бутилметакрилата обратимое ингибирование отсутствует, то есть реализуется только ингибированная полимеризация.

Полимеризация стирола в присутствии *n*-хинонов возможна при температуре 125°C. При более низких температурах полимер не образуется. Кинетика полимеризации зависит от ингибирующего действия *n*-хинонов. Молекулярные-массовые характеристики в первичной полимеризации не меняются. Эволюция кривых молекулярно-массового распределения наблюдается только при изучении процессов реиницирования: пост-полимеризации и блок-сополимеризации. Эффективность макроинициатора определяется строением *n*-хинона.

Таким образом, доля обратимого ингибирования в полимеризации алкил(мет)акрилатов и стирола в присутствии *n*-хинонов определяется строением мономера и *n*-хинона, а также температурой процесса.

[1] Калинина Е. А., Вавилова А. С., Сустаева К. С., Кузнецова Ю. Л., 2021, Изв. АН. Сер. хим. **70**. 1775-1783

## МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ЭПОКСИДНОМ СВЯЗУЮЩЕМ ЭД-20

Кузуб Л.И.<sup>@</sup>, Гурьева Л.Л., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р.

*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>@</sup> kuzub@icp.ac.ru

Создание новых нанокомпозитных (НК) материалов на основе диэпоксидных олигомеров ЭД-20 и наночастиц серебра (НЧС) является актуальным направлением в современном материаловедении. Необходимые характеристики для реализации свойств НЧС в эпоксидных НК - стабильность, монодисперсность, размеры и форма, зависят от способа и условий их формирования. В работе исследован механизм формирования НЧС из прекурсора-олигостирилмонокарбоксилата серебра (*OC-COOAg*), синтезированного в [1] (ММ=1000, ММР=1.1) по реакции его восстановления диэпоксидным олигомером ЭД-20, приводящей к образованию НЧС с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами, хорошо совместимыми с эпоксидным связующим.

Методами UV-vis- и ИК-спектроскопии, ПЭМ и вискозиметрии изучена кинетика формирования НЧС. Показано, что формирование НЧС осуществляется путем растворения *OC-COOAg* в диэпоксидной смоле через реакцию образования дифильных комплексов между организованными в обратные мицеллы молекулами *OC-COOAg* и электронодонорными группами эпоксидной смолы с последующим восстановлением и образованием зародышей НЧС  $Ag^+ \rightarrow Ag^0 \rightarrow (Ag^0)_n$  по концам диэпоксидного олигомера и/или по олигомерной цепи.

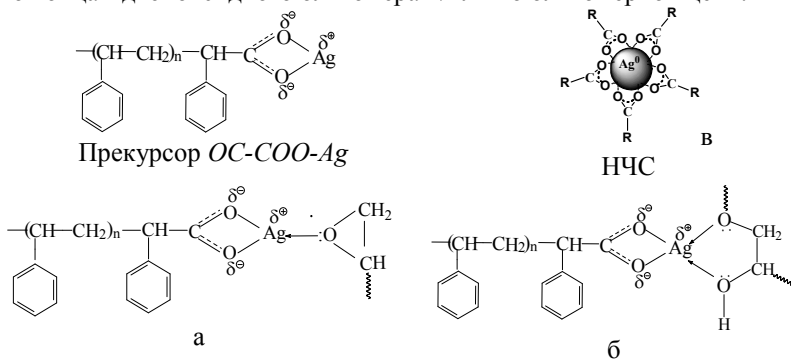


Рис. 1. Комплексы *OC-COOAg* с электронодонорными фрагментами диэпоксида ЭД-20 (а, б) и схема НЧС (в)

Исследованы кинетические закономерности накопления НЧС в интервале температур 60-75°C при концентрации прекурсора 0.3%мас. Пороговая температура перехода реакционной системы в мицеллярный раствор составляет  $T=75^{\circ}\text{C}$ .

Определены  $E_{\text{акт}}$  образования НЧС в “индукционном периоде”,  $E_{\text{акт}}=140\pm 10$  кДж/моль, на стадии накопления НЧС,  $E_{\text{акт}}\approx 100$  кДж/моль и энергия активации вязкого течения ЭД-20 в интервале температур 60-75°C. Соизмеримость энергий активации свидетельствует о существенной роли диффузии в процессе формирования НЧС.

По мере накопления НЧС меняется топологическая структура ЭД-20 с НЧС в результате образования статистического набора агрегатов из сферических НЧС, имеющих произвольную форму и размеры, в которых НЧС разделены олигостирилкарбоксилатными лигандами. Рост электродинамического взаимодействия между агрегатами проводимости НЧС приводит к уширению, сдвигу и расщеплению индивидуальных резонансов в спектрах ППР (рис.2).

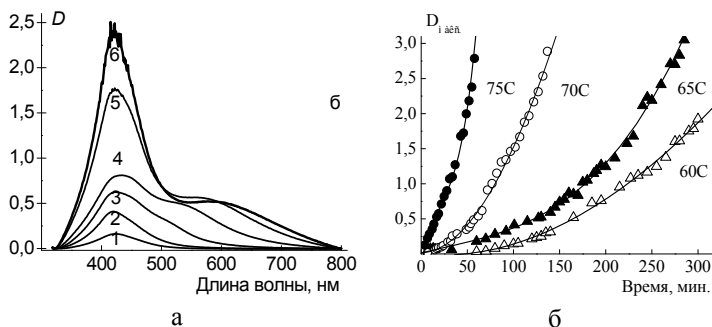


Рис.2. Спектры ППР (а) и кинетические кривые (б) реакционной системы ЭД-20 с  $OC-COOAg$ .  $OC-COOAg$ , мас. %: 0.6 (а), 0.3 (б).

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (контракт № 19-53-15016). Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0012, № гос. регистрации № ААА-А19-119032690060-9 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН

[1] Гурьева Л.Л., Ткачук А.И., Кузуб Л.И. и др., 2013, Высокомолек. соед. Сер. Б. **55 (3)**. 354.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРПОЛИМЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕЙ ОСНОВЫ АНТИОТРАЖАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

Курбатов В.Г.<sup>1,2,@</sup>, Пугачёва Т.А.<sup>1</sup>, Комендант Р.И.<sup>1</sup>, Ваганов Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Ярославский государственный технический университет*

@kurbatovvg@list.ru

Антиотражающие покрытия являются неотъемлемой частью фотолитографического процесса, позволяющие избежать возникновения дефектов на изображении формируемом с помощью фоторезиста. К антиотражающему покрытию предъявляются достаточно жесткие требования по толщине слоя, который определяет поглощение покрытия.

Изменение структуры полимера и в частности содержания функциональных групп, таких как гидроксильные, будет оказывать влияние на процесс нанесения покрытий. Помимо структуры полимера существенное влияние на нанесение покрытий строго заданной толщины с низким уровнем дефектов будет влиять выбор растворителя. Оба этих фактора будут оказывать влияние на толщину, получаемого покрытия и, следовательно, на его поглощение. Ввиду этого необходимо оценить вязкость растворов полимеров с различным содержанием гидроксильных групп в различных растворителях

В работе использовались терполимеры метилметакрилата, стирола и 2-гидроксиэтилметакрилата с различным содержанием гидроксильных групп. В качестве растворителей для приготовления растворов терполимеров использовались тетрагидрофуран (ТГФ), метоксипропанол (МОП) и метоксипропилацетат (МПА). Содержание полимера во всех растворах составляло 3% масс. Реологические исследования проводились с использованием реометра AntonPaarMCR 702 TwinDrive. В качестве измерительной системы использовали систему «плоскость-плоскость» диаметром 50 мм. Измерения кривых течения и вязкости проводили в режиме контролируемой скорости сдвига.

С увеличением содержания гидроксильных групп в составе терполимера вязкость растворов возрастает, что обусловлено наличием межмолекулярных взаимодействий между цепями полимера. При этом с ростом содержания гидроксильных групп система будет

характеризоваться более явным псевдопластическим характером течения.

В зависимости от используемого растворителя также будут меняться реологические характеристики раствора полимера, что в дальнейшем скажется на процессе формирования покрытия. Наибольшей вязкостью будут характеризоваться растворы, изготовленные с использованием растворителя большую вязкость и наиболее склонного к образованию водородных связей. Наибольшей вязкостью характеризуются растворы в МОР, а наименьшей – в ТГФ. Было отмечено, использование в качестве растворителя МПА, с определенного содержания гидроксильных групп приводит к получению опалесцирующих растворов, что говорит о их коллоидном характере.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ  
“УМНЫХ” ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ  
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ**

Курмаз С.В.<sup>1,@</sup>, Фадеева Н.В.<sup>1</sup>, Горшкова А.И.<sup>1,2</sup>, Кнерельман Е.И.<sup>1</sup>,  
Давыдова Г.И.<sup>1</sup>, Конев Д.В.<sup>1</sup>, Курмаз В.А.<sup>1</sup>, Емельянова Н.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*  
@ skurmaz@icp.ac.ru

Одним из актуальных направлений полимерной химии является создание синтетических рецепторов для различных органических молекул (лекарств, пестицидов, аминокислот, стероидов, олигопептидов и пр.). В связи с этим, молекулярно импринтированные полимеры (МИПы), способные распознавать молекулы-шаблоны или близкие к ним по строению молекулы, являются предметом особого внимания исследователей [1].

В настоящей работе обсуждаются физико-химические аспекты формирования полимерных сеток на основе N-винилпирролидона (ВП) с точки зрения основных критериев нековалентного импринтинга: наличия предполимеризационных комплексов между импринт-молекулой и функциональными группами мономеров, образующих полимерный каркас, ее адсорбции полимерным матриксом и удаления из него, а также возможности связывания с соответствующими сайтами сополимера при распознавании. Их доступность обеспечивается за счет мезопористой структуры матриксов, возникающей при использовании наноструктурированных сополимеров ВП в качестве порогенов.

Стабильные мезопористые полимерные сетки различного мономерного состава получали с помощью трехмерной радикальной сополимеризации (ТРСП) ВП с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) и поли(этиленгликоль) метиловым эфиром метакрилата (ПЭГММА) в массе; в качестве макромолекулярных порогенов использовали сополимеры ВП разветвленной структуры соответствующего состава, синтезированные с помощью радикальной сополимеризации (схема). Определены их составы, молекулярные массы и гидродинамические радиусы в полярных средах.



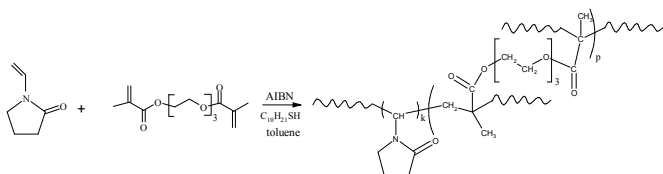


Схема. Реакция получения разветвленных сополимеров ВП-ДМТЭГ.

В ходе ТРСП мономер-полимерных смесей различного состава макромолекулярные добавки выделялись в отдельные микрофазы в результате микрофазового разделения и были экстрагированы с помощью термодинамически “хорошего” растворителя. Удельную поверхность полученных сетчатых полимерных матриц определяли методами низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ-анализ) или адсорбции бенгальского розового (БР) из воды; их морфологию поверхности исследовали с помощью СЭМ. Показано, что 3D полимерные матрицы ВП-ПЭГММА-ДМТЭГ имели менее развитую удельную поверхность по сравнению с матрицей ВП-ДМТЭГ. Это связано с высокой термодинамической совместимостью соответствующего макромолекулярного порогена, образующего микрофазы малого размера в этих полимерных матрицах. Данные по десорбции БР, электронной спектроскопии и электрохимии указывают на взаимодействие между БР и сополимером, которое подтверждается также квантово-химическим моделированием. Показано, что наиболее стабильными являются структуры Н-комплексов, образующихся за счёт связывания атома кислорода карбонильной группы ВП и ОН-группы ксантенового кольца БР.

Полученные результаты свидетельствуют о реализации основных критериев нековалентного импринтинга и, соответственно, высоком потенциале полимерных сеток ВП для распознавания красителей семейства флуоресцеина, используемых в биомедицинской практике в качестве наномаркеров.

Работа выполнена по темам государственного задания АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119032690060-9, АААА-А19-119061890019-5, АААА-А19-119022690098-3 с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы” (№ 77601).

[1] Cormack PAG, Mosbach K. 1999. React Funct Polym. **41**. 115-124.

## КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕТАКРИЛАТНЫХ НАНОГЕЛЕЙ МЕТОДОМ «ЖИВОЙ» ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Курочкин С.А.<sup>1,2,@</sup>, Березин М.П.<sup>1</sup>, Бубнова М.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*МГТУ им. Н.Э. Баумана*

@oligo@icp.ac.ru

Синтез наногелей методом трехмерной радикальной полимеризации осуществляют в сильноразбавленных растворах полифункциональных мономеров с целью увеличения вероятности протекания реакции внутримолекулярной сшивки. На критическую конверсию гелеобразования для таких систем оказывает влияние как соотношение полифункционального мономера и агента «живой» полимеризации, которое определяет длину первичной полимерной цепи, так и разбавление системы инертным растворителем.

С целью определения оптимальных условий синтеза полимерных наногелей была исследована радикальная (со)полимеризация диметакрилататриэтиленгликоля (ДМТЭГ) и метилметакрилата (50:50 мас.%) при разном разбавлении мономеров толуолом в присутствии разных количеств дибензилтритиокарбоната (БТК), как агента обратимой передачи цепи.

При концентрациях БТК, относительно низких по отношению к полифункциональному мономеру ДМТЭГ (3-30 мас.%), влияние длины первичной полимерной цепи, задаваемой концентрацией БТК, на возможность сдвига критической конверсии гелеобразования за 100% очень незначительное. При наименьшем количестве БТК по отношению к ДМТЭГ (3 мас.%) требуется содержание толуола равное 90 мас.%, чтобы получить растворимый продукт, в то время как при содержании БТК 10 и 30 мас.% по отношению к ДМТЭГ растворимые продукты образуются при разбавлении системы толуолом 88 мас.% и более и 86 мас.% и более, соответственно. Содержание дибензилтритиокарбоната в исходной смеси незначительно влияет на минимальное содержание толуола, необходимое для получения растворимого полимерного продукта.

Методом динамического рассеяния света определены гидродинамические радиусы рассеивающих центров в толуольных растворах синтезированных наногелей. Показано, что при увеличении содержания дибензилтритиокарбоната в исходной смеси образуются растворимые полимерные продукты, содержащие преимущественно крупные макромолекулярные объекты с гидродинамическим радиусом ~ 200 нм.

# СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР И НАНОГЕЛЕЙ МЕТОДОМ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Курочкин С.А.<sup>1,2,@</sup>, Григорьян К.А.<sup>1</sup>, Грачев В.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*МГТУ им. Н.Э. Баумана*

@oligo@icp.ac.ru

В зависимости от термодинамического качества используемого растворителя при проведении трехмерной радикальной полимеризации в сильноразбавленных растворах могут образовываться либо полимерные наногели (в хорошем растворителе), либо полимерные микросферы (в осадителе). В работе апробирован синтез полимерных наногелей и микросфер методом трехмерной радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола.

Показано, что при проведении трехмерной радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола в растворе с 95%-м содержанием растворителя или осадителя гелеобразования не наблюдается, что свидетельствует об образовании полимерных наногелей в случае использования толуола, а в случае н-бутанола в совокупности с наблюдаемым помутнением раствора – об образовании полимерных частиц микронного размера.

Методом оптической микроскопии показано, что при проведении трехмерной радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии 95 мас.% н-бутанола в отсутствие стабилизатора образуются бесформенные полимерные микрочастицы с широким распределением по размеру, и, напротив, с добавлением поли-N-винилпирролидона, как стабилизатора, образуются полимерные микросферы с узким распределением по размеру при среднем диаметре частиц 1-3 мкм в зависимости от содержания дивинилбензола.

Методом динамического рассеяния света в режиме прямой регистрации интенсивности рассеяния света в ходе полимеризации показано, что формирование единичной полимерной микросферы происходит в течение ~ 1 часа, и микросферы после определенного времени коллапсируют, по-видимому, в результате образования густой полимерной сетки.

Разработана математическая модель трехмерной радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола, на основе которой

проведена оценка влияния разных кинетических параметров на величину критической конверсии гелеобразования и по экспериментальной величине критической конверсии гелеобразования определены величины кажущейся константы скорости реакции внутримолекулярной сшивки (циклизации) в массе и в 50%-м растворе и степень циклизации сшитых полистиролов.

**РОЛЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА  
РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ВЫСОКОРАЗВЕТВЛЕННЫХ  
ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ «ЖИВОЙ» ТРЕХМЕРНОЙ  
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Курочкин С.А.<sup>1,2,@</sup>, Махонина Л.И.<sup>1</sup>, Перепелицина Е.О.<sup>1</sup>,  
Бубнова М.Л.<sup>1</sup>, Грачев В.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный технический университет*

*им. Н.Э. Баумана*

@oligo@icp.ac.ru

Трехмерная радикальная полимеризация – это один из методов получения высокоразветвленных полимеров. Трехмерная радикальная полимеризация, обычно используемая для получения сетчатых полимеров, при создании специальных условий, регулирующих длину первичных полимерных цепей – элементарных строительных блоков макромолекул разветвленной архитектуры, позволяет синтезировать полимеры с заданной степенью разветвления (относительное количество разветвляющего мономера) без риска гелеобразования вплоть до полного исчерпания мономеров.

Разработанная нами кинетическая теория образования высокоразветвленных полимеров методом «живой» трехмерной радикальной полимеризации и экспериментальные данные по синтезу разветвленных полимеров показывают, что полимерный продукт представляет собой смесь линейных, слаборазветвленных и высокоразветвленных макромолекул. Содержание высокоразветвленных макромолекул, состоящих не менее чем из семи первичных полимерных цепей, не превышает ~ 30 мас.%, то есть более половины полимерного вещества является «балластом», не обладающим уникальными свойствами.

В этой работе мы предлагаем метод увеличения доли высокоразветвленных макромолекул в полимерном продукте, основывающийся на проведении «живой» трехмерной радикальной полимеризации в среде растворителя с плохим термодинамическим качеством, добавляя к мономеру осадитель полимерных цепей.

Экспериментальное исследование радикальной сополимеризации стирола и дивинилбензола в присутствии алкоксиамина как агента «живой» полимеризации ( $T = 120^{\circ}\text{C}$ ) при

добавлении разных количеств осадителя (н-бутанол) подтверждает перспективность предложенной стратегии.

Наличие большого количества точек ветвления при конечных молекулярных массах обусловило высокоразветвленным полимерам большой практический интерес благодаря их уникальным свойствам: низкая вязкость их растворов и расплавов, а также высокая плотность функциональных групп. Разветвленные полистиролы исследованы методами эксклюзионной хроматографии в сочетании со статическим светорассеянием, вискозиметрии, ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом магнитного поля, озонлиза. Разветвленные полимеры, полученные методом «живой» радикальной полимеризации, характеризуются пониженными величинами характеристической вязкости и повышенными величинами коэффициентов самодиффузии по сравнению с линейными аналогами. С увеличением содержания высокоразветвленной фракции в синтезированных полимерах вязкостный фактор Зимма в растворе толуола уменьшается до  $g' = 0.13$ . Параметры уравнения Марка-Куна-Хаувинка для этих полимеров в растворе толуола ( $a = 0.43$ ) и тетрагидрофурана ( $a = 0.29$ ) подтверждают нелинейную архитектуру макромолекул и в совокупности с высоким содержанием «подвешенных» двойных связей свидетельствуют об их разветвленном строении.

## ТУШЕНИЕ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ РЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ ФЛЮОРОФОРОВ ОКСИДОМ ГРАФЕНА В ВОДЕ

Лобач А.С.<sup>@</sup>, Спицына Н.Г., Денисов Н.Н.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>@</sup>lobach@icp.ac.ru

Оксид графена (ОГ) представляет собой 2Днанолист, полученный путем окисления и расслоения графита. ОГ имеет в основном гидрофобную базисную плоскость с эпоксидными и гидроксильными группами в сочетании с гидрофильными краями карбоксильными групп. Ароматические домены и кислородсодержащие функциональные группы позволяют ОГ взаимодействовать с органическими флуорофорами (ОФ) посредством ковалентных, нековалентных или электростатических взаимодействий. ОГ является универсальным тушителем флуоресценции молекул, таких как флуоресцентные аминокислоты, пептиды, белки, органические красители и квантовые точки посредством передачи энергии резонанса Фёрстера (FRET) от флуоресцентного фрагмента к ОГ. Настоящее исследование посвящено исследованию тушения флуоресценции 3 катионных и анионного органических флуорофоров ОГ в воде и изучению механизма тушения.

Оптические спектры поглощения водных смесей красителей с ОГ получены на спектрофотометре UV – Shimadzu-2550 в диапазоне 200–1100 нм. Спектры флуоресценции получены на флуоресцентном спектрофотометре RF-6000 фирмы Shimadzu (ShimadzuSpectrofluorophotometer RF-6000) в 10 мм кварцевой кювете.

Изучено тушение флуоресценции четырех красителей: катионные красители Метиленовый синий (МС), Сафранин О и Родамин 6Ж; анионный краситель пиранин (НPTS, 8-гидроксипирен-1,3,6-трисульфокислота тринатриевая соль) коллоидным ОГ в фосфатном буферном растворе (рН 7.0). Влияние концентраций ОГ на тушение ОФ изучали в диапазоне от 0,0.01 до 0.1 мг/мл. Эффективность тушения увеличивалась с увеличением концентрации ОГ (рис.). График Штерна-Фольмера  $F_0/F$  в зависимости от концентрации ОГ, где  $F_0$  и  $F$  - интенсивность флуоресценции в максимумах в отсутствие и в присутствии ОГ, соответственно, показал линейный эффект тушения при добавлении ОГ в раствор (не приведены). В приближении линейности определены константы  $K_{SV}$  равные 906, 209, 82 и 28 мл/мг для МС, Р6Ж, сафранина и пиранаина, соответственно. Изучение

спектров поглощения растворов ОФ и ОГ показали, что существует взаимодействие МС, Р6Ж, сафранина с ОГ сопровождаемое изменением спектров поглощения зависимое от концентрации ОГ. Это указывало на образование комплексов между основным состоянием ОФ и тушителем ОГ. Спектры раствора пиранина с ОГ представляли собой сумму спектров компонентов и не зависели от концентрации ОГ. Эти данные был интерпретированы как наличие статического механизма тушения МС, Р6Ж, сафранина ОГ, а тушение пиранина происходит по динамическому механизму. Предложенная гипотеза будет проверена измерениями времен затухания флуоресценции в этих смесях.

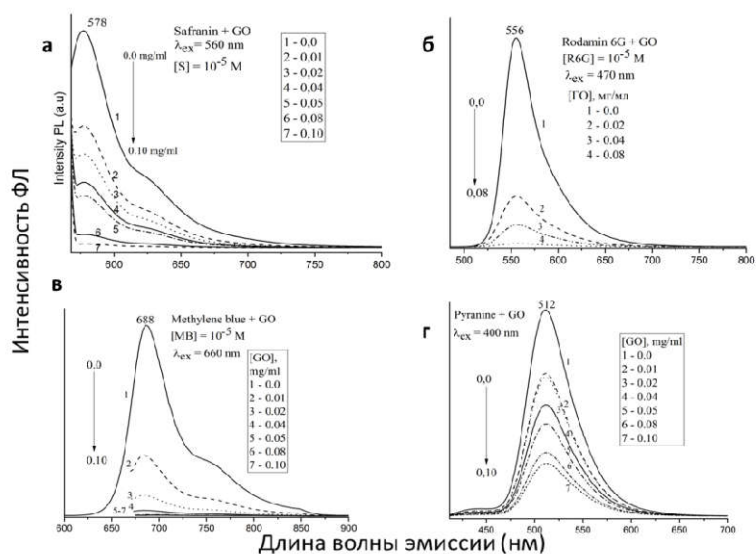


Рис. Тушение флуоресценции ОФ при добавлении различных концентраций ОГ. а – Сафранин, б – Родамин 6Ж, в – Метиленовый синий, г – Пиранин. Концентрация ОФ  $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .  $[ОГ] = 0.01 - 0.10 \text{ мг/мл}$ .

Работа выполнена в рамках Гос. заданий, регистрационный номер № АААА-А19-119032690060-9 (Л.А.С.), NoАААА-А19-119092390079-8 (С.Н.Г., Д.Н.Н.).



## ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА С ЛИГАНДА НА МЕТАЛЛ

Лукова Г.В.

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, РАН*

*gloukova@mail.ru*

Электронно-возбужденные состояния молекул представляют особый фундаментальный и прикладной интерес. Металлоорганические соединения являются важным классом во многих областях науки и технологий. Металлоценовые комплексы IV группы  $RCp_2MX_2$  [Cp = циклопентадиенил; M = Ti, Zr, Hf; R – заместитель(и) или мостиковая группа(ы)] послужили толчком для создания нового поколения большого семейства высокоактивных металлоорганических соединений, которые, в том числе, в течение многих лет успешно используются в гомогенном и гетерогенном катализе [1].

Электронно-возбужденные состояния с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ) являются самыми редко встречающимися и наименее изученными, особенно в случае металлоорганических молекул. Эти данные, описанные в литературе к настоящему моменту, носят несистематический, феноменологический характер [2,3].

В докладе будут освещены принципиальные окислительно-восстановительные, фотофизические, фотохимические свойства редких возбужденных состояний ПЗЛМ металлоорганических соединений [2–11], электрические дипольные моменты и сольватохромизм, фундаментальная связь между квантовым выходом люминесценции и временем жизни, граничные молекулярные орбитали и парадигма  $E_{iv} \propto \Delta E_{redox}$  [2,3,5,7,10], триплетные состояния ПЗЛМ и триплетный перенос энергии, состояния ПЗЛМ комплексов металлов III подгруппы, состояния ПЗЛМ комплексов металлов IV подгруппы (титановые, циркониевые и гафниево-комплекс), граничные молекулярные орбитали и нелокализованные состояния ПЗЛМ, состояния ПЗЛМ комплексов металлов V подгруппы, состояния ПЗЛМ прочих комплексов (представительные случаи), а также обобщение наблюдаемых фундаментальных закономерностей. Будут рассмотрены орбитальные взаимодействия между металлоценами, ненасыщенными углеводородными субстратами и органическими растворителями.

Фотохимические и фотофизические исследования комплексов с долгоживущими состояниями ПЗЛМ и их организованных систем имеют особую перспективу. Несомненно, в ближайшем будущем исследовательская область фотоники состояний ПЗЛМ получит дальнейшее значительное развитие.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием ИПХФ РАН 0089-2019-0003 (№ госрегистрации АААА-А19-119070790003-7) и работами НОЦ по химии высоких энергий химического факультета МГУ.

[1] Ed. Alt H.G., 2006, «Metallocene Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization». *Coord. Chem. Rev.* **250**. № 1–2

[2] Loukova G.V., 2010, «Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties», H.F. Chin (Ed.), *Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties*. Chapter 4 N. Y.: Nova Sci. Pub. 159–96

[3] Loukova G.V., 2022, «Ligand-to-Metal Charge Transfer Excited States in Organometallic Compounds» *in Springer Handbook of Inorganic Photochemistry*, D. Bahnemann and A.O. Patrocínio (Eds.), Springer, Chapter 19, in press. (<https://www.springer.com/gp/book/9783030637125>)

[4] Loukova G.V., Smirnov V.A., 2000, *Chem. Phys. Lett.* **329**. 437

[5] Loukova G.V., 2002, *Chem. Phys. Lett.* **353**. 244

[6] Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A., 2007, *J. Phys. Chem. A*. **111**. 10928.

[7] Loukova G.V., Strelets V.V., 2001, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **66**. 185

[8] Loukova G.V., Huhn W., Vasiliev V.P., Smirnov V.A., 2007, *J. Phys. Chem. A*. **111**. 4117

[9] Loukova G.V., Vasiliev V.P., Milov A.A., Smirnov V.A., Minkin V.I., 2016, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **327**. 6

[10] Loukova G.V., Milov A.A., Vasiliev V.P., Minkin V.I., 2016, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**. 17822

[11] Лукова Г.В., Милов А.А., Васильев В.П., Минкин В.И., 2020, *Изв. АН. Сер. хим.* 218

## СТРУКТУРНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРНО СЛОЖНЫХ МЕТАЛЛОЦЕНОВ 4 ГРУППЫ

Лукова Г.В.<sup>1,@</sup>, Милов А.А.<sup>2</sup>

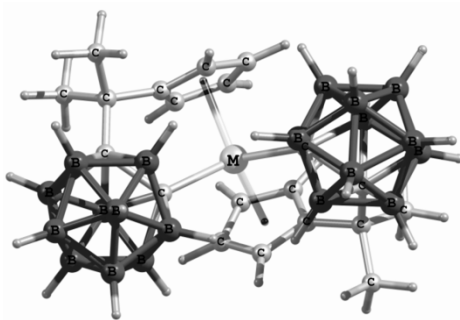
<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Южный научный центр Российской Академии наук, Ростов-на-Дону  
@gloukova@mail.ru

Металлоценовые комплексы подгруппы титана являются основными компонентами катализаторов многих органических реакций (как, например, полимеризации непредельных углеводородов [1]) и активации малых молекул, обладают самыми редкими и наименее изученными возбужденными состояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ) [2-7], в том числе уникальными фосфоресцентными <sup>3</sup>ПЗЛМ [3-7]. Установление связей между структурой и свойствами соединений этого класса остается нерешенной задачей металлоорганической химии, металлокомплексного катализа и молекулярной фотоники. Моделирование геометрии и свойств возбужденных состояний неклассических соединений, в особенности металлоорганических, является труднорешаемой задачей [8].

В настоящей работе квантово-химическими методами различного уровня теории впервые оценены основные геометрические и орбитальные характеристики, электрический дипольный момент, оптические характеристики сложных неклассических соединений – *d<sup>0</sup>ansa*-металлоценов с полиэдрическими карборанильными  $\sigma$ -лигандами, имеющих  $C(CH_3)_2$  мостики между лигандами  $\pi$ - и  $\sigma$ -типа:  $M(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-}CrCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$  ( $M = Ti, Zr$  и  $Hf$ ,  $Cr$  – циклопентадиенил), обладающих редкими

излучательными состояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ) в жидкой фазе. Продемонстрировано, что расчетные методы с хорошей точностью воспроизводят экспериментальные данные (структуру, спектры поглощения).



Симулированы электронные спектры

возбуждения  $d^0$ -металлокомплексов, характеризующиеся практически идеальным совпадением с экспериментальными данными. Показано, что несмотря на наличие M–C  $\sigma$ -связей  $d^0$ -металлоцены дикарборанилы, в отличие от диметильных комплексов, обладают ПЗЛМ состояниями с переносом заряда с Cr  $\pi$ -лигандов на металл, большим молекулярным дипольным моментом и фотолюминесцентными свойствами, что объединяет их с дихлоридными аналогами, в которых отсутствуют M–C  $\sigma$ -связи.

В настоящей работе впервые смоделированы фотофизические и структурные характеристики энантиомеров  $d^0$ -металлоценов на примере триады структурно сложных комплексов подгруппы титана  $M(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-CrCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$  (M = Ti, Zr и Hf).

На примере  $\text{Hf}(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-CrCMe}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C})_2$  впервые оценены изменения структуры и дипольный момент металлокомплекса при переходе из основного состояния  $S_0$  в  $S_1$  ( $^1$ ПЗЛМ). Обнаружено, что дипольный момент целевого гафноцена в состоянии  $S_1$  возрастает ( $\Delta\mu > 0.5$  Дебай), что подтверждает образование электронно-возбужденного состояния с переносом заряда.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием ИПХФ РАН 0089-2019-0003 (№ государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7), госзаданием ЮНЦ РАН 01201354239 и работами НОЦ по химии высоких энергий химического факультета МГУ.

[1] Ed. Alt H.G., 2006, «Metallocene Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization». Coord. Chem. Rev. **250**. № 1–2

[2] Loukova G.V., 2010, «Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties» (Ed. Chin H.F.). Chapter 4 N. Y.: Nova Sci. Pub. 159–96

[3] Loukova G.V., Smirnov V.A., 2000, Chem. Phys. Lett. **329**. 437

[4] Loukova G.V., 2002, Chem. Phys. Lett. **353**. 244

[5] Loukova G.V., Starodubova S.E., Smirnov V.A., 2007, J. Phys. Chem. A. **111**. 10928.

[6] Loukova G.V., Vasiliev V.P., Milov A.A., Smirnov V.A., Minkin V.I., 2016, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **327**. 6

[7] Loukova G.V., Milov A.A., Vasiliev V.P., Minkin V.I., 2016, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**. 17822

[8] Лукова Г.В., Милов А.А., Васильев В.П., Минкин В.И., 2020, Изв. АН. Сер. хим. **218**

# ВЛИЯНИЕ РЕГУЛЯТОРОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И НУКЛЕИРУЮЩИХ АГЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Малахов С.Н.<sup>1,@</sup>, Бузин А.И.<sup>1,2</sup>, Демина В.А.<sup>1,2</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*

<sup>2</sup>*Институт синтетических полимерных материалов*

*им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия*

@s.malakhov@mail.ru

Полипропилен – крупнотоннажный полимер, находящийся в числе лидеров по объемам производства и потребления. Сфера его использования чрезвычайно широка – от труб и упаковки до электроники и медицины.

В ряде случаев, например, для получения волокон методом электроформования или раздува расплава, используют низковязкий полипропилен с показателем текучести расплава 1000-2000 г/10 мин [1-3], однако российскими производителями полимерного сырья подобные марки полипропилена не выпускаются (как правило, ограничиваясь полимерами с показателем текучести расплава 30-50 г/10 мин). В этой связи весьма актуальным является поиск альтернативных способов снижения вязкости расплава для формования более тонких волокон. Одним из подобных вариантов может быть использование регуляторов молекулярной массы.

Во многих случаях на эксплуатационные свойства полимера оказывает существенное влияние его надмолекулярная структура. Полипропилен является частично кристаллическим полимером, который может образовывать кристаллы  $\alpha$ - (моноклинной),  $\beta$ - (тригональной) и  $\gamma$ -формы (орторомбической), а также смектическую мезофазу. При этом, термодинамически стабильными являются кристаллы  $\alpha$ -формы, которые и образуются при кристаллизации полипропилена в нормальных условиях. Образование кристаллитов других форм возможно при введении в полипропилен добавок – нуклеирующих агентов [4].

В данной работе были получены и охарактеризованы композиции на основе полипропилена с добавлением регуляторов молекулярной массы (органического пероксида) и нуклеирующих агентов (на основе пимелиновой кислоты). Было показано, что введение добавок нуклеирующих агентов не приводит к существенному изменению вязкости расплавов, однако увеличивает

его электропроводность. Добавление регуляторов молекулярной массы наоборот приводит к снижению вязкости расплава и не оказывает значительного влияния на электропроводность полимера. С использованием методов рентгеноструктурного анализа в больших углах и дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что исходный полипропилен и композиции после введения пероксида характеризуются преобладанием  $\alpha$ -формы кристаллитов, а в композициях, содержащих пимелиновую кислоту, и кальциевую соль (стеарат или карбонат), происходит «insitu» образование нуклеирующего агента, вследствие чего формируются кристаллиты  $\beta$ -формы. Определение краевых углов смачивания показало, что оба типа добавок не оказывают влияния на поверхностные свойства полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук (проект МК-92.2020.3).

- [1] Li X. et al., 2014, Desalination. **344**. 266-73
- [2] Bubakir M.M. et al., 2017, Key Eng. Mater. **717**. 104-11
- [3] Anyang D. et al., 2021, Soft Materials. **19**. 168-77
- [4] LibsterD. et al., 2007, Polym. Advan. Technol. **18**. 685-95

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОПЛАСТОВ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Малаховский С.С.<sup>@</sup>, Костромина Н.В.  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»  
<sup>@</sup>v.vinchiguerra@mail.ru

Ударная вязкость эпоксидных смол может быть улучшена путем диспергирования в эпоксидную матрицу термопластичных компонентов, таких как поливинилформальдегид (ПВФЭ), содержащий формильные и этилальные группы, и поливинилбутираль (ПВБ), содержащий виниловые спиртовые и бутиральные группы. Модифицированные термопластичные эпоксидные системы обычно получают путем индуцированного отверждением разделения фаз термопластичного модификатора, который изначально смешивается с эпоксидной смолой, но во время отверждения связующего разделяется на фазы. Конечные свойства систем определяются получающейся в результате фазово-разделенной морфологией, и эффективное улучшение ударной вязкости будет достигнуто только при использовании непрерывной фазы или структуры с инверсией фазы. Было обнаружено влияние поливинилацетата на свойства отвержденных эпоксидных связующих. Механические свойства – ударная вязкость ( $A$ ), прочность при растяжении ( $\sigma_p$ ), относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon_p$ ) – систем эпоксидная смола ЭД-20 - отвердитель (ИМТГФА) зависят от концентрации и структуры используемых термопластичных модификаторов (табл. 1). Такая модификация эпоксидной смолы приводит к увеличению ударной вязкости и не оказывает отрицательного влияния на механические и термические свойства отвержденного связующего.

Таблица 1. Влияние поливинилацетата на свойства ЭД-20

Состав	$A$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
ЭД-20	18	68	1,8
ЭД-20 + 10 масс.% ПВФЭ	27	62	1,2
ЭД-20 + 3 масс. % ПВБ	25	55	1,2

В отвержденной модифицированной ЭД-20 наблюдалась гетерогенность, но не наблюдалось наличие двухфазной морфологии. Это позволяет предположить, что используемые модификаторы химически связаны с эпоксидной матрицей.

**БИПОЛЯРНЫЙ ВАРИАНТ  
ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ  
ГРАФИТА КАК МЕТОД СИНТЕЗА  
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
КИСЛОРОДА**

Манжос Р.А. @, Кочергин В.К., Комарова Н.С.,  
Коткина А.С., Кривенко А.Г.

*Институт проблем химической физики РАН*  
@tmanzhos@icp.ac.ru

Допированные элементами малослойные графеновые структуры (МГС) и их наноконпозиты с оксидами переходных металлов обладают значительной каталитической активностью в реакции восстановления кислорода (РВК) и являются перспективными материалами для замены платиновых катализаторов в катодах топливных элементов. В настоящее время всё большую популярность приобретают электрохимические методы синтеза МГС. В данной работе подход биполярной электрохимии был применён для проведения электрохимического расщепления графита в двух отдельных реакционных сосудах: реализована «закрытая» схема, в которой биполярный электрод (БЭ) находится в полностью разделённых катодных и анодных пространствах.

Плазмозлектрохимическое расщепление графита проводили на установке, разработанной в лаборатории лазерной электрохимии ИПХФ РАН [1] в растворах различных электролитов: 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в ячейке I) и 0.3 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.02 М CoSO<sub>4</sub> (в ячейке II). Импульсы напряжения амплитудой 300 В подавали на фидерные электроды, имеющие по сравнению с БЭ существенно бóльшую площадь поверхности. На погруженных в раствор графитовых частях БЭ в ячейке I происходила генерация анодной плазмы, а в ячейке II – катодной плазмы. В результате в ячейках I и II были получены МГС и наноконпозит МГС с оксидами кобальта (Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС), соответственно.

МГС представляют собой тонкие графеноподобные структуры, которые в случае Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС покрыты мелкодисперсными оксидами кобальта. По данным РФЭС содержание углерода и кислорода в МГС и Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/МГС составляет 77.9 и 20.5 ат.% и 70.4 и 26.0 ат.%, соответственно. Согласно С1 s РФЭ-спектрам высокого разрешения поверхность малослойных графеновых структур функционализирована



эпоксидными, карбонильными и карбоксильными группами. Со 2p РФЭ-спектр высокого разрешения  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$  свидетельствует о том, что в состав нанокompозита входят оксиды Co (II) и (III), объёмное содержание которых по данным EDX составляет 40–45 масс.%.

Активность полученных катализаторов в РВК исследована методом вращающегося дискового электрода. Показано, что для МГС и  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$  наблюдается уменьшение перенапряжения РВК, а число электронов, участвующих в РВК, достигает 2.4–2.5 и 3.9 для МГС и  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{МГС}$ , соответственно. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности создания эффективных бесплатиновых электрокатализаторов РВК – композитов углеродных наноструктур с оксидами переходных металлов – путём электрохимического расщепления графита в режиме импульсной электролизной плазмы при биполярной схеме подключения потенциала.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № АААА-А19-119061890019-5 при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №.19-03-00310) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН (<https://equipments.icp.ac.ru/ru/equipments/ckp/ackp>).

[1] Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Piven N.P., Manzhos A.P., 2019, *Instrument. Science Technol.* **47**. 535–544.

## КАЛЬЦИЙ ФОСФАТНАЯ ПЕНОКЕРАМИКА ДЛЯ РЕЗОРБИРУЕМЫХ КОСТНЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ

Маслова Л.Ю.<sup>@</sup>, Крутько В.К., Мусская О.Н., Кулак А.И.  
Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»  
<sup>@</sup>liuboumaslava@gmail.com

В настоящее время в регенеративной хирургии костной ткани широко используют неорганические резорбируемые материалы, которые способны инициировать и поддерживать регенерацию костной ткани в области дефекта. Высокопористая керамика на основе синтетических кальцийфосфатов (КФ) различного состава и степени биоактивности, модифицированная лекарственными препаратами, специфическими белками и клетками, применяется в качестве конструкций тканевой инженерии [1–3]. Многокомпонентный фазовый состав КФ пенокерамики, представленный гидроксипатитом  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА), трикальцийфосфатом  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ) и пирофосфатом кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (ПФК), позволяет задавать определенную резорбируемость имплантата за счет различной растворимости компонентов. Биоактивность КФ пенокерамики *in vitro* оценивают по поверхностным фазовым изменениям в процессе ее выдерживания в модельном растворе Simulated body fluid (SBF), имитирующем плазму крови человека [4]. Образующийся биомиметический апатит на поверхности синтетической керамики наиболее приближен по составу и морфологии КФ, образующимся в процессе биоминерализации в организме, что дополнительно упрочняет связь между имплантатом и поврежденной костью.

Целью работы являлось исследование двух подходов к регулированию прочности и степени резорбции КФ пенокерамики: нанесение дополнительных слоев ГА и формирование биомиметического апатита в растворе SBF.

Прямой репликой пенополиуретановых матриц (GranuFoam, Китай) с использованием высококонцентрированных КФ суспензий на основе синтетического порошка ГА (800°C) [5, 6] и монокальцийфосфата моногидрата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  («Вектон», ГОСТ 10091-75, Россия) в среде 0,8% поливинилового спирта (ПВС) получена КФ пенокерамика состава 65% β-ТКФ / 25% β-ПФК / 5% α-ТКФ / 5% ГА с пористостью 60–64%. Дополнительно упрочненная КФ пенокерамика слоями ГА (800°C), которые наносили с использованием суспензии порошка ГА (800°C) в среде 0,4% ПВС, имеет статическую

прочность до 0,04 МПа при уменьшении пористости до 35%. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что нанесение дополнительных 1–3 слоев ГА (800°C) приводило к увеличению количества  $\alpha$ -ТКФ и ГА до 40%, что положительно влияет на биологическую активность материала.

Установлено, что наиболее эффективным методом повышения статической прочности без изменения архитектуры КФ пенокерамики является нанесение биомиметического апатита путем выдерживания в модельном растворе SBF. Формирование биомиметического апатитового слоя в растворе SBF приводило к повышению статической прочности пенокерамики в 4 раза при незначительном снижении пористости на 1–3%. Максимальное значение статической прочности 0,08 МПа достигнуто для КФ пенокерамики, обогащенной  $\alpha$ -ТКФ и ГА. Морфология поверхности КФ пенокерамики после выдерживания в растворе SBF представлена «пеносферами» диаметром от 2 до 6 мкм, которые локализованы в углублениях и областях с дефектами. Наиболее интенсивное формирование апатита происходило на КФ пенокерамике, максимально обогащенной  $\alpha$ -ТКФ и ГА, и характеризовалось наличием апатитовых агломератов, которые сглаживали рельеф поверхности за счет формирования сплошного слоя «пеносфер». Использование раствора SBF, сконцентрированного в 5 раз, позволяет уменьшить время образования апатита на поверхности КФ пенокерамики, при этом количество сформированного апатита увеличивалось в 6–10 раз.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке нового типа композиционной КФ пенокерамики с регулируемой скоростью резорбции и повышенным сродством к костной ткани. Резорбируемая высокопористая КФ пенокерамика сложного состава может быть использована для заполнения костных дефектов, в качестве матриц клеточных культур, стволовых клеток, факторов роста, белков и лекарственных препаратов.

- [1] Dorozhkin S., 2009, *Materials*. **1**. 399-498
- [2] Крутько В.К., 2017, *Неорг. матер.* **4**. 427-434
- [3] Сафронова Т.В., 2021, *Неорг. матер.* **5**. 467-99
- [4] Kokubo T., 2019, *J. Biomed. Mater. Res.* **5**. 968-977
- [5] Крутько В.К., 2019, *Физ.-хим. аспекты изуч. кластеров, наноструктур и наноматериалов.* **11**. 615-23
- [6] Крутько В.К., 2019, *Стекло и керамика.* **7**. 38-44

## КИНЕТИКА ВЛАГОПЕРЕНОСА В АРАМИДНЫХ КОМПОЗИТАХ.

Мельников В.В.<sup>1</sup>, Далинкевич А.А.<sup>1</sup>, Ненашева Т.А.<sup>2</sup>, Анискович А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения, г. Хотьково, Московской области.

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии  
им. Фрумкина А.Н. РАН, Москва.

@ melnikov.v.v.1996@mail.ru, dalinkevich@yandex.ru

Характерной особенностью эпоксидарамидных композитов является их влажочувствительность, т.е. способность к снижению их механических свойств при взаимодействии с влагой окружающей среды. Молекулы воды, проникшие в композит вызывают пластификацию полимерной матрицы, способны разрушать адгезионные связи на межфазной границе матричный полимер – армирующее волокно и снижать упруго-прочностные свойства арамидных волокон вследствие ослабления межцепного взаимодействия в микрофибриллах волокна.

Цель работы состояла в установлении кинетических закономерностей влагопереноса, то есть диффузии и сорбции паров воды в эпоксидном однонаправленном органопластике на основе жгута Руслан и в установлении степени влияния воды на его механические свойства.

Сорбцию воды композитом изучали при различной температуре (25-80°C) и различных значения относительной влажности (50- 95%).

Найдено, что влагоперенос в органопластике происходит с переменным коэффициентом диффузии. Значения коэффициента диффузии полученные на начальном, более быстром этапе сорбции ( $D_1$ ) и на позднем, замедленном ( $D_2$ ) существенно различались и составили  $D_1 = 1,4 \cdot 10^{-5}$  и  $D_2 = 2,1 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/час при температуре 60°C и относительной влажности 95%.

Наблюдаемые различия связываются с гетерогенной структурой органопластика. На начальном этапе влагоперенос происходит преимущественно в эпоксидном связующем и отчасти в армирующих волокнах. Замедление влагопоглощения на позднем этапе связано с диффузией преимущественно в армирующих волокнах и извилистостью диффузионного пути в межволоконных прослойках. Проникновение воды в армирующие арамидные волокна на поздней стадии сорбции экспериментально подтверждается заметным

снижением ( $22\pm 2\%$ ) прочности и модуля упругости однонаправленного композита.

Для описания всего процесса сорбции влаги композитом было принято, что переход от быстрой стадии ( $D_1$ ) к медленной ( $D_2$ ) происходит по закону первого порядка и временная зависимость коэффициента диффузии от времени  $t$  имеет следующий вид [1]:

$$D(t) = D_2 + (D_1 - D_2)\exp(-kt) \quad (1)$$

где  $k$  – эффективная константа.

Предложенное выражение (1) позволило с хорошей точностью описать кинетические кривые сорбции влаги органопластиком во всем изученном диапазоне температур и значений относительной влажности и, тем самым, в рамках псевдогомогенного подхода учесть гетерогенное строение эпоксисарамидного композита.

[1]. Далинкевич А.А., Фомин Л.В., Мельников В.В., Ненашева Т.А., Калинина И.Г. 2021. Коррозия: материалы, защита. № 3 . С. 1-14.

## СТРУКТУРНЫЕ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Мельникова С.Д.<sup>@</sup>, Ларин С.В.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН,*

*Санкт-Петербург, Россия*

<sup>@</sup>sofia.melnikova122@gmail.com

Создание многослойных полимерных пленок с использованием метода коэкструзии является перспективной технологией с точки зрения получения материалов с регулируемой архитектурой и свойствами [1]. В таких пленках могут сочетаться слои из полимеров, отличающихся по своим функциональным, механическим, теплофизическим свойствам, при этом толщина отдельных слоев может составлять всего несколько нанометров. Возможная область применения таких многослойных полимерных пленок – упаковочные материалы для пищевых продуктов и медицинских препаратов, 3D-носители информации и др. Стоит отметить, что на конечные свойства материала значительное влияние могут оказывать совместимость полимеров чередующихся слоев в пленке, а также толщина слоев. Целью данной работы являлось изучение структуры, теплофизических и механических свойств модельных многослойных полимерных пленок в зависимости от совместимости полимеров чередующихся слоев и толщины отдельных слоев с помощью моделирования методом молекулярной динамики.

В рамках данной работы были разработаны модели многослойных пленок на основе биоразлагаемого полимера полилактида (ПЛА), и рассмотрены два типа гетерогенных систем. В первом случае полимеры в чередующихся слоях были хорошо совместимыми: слои ПЛА чередовались со слоями полигидроксibuтирата (ПЛА/ПГБ). Во втором – несовместимыми: слои ПЛА чередовались со слоями полиэтилена (ПЛА/ПЭ). Также для сравнения были рассмотрены модели гомогенных пленок ПЛА/ПЛА учитывающие наличие границ между слоями. Степени полимеризации цепей использовались следующие:  $N_{\text{ПЛА}} = 150$ ,  $N_{\text{ПГБ}} = 150$  и  $N_{\text{ПЭ}} = 250$ . Во всех случаях рассматривалось два типа систем с различной толщиной слоев: 4 нм и 7.5 нм. Компьютерное моделирование систем выполнялось методом полноатомной молекулярной динамики с помощью программного пакета Gromacs 5.1.4 в силовом поле GAFF (GeneralAmberForceField) [2, 3]

Анализ глубины межслойной диффузии для систем в состоянии расплава показал, что в случае несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ образуются стабильные во времени пленки, при этом слои практически не перемешиваются. Для совместимых полимеров ПЛА/ПГБ глубина межслойной диффузии постепенно увеличивалась с увеличением времени моделирования и системы достигали метастабильного состояния после 300 нс моделирования. При этом наблюдалось существенное смешивание полимеров на границе между слоями. Аналогичная картина наблюдалась для пленок ПЛА/ПЛА. Характерно, что при охлаждении гетерогенных пленок ПЛА/ПЭ на кривых охлаждения наблюдается два перехода, соответствующих стеклованию полилактида и полиэтилена, что в целом характерно для смесей из несмешивающихся полимеров. При этом для систем ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА наблюдается только один переход.

Для изучения механических свойств было проведено моделирование продольной деформации систем, охлажденных до 290 К. Деформация в плоскости слоев полимеров проводилась с одинаковой относительной скоростью равной  $0,22 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Анализ полученных результатов показывает, что пленки, состоящие из несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ, имеют худшие механические характеристики по сравнению с пленками ПЛА/ПЛА и ПЛА/ПГБ: для них наблюдается значительное уменьшение модуля Юнга (более чем на 1 ГПа) и предела текучести. В то же время для пленок ПЛА/ПГБ ухудшения механических характеристик по сравнению с пленками ПЛА/ПЛА не наблюдалось. Кроме того, увеличение толщины слоев от 4 нм до 7,5 нм приводило к некоторому снижению модуля Юнга для систем ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ, тогда как в пленках ПЛА/ПЛА модуль Юнга не менялся. Также при увеличении толщины слоев для систем ПЛА/ПЛА и ПЛА/ПГБ не менялся предел текучести пленок, в то время как для пленок из несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ он незначительно снижался.

- [1] Li Z., Olah A., Baer E., 2020, Prog. Polym. Sci. Elsevier Ltd. **102**. 101210.
- [2] Abraham M., Hess B., Van der Spoel D., Lindahl E., 2016, Royal Institute of Technology and Uppsala University, Sweden. 254.
- [3] Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A., 2004, J. Comput. Chem. **25**. 9. 1157–1174.

## ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОФАЗОВОЙ СЕГРЕГАЦИЯ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ТРИБЛОК- СОПОЛИМЕРОВ

Михайлов И.В.<sup>@</sup>, Даринский А.А., Жулина Е.Б., Борисов О.В.  
*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*  
<sup>@</sup> i.v.mikhailov-imc.ras@yandex.ru

Научный интерес к самоорганизующимся системам из блок-сополимеров из гребнеобразных макромолекул мотивирован их применением в наномедицине для создания новых биомиметических материалов, имитирующих живые ткани. Вариация молекулярной архитектуры и химической природы блок-сополимеров открывает большие перспективы для направленного синтеза имплантатов с заданными механическими свойствами и морфологией. Кроме этого, полимерные гели из гребнеобразных диблок- и триблок-сополимеров не нуждаются в низкомолекулярном наполнителе и, как следствие, менее токсичны и имеют более долгий срок службы, по сравнению с классическими гидрогелями, которые со временем высвобождают низкомолекулярные вещества из полимерной сетки.

В нашей работе была разработана теория, описывающая образование ламеллярных мезофаз в расплаве АВА триблок-сополимеров из сильно несовместимых гребнеобразных блоков. В качестве инструментов исследования использовались аналитический метод самосогласованного поля и численное моделирование, использующее огрублённую решёточную модель полимеров и алгоритм Схойтенса-Флира для расчёта свободной энергии. Был проведён теоретический анализ структурных и термодинамических свойств образующейся ламеллярной мезофазы из гребнеобразных блоков в зависимости от их архитектурных параметров, то есть плотности прививки и степени полимеризации основных и боковых цепей. Для ламеллярной В-фазы было показано образование «петель» и «мостов», образованных средним В-блоком, а также установлена зависимость доли «мостов», соединяющих соседние ламеллярные А-фазы и модулей сдвига мезофаз от архитектуры гребнеобразных блоков. Установлено увеличение модуля сдвига при замене линейных триблок-сополимеров гребнеобразными блоками аналогичного химического строения. Полученные асимптотические аналитические предсказания построенной теории были подтверждены результатами численного моделирования.



## **ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Мокшина Н.Я.<sup>1, @</sup>, Пахомова О.А.<sup>2</sup>, Нечепоренко Д.А.<sup>1</sup>, Соколова А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*ВУНЦ ВВС "Военно-воздушная академия имени проф.*

*Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина", г. Воронеж, Россия*

<sup>2</sup>*Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, Россия*

*@moksнад@mail.ru*

Для решения многих технологических и аналитических задач в последние годы ведется активный поиск новых экстракционных систем, которые отвечали бы принципам «зеленой» химии. Одним из направлений такого поиска является применение водорастворимых полимеров в качестве экстрагентов органических веществ. Известно, что экстракционные системы на основе таких полимеров нетоксичны, не горючи, экстрагенты проявляют способность к комплексообразованию с извлекаемыми соединениями в широком диапазоне рН.

Для обеспечения расслаивания системы после экстракции водорастворимыми полимерами требуется введение в систему высаливателей (обычно сульфатов и хлоридов щелочных металлов и аммония). Цель данной работы – изучение фазовых равновесий в экстракционных системах на основе поли-N-винилпирролидона (ПВП), поли-N-винилкапролактама (ПВКЛ) и поли-N-винилметилацетамида (ПВМА). Одной из причин влияния высаливателей на межфазное распределение органических соединений является изменение коэффициентов активности в водной фазе. Этот эффект имеет сложную природу и связан с индивидуальными особенностями высаливателей.

Для изучения фазовых равновесий водный раствор полимера титровали раствором высаливателя до точки помутнения. Для этого к 5 см<sup>3</sup> концентрированного раствора полимера по каплям прибавляли раствор соли, помутнение раствора свидетельствует об образовании двух фаз. После добавления небольшого объема воды (около 1 см<sup>3</sup>) система вновь становится прозрачной. Высаливающее действие электролитов по отношению к органическим соединениям объясняется уменьшением количества несвязанной воды в водном растворе. Вязкость растворов полимеров и скорость их расслаивания с растворами солей зависят от молекулярной массы и концентрации полимера в системе. Например, при концентрации ПВМА 12% мас. и насыщенном растворе соли разделение фаз происходит в течение 3

мин. С уменьшением концентрации полимера и с повышением содержания соли скорость расслаивания системы возрастает.

Установлено, что стабильная гетерогенная система в широком диапазоне концентраций любого полимера и pH достигается в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , в нейтральной среде – в системах с  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (табл.). Полнота выделения полимера в отдельную фазу зависит от растворимости высаливателя и полимера в воде, а также от растворимости электролита в полимере. Поэтому сульфит и сульфат натрия, хлориды натрия и калия, сульфат аммония, как наиболее растворимые соли, обеспечивают наиболее полное выделение полимера в отдельную фазу.

Таблица. Наличие раздела фаз в водно-солевых растворах полимеров

Высаливатель	ПВП	ПВКЛ	ПВМА
$\text{Na}_2\text{SO}_3$	+	+	+
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	+	+	+
$\text{NaCl}$	+	+	+/-
$\text{KCl}$	+	+	+/-
$\text{K}_2\text{SO}_4$	+	+	+/-
$\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+/-	+/-	-
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	+	+/-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	+	+	+
$\text{NH}_4\text{HSO}_4$	+/-	+/-	-

С повышением концентраций высаливателя и полимера гетерогенная область расширяется. В системах с сульфатом аммония гетерогенность системы не нарушается в широком диапазоне pH, при введении в водный раствор сульфита натрия двухфазная система образуется только в нейтральной среде.

Изучение фазовых равновесий в экстракционных системах, включающих водорастворимые полимеры на основе винил-N-амида, позволило целенаправленно применить эти полимеры в качестве экстрагентов для извлечения аминокислот, некоторых витаминов, пуриновых алкалоидов. Рассчитанные коэффициенты распределения и степень извлечения органических соединений значительно превышают эти характеристики в системах на основе гидрофильных растворителей (спиртов, алкилацетатов).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК  
БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ГЕЛЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА  
ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАТА МЕТАНА**

Молокитина Н.С.<sup>1,2</sup>, Плетнева К.А.<sup>1,@</sup>, Кибкало А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИКЗ ТюмНЦ СО РАН, Тюмень, Россия

<sup>2</sup> Приволжский Федеральный Университет, Казань, Россия,

klavdia1010@gmail.com

Газовые гидраты – это твердые клатратные соединения воды и низкомолекулярных углеводородов, формирующиеся при определенных термобарических условиях. С одной стороны газовые гидраты считаются перспективным источником энергии, в связи со способностью вмещать большое количество газа 160-180 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> гидрата, с другой стороны образование техногенных гидратов в системах добычи, сбора и промысловой подготовки и транспортировки газа является серьезным осложнением, особенно для северных и шельфовых месторождение [1]. Для решения обозначенных выше проблем ученые всего мира разрабатывают и тестируют системы и способы, применимые для их решения. Кроме того, в течение последнего десятилетия наблюдается тренд на использование систем и методов с улучшенными экологическими характеристиками. Так, перевод газа в твердое газогидратное состояние с целью его транспортировки и длительного хранения считается наиболее экологически чистым и наименее взрывоопасным [2]. В настоящее время усилия направлены на поиск новых экологически чистых материалов и веществ, которые обладали бы промотирующими, антиагломерирующими или ингибирующими свойствами в зависимости от поставленных задач. Основной экологической характеристикой используемых в нефте-газовых технологиях веществ является скорость их биоразложения в природной среде [1, 3].

В данной работе нами исследуются способность гелеобразующих добавок оказывать промотирующее действие на процесс образования гидрата. В работе используются такие полимеры, как агар, ксантановая камедь, кукурузный крахмал и поливинилловый спирт (ПВС). Все представленные полимеры являются экологически безопасными, используемыми в пищевой промышленности полимерами и в быту.

Экспериментальные образцы представляли собой дисперсные системы, которые были получены из замороженных растворов гелеобразователей. Исходные растворы замораживались и

выдерживались в морозильной камере при температуре  $-14^{\circ}\text{C}$ . Затем при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  замороженные растворы измельчались в блендере при максимальной скорости вращения 30 с и просеивались (фракция 80-140 мкм). Приготовленные образцы массой 7 г загружались в реактор высокого давления. Гидратообразование осуществлялось при начальном давлении 5 МПа и температуре  $-1^{\circ}\text{C}$  (постоянной). Полученные данные по изменению давления во время гидратообразованию метана в замороженных молотых растворах были сопоставлены с изменением давления при образовании гидрата метана из молотого льда (80-140 мкм) при тех же условиях [4].

В таблице представлены экспериментальные данные по гидратообразованию метана в замороженных дисперсных системах.

Таблица

Изменение давления образования гидрата метана в замороженных измельченных растворах гелеобразователей и льда

Название	Концентрация добавки, мас%	Начальное давление, Pbeg, МПа	Конечное давление (200 мин.), Pend, МПа	Pbeg-Pend, МПа
ПВС BF-14	3	5,107	3,034	2,073
Лед	-	5,137	4,557	0,580
Агар-агар	3	5,244	4,662	0,577
Ксантановая камедь	3	4,987	4,396	0,591
Кукурузный крахмал	3	5,022	4,563	0,459

В ходе эксперимента нами было оценено влияние гелеобразующих добавок на изменение давления при гидратообразовании метана из замороженных растворов гелеобразователей.

Работа выполнена в лаборатории «Физико-химических исследований гидратов природных газов», созданной в целях реализации национального проекта «Наука и университеты».

1. Kelland M.A. Production chemicals for the Oil and Gas industry, Second edition. Boca Raton: CRC Press, 2014.

2. Долгаев С.И. Сравнительные экономические характеристики гидратной транспортировки природного газа Научно-технический сборник. Вести газ. наук. 1. 2018. 100-116

3. Fakharian H. Potato starch as methane hydrate promoter. Fuel. 94. 2012. 356-360

4. Мельников В.П. Получение гидратов метана в дисперсных замороженных водных растворах поливинилового спирта. Доклады Академии наук: Изд-во «Наука» - 2019. № 2. 164-168

## ГЕЛЕПОДОБНЫЕ РАСТВОРЫ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ЦЕПЕЙ

Молчанов В.С.<sup>@</sup>, Шишханова К.Б., Ростовцев А.В.,

Квятковский А.Л., Филиппова О.Е.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова*

<sup>@</sup>molchan@polly.phys.msu.ru

Многокомпонентные наноструктурированные сетки на основе мицелл поверхностно-активного вещества (ПАВ) и наночастиц, самоорганизующихся в водной среде, привлекают внимание исследователей как адаптивные или умные системы, способные к перестроению структуры и изменению свойств под воздействием внешних факторов или небольших изменений состава системы. Механизм изменения структуры обычно реализуется через влияние на гидрофобные и электростатические взаимодействия. Этим объясняется и полная обратимость процессов перестроения наноструктур.

Полуразбавленные растворы гибких червеобразных мицелл ПАВ микронной длины обладают вязкоупругими свойствами за счет образования мягкой трехмерной сетки переплетенных цепей [1]. Обнаружено, что наночастицы, широко используемые для модификации растворов полимерных цепей, могут быть использованы и для изменения свойств мягких сеток червеобразных мицелл ПАВ. Было показано [2], что червеобразные мицеллы прикрепляются торцевыми частями к слою ПАВ на поверхности частиц, что является выгодным, так как уменьшается количество энергетически невыгодных торцевых частей мицелл. Таким образом наночастицы действуют как мультифункциональные физические сшивки в сетке. Было обнаружено, что данная модель взаимодействия реализуется в нескольких системах: для наночастиц глины монтмориллонита и бентонита пластинчатой формы и нанотрубок галлуазита.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №17-13-01535).

[1] Molchanov V.S., Kuklin A.I., et al., 2021, *J. Mol. Liq.* **342**. 116955

[2] Molchanov V.S., Efremova M.A., et al., 2020, *J. Mol. Liq.* **314**. 113684

## ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ВАКУУМ

Морозов И.И.<sup>1</sup>, Карпов Г.В.<sup>1</sup>, Савилов С.В.<sup>2</sup>, Васильев Е.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Химический факультет, МГУ, Москва, Россия

igormrzv@gmail.com

Проведенные в разных странах исследования показали, что при трансформации хлорсодержащих углеводов в атмосфере образуются токсичные галогенсодержащие кислоты. Хлоруксусные кислоты в природе обычно встречаются в виде водных растворов. Кислоты являются высокостабильными веществами, что приводит к их накоплению в окружающей среде.

**Эксперимент.** Рассмотрим процесс гидратации хлоруксусных кислот на примере монохлоруксусной кислоты (МХК). При растворении в воде монохлоруксусная кислота диссоциирует на анионы кислотного остатка и ионы водорода.  $\text{H}_2\text{ClC-COOH} \leftrightarrow (\text{H}_2\text{ClC-COO})^- + \text{H}^+$

Масс-спектрографический метод электрораспыления растворов электролитов в вакуум был использован для исследования водного раствора хлоруксусных кислот. Метод позволяет получить масс-спектр электролитов, находящихся в жидких растворах [1-3] и даёт возможность определить, в каком виде анализируемое вещество содержится в водном растворе.

Идея метода: анализируемый раствор подаётся непрерывно в высоковакуумную область масс-спектрографа через медный капилляр. На капилляр подан высокий электрический потенциал для электрораспыления раствора. При этом в вакууме появляются однозарядные ионы, эмитированные из раствора, которые затем направляются на масс-спектральный анализ. Для регистрации масс-спектров используется масс-спектрограф. Эмиссия ионов при электрораспылении происходит импульсами.

Ионы эмитируются двумя способами – а) полевым испарением и б) электрораспылением. Оба вида эмиссии происходят из вершин множества таких жидких "иголочек", вытягивающихся в направлении электрического поля из заряженного слоя на поверхности раствора на выходном конце капилляра. Полевое испарение ионов из раствора происходит из верхушки жидкой «иголки» потому, что здесь возникает сильное электрическое поле, способное создать силу, достаточную для вырывания иона из раствора. При полевым испарении ионы, попавшие в газовую фазу, – это ионы с поверхности раствора.

При электрораспылении кончик «иголки» периодически разрушается (взрывается) и восстанавливается вновь. При этом в газовой фазе появляются ионы, извлеченные из объемной части раствора. Масс-спектральные линии ионов одной и той же массы, соответствующие разным способам эмиссии, не полностью налагаются друг на друга, и суммарная линия всегда имеет несимметричный вид. Информацию о состоянии ионов в объеме раствора несут ионы, эмитированные путём электрораспыления. Ионы, образовавшиеся в результате полевого испарения, несут информацию только о составе поверхностного заряженного слоя, который не соответствует объёмной концентрации электролита. Масс-спектральные линии ионов одной и той же массы, соответствующие разным способам эмиссии, не полностью налагаются друг на друга, и суммарная линия всегда имеет несимметричный вид, в отличие от симметричной формы линий ионов, эмитированных только одним из способов. При двух видах эмиссии форма линий представляет собой дуплет. Информацию о состоянии ионов в объеме раствора несут ионы, эмитированные путём электрораспыления.

**Результаты.** Методом электрораспыления водных растворов монохлоруксусной, дихлоруксусной и трихлоруксусной кислот в вакуумную камеру масс-спектрографа установлена структура гидратированных ионов [2-3]. Были зарегистрированы и обработаны масс-спектры водных растворов моно-, ди- и трихлоруксусных кислот. Масс-спектр состоит из гидратированных ионов кислотного остатка. Дважды гидратированные ионы кислотного остатка являются наиболее интенсивными пиками в масс-спектре. Распределение ионов по степени гидратации зависит от концентрации кислоты в исходном растворе. Структура с двумя молекулами воды в гидратной оболочке является наиболее устойчивой для монохлоруксусной кислоты.

- [1] Karpov G.V., Vasiliev E.S., Morozov I.I., Savilov S.V., Strokova N. E., Lunin V. V., 2016. *Intern. J. Chem. Kinet.*, **48**. 8. 442–448
- [2] Karpov G.V., Morozov I.I., Vasiliev E.S., Strokova N.E., Savilov S.V., Lunin V.V., 2013. *Chem. Phys. Letters*. **586**. 40-43
- [3] Karpov G.V., Vasiliev, E.S., Volkov, N.D., Morozov, I.I., Savilov, S.V., 2020. *Chem. Phys. Letters*. 760.138001

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИЭФИРОВ И ФОСФАТОВ  
КАЛЬЦИЯ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ**

Мусская О.Н.<sup>1,@</sup>, Крутько В.К.<sup>1</sup>, Кулак А.И.<sup>1</sup>, Шумская Е.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси*

<sup>2</sup>*Институт химии новых материалов НАН Беларуси*

@muskaja@igic.bas-net.by

В последние годы отмечается значительный интерес к получению объемных изделий с помощью 3D печати методом послойного наплавления [1, 2]. В качестве расходных материалов обычно используют термопластичные полимерные нити (полилактидные, полиамидные, поликарбонатные и др.), выбор которых определяется характеристиками и областью применения готовых изделий. В частности, при получении биоматериалов полимер должен быть нетоксичным и обеспечивать оптимальный терапевтический эффект. Кроме того, для регулирования физико-химических свойств полимерных материалов в их состав можно вводить различные модифицирующие добавки. Целью работы было получение композиционных материалов на основе биосовместимых термопластичных полиэфиров (полилактида, поликапролактона) и фосфатов кальция (гидроксиапатита – ГА, брушита).

Композиционные материалы получали путем диспергирования 5–10% порошка фосфата кальция в расплаве полимера при 60–65°C (в случае поликапролактона) либо 190–200°C (при использовании полилактида) с последующим вытягиванием нитей при комнатной температуре. Фосфаты кальция синтезировали взаимодействием солей кальция (хлорида либо нитрата) и гидрофосфата аммония в водных растворах по методике [3]. В качестве полимеров использовали коммерческие поликапролактон (Aldrich,  $M_w$  14000) и полилактид (Ingeo 4043D).

Введение фосфатов кальция в состав полимерной матрицы приводит к появлению хрупкости полученных материалов, что особенно заметно в случае поликапролактона. Неорганические компоненты достаточно равномерно распределены в полимерной матрице по направлению вытягивания нитей. Однако на поперечном срезе нитей отмечаются участки агрегированных частиц наполнителя. Кроме того, в присутствии фосфатов кальция (особенно брушита) и при повышении их содержания становятся более заметными полостиза счет сопутствующих процессов дегидратации в процессе вытягивания полилактидных нитей при повышенной температуре (200°C).



Дополнительная обработка композиционных материалов водными суспензиями, содержащими 5% ГА и 5% биосовместимого полимера (поливинилового спирта, поливинилпирролидона), позволяет модифицировать их поверхность биоактивным фосфатом кальция. В зависимости от цикла обработки и природы полимерного связующего прирост массы может варьироваться в широком диапазоне от 0,01 до 3,8 г/г. Характерно, что наличие поливинилового спирта способствует формированию плотных покрытий, содержащих повышенное количество ГА (максимально для полилактидных образцов).

Тестирование биоактивных свойств исходных и модифицированных композиционных материалов путем выдерживания в растворе SBF (Simulated Body Fluid), приготовленном по методике [4], выявило протекание нескольких конкурирующих процессов – формирования апатитового слоя, последующего его растворения на поверхности композитов, а также постепенной резорбции полимера.

Композиционные нити на основе полилактида и ГА были апробированы при получении кубических и цилиндрических образцов (высотой до 1,5 см). Печать образцов с использованием композиционных нитей, содержащих 5% наполнителя, при использовании соплас диаметром 0,4 мм происходит в том же режиме, как и для исходного полилактида. В случае печати через сопло с меньшим диаметром, а также при 10% содержании фосфата кальция необходимо изменять условия печати.

Таким образом, показана возможность получения композиционных материалов на основе термопластичных полиэфиров и фосфатов кальция для низкотемпературной (в случае поликапролактона) и высокотемпературной (при использовании полилактида) 3D печати методом послойного наплавления. Модифицирование поверхности таких композитов суспензиями, содержащими ГА в гидратированной форме, способствует повышению их биоактивности.

Работа выполнена при финансовой поддержке резервного фонда Президента Республики Беларусь (2021).

[1] Эворо Э.Б., 2017, Вестн. технолог. ун-та. **20**. 56-59

[2] Popescu D., 2018, Polymer Testing. **69**. 157-166

[3] Мусская О.Н., 2018, Неорг. матер. **88**. 130-137

[4] Kokubo T., 2006, Biomaterials. **27**. 2907-2915

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ АМОРФИЗИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Мусская О.Н.<sup>@</sup>, Крутько В.К., Маслова Л.Ю., Кулак А.И.

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси*

<sup>@</sup>musskaja@igic.bas-net.by

Полиоксометаллаты относятся к большому классу комплексных соединений, содержащих анионные многоцентровые группировки переходных металлов [1]. Примерами таких соединений являются фосфорномолибденовые кислоты (ФМК), в которых центральный атом фосфора окружен связанными с ним структурными фрагментами оксидов молибдена [2]. Возможность варьирования состава полиоксометаллатного каркаса и лигандов позволяет получать вещества с требуемыми свойствами. В частности, активно изучаются бактерицидные, противораковые и противовирусные свойства полиоксометаллатов [3]. В связи с этим особый интерес представляет поведение нанокластерных полиоксометаллатов в различных системах, а также изучение особенностей их взаимодействия с другими соединениями. Известно, что аморфизированные фосфаты кальция характеризуются развитой поверхностью и способны выступать в качестве носителей для активных компонентов [4]. Цель данной работы – модифицирование аморфизированных фосфатов кальция фосфорномолибденовой кислотой.

Фосфаты кальция в виде 3–5% гелей получали при мольном соотношении Са/Р 1,5–1,67 по методике [5]. Фосфорномолибденовую кислоту синтезировали взаимодействием оксида молибдена (VI) и фосфорной кислоты при мольном соотношении Мо/Р 24:1 [6]. Кальцийфосфатные композиты, содержащие ФМК, получали смешиванием 3–5% геля фосфата кальция с 1–25% порошка гетерополикислоты (в пересчете на сухие вещества) при последующем выдерживании в водной фазе в течение 1 сут, а затем высушивании на воздухе при комнатной температуре.

Синтезированные фосфаты кальция после высушивания при 60°C являются аморфизированными и слабо закристаллизованными, поэтому для уточнения фазового состава проводили дополнительный прогрев при 800°C. При мольном соотношении Са/Р 1,67 образуется преимущественно гидроксиапатит (ГА), а при Са/Р 1,5 в составе продукта повышается содержание трикальцийфосфата (ТКФ) α-модификации. Для получения композитов были использованы

фосфаты кальция следующего фазового состава: 100% ГА, 90% ГА/10%  $\alpha$ -ТКФ, 80% ГА/20%  $\alpha$ -ТКФ. Продукт синтеза ФМК представляет собой желтовато-зеленый порошок, в составе которого содержатся фазы  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_8$ .

Порошки композитов на основе аморфизированных фосфатов кальция с 1–25% содержанием ФМК окрашены в молочно-белый цвет. Отмечается, что при смешивании исходных кальцийфосфатных гелей с ФМК происходит желтоватое окрашивание образцов, однако затем гели возвращают первоначальную окраску. В случае небольшого содержания ФМК (1%) желтоватая окраска геля ГА либо ГА/ТКФ сохраняется в течение 5–10 мин, а при значительном количестве ФМК (25%) – до 1 сут. Такое поведение ФМК в водном геле, вероятно, связано с адсорбционными свойствами фосфатов кальция [7]. По данным рентгенофазового анализа в кальцийфосфатных композитах, содержащих ФМК, не наблюдается рефлексов, характерных для новых соединений. В этих образцах отмечается закономерное увеличение интенсивности рефлексов аморфизированных фосфатов кальция с повышением их содержания в композитах. Результаты термического анализа свидетельствуют о том, что деструкция таких композитов протекает в одну стадию и сопровождается потерей массы до 7–10% в температурном интервале 20–500°C. Заметный эндоэффект наблюдается только в области невысоких температур (до 200°C), что свидетельствует о дегидратации образцов и плавлении ФМК.

Таким образом, введение ФМК, содержащей  $\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_8$ , в состав композитов на основе аморфизированных ГА и ТКФ не сопровождается изменением их фазового состава. Фосфаты кальция адсорбируют ФМК из водных систем и способны выступать в качестве возможных носителей для полиоксометаллатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БРФФИ № X21КОВИД-008.

- [1] Bijelic A., 2019, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **58**. 2980-2999
- [2] Mallik S., 2006, *J. Coll. Interf. Sci.* **300**. 237-243
- [3] Rhule J. T., 1998, *Chem. Rev.* **98**. 327-358
- [4] Мусская О. Н., 2018, *Неорг. матер.* **88**. 130-137
- [5] Крутько В. К., 2007, *Журн. общ. химии.* **77**. 366-373
- [6] Круковский И. М., 2020, *Журн. прикл. спектр.* **87**. 252-260
- [7] Lemlikhi W., 2014, *Desalin. Water. Treat.* **52**. 1669-1673

## **БЕСХЛОРНЫЕ АДГЕЗИОННЫЕ И ЭНЕРГОЕМКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ**

Мясоедова В.В. @ Гронькин А.В., Ахметов С.Н.,

Таран И.А, Грачев А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки.*

*Федеральный исследовательский центр химической физики*

*им. Н.Н. Семенова Российской академии наук*

@veravm777@gmail.com

Создание композитов с адгезионными свойствами на основе изучения влияния состава и физико-химических свойств дисперсно-наполненных целлюлозой и лигноцеллюлозами, оксидами металлов смесей бутадиен-акрилонитрильных каучуков с термопластичными эфирами целлюлозы, а также со стирольными и этилен-октенным термоэластопластами представляет интерес как в научном, так и в практическом плане. Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) являются перспективным в виду высоких адгезионных свойств по отношению к различным субстратам, а также ранее успешно выполняли роль герметика в смесях с поливинилхлоридом.

Цель настоящей работы – разработка концептуальных подходов к подбору условий получения новых композиционных материалов с термоэластопластичными свойствами на основе смесей термопластов; рецептуростроение и совершенствование свойств дисперсно-наполненных полимерных композитов с повышением содержания акрило-нитрильных групп в БНК также добавок термоэластопластов и оксидов металлов на физико-химические свойства полимерных композитов, обладающих улучшенными адгезионными параметрами.

В докладе представлены экспериментальные данные по созданию бесхлорных полимерных композиций на основе природных и синтетических полимеров взамен упомянутых хлорсодержащих полимерных систем. Обобщены данные по структурным особенностям агро полимеров (целлюлозы, полисахаридов и их производных), дана классификация биополиэфиров. Использование целлюлозы и других производных в композитах обусловлено тем, что целлюлоза является самым распространённым органическим полимером на Земле и широко применяется в промышленности как в составе композитов органического происхождения, так и в полимерных нанокомпозитах различного целевого назначения. Кроме того, гидроксильные группы

целлюлозы легко подвергаются химической модификации. Продуктами реакций замещения ОН-групп целлюлозы алкильными являются простые эфиры целлюлозы - этилцеллюлоза (ЭЦ) и бензилцеллюлоза (БЦ) – линейные термопласты. Они представляют собой твердые материалы, пригодные для экструзии, литьевого формования, изготовления листов, волокон и покрытий, а также клеевых композиций. Доказана совместимость каучуков и ЭЦ в определенной области концентраций и получены композиционные полимерные материалы, которые (при определенном соотношении компонентов) проявили свойства, присущие термоэластопластичным материалам. Кроме того, получены новые полимер-неорганические композиты на основе каучуков модифицированных этилцеллюлозой и дисперсно-наполненных оксидами металлов и волокнистыми материалами, например, лигноцеллюлозными, представляющие собой герметизирующие мастики, отличающиеся нарастанием прочности связей и адгезионных параметров со временем. Адгезионные композиты пригодны при изготовлении кабелей, шлангов, уплотнителей и герметизирующих прокладок.

Приведены сведения об исторически сложившихся новых экспериментально полученных результатах в области рецептуростроения дисперсно-наполненных полимерных композитов [1] для производства пиротехнических и других полимерных энергоемких композитов например, для котельного оборудования (взамен мазута), в составах резервного и вспомогательного топлива для частичной замены природного газа во вращающихся обжиговых печах.

Работа выполнена при поддержке Программы 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов» Госзадание: «Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных, и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения, № АААА-А20-120030590042-8, № 0082-2019-0008».

[1] Мясоедова В.В., Таран И.А. Химия энергоемких полимерных нанокompозитов: -М. ИД Академии Жуковского. 2020.- 212 с.

## PRODUCTION AND STUDY OF COMPOSITION PIGMENT THE PARTICIPATION OF TEREPHTHALIC ACID

Nabiev D.A.<sup>1</sup>, Turaev X.X.<sup>1</sup>, Babamuratov B.E.<sup>1,@</sup>, Djalilov A.T.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Termez State University, Faculty of Chemistry, Termez

<sup>2</sup>Tashkent Research Institute of Chemical Technology

@babamuratov1985@mail.ru

Phthalocyanine dyes have been preserved by the porphyrin group are distinguished by their stable chemical structure. These substances have been widely used as dyes since the last century. Phthalocyanine complexes are considered to have high colour intensity as well as high thermal, chemical and light resistance. The properties of these compounds are explained by a large number of delocalized electrons [1, 2].

Used as pigments of different colours from complexes with porphyrin rings of different metals. Among them is copper phthalocyanines, which are used in blue dyes. In recent years, compounds of copper phthalocyanines synthesized in different ways and in different proportions have been widely used. For example, the production of water-soluble cationic copper phthalocyanine and the degree of dyeing of their acrylic fibers have also been studied. The effect of important properties such as pigment concentration, ambient pH, staining time, and temperature on the pigment staining level has been studied [3].

1.1. Purpose of work: Analysis of the composition and structure of the composition pigment has been obtained on the basis of terephthalic acid, copper, calcium, phthalic anhydride and urea using the results of infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. Obtaining varnish paint products on the basis of alkyd varnish from the obtained composite pigment and studying their physical and mechanical properties, thermal stability.

1.2. Research methods. As a result of our research, the IR spectrum of the synthesized substance has been obtained in the SHIMADZU IR-Fure spectrophotometer made in Japan in the area of 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

The results of the analysis obtained under the MIRA 2 LMU scanning electron microscope (SEM) were used.

The thermal stability of the composition of the synthesized copper, calcium-containing phthalocyanine pigment formed with terephthalic acid has been analyzed by differential-thermal and thermogravimetric methods in a device of the Japanese firm SHIMADZU-DTG 60. Derivatograph was studied at a speed of 10 degrees/min, T-900, TG-200, DTA - 1/10, DTG -

1/10 galvanometer sensitivity, by automatically recording the derivatogramma.

On the basis of the methodology described in the literature, additional terephthalic acid, and calcium chloride are added to the starting material for the synthesis of copper phthalocyanine [1]. The mixture is then heated to about 240°C for 90 min. The mixture is stirred constantly. The resulting porous substance is cooled and dissolved in 93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solution was washed several times with water. The precipitate is separated in a vacuum filter and dried at 60°C for 1 day.

The product was crushed and passed through a special sieve (Figure 1).



**CONCLUSION.** The properties of the synthesized TaCuCaPc pigment has been investigated using scanning electron microscopy (SEM), thermal analysis and IR-spectroscopic analysis methods. The results of the thermal analysis showed that the TaCuCaPc pigment obtained was a composite compound with terephthalic acid, which is a relatively high-temperature resistant pigment.

Alkyd enamel was prepared by adding synthetic TaCuCaPc composite pigment. When the enamel obtained is thermally analyzed, the enamel prepared by adding TaCuCaPc pigment showed the thermally stable properties of the enamel produced in the industrial. In addition, the water-resistance of this pigment in accordance with the requirements of GOST is studied. Thus, the synthesized new composition TaCuCaPc composite pigment shows good results according to GOST, on the basis of the standard requirements for PF-115 emal of different colours. PF-115 emal prepared with the addition of TaCuCaPc composite pigment is mainly recommended for use as a coating on building materials such as iron, wood and others.

[1] Allen R.L.M., 1971, Colour Chemistry

[2] Christie R., Abel A., 2021 Phys. Sci. Rev.

[3] Kim H.S. et al., 2015, Fibers Polym. **16(12)**. 2552–2557.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

Назарычев В.М.<sup>@</sup>, Люлин С.В.

*Институт высокомолекулярных соединений РАН*

<sup>@</sup> nazarychev@imc.macro.ru

Полиимиды (ПИ) являются перспективными соединениями для использования в современной электронике в качестве электроизоляционных покрытий. К сожалению, применению ПИ в электронных платах для терморегулирования до сих пор препятствует их низкая теплопроводность (0.2-0.3 Вт/(м·К)) [1].

Улучшение теплопроводности полиимидных материалов можно достигнуть за счет изменения их надмолекулярной структуры (кристаллизация или ориентация под действием механической нагрузки), а также добавлением наночастиц с высокой теплопроводностью [2, 3], которые могут являться инициаторами кристаллизации. Тем не менее возникновение сильных внутри- и межмолекулярных взаимодействий как между полимерным связующим, так и на границе раздела фаз «полимер-нанонаполнитель» может приводить к снижению подвижности полимеров и повышению вязкости, что может существенно сказываться на переработке ПИ и нанокompозитов на их основе в конечное изделие. Поэтому крайне важным становится исследование взаимосвязи между теплопроводящими свойствами ПИ и нанокompозитов на их основе с изменением их надмолекулярной структуры при температурах, близких к их температуре плавления. Однако таких исследований для ПИ не проводилось.

В данной работе с помощью атомистической равновесной молекулярной динамики с использованием метода Грина-Кубо [4] определены значения коэффициента теплопроводности ( $\kappa$ ) образцов кристаллизующегося ПИ BPDA-P3, химическая структура которого состоит из диамина 1,4-бис[4-(4-аминофеноксифеноксифенол)]дианамина (P3) и диангирида на основе 3,3',4,4'-бифенилтетракарбоновой (BPDA) кислоты [5], в случае изотермической гомо- и гетерогенной кристаллизации (при добавлении одностенных углеродных нанотрубок), а также ориентации под действием механической деформации в расплаве при температуре 600 К. Создание начальных образцов ПИ BPDA-P3 в упорядоченном состоянии проводилось



длительным моделированием в расплаве в течение нескольких десятков микросекунд в пакете GROMACS. Для определения теплопроводящих свойств было выполнено дополнительное моделирование длительностью 10 нс с использованием силового поля GAFF в пакете LAMMPS.

Анализ полученных результатов показал существенное увеличение значения  $\kappa$  BPDA-P3 в направлении действия механической деформации по сравнению со значениями  $\kappa$  в направлениях, перпендикулярных растяжению. Исследован рост значения  $\kappa$  BPDA-P3 в течение изотермической кристаллизации, как в случае гомо-, так и гетерогенной кристаллизации. Установлено, что среднее значение  $\kappa$  в частично-кристаллическом состоянии практически не зависит от вызвавшей его причины: изотермической кристаллизации или действия механической деформации в расплаве, а определяется только степенью кристалличности.

[1] Zhang H. et al. 2020, J. Compos. Sci. **4**. 180

[2] Ma J. et al., 2020, Chem. Eng. J. **380**. 122550

[3] Ogbonna V.E. et al., 2021, J. Polym. Eng. **41**. 768–87

[4] Nazarychev V.M. et al., 2021, Int. J. Heat Mass Transf. **165**.

120639

[5] Hegde M. et al. Polymer, 2014, **55**. 3746-57

# КОРРЕКЦИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ С УЧАСТИЕМ ПРОТОНОДОНОРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Овчинников М.Ю.<sup>@</sup>, Хурсан С.Л.

*Уфимский Институт химии - обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра*

*Российской академии наук*

*@MYuOvchinnikov@gmail.com*

Кинетика некоторых химических превращений, протекающих в жидкой фазе, в значительной степени определяется структурой комплекса реакционного центра с молекулами растворителя, которые принимают непосредственное участие в трансформации реакционного центра. Для таких процессов, как правило, невозможно оценить активационные параметры с использованием методов теоретической химии без учета первичного сольватного окружения. Вместе с тем, явный учет первичной сольватной оболочки зачастую сопряжен с трудно прогнозируемой погрешностью вычислений ввиду неоднозначной геометрической конфигурации сольватного кластера, а также приводит к росту вычислительных затрат и ухудшению сходимости волновой функции. В настоящей работе мы попытались устранить или, по крайней мере, значительно уменьшить ошибки вычислений, вызванные неоднозначностью строения первичной сольватной оболочки, предложив универсальную схему коррекции неравновесных термодинамических функций реакций, протекающих при непосредственном участии молекул протонодонорного растворителя. Нами было установлено, что рассчитанные параметры активации при достаточно высоком уровне теории и гибкой модели сольватации могут быть дополнительно скорректированы с помощью уравнения:

$$(E_a)_{\text{corr}} = E_a + \gamma^\ddagger(E_{\text{ref}} - E),$$

где  $(E_a)_{\text{corr}}$  – скорректированная неравновесная энтальпия, либо энергия Гиббса активации исследуемого превращения;  $E_a$  – расчетное значение активационного параметра ( $\Delta_r H^\ddagger$  или  $\Delta_r G^\ddagger$ );  $\gamma^\ddagger$  – координата реакции;  $E_{\text{ref}}$  – эталонное значение;  $E$  – расчетное значение равновесной термодинамической функции ( $\Delta_r H^\circ$  или  $\Delta_r G^\circ$ ). Предлагаемое нами уравнение имеет общую структуру с уравнением Белла-Эванса-Поляни (в литературе также упоминается как принцип Бренстеда-Эванса-Поляни, для радикальных процессов – Эванса-Поляни-Семенова) [1,2],

которое представляет собой модель линейного масштабирования поверхности потенциальной энергии [3] в соответствии с параметрами эталонной реакции. Отличие модели Эванса-Поляни заключается в том, что координата реакции переходного состояния рассматривается неизменной для семейства однотипных реакций, тогда как в предлагаемом нами подходе тождественность координаты реакции переходного состояния предполагается для семейства моделей одной и той же исследуемой реакции.

Апробацию предложенной методики коррекции активационных параметров проводили на примере взаимодействия воды и пероксида водорода с ацетоном и 1,1,1-трифторацетоном. В частности, теоретически изучены различные механизмы енолизации, а также гидратации и пероксидирования карбонильных соединений в нейтральной и кислой средах. При использовании *ab initio* методов (DLPNO-CCSD(T)), а также методов теории функционала плотности (PBE1PBE) для локализации переходных состояний был применен комплексный подход учета конденсированной среды. Ближний порядок водной среды моделировали с использованием циклических и двукластерных схем явной сольватации, дальний порядок – в рамках диэлектрической континуальной теории (PCM). Рассмотренные явные модели сольватации обеспечивают перенос протона в реакциях енолизации, гидратации и пероксидирования по механизму Гротгуса в полном соответствии с принципом наименьшего движения ядер [4].

Высокое соответствие скорректированных и эталонных активационных параметров, а также меньшая чувствительность результатов расчета к выбору сольватационной модели свидетельствуют о высокой надежности методики коррекции активационных параметров органических реакций. Предложенная модель универсальна и может быть применена для описания широкого круга химических превращений как в водных, так и неводных средах, включая и свободно-радикальные реакции.

- [1] Evans M.G., Polanyi M., 1935, Trans. Faraday Soc. **31**. 875-94
- [2] Evans M.G., Polanyi M., 1936, Trans. Faraday Soc. **32**. 1333-60
- [3] Muller P., 1994, Pure Appl. Chem. **66**. 1077-184
- [4] Hine J., 1977, *Advances in Physical Organic Chemistry*. **15**, 1-61

## СОЛИ КАЛИКС[4]АРЕНСУЛЬФОКИСЛОТЫ С ЛИТИЕМ

Писарев Р.В., Шилов Г.В., Писарева А.В., Добровольский Ю.А.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

anyuta@icp.ac.ru

Исследование протонной проводимости ароматических сульфокислот показывает, что проводимость может достигать значений  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  См·см<sup>-1</sup> при увеличении влажности окружающей среды до 60 отн.%. При высокой влажности окружающей среды сульфокислоты являются хорошими протонными проводниками, но их проводимость и агрегатное состояние сильно зависят от влажности воздуха. Ароматические сульфокислоты являются удобными модельными объектами для получения в монокристаллическом состоянии и исследования параметров протонного переноса при различных влажности и температуре. Ранее в нашей работе [1] впервые было показано, что в кристаллогидратах каликс[*n*]арен-*пара*-сульфокислот, где *n* = 4 или 8, протонная проводимость при влажности 80 отн. % может достигать  $10^{-1}$  См/см, что близко к рекордной проводимости твердых протонных проводников и водных растворов кислот. Широкий интервал гидратации соединений и высокой проводимости даже при низких значениях влажности открывает возможность использования данных соединений в качестве материалов для многих электрохимических устройств (сенсоры, топливные элементы).

В настоящей работе нами была предпринята попытка получения литиевых солей каликс(4)аренсульфокислоты. При постепенной нейтрализации четырех сульфогрупп кислоты, нами были выделены четыре состава с катионами Li<sup>+</sup>. В кристаллическом состоянии удалось получить только тетралитиевую соль. Впервые определена структура октогидрата тетралитиевой соли каликс[4]аренсульфокислоты методом РСА. Проводимость солей в интервале влажностей 10-80 отн. % составила  $10^{-7}$ - $10^{-3}$  См/см.

Работа выполнена по теме Госзадания, № госрегистрации АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

[1] Писарева А.В., Писарев Р.В., Карелин А.И., Шмыглева Л.В., Антипин И.С., Коновалов А.И., Соловьева С.Е., Добровольский Ю.А., Алдошин С.М., 2012, Изв. АН, Сер. хим. **10**. 1877-84.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОЛЕЙ m-КРЕЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Писарева А.В., Шилов Г.В., Писарев Р.В., Карелин А.И.,  
Добровольский Ю.А.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
anyuta@icp.ac.ru

Ранее в работе [1] нами были определены молекулярная и кристаллическая структуры и исследована протонная проводимость 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоты. Было показано, что при влажности 60 отн.% проводимость кислоты возрастает до  $10^{-3}$  См/см. Интерпретация колебательных спектров ароматических сульфокислот заметно усложняется при включении в систему Н-связей ОН-заместителей. Наиболее простой способ определения колебательных частот ОН-группы, присоединенной к ароматическому кольцу, по спектру соответствующей соли щелочного металла.

В настоящей работе проведено исследование влияния замещения кислого протона сульфогруппы в 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоте катионами щелочных металлов и аммонием на изменение структуры сетки водородных связей и протонную проводимость при увлажнении.

Соли 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоты (2-ОН-4-СН<sub>3</sub>-БСК) с катионами щелочных металлов (Li, Na, K, Rb и Cs) и аммонием получены по реакции нейтрализации с соответствующими гидроксидами металлов при медленном испарении без доступа СО<sub>2</sub>. Все синтезированные соли безводные. По данным ДСК разложение солей начинается после 247 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), 279 (K<sup>+</sup>) и 348°С (Cs<sup>+</sup> и Rb<sup>+</sup> соли). Методом РСА определены параметры кристаллических структур солей 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоты с катионами NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>. В ИК-спектрах всех солей присутствует интенсивная полоса ν(OH) фенольной группы с частотой в области 3106–3121 см<sup>-1</sup>.

Количество адсорбированной воды в солях не превышает 0.8 масс. %, что составляет менее 0.1 моль при RH 95 отн. % и комнатной температуре. Методом импедансной спектроскопии показано, что проводимость солей не превышает  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  См/см.

Работа выполнена по теме Госзадания № АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

[1] Писарева А.В., Шилов Г.В., Карелин А.И., Добровольский Ю.А., Писарев Р.В., 2010, Журн. физ. химии. **84**. 514-530.

# НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, ПОЛИ-О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ ДЛЯ БИОСЕНСОРОВ

Писаревская Е.Ю.<sup>1@</sup>, Ключев А.Л.<sup>1</sup>, Ефимов О.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия  
@ elena\_pisarevska@bk.ru

Электроактивные композиты на основе восстановленного оксида графена (RGO), поли-о-фенилендиамин (PPD) и гетерополикислот (HPA) – кремневольфрамовой (SiW) и фосфоровольфрамовой (PW) наносились на планарные электроды SPCE, представляющие собой напечатанные трехэлектродные ячейки, что является первым шагом к созданию различных устройств, в частности, датчиков и катализаторов. Пленки оксида графена наносили из водной суспензии (SPCE+GO). Остальные компоненты в зависимости от композита наносили или путем электрохимического соосаждения (PPD-SiW), или последовательного электрохимического осаждения одного компонента (PPD) с последующей пропиткой в другом (PW). Композиты RGO-PPD-SiW, RGO-PW-PPD и RGO-PPD-PW обладают несколькими редокс-переходами в кислой среде, а RGO-PPD-SiW и в физрастворе. Электрохимические свойства композитов с PW зависят от порядка нанесения компонентов. Композиты RGO-PPD-SiW и RGO-PPD-PW обладают свойствами медиаторных катализаторов, что было показано на примере повышения обратимости редокс-переходов некоторых частиц на электродах, модифицированных новыми материалами.

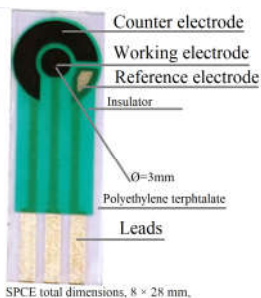


Рис. 1. SPCE

Сопоставление электрохимического поведения композитов также осуществили методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), зарядно-разрядных гальваностатических кривых и электрохимического импеданса. Все три композита описываются одной эквивалентной схемой (Рис. 2). Из данных импеданса определено, что сопротивление  $R_f$  пленки композита RGO-PPD-SiW меньше, чем композита RGO-PPD-PW при сопоставимых значениях емкости ДЭС и псевдоёмкости, а

сопротивление  $R_f$  композита RGO- PW-PPD, так же, как и двойнослойная ёмкость, больше, чем у композита RGO-PPD-PW.

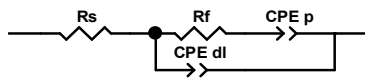


Рис. 2. Эквивалентная схема для композитов RGO-PPD-SiW, RGO-PW-PPD и RGO-PPD-PW.

Предварительные эксперименты в физрастворе показали пригодность композита RGO-PPD-SiW для определения концентрации антибиотика изониазида, применяемого при лечении туберкулеза (Рис. 3).

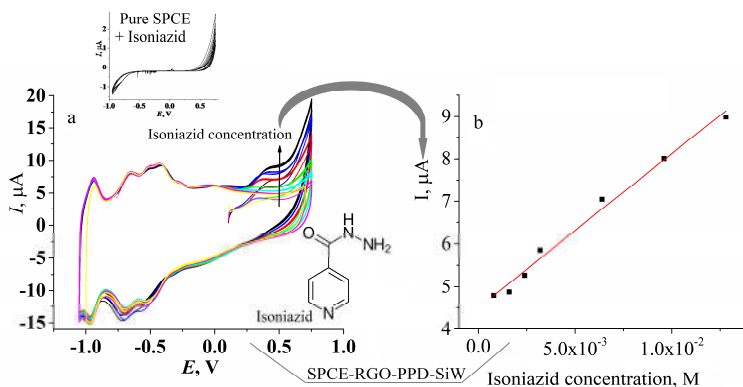


Рис. 3. ЦВА SPCE и SPCE+RGO-PPD-SiW в физрастворе, содержащем разные концентрации изониазида

[1] Pisarevskaya E.Yu., Klyuev A.L., Averin A.A., Gorbunov A.M., Efimov O.N., 2021, J. Solid. State Electrochem. **25**. 859-868

[2] Pisarevskaya E.Yu., Klyuev A.L., Efimov O.N., Andreev V.N., 2021, Russian Journal of Electrochemistry. **57**. 921-929

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ОКИСЛЕНИЯ ТИОЛОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

Плетнева И.В.<sup>1,@</sup>, Гаврилов Ю.А.<sup>1</sup>, Нефедов С.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

@inna.pletneva1@yandex.ru

Известно, что комплексы переходных металлов являются высокоактивными катализаторами окисления низкомолекулярных тиолов ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ) кислородом до дисульфидов в полярных средах [1]. В то же время научный и практический интерес представляет исследование реакций окисления сульфгидрильных производных в углеводородах, катализируемых растворимыми в них комплексами переходных металлов. Практический интерес к таким катализаторам связан с их применением в промышленных процессах неэкстракционной (бесщелочной) демеркаптанизации (удаления сероводорода и легких тиолов) в природных углеводородах и продуктах их переработки.

В докладе приведены результаты исследования синтеза комплексов  $\text{Cu}$  (+II), растворимых в углеводородах, и кинетики катализируемой ими реакции мягкого окисления кислородом высокомолекулярных тиолов линейного и изо-строения ( $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ). Комплексы получали гетерогенным гетерофазным взаимодействием безводного  $\text{CuCl}_2$  с органическими основаниями или активированным этими основаниями окислением  $\text{CuCl}$  кислородом в среде ароматических или алифатических растворителей. В качестве органических лигандов использовали совместимые с углеводородами аминоспирты общей формулы  $\text{R}_{3-m}\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{OH})_m$ , где  $m=1, 2$  и  $\text{R}$  - butyl или n-octyldecane.

Детально исследовано влияние температуры, концентраций, начального отношения азотсодержащих лигандов к  $\text{CuCl}$ , давления кислорода, природы растворителя, а также влияния молярного отношения тиол/ $\text{CuCl}$  на характер закономерностей окисления  $\text{Cu}$  (I) до  $\text{Cu}$  (II) при формировании металлокомплексов.

Структура выделенных продуктов реакции  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuCl}_2$  с дибутиламиноэтанолом не зависит от природы неорганического прекурсора. Состав кристаллической ячейки по данным РСА отвечает четырёхъядерному комплексу меди  $\text{Cu}_4\text{O}_4\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{Cl}_4$ , что также



подтверждается данными элементного анализа ( $Cu_{1.1}$ ,  $N_{1.2}$ ,  $C_{10.8}$ ) соединения, полученного из  $CuCl$ .

Характер наблюдаемых кинетических закономерностей определяется строением углеводородного радикала окисляемого тиола. При окислении тиолов нормального строения наблюдается сложная зависимость скорости поглощения кислорода (стадия реактивации катализатора  $Cu (+I) \rightarrow Cu (+II)$ ) от концентрации катализатора и молярного отношения тиол/катализатор. Вид кинетических кривых поглощения кислорода изменяется от гиперболического (молярное отношение тиол/катализатор = 1-1,2) к сигмоидному (при  $RSH/Cu (+II) \geq 2,0$ ). При соотношении  $RSH/Cu (+II) = 3,0$  индукционный период приблизительно равен 5 часам и возрастает до 27 часов при  $RSH/Cu (+II) = 5,0$ . При окислении тиолов изо-строения (трет-додецилмеркаптан) скорость поглощения кислорода зависит от начальной концентрации тиола и практически постоянна во времени. Наблюдаемые закономерности, видимо, связаны с изменением фазового состояния интермедиата (тиолат меди нормального строения) вследствие низкой растворимости образующихся тиолатов в углеводородах. В противоположность этому, при окислении тиолов изо-строения гомогенный характер среды сохраняется в течение всего процесса, с чем связано постоянство скорости поглощения кислорода.

Методами  $^1H, ^{13}C$  NMR-спектроскопии и масс-спектрометрии показано, что продуктами окисления тиолов в присутствии синтезированных катализаторов являются исключительно дисульфиды линейного и изо-строения.

Ряд синтезированных металлокомплексов прошел опытно-промышленные испытания в процессе неэкстракционной демеркаптанзации газоконденсатного мазута.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение госзадания ФИЦ ХФ РАН 0082-2019-0004.

[1] Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., 1999, Журн. Нефтехимия, **39**, № 5, 371.

## СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ ИОНОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ И ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ПЛЕНОК

Пономарев А.Н.<sup>1</sup>, Абдрашитов Э.Ф.<sup>1</sup>, Крицкая Д.А.<sup>1</sup>, Новикова К.С.<sup>2</sup>,  
Сангинов Е.А.<sup>2</sup>, Добровольский Ю.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Филиал Федерального исследовательского центра химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия  
ropom32@mail.ru

Разработаны методы синтеза композитных ионопроводящих мембран типа «полимерная матрица (ПМ) – сульфированный полистирол (сПС)» путем термической полимеризации стирола (Ст), сорбируемого матрицей из раствора или из паровой фазы с последующим сульфированием внедренного полистирола (ПС). В качестве матриц использованы пленки поливинилиденфторида (ПВДФ), тефлона (ПТФЭ), сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Структура и свойства получаемых прекурсоров и ионообменных мембран изучались различными современными методами: оптическая спектроскопия в видимой и ИК-областях, электронная спектроскопия, атомно-силовая спектроскопия, ЯМР, ДСК и др., испытания в составе воздушно-водородного (ВВТЭ) и воздушно-метанольного (ВМТЭ) топливных элементов.

С использованием пленок ПВДФ и СВМПЭ разработаны методы синтеза прекурсоров мембран, композита ПМ-ПС, 1) выдерживанием пленки-матрицы в растворе Ст с добавкой инициатора полимеризации при  $T = 90^{\circ}\text{C}$ , 2) выдерживанием пленки-матрицы в среде насыщенного пара Ст при  $90 - 110^{\circ}\text{C}$ . Реализация подхода 2 в сравнении с «жидкостным» позволила упростить процесс синтеза и отмывки образцов. Сульфированием прекурсоров ПВДФ-ПС получены мембраны с обменной емкостью (ОЕ) до 2.7 ммоль/г и протонной проводимостью  $\Omega$  до 0.2 См/см в водонасыщенном состоянии при  $T=25^{\circ}\text{C}$ . Имплантацией ПС в пленки СВМПЭ из паровой фазы получены композиты с содержанием до 60% вес. внедренного ПС и мембраны с ОЕ до 2.7 ммоль/г и  $\Omega$  до 60 мСм/см при насыщении водой.

Удалось реализовать применение ПТФЭ в качестве матрицы для внедрения ПС, используя явление крейзинга – образования в пленке пористо-фибриллярных каналов, соединяющих поверхности пленки, при растяжении её в растворе мономера с инициатором

полимеризации, заполняющем эти каналы. Выдержка растянутых образцов в растворе в течение нескольких часов при температуре 90<sup>0</sup>С позволяет получать прекурсоры с содержанием ПС до 80%, а затем и мембраны с высокой обменной емкостью и протонной проводимостью до 200 мСм/см.

Синтезированы композитные мембраны на основе пленок пористого ПТФЭ толщиной 100 – 110 мкм производства ООО «Формопласт». Погруженная в раствор стирола с инициатором полимеризации такая пленка сорбирует 0.3 – 0.4 г раствора/г пленки. Выдержка пленки в растворе при T = 90<sup>0</sup>С в течение нескольких часов позволяет после отмывки гомополимера получить композит, а затем мембраны с ОЕ до 2.8 ммоль/г.

Синтезированные мембраны всех рассмотренных типов были испытаны в составе ВВТЭ и ВМТЭ в сравнении с мембранами типа Нафюн-115 и показали вольт-амперные и мощностные характеристики превосходящие или не уступающими таковым для Нафюна-115.

Исследования кинетики и механизма термической полимеризации стирола в полимерных матрицах, структурные исследования позволяют сделать вывод о том, что реакцию систему «полимерная матрица – полимеризующийся в ней стирол» следует рассматривать как комплекс расширяющихся нано-реакторов в матрице, представляющих собой включения образующегося ПС, насыщенного раствором мономера, с эффективным инициированием на границе с матрицей.

## ЯНУС СТРУКТУРЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МОЛИБДЕНА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Попов З.И.<sup>1,@</sup>, Гаврюшкин П.Н.<sup>1,2,3</sup>, Сагатов Н.Е.<sup>2</sup>, Орешонков А.С.<sup>1,4</sup>,  
Суханова Е.В.<sup>1</sup>, Квашнин Д.Г.<sup>1</sup>, Байдышев В.С.<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

<sup>2</sup>*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН*

<sup>3</sup>*Новосибирский государственный университет*

<sup>4</sup>*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН - обособленное  
подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН*

<sup>5</sup>*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова  
@zipcool@bk.ru*

Двумерные наноматериалы обладают высоким потенциалом для использования в фотокаталитических реакциях расщепления воды, в частности дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) рассматриваются в качестве перспективных материалов для этих целей благодаря своей стабильности и электронным свойствам. Однако однородность их свойств не позволяет использовать один тип ДПМ одновременно для получения кислорода и водорода. Модификация ДПМ путем замены атомов халькогена с одной из сторон монослоя халькоген с другим порядковым номером приводит к созданию «Янус» структур. Такие Янус ДПМ кажутся особенно интересными для реакций фотокаталитического расщепления воды [1,2] из-за нарушения внеплоскостной структурной симметрии [3], поскольку дипольный момент в поперечном направлении к плоскости способствует разделению фотогенерированных носителей [4,5].

В работе представлены результаты компьютерного моделирования свойств новых фаз Янус структур ДПМ на основе молибдена при помощи расчетов в программе VASP [6] в рамках теории функционала электронной плотности [7]. Расчет работы выхода и запрещенной зоны позволил выявить перспективных кандидатов для применения в фотокатализе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-73-20183.

[1] Peng R., et al., 2019, J. of Materials Chemistry A. **7**. 603–610

[2] Ju L., et al., 2020, J. of Physics: Materials. **3**. 022004

[3] Lu A.-Y., et al., 2017, Nature Nanotech. **12**. 744–749

[4] Li X., et al., 2014, Phys. Review Letters. **112**. 018301

[5] Dong L., et al., 2017, ACS Nano. **11**. 8242–8248.

[6] Kresse G., Furthmüller J., 1996, Phys. Rev. B. **54**. 11169–11186

[7] Hohenberg P., Kohn W., 1964, Phys. Rev. **136**. B864–B871

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ $\text{TiO}_2$ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО НАНОКОМПОЗИТА

Рабенок Е.В.<sup>1,@</sup>, Богданова Л.М.<sup>1</sup>, Букичев Ю.С.<sup>2</sup>,

Джардималиева Г.И.<sup>1,2</sup>, Новиков Г.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Московский авиационный институт*

*(Национальный исследовательский университет)*

@ jane.rabenok@gmail.com

Композиционные материалы на основе эпоксидных матриц характеризуются высокими диэлектрическими и физико-механическими свойствами и находят широкое применение в различных отраслях техники. В данной работе представлены результаты исследования влияния наночастиц (НЧ)  $\text{TiO}_2$  на температурную зависимость сквозной проводимости,  $\sigma_{dc}$ , и электрической дипольной релаксации пленок эпоксидных наноконкомпозитов, синтезированных по поликонденсационному механизму.

Пленки эпоксидных наноконкомпозитов толщиной 80-100 мкм получали на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, 4,4'-диаминодифенилметана (ДДМ) как отвердителя и НЧ  $\text{TiO}_2$  (0.2 – 2.5 масс.%), полученных плазмохимическим методом. НЧ  $\text{TiO}_2$  ( $d_{cp}=46$  нм) добавляли к смеси ЭД-20 и ДДМ и диспергировали в ультразвуковой ванне (мощность 35 кГц) в течение 40 мин. Смесь заливали между стёклами, предварительно обработанными антиадгезивом, и помещали в терморегулируемый шкаф для отверждения по ступенчатому температурному режиму (90°C -3 часа) +(160°C -3 часа). Температуру стеклования,  $T_g$ , определяли методом ДСК на приборе Mettler Toledo Star System при скорости нагревания 5°C/мин.  $T_g$  изменялась в области 168–171°C [1].

Измерения диэлектрических характеристик проводили методом широкополосной диэлектрической спектроскопии в диапазонах частот  $10^{-2}$ – $10^5$  Гц и температур -140–250°C [2]. Температуру образца во время измерений контролировали с точностью 0.1°C. Диаметр электродов 10 мм. Напряжение между электродами не превышало 1 В. Для разделения вкладов  $\sigma_{dc}$  и дипольной релаксации использовали математический фиттинг суммой двух функций Гаврильяка – Негами [3].

Обнаружено, что в области температур  $< 20^{\circ}\text{C}$  имеется широкий релаксационный максимум, состоящий из двух пиков. Природа этих пиков связана с фундаментальными особенностями релаксационных процессов в полимерах и по положению на температурной оси их следует отнести к  $\beta$ -релаксации, для которой характерна аррениусовская температурная зависимость. Рассчитанные энергии активации процессов  $\beta$ -релаксации составляют 0.56 и 0.7 эВ. С ростом концентрации вводимых НЧ  $\text{TiO}_2$  величины энергии активации немного увеличиваются.

В области температур  $> 100^{\circ}\text{C}$  наблюдается наложение процессов  $\sigma_{\text{dc}}$  и дипольной релаксации. Детальный анализ показал, что температурная зависимость максимума соответствует эмпирическому закону Фогеля-Фулчера-Таммана (ФФТ), что говорит о том, что максимум отражает некоторое кооперативное движение и соответствует процессу  $\alpha$ -релаксации, которое происходит с участием свободного объема вещества.

Температурная зависимость  $\sigma_{\text{dc}}$  в области ниже  $T_g$  представляла собой аррениусовскую зависимость с энергией активации порядка 1.5 эВ. Выше  $T_g$  наблюдались зависимости ФФТ, как и для случая [2]. Такие зависимости, по-видимому, обусловлены изменением механизма проводимости после "замораживания" ионной подвижности при температурах  $< T_g$ .

Исследование выполнено в рамках госзадания №АААА-А19-119070790003-7 и АААА-А19-119032690060-9 и с использованием УНУ «Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света».

[1] Bogdanova L.M., Lesnichaya V.A., Volkova N.N. et.al., 2020, Bulletin of the Karaganda University. ChemistrySeries. **3**. 80

[2] Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Богданова Л.М., Иржак В.И., 2017, Высокомолекул. соединения, Сер. А. **5**. 447

[3] Novocontrol GmbH, WinFit 2.9, Owner's Manual, Germany, 2000. **12**. 137

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЧ-ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО СИ И I

Рабенок Е.В.<sup>1,@</sup>, Гапанович М.В.<sup>1,2</sup>, Голованов Б.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*  
*@jane.rabenok@gmail.com*

Теллурид кадмия является довольно перспективным кандидатом для применения в тонкопленочных солнечных элементах в качестве поглощающего слоя благодаря оптимальным характеристикам. Несмотря на то, что эффективность таких солнечных элементов к настоящему времени имеет рекордные 22.1% [1], она до сих пор не достигла своего теоретического предела. Одной из причин снижения КПД могут служить потери при транспорте носителей тока, рожденных под действием солнечного света. Целью данной работы было изучить кинетику гибели фотогенерированных носителей тока в CdTe, легированных галогенами.

Порошки CdTe, легированные CdCl<sub>2</sub> и CdI<sub>2</sub>, синтезировались ампульным методом при температуре 1100°C в течение 100 часов [2]. Измерения проводились методом время-разрешенной микроволновой фотопроводимости (диапазон частот 36 ГГц, разрешение 5 нс) [3] в широком диапазоне температур (-110–20°C). Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ 21 ( $\lambda = 337$  нм,  $t_{\text{имп}} = 8$  нс,  $I_{\text{max}} = 2.4 \cdot 10^{14}$  квант/см<sup>2</sup> за импульс).

Практически все фотоотклики представляли собой сумму двух экспоненциальных компонент: «быстрой» и «медленной». Измеренные зависимости амплитуды СВЧ-фотоотклика от интенсивности падающего света были линейные, а характеристические времена спадов не зависели от интенсивности падающего света, что может указывать на преобладание в исследуемых порошках процессов гибели первого порядка. Детальный анализ показал, что при добавлении галогенов (хлора, йода) наблюдается незначительное увеличение время спада «быстрой» компоненты с 5 до 11 нс и «медленной» компоненты с 45 до 110 нс. Скорее всего, при легировании образцов галогенами образуются по механизму самокомпенсации ассоциаты [4], которые являются ловушками с меньшей глубиной и, соответственно, меньшим сечением захвата электрона.

На основании низкотемпературных измерений микроволновой фотопроводимости в легированных порошках CdTe на резонансной

частоте были получены сведения об энергиях активации «вторичных» процессов, обусловленных процессами выхода носителей тока из ловушек. Показано, что при введении обоих галогенов энергия активации уменьшается с 0.045 до 0.01 эВ, что согласуется со сделанным ранее предположением об образовании в данном образце ловушек с меньшей глубиной залегания.

Таким образом, на основании проведенных исследований, было показано, что легирование CdTe обоими галогенами приводит к увеличению времени жизни носителей тока, что является перспективным для усовершенствования солнечных батарей на их основе. Получены сведения о глубинах ловушек, образующихся в процессе легирования теллурида кадмия галогенами.

Исследование выполнено в рамках госзадания №АААА-А19-119070790003-7 и с использованием УНУ «Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц».

[1] Artegiani E., Major J.D., Shiel H. et al., 2020, Sol. Ener. Mat. Sol. Cells. 204

[2] Гапанович М.В., Луценко Д.С., Новиков Г.Ф., Патент №2699033 от 03.09.2019 г.

[3] Novikov G.F., 2015, JRSE. 1. 011204

[4] Gapanovich M.V., Bocharov K.V., Novikov G.F., 2013, JRSE. 5. 011201



## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКВОЗНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЭПОКСИДНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Рабенок Е.В.<sup>1,@</sup>, Хмелева Е.А.<sup>2</sup>, Гурьева Л.Л.<sup>1</sup>, Кузуб Л.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*  
*@jane.rabenok@gmail.com*

В последнее время большое внимание уделяется исследованиям электрических свойств эпоксидных нанокomпозитов. Целью данной работы является исследование температурной зависимости сквозной проводимости эпоксидных нанокomпозитов с наночастицами серебра.

Для исследования использовались эпоксидная пленка и нанокomпозитная пленка, содержащая 1.12 масс.% наночастиц Ag, толщиной 100 мкм, полученные методом, описанным в [1]. Измерения сквозной проводимости проводили методом широкополосной диэлектрической спектроскопии в диапазонах частот  $f = 10^{-2} - 10^5$  Гц и температур 20–250°C [2]. Температуру образца во время измерений контролировали с точностью 0.1°C. Диаметр электродов 10 мм. Напряжение между электродами не превышало 1 В. Разделение сквозной проводимости и электрической дипольной релаксации осуществлялось учетом члена сквозной проводимости и суммой одного или двух членов Гаврильяка-Негами [3].

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что на зависимостях наблюдается сложная релаксационная картина, состоящая как из электрической дипольной релаксации, так и из сквозной проводимости. На основании проведенного разложения была изучена температурная зависимость сквозной проводимости нанокomпозитов. Обнаружено, что в области температур  $>150^\circ\text{C}$  наблюдается зависимость Фогеля-Фулчера-Таммана характерная для стеклующихся сред. В области температур  $< 150^\circ\text{C}$  зависимость хорошо аппроксимируется аррениусовской. Аналогичные зависимости наблюдались в работе [2]. Рассчитана энергия активация аррениусовского процесса для эпоксидной пленки  $E_a = 0.96$  эВ и нанокomпозитной пленки, содержащий 1.12 масс.% наночастиц серебра  $E_a = 0.025$  эВ.

Исследование выполнено в рамках госзадания №АААА-А19-119070790003-7 и ААА-А19-119032690060-9 с использованием УНУ

«Установка для измерения спектров электрической дипольной релаксации и их изменений под действием света».

[1] Гурьева Л.Л., Кузуб Л.И., Тарасов А.Е. и др., 2020, Сборник тезисов VIII Всероссийской Кургинской конференции «Полимеры – 2020». 439

[2] Новиков Г.Ф., Рабенко Е.В., Богданова Л.М., Иржак В.И., 2017, Высокомолекулярные соединения, Сер. А.5. 447

[3] Novocontrol GmbH, WinFit 2.9, Owner's Manual, Germany, 2000, 12. 137

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК



Ракидин В.В.<sup>1,@</sup>, Феоктистова Л.С.<sup>2</sup>, Станчик А.В.<sup>3</sup>, Гременок В.Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем физической химии РАН*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. Ломоносова*

<sup>3</sup>*ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по  
материаловедению»*

@ domi-tyan@yandex.ru

В настоящее время эффективность СЭ на основе четверных соединений меди типа  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (сокращ. CZT(S,Se)) не превышает 13%, что ниже теоретически возможной (~30%) [1]. Одной из вероятных причин такого отставания в КПД являются наличие антиструктурных дефектов типа ZnCu и CuZn в решетке кестерита. Эти дефекты образуются по причине близости атомных радиусов Cu и Zn и приводят к значительному снижению времени жизни фотогенерированных носителей тока, а, следовательно, и КПД конечных СЭ. Одним из возможных путей решения этой фундаментальной проблемы является замена атомов Zn в структуре CZT(S,Se) элементами с атомным радиусом, отличным от Zn и Cu (например, Mg, Ba, Cd, Co, Mn, Fe и Ni). Среди всех возможных элементов Ni имеет преимущество, так как он имеет широкую распространенность в природе и сравнительно низкую токсичность и стоимость. Следовательно, соединения меди типа Cu-Ni-Sn-(S,Se) (сокращ. CNT(S,Se)) можно рассматривать в качестве потенциальных поглощающих слоев для применения в СЭ. Они имеют оптимальную ширину запрещенной зоны и большой коэффициент поглощения света в видимой области, что делает возможным создание эффективных СЭ толщиной всего в несколько микрон. Среди всех возможных способов получения новых материалов выступают экологически чистые жидкофазные методы, в частности, электрохимическое осаждение. Этот способ является экспрессным и масштабируемым и не требуют дорогих вложений. Однако анализ литературы указывает на отсутствие подробных данных об условиях электрохимического синтеза и их влиянии на формирование пленок типа CNTS(Se).

Поэтому в данной работе пленки четверных соединений меди  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  получали методом последовательного

электрохимического осаждения металлических слоев Cu-Ni-Sn. Методом циклической вольтамперометрии были установлены потенциалы осаждения каждого металлического слоя (рис. 1). Кроме того, на данном этапе варьировалась толщина каждого слоя при осаждении, а также их условия нанесения (раствор электролита, концентрация, pH и др.), позволяющие получать прекурсоры заданной стехиометрии. Комбинацией методов рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии был установлен фазовый состав прекурсоров Cu/Ni/Sn, методом сканирующей электронной микроскопии была изучена структура поверхности и элементный состав пленок. Последующий этап синтеза включал в себя низкотемпературный отжиг (в атмосфере аргона или вакууме), а также селенизация прекурсоров Cu-Ni-Sn-S для получения тонких пленок твердых растворов состава  $\text{Cu}_2\text{NiSn(S,Se)}_4$ .

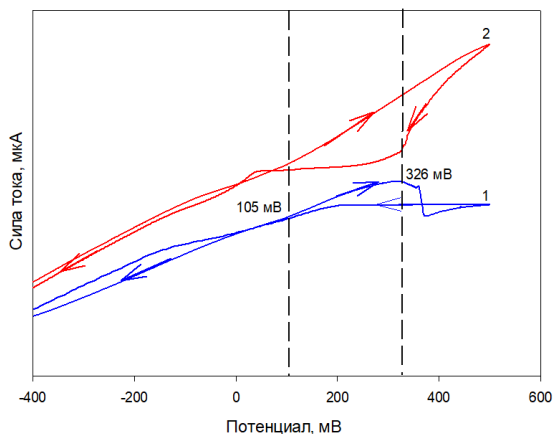


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы  $\text{Cu}^{2+}$  на подложке из тантала и молибдена (кривые 1 и 2 соответственно)

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-58-04005) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект №T21PM-033).

[1] Rakitin V.V., Novikov G.F., 2017, Russian Chemical Reviews. **86(2)**. 99–112.

## КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ВИНИЛ-ГЕМ-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВ

Раскильдина Г.З., Байбуртли А.В., Злотский С.С.<sup>@</sup>

Уфимский государственный нефтяной технический университет

@nocturne@mail.ru

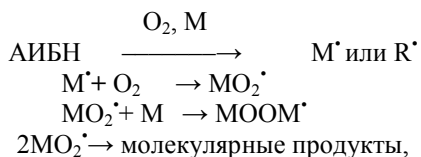
Винил-гем-дихлорциклопропаны – первичные продукты дихлоркарбенирования 1,3-диенов – находят применение в качестве алкилирующих агентов и сомономеров [1, 2], что определяет интерес к изучению кинетики и механизма инициированного и ингибированного окисления этого класса олефинов.

На примере, 2-метил-2-винил-гем-дихлорциклопропана **1** нами показано, что его неингибированное окисление на малых глубинах превращения (конверсия менее 1%) протекает по известному механизму с продолжением цепей за счет присоединения полипероксидного радикала к двойной связи.

Было определено значение параметра  $k_2(2k_3)^{-0.5} = 5.3 \times 10^{-3}$  [л/(моль с)]<sup>0.5</sup> при  $T = 323$  К. Отметим, что эта величина на порядок меньше, чем у стирола. Энергия  $\pi$ -связи в винил-гем-дихлорциклопропане составляет  $\approx 104$  кДж/моль, тогда как для стирола эта величина  $\approx 90$  кДж/моль (метод расчета DFTB3LYP/6-31G\* [3]).

Ингибированное 2,4,6-три-*tert*-бутилфенолом окисление олефина **1** протекает по известной схеме с индукционным периодом, прямо пропорциональным концентрации ингибитора и обратно пропорциональным скорости инициирования.

Схема



где АИБН (азодиизобутиронитрил) – инициатор, М – олефин **1**.

В присутствии ароматических аминов и стабильных нитроксильных радикалов скорость окисления после окончания индукционного периода достаточно долго остается меньше скорости неингибированного окисления.

Определены кинетические коэффициенты ингибирования, которые имеют значение для пространственно затрудненных фенолов  $\approx 2$ , для ароматических аминов  $\approx 5$  и для стабильных нитроксильных соединений  $\approx 8-10$ .

Полученные данные указывают на регенерацию ароматических аминов и нитроксильных радикалов, что обуславливает в окисляющемся мономере **1** многократный обрыв цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2020-900 в рамках программы развития НЦМУ.

[1] Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Яныбин В.М., Злотский С.С., 2017, Нефтехимия. **57**. № 2. С. 220.

[2] Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. 2011, Саарбрюккен: LAPLAMBERTAcademicPublishing. 89 с.

[3] Beke A.D., 1993, Chem. Phys. **98**. P. 5648.

## КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНИЛ-ГЕМ-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНА

Раскильдина Г.З.<sup>1,@</sup>, Грабовский С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет,

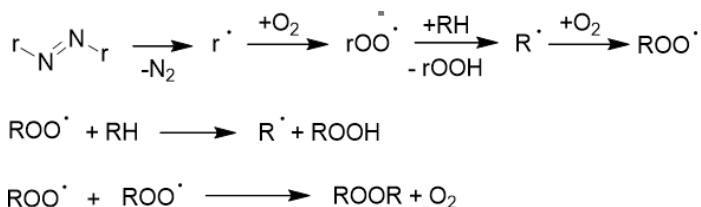
<sup>2</sup> Институт химии Уфимского федерального исследовательского  
центра РАН

@ graskildina444@mail.ru

Продукты на основе гем-дихлорциклопропилкетона являются перспективными синтонами для получения биологически активных и лекарственных соединений [1, 2]. Возможным подходом к его синтезу может быть жидкофазное окисление производного стирола – фенил-гем-дихлорциклопропана с разложением промежуточной гидроперекиси по известной схеме [3].

Нами изучена кинетика инициированного азобисизобутиронитрилом (АИБН) окисления фенил-гем-дихлорциклопропана **1**. Скорость инициирования определяли с помощью известного ингибитора радикального цепного окисления  $\alpha$ -токоферола. Используя современный ДФТ метод M06-2X/MG3S, проведены расчеты энергии диссоциации связей.

Установлено, что в изученных условиях (60°C, инициатор – АИБН,  $W_i = 5.3 \times 10^{-8}$  моль·(л·с)<sup>-1</sup>) инициированное окисление соединения **1** протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи [4].



Справедливость этого подтверждается тем, что скорость окисления ( $W_0$ ) не зависит от давления в диапазоне 90 – 100 кПа и прямо пропорциональна концентрации **1** и корню квадратному из скорости инициирования.

Полученное значение параметра окисляемости для **1** составляет  $k_2 \cdot k_6^{-0.5} = 5 \cdot 10^{-5}$  (60°C). Оценена константа скорости продолжения цепи  $k_2$ .

Таким образом, полученные значения  $k_2 \cdot k_6^{-0.5}$  и  $k_2$ , а также расчетные величины прочности третичных С-Н связей в соединении **1** свидетельствуют о том, что соответствующий гидропероксид из **1** не может образоваться в достаточной концентрации (за 24 часа при 60°C его выход не превышает 0.1%).

Исследования выполнены при финансировании гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и докторов наук по № МК-1689.2020.3.

[1] Яковенко Е.А., Баймурзина Ю.Л., Раскильдина Г.З., Злотский С.С., 2020, Журнал прикладной химии. **93 (5)**. 705-713.

[2] Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Озден И.В., Мещерякова С.А., Спирихин Л.В., Злотский С.С., 2017, ЖОХ. **87 (8)**. 1386-1389.

[3] Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Плахтинский В.В., Кошель С.Г., 2012, Катализ в промышленности. **1**. 32-35.

[4] Grabovskiy S.A., Antipin A.V., Grabovskaya Yu.S., Andriayshina N.M., Akchurina O.V., Kabal'nova N.N., 2017, Lett. Org. Chem. **14 (1)**. 24-32.



## НЕОДНОРОДНОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ

Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Кудряшов В.А.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения  
им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Россия  
rogachev@ism.ac.ru*

Электрически активированная консолидация порошков, являясь сравнительно новым направлением науки о материалах, находит все более широкое применение во многих современных технологиях и отраслях промышленности [1-3]. Наиболее распространен метод электроискрового плазменного спекания (ЭПС, SPS – spark plasma sintering), в котором разогрев порошковой заготовки и консолидация материала осуществляется пропусканием через нее коротких импульсов тока, что обеспечивает быстрый и равномерный разогрев, а также более быструю консолидацию материала при низкой по сравнению с обычным горячим прессованием температуре. Это позволяет получать особо мелкозернистые и нанокристаллические материалы, включая металлические сплавы, керамику, композиционные и градиентные материалы [4-6]. Современные представления о механизмах воздействия импульсного электрического тока и электромагнитных полей на консолидацию порошковых материалов при ЭПС еще недостаточно развиты. Принято считать, что локальный разогрев происходит в области контакта частиц вследствие повышенного электросопротивления межчастичного контакта [1], но дискуссия о параметрах этого эффекта продолжается до настоящего времени [7]. Дискуссионным остается вопрос о существовании искровых разрядов и плазмы на границах между частицами, то есть тех явлений, которые дали название методу ЭПС (SPS). Попытки экспериментально подтвердить существование плазменных микрозарядов путем введения оптоволоконных нитей в область спекания (внутри пресс-формы) пока не дали результата. Существование этих явлений при ЭПС оспаривается в ряде работ [8, 9].

В настоящей работе представлены новые экспериментальные результаты исследования температурных неоднородностей и переноса массы при прохождении электрического импульса через модельную среду, составленную из частиц порошка заданной формы [10]. Например, сферические частицы титана диаметром 250-300 мкм помещались в «одномерный» канал или в двумерную матрицу из

терракотовой керамики. Импульсы тока подавались через подведенные с двух сторон электроды, при этом одна стенка канала или матрицы была прозрачной (кварцевое стекло), что позволяло наблюдать за процессом. На электроды подавался электрический импульс продолжительностью 0.5 – 5.0 мс, с плотностью тока до 70000 А/см<sup>2</sup>. Процесс фиксировался на высокоскоростную видеокамеру MIRO-310 с микроскопической оптикой, с частотой 2000 – 10000 кадров в секунду. Микроструктура образцов до и после прохождения импульса электрического тока изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Ultra Plus. Результаты показали, что уже через 0,2 мс после подачи электрического импульса на контактах между частицами появляется желто-оранжевое свечение, свидетельствующее о сильном локальном перегреве. Величина перегрева может превышать 1600 градусов и приводить к формированию шеек жидкофазного спекания, размеры которых хорошо коррелируют с размерами перегретых зон. В двумерных матрицах обнаружен локальный перегрев отдельных частиц и цепочек частиц, а в химически разнородных порошковых смесях – микроочаги химического взаимодействия. Данные модельных экспериментов были применены для анализа консолидации сферических частиц титана в реальных условиях ЭПС (Labox-650) при различных режимах спекания [11].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 19-03-00293

- [1] Райченко А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканьем электрического тока. М., «Металлургия», 1987, 128 с.
- [2] Олевский Е.А. и др., Физ. и хим.обр. матер. 2013, 2. 53-64.
- [3] Григорьев Е.Г., Калинин Б.А. Электроимпульсная технология формирования материалов из порошков. М.: МИФИ, 2008. 152 с.
- [4] Yamamoto T. et al. J. Am. Ceram. Soc. **87**. 1436–1441.
- [5] Gao L. et al. J. Eur. Ceram. Soc. **19**. 609–13.
- [6] Gao L. et al. J. Am. Ceram. Soc. **82**. 1061–1063.
- [7] Chawake N. et al. Scripta Materialia, **93**. 52-55.
- [8] Hulbert D.M. et al. J. Appl. Phys. **104**. 033305(1-7).
- [9] Hulbert D.M. et al. Scripta Materialia **60**. 835–838.
- [10] Погачев А.С. с соавт. ДАН, **488**. 103–106.
- [11] Abedi M. et al. Metal. Mater. Trans. B. **47**. 2725-2731.

## СТАБИЛЬНОСТЬ И МЕТАСТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНОСИНТЕЗА

Рогачев А.С.<sup>1</sup>, Вадченко С.Г.<sup>1</sup>, Ковалев Д.Ю.<sup>1</sup>, Мукасян А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт структурной макрокинетики и проблем  
материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН),  
г. Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Department of Chemical and Biomolecular Engineering  
University of Notre Dame, IN 46556, USA  
rogachev@ism.ac.ru*

Появление в начале 21-го века многокомпонентных сплавов, в которых все компоненты присутствуют в равных или сопоставимых концентрациях (в отличие от традиционных сплавов, состоящих из основного элемента и легирующих добавок), рассматривается как смена парадигмы в науке о материалах. Этот новый класс материалов, получивших название высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), является весьма перспективным для применения во многих отраслях промышленности. В данной работе показана возможность механосинтеза ВЭС3d-переходных металлов, таких как CoFeNi, CoCrFeNi, CoCrFeNiTiZr сравнительно короткое время в энергонапряженных планетарных мельницах; исследован процесс синтеза и термическая стабильность сплавов. Установлено, что синтез протекает в два этапа. Вначале происходит измельчение кристаллитов до ~10 нм и накопление структурных дефектов из-за сильной пластической деформации металлических частиц, которая вызывает аномально быстрое диффузионное перемешивание атомов различных металлов. Затем происходит рекристаллизация, которая приводит к зарождению и росту многокомпонентной фазы с простой структурой ГЦК или ОЦК. Длительный (до двухсот суток!) непрерывный отжиг в вакууммированных запаянных ампулах в диапазоне температур 600-1000°C выявил метастабильность исходных ВЭС, которые распадаются на 2-3 фазы. При этом, однако, сохраняется многокомпонентная матричная фаза измененного состава, которая обладает длительной термической стабильностью. Таким образом, данная фаза может быть охарактеризована как стабильный высокоэнтропийный сплав.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00277).

## **КЛЮЧЕВАЯ РОЛЬ МЕТОДОВ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ В РАЗРАБОТКЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИДИЕНОВ С ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ РАЗМЯГЧЕНИЯ**

Розенцвет В.А.<sup>1,@</sup>, Ульянова Д.М.<sup>1</sup>, Толстой П.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт экологии Волжского бассейна РАН,  
филиал Самарского федерального НИЦ РАН, Тольятти, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии Санкт-Петербургского государственного  
университета, Санкт-Петербург, Россия*

@rozentsvet@mail.ru

Сопряженные диены (бутадиен, изопрен и 1,3-пентадиен) широко используются в промышленности для получения синтетических каучуков и термоэластопластов. Для производства полимеров сопряженных диенов используются методы стереоспецифической, анионной или радикальной полимеризации. Катионная полимеризация диенов исследована в значительно меньшей степени.

В наших недавних работах [1–5] описаны способы синтеза новых термопластичных материалов, получаемых методом катионной полимеризации сопряженных диенов. Синтезированные «катионные» полидиены представляют собой растворимые твердые термопластичные полимеры с температурой размягчения в интервале от 100 до 170°C. Полимеры с такими характеристиками являются перспективными компонентами лакокрасочных, клеевых и герметизирующих композиций [4, 5].

Разработка процессов получения «катионных» полидиенов была бы невозможна без понимания механизмов реакций иницирования, роста и ограничения растущей цепи, протекающих в ходе катионной полимеризации сопряженных диенов. Одним из наиболее информативных способов изучения механизма полимеризации являются методы одномерной и двумерной ЯМР спектроскопии. На основании анализа <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР спектров с T<sub>2</sub>-фильтром, а также <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C HSQC и HMBC 2D ЯМР спектров полимера было установлено, что насыщенная часть полимерной цепи «катионных» полидиенов представляет собой разветвленные и сетчатые фрагменты основной полимерной цепи, которые образуются в результате протекания реакции передачи растущей цепи на двойную связь полидиена [2–4]. Впервые установлено, что твердые термопластичные полидиены образуются в ходе процесса катионной полимеризации только при

уменьшении уровня ненасыщенности полидиенов до 40–50 мол.% от теоретической [3–5]. Ненасыщенная часть полимерной цепи синтезированных «катионных» полидиенов состоит преимущественно из 1,4-*транс*-звеньев с регулярным и инверсным присоединением звеньев мономера.

Таким образом, исследование механизма процесса получения полидиенов с использованием методов ЯМР спектроскопии играет ключевую роль в разработке высокоэффективных методов синтеза новых термопластичных полимеров, обеспечивающих получение растворимых полимеров с различными физико-химическими характеристиками.

[1] Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Sablina N.A. et al. 2017, Polym. Chem. **8**. 926–935.

[2] Rozentsvet V.A., Kozlov V.G., Stotskaya O.A. et al. 2018, Eur. Polym. J. **103**. 11–20.

[3] Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Саблина Н.А. и др. 2019, Нефтехимия **59**. 552–559.

[4] Rozentsvet V.A., Sablina N.A., Ulyanova D.M. et al. 2020, Macromol. Chem. Phys. **221**. 2000168.

[5] Розенцвет В.А., Саблина Н.А., Ульянова Д.М. и др. 2021, Доклады РАН. Химия, науки о материалах. **499**. 65–69.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III) И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Романова К.А.<sup>@</sup>, Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, Казань, Россия*

*<sup>@</sup>romksenia@kstu.ru*

Полимерные композиционные материалы на основе соединений лантаноидов (Ln) широко используются при создании оптоэлектронных устройств, светодиодов, оптических волокон, лазеров, люминесцентных биомаркеров благодаря отличительным фотофизическим свойствам Ln(III). Комплексы европия(III) (Eu(III)) характеризуются повышенной эффективностью люминесценции и в настоящее время изучаются в качестве компонентов перспективных светопреобразующих материалов. Излучательные свойства подобных композиционных материалов определяются эффективностью процессов внутри- и межмолекулярного переноса энергии с участием возбужденных уровней ионов Eu(III), органических лигандов и полимерной матрицы.

В данной работе было проведено квантово-химическое изучение процессов переноса энергии в люминесцентных композиционных материалах на основе некоторых полупроводниковых полимеров и жидкокристаллических комплексов Eu(III) с замещенными β-дикетонами и основаниями Льюиса, управляемых с помощью внешних электрических и магнитных полей. Рассчитанные с помощью подхода TDDFT/PBE0 в программном продукте Firefly v. 8.2.0 энергии низших синглетных и триплетных возбужденных состояний лигандов и полимеров были использованы для построения диаграмм энергетических уровней и определения особенностей механизмов внутримолекулярного переноса энергии. Установлено, что в случае локализации возбуждения на β-дикетоне и 2,2'-бипиридине, передача энергии возбуждения происходит с триплетного уровня лигандов на  $^5D_0$  и  $^5D_2$  подуровни мультиплета иона Eu(III). Локализованные по 1,10-фенантролине триплетные состояния участвуют в процессе переноса энергии на  $^5D_1$  подуровень Eu(III). Из результатов моделирования следует, что люминесцентные композиционные материалы на основе изученных комплексов Eu(III) и полимера PF-

DMB характеризуются наиболее полным межмолекулярным переносом энергии и эффективными излучательными свойствами. Рассчитанные данные хорошо согласуются с экспериментом.

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютеров МВС-10П и МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН».

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № ГСГК-0064/21. Проект реализуется победителем Конкурса на предоставление грантов преподавателям магистратуры благотворительной программы «Стипендиальная программа Владимира Потанина» Благотворительного фонда Владимира Потанина.

# MAGNETOSTATIC INTERACTIONS IN Fe/Au BARCODE NANOWIRES ELECTRODEPOSITED FROM A SINGLE BATH

Samardak A.Y.<sup>1,@</sup>, Jeon Y.S.<sup>2</sup>, Samardak V.Y.<sup>1</sup>, Kozlov A.G.<sup>1</sup>, Ognev A.V.<sup>1</sup>,  
Jeong E.<sup>3</sup>, Kim G.W.<sup>3</sup>, Ko M.J.<sup>3</sup>, Samardak A.S.<sup>1</sup>, Kim Y.K.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High Technologies and Advanced Materials,  
Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Engineering Research, Korea University,  
Seoul, South Korea*

<sup>3</sup>*Department of Materials Science and Engineering, Korea University,  
Seoul, South Korea*

@ samardak.aiu@dvfur.ru

Ferromagnetic barcode nanowires, electrodeposited in alumina template, enhance the variety of unique magnetic properties of one-dimensional nanostructures [1, 2] due to the combination of desired properties from two different phases and the possibility of precisely tuning the magnetic behavior of the array by changing geometrical parameters of the segments. Such bi-segmented systems can be used as high-density 3D magnetic memory devices [3, 4], as agents for cancer treatment [5], and for various biomedical applications [6].

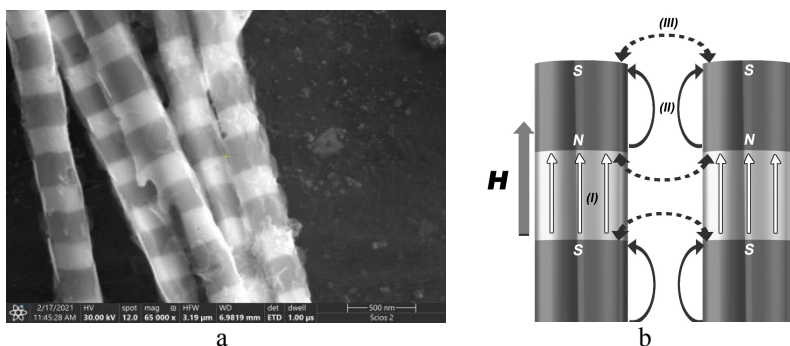


Fig. 1. (a) SEM picture of nanowires, etched out of alumina template, (b) schematic representation of magnetostatic interactions in between two nanowires

Samples were fabricated by electrodeposition from a single electrolyte in a porous alumina template. The composition of the segments



was controlled by changing the current density in the electrochemical cell. Their length was controlled by the time of electrodeposition with the current density. As a result, samples with segments made of Fe-rich and Au-rich alloys were acquired with different lengths of the segments. The structure and composition were studied using SEM with an EDX module. Magnetic properties were investigated using VSM and FORC-diagram method. The micromagnetic structure was analyzed with MFM and micromagnetic simulations.

We found that the barccodenanowires fabricated by electrodeposition from one solution consist of a Fe-Au alloy with different concentrations of Fe and Au, forming Fe- and Au-rich segments. The VSM measurements showed the soft magnetic nature of the segmented nanowire. The MFM studies and micromagnetic modeling showed that nanowires in the remnant state break into vortex structures in the presence of an external field and magnetic poles are formed at the ends of the Fe-rich segments. Combining these results with the FORC-diagram method allowed us to estimate the effect of the segment size on magnetic properties, particularly to describe the complex magnetostatic coupling between segments and nanowires in the array. Depending on the segment lengths and structural parameters of the array, magnetostatic interactions can be of three types: between the opposite poles of the adjacent Fe segments in the same nanowire, coupling of poles of the same Fe-rich segment, and interaction of Fe-rich segments in the neighboring nanowires in the array.

The work was supported by the Russian Ministry of Science and Higher Education under the state task (0657- 2020-0013).

- [1] Clime L., 2007, *Nanotechnology*. **18**(43)
- [2] Moraes S., 2018, *Nanomaterials-Basel*. **8**(7)
- [3] Bochmann S., 2017, *Rsc Adv*. **7**(60), 37627
- [4] Wang, D.S., 2019 *Materials*. **12**(23). ARTN 3908
- [5] Nemati Z., 2020, *Acs Appl Nano Mater*. **3**(2), 2058-2069
- [6] Min, S., 2020, *Nano Letters*. **20**(10), 7272-7280

**СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА  
ДИФТОРИДА БОРА, АДсорБИРОВАННОГО НА  
СИЛИКАГЕЛЕ, И ЕГО ЭКСИПЛЕКСОВ С БЕНЗОЛОМ ПО  
ДАНЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

Самолыга А.А.<sup>1,2,@</sup>, Сафонов А.А.<sup>1</sup>, Рыкова Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН*

<sup>2</sup>*Кафедра физики супрамолекулярных систем и нанопотоники  
НИУ МФТИ*

[@kenegire@gmail.com](mailto:@kenegire@gmail.com)

В настоящей работе методами квантовой химии исследовано взаимодействие красителя дибензоилметанатадифторида бора (DBMBF<sub>2</sub>) с поверхностью силикагеля и образование адсорбированным красителем эксиплексов с бензолом, а также охарактеризованы основные типы взаимодействий в адсорбционных комплексах.

Рассчитаны энергетические и спектральные характеристики комплексов в основном и возбужденном состоянии, проанализирована геометрия систем. Показан и объяснен bathochromный сдвиг спектра флуоресценции DBMBF<sub>2</sub> и эксиплекса с бензолом при адсорбции красителя на силикагеле. Исследовано влияние слоя адсорбированных молекул воды на поверхности кластера силикагеля на энергии адсорбции молекул DBMBF<sub>2</sub> и бензола.

На основании рассчитанных малликовских зарядов на атомах в эксиплексе DBMBF<sub>2</sub> с бензолом в газовой фазе и на силикагеле показаноувеличение степени переноса заряда в эксиплексе DBMBF<sub>2</sub> с бензолом при адсорбции на силикагеле, объясняющее малый bathochromный сдвиг полосы флуоресценции эксиплекса.

Расчеты выполнены в приближении нестационарной и стационарной теории функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом BHHLYP и базисами SVP (оптимизация геометрии) и TZVP (энергетические характеристики) с учетом дисперсионной поправки в приближении D3BJ. Используются стандартные пакеты квантово-химических программ ORCA (v4.2.1), GAMESSUS (version 11 Nov 2017 (R3)) и Firefly (v8.2.0 build 10258). Для уточнения рассчитанной длины волны флуоресценции эксиплексов DBMBF<sub>2</sub> с бензолом и приближения ее к экспериментальным данным варьирована доля HF обмена в функционале BHHLYP в программном пакете ORCA. Кластерная модель силикагеля была получена ранее в ЦФ РАН вырезанием

фрагмента  $\text{Si}_{10}\text{O}_{11}$  из аморфной структуры  $\text{SiO}_2$ , построенной методом молекулярной динамики, с дополнением оборванных связей гидроксильными группами.

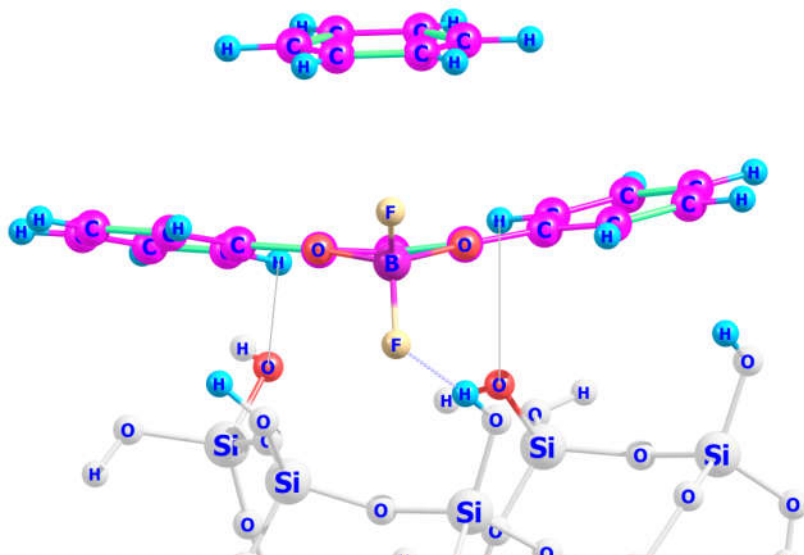


Рис.1. Модель эксиплекса  $\text{DBMBF}_2/\text{бензол}$ , адсорбированного на поверхности силикагеля.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ КОЛЛАГЕНА

Семеничева Л.Л.<sup>1@</sup>, Часова В.О.<sup>1</sup>, Егорихина М.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Нижегородский государственный университет*

*им. Н.И. Лобачевского*

<sup>2</sup>*Приволжский исследовательский медицинский университет*

*@lsem@yandex.ru*

Неотъемлемой частью современной регенеративной медицины является тканевая инженерия, и лидирующие позиции материалов для нее занимают биополимеры, такие как коллаген. При разработке технологии формирования скаффолдов важно понимание свойств исходных материалов и механизмов, обуславливающих формирование структуры. Последнее во многом определяет свойства скаффолдов.

Данная работа посвящена выявлению особенностей молекулярных характеристик коллагенов, отличных по видовому происхождению, и их изменений при ферментативном гидролизе в условиях формирования скаффолдов.

Установлено, что коллаген, выделенный из разных природных субстратов, имеет различающиеся характеристики, такие как молекулярная масса, размер частиц и др. В скаффолд-технологиях для преобразования исходных структур белков используют протеолитические ферменты. Оказалось, что основная часть коллагенового белка гидролизуется протеолитическими ферментами в течение первой минуты с образованием двух фракций с  $M_w \sim 10$  кДа и  $\sim 20$  кДа. Образование скаффолдов с набором биомиметических характеристик происходит при использовании сокомпонентов к коллагену, например белка иной природы – фибриногена. Морфология скаффолдов при этом различна для коллагена разного видового происхождения. На основании полученных данных предложена схема образования скаффолд-фрагментов. Для проведения исследования использовали методы гель-проникающей хроматографии, динамического светорассеивания, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и др.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

## К ВОПРОСУ О ПОЯВЛЕНИИ НИТЕВИДНЫХ СТРУКТУР В СИНТАКТНЫХ ПЕНАХ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА РЕЛЯТИВИСТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ

Садовничий Д.Н.<sup>1,@</sup>, Милехин Ю.М.<sup>1</sup>, Шереметьев К.Ю.<sup>1</sup>,  
Казаков Е.Д.<sup>2</sup>, Орлов М.Ю.<sup>2</sup>, Марков М.Б.<sup>3</sup>, Савенков Е.Б.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз»

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

<sup>3</sup>Федеральный исследовательский центр «Институт прикладной  
математики им. М. В. Келдыша РАН»

@ Soyuz@fcdt.ru

Поиск новых методов синтеза наноструктур представляет большой научный интерес. Недавно выполненные экспериментальные работы показали возможность получения нитевидных наноструктур при коллапсе вольфрам-содержащих микросфер при однократном воздействии пучка релятивистских электронов на синтактную пену [1].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований синтактных пен на основе блок-сополимера полифенилсилесквиоксана с полидиметилсилоксаном (тип А) или бутадиен-нитрильного каучука (тип Б) и стеклосфер с максимальным диаметром 130 мкм при воздействии пучка релятивистских электронов (РЭП) ускорителя «Кальмар» с плотностью потока энергии 200-215 Дж/см<sup>2</sup>.

Эксперименты по определению фазового состава синтактной пены до и после воздействия РЭП проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D2 PHASER в излучении CuK $\alpha$  с длиной волны 0.154 нм. Морфологические исследования поверхности разрушения образцов синтактной пены выполнены с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6490.

Поглощение энергии РЭП в синтактной пене вызывает абляцию и формирование ударно-волновых напряжений с амплитудой до 10 ГПа. Анализ выполненных экспериментов по воздействию РЭП ускорителя «Кальмар» с энергией до 310 кэВ и мощностью до 7.5 ГВт показал возможность как сублимации (при времени воздействия ~50 нс), так и откольного разрушения синтактной пены [2]. Формируемое поле энерговыделения создает при коллапсе стеклосфер в сохраненной части образца синтакта уровни температур более 1600 К, при которых происходит изменение фазового состава синтактной пены.

На микрофотографии коллапса стеклосфер после однократного воздействия РЭП в синтакте типа А обнаруживаются наноструктуры с

диаметром от 30 нм и длиной более 1 мкм объединенные в пучки. При изучении разломов синтакта типа Б подобных структур не обнаружено.

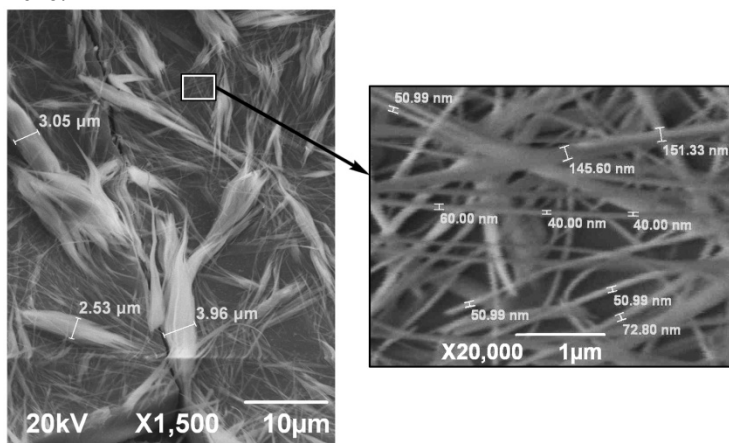


Рисунок. Микрофотографии новых структур на внутренней поверхности стеклосфер после воздействия РЭП

Растровые электронные микрофотографии разломов и срезов синтактной пены показали, что использование полимерного связующего на основе бутадиен-нитрильного каучука, неспособного к образованию конденсированных продуктов пиролиза, препятствует формированию нитевидных образований (вискеров) при коллапсе стеклосфер в синтактной пене. Обсуждается изменение фазового состава синтактов, вызванное воздействием РЭП ускорителя «Кальмар».

Эксперименты на установке «Кальмар» выполнены при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ № 2073 от 09.10.2020).

[1] Милёхин Ю.М., Садовничий Д.Н., Шереметьев К.Ю., Калинин Ю.Г., Казаков Е.Д., Марков М.Б., 2019, Доклады академии наук. **487**. 159-63

[2] Садовничий Д.Н., Милёхин Ю.М., Калинин Ю.Г., Казаков Е.Д., Шереметьев К.Ю., Марков М.Б., Перцев Н.В., Крутиков Д.И., 2021, Журнал прикладной химии. **94**. 1065-78

# ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ МЕТОДОМ рК-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ОЧИСТКЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Смирнова Д.Н.<sup>1,@</sup>, Смирнов Н.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН*

<sup>2</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет*  
@dasha.nicolaevna@mail.ru

В качестве адсорбентов для исследования выбраны представители различных типов углеродных материалов: активированный уголь БАУ ГОСТ 6217-74, технический углерод П514 ГОСТ 7535-86, древесный уголь ГОСТ 6217-74.

Для изучения механизма ионного обмена на поверхности адсорбента и правильного подбора адсорбента важно знать ионный состав системы. Известно, что соединения алюминия, железа, кремния присутствуют в виде фторидных, фосфатных, сульфатных комплексов [1, 2]. По известным суммарным концентрациям компонентов, константам устойчивости комплексов и константам диссоциации кислот из условия электронейтральности всей системы был рассчитан ионный состав исходной ЭФК.

Вычисленное распределение концентраций ионов в кислоте указывает на то, что около половины суммарного количества фтора находится в виде комплексных соединений с металлами и кремнием. Таким образом, чтобы обеспечить высокую степень дефторирования ЭФК при отдувке фтористых соединений необходимо создать условия для разрушения фторидных комплексов. Одним из возможных путей решения проблемы является использование адсорбента. Введение углеродного материала в систему приводит к изменению ионного состава ЭФК вследствие адсорбции и ионного обмена на поверхности твердого тела. Эффективность сорбента напрямую зависит от кислотно-основных свойств поверхностных групп [2, 3].

По данным потенциометрического титрования водных суспензий углеродных материалов [3] рассчитаны кривые десорбции протона – количество ионов водорода  $\text{H}^+$ , покинувшее поверхность адсорбента, отнесенное к единице массы адсорбента в каждой точке титрования. Отрицательные значения  $\text{H}^+$  указывают на величину адсорбированного протона. Из полученных зависимостей можно оценить ионнообменную емкость по протону или гидроксил-ионам при данном рН и найти значение точки нулевого заряда. Поверхность угля БАУ заряжена положительно во всем исследуемом диапазоне,

древесного угля вплоть до рН=11.6, несмотря на снижение полярности поверхности с ростом рН. Этот факт говорит о ярко выраженных основных свойствах углей. Технический углерод и природный графит показывают амфотерность свойств, так как при увеличении рН до некоторого значения (5.4 и 7.02 соответственно) поверхность меняет свой знак с положительного на отрицательный. Таким образом, в области рН ниже ТНЗ данные сорбенты проявляют основные свойства, выше ТНЗ – кислотные.

Доказано, что при взаимодействии адсорбента с раствором ЭФК могут наблюдаться 2 процесса, изменяющие концентрацию фторид иона. В результате разрушения фторидных комплексов концентрация фторид ионов будет увеличиваться, а при адсорбции фторид ионов концентрация фтора в кислоте будет уменьшаться.

Таблица 1. Содержание фтора в очищенной на углеродных материалах экстракционной фосфорной кислоте

Адсорбент	-	Уголь БАУ	Сажа П514	Древесный уголь	Природный графит
Содержание фторид-иона, мас.%	2.06	2.47	0.94	1.76	1.9

По потерям массы на дериватограммах исходных и отработанных адсорбентов, рассчитана адсорбционная способность углеродных материалов по влаге, летучим примесям и соединениям металлов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2020-0010) и с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

[1] Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Кочетков С.П., 2009, Катализ в промышленности. **5**. 22-27.

[2] Пухов И.Г., Смирнов Н.Н., Гордина Н.Е., Ильин А.П., 2010, Хим. Технология. **8**. 462-466.

[3] Pukhov I.G., Smirnova D.N., Ilyin A.P., Smirnov N.N., 2012, Хим. Технология. **12**. 117-122.



## ВОЗДЕЙСТВИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Ti-Al-C

Собачкин А.В.<sup>1,@</sup>, Мясликов А.Ю.<sup>1,2</sup>, Ситников А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Алтайский государственный технический университет  
им. И. И. Ползунова

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН  
@anicpt@rambler.ru

В современном материаловедении большой интерес вызывает новый вид тугоплавких соединений – так называемые МАХ-фазы [1]. Среди множества МАХ-фаз, полученных на текущий момент, наибольший интерес по уровню свойств представляют МАХ-фазы на основе титана [2]. Одним из способов получения МАХ-фаз является механически активированный самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), позволяющий существенно сократить энергозатраты и упростить получение МАХ-материалов [3-5].

В качестве объектов исследований использовались порошок титана ПТК-1 дисперсностью 100...200 мкм, порошок алюминия ПА-3 дисперсностью 63...100 мкм и порошок углерода в виде графита. Для проведения исследований использовались следующие составы (мас. %): 1) 78% Ti + 14% Al + 8% C (смесь с избытком алюминия); 2) 80% Ti + 12% Al + 8% C; 3) 81% Ti + 10% Al + 9% C (смесь с избытком титана и углерода).

Для механоактивационной обработки использовали планетарную шаровую мельницу АГО-2С при энергонапряженности 40 g. Время механической активации составляло 7 минут. Структурно-фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-6, с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0,15418$  нм). Дифрактограммы всех образцов регистрировали в идентичных условиях, что позволяло более корректно сравнивать полученные величины. Шаг сканирования  $h = 0,05^\circ$ , время экспозиции  $t = 3$  с, угловой диапазон съемки  $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ .

Из сравнительного анализа дифрактограмм всех составов следует, что фазовый состав порошковой смеси после механоактивационной обработки не отличается от исходного. Механоактивация всех составов приводит к повышению диффузного фона, уменьшению интенсивностей дифракционных отражений

компонентов смеси, уширению пиков, что свидетельствует о наличии неравновесных дефектов в продуктах размола и уменьшении размеров кристаллитов [6].

В процессе механоактивационного воздействия на порошковые смеси всех составов происходит изменение параметров ячеек компонентов. При этом, в зависимости от соотношения компонентов в смеси, структурные параметры могут как увеличиваться по сравнению с исходными, так и уменьшаться. Различие в воздействии механоактивации на параметры ячеек может определяться различной природой возникновения дефектов. В процессе механической активации происходит уменьшение размера кристаллитов до наномасштабного уровня (у титана ~ 82 нм, у алюминия ~ 95 нм, у углерода ~ 87 нм), появляются микродеформации ячеек. Появление соединений в процессе механоактивации не зафиксировано.

Работа выполнялась в рамках гранта Президента РФ (соглашение 075-15-2020-234) и государственного Задания FZMM-2020-0002.

[1] Tzenov N.V., Barsoum M.W., 2000, *Journal of the American Ceramic Society*. **83**, 4.825–832.

[2] Pang W.K., Low I.M., 2014, *Advances in Ceramic Matrix Composites*, Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, USA. 340–368.

[3] Potanin A., Loginov P., Levashov E., Pogozhev Y., Patsera E., Kochetov N., 2015, *Eurasian Chemico-Technological Journal*. **17**, 3.233–242.

[4] Zhou A., Wang CA., Ge Z., Wu L., 2001, *Journal of Materials Science Letters*. **20**.1971–1973.

[5] Bokhonov B.B., Korchagin M.A., 2004, *Journal of Alloys and Compounds*. **368**. 152–156.

[6] Sobachkin A.V., Sitnikov A.A., Myasnikov A.Yu., 2021, *Defect and Diffusion Forum*. **410**. 674–679

# ЛОКАЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИФФУЗИЯ В ПРОЦЕССАХ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ

Соболев С.Л.<sup>1,2,@</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Самарский государственный технический университет*

@sobolev@icp.ac.ru

Исследование высокоскоростного затвердевания бинарных и многокомпонентных сплавов в сильно неравновесных (локально-неравновесных) условиях важны для решения актуальных задач нанотехнологии и тесно связаны с фундаментальными проблемами физики неравновесных фазовых превращений. В экстремальных условиях зона фазового превращения становится порядка межатомных расстояний, что оказывает существенное влияние на состав и другие свойства получаемых в результате нано-структурированных материалов. Это означает, что способность контролировать фазовые превращения в локально-неравновесных условиях дает возможность создания новых технологий синтеза наноматериалов с уникальными свойствами.

Предложена локально неравновесная диффузионная модель (ЛНДМ) высокоскоростного затвердевания бинарных сплавов, основанная на гиперболическом уравнении диффузии растворенных компонент в жидкой фазе[1-5]. Получен эффективный коэффициент диффузии, зависящий от скорости фронта фазового превращения. Показано, что резкий переход от диффузионного режима затвердевания с разделением примеси в зоне фазового превращения к бездиффузионному, безразделительному затвердеванию происходит в критической точке, когда скорость фронта фазового превращения равно диффузионной скорости растворенного компонента, и сопровождается образованием аморфной фазы («захват беспорядка») [1-5].

[1] Соболев С.Л., 2017, ЖЭТФ. **151**. 538–549.

[2] Sobolev S.L., 2016, Int. J. Heat Mass Trans. **94**. 38–144.

[3] Sobolev S.L., 2016, Acta Materialia **116**. 212-218.

[4] Sobolev S.L., 2015, Acta Materialia **93**. 256-263.

[5] Sobolev S.L., 2015, Mat. Sci. Techn. **31**. 1607-1617.

## **КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИММОБИЛИЗАЦИИ АНТИТЕЛ НА ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦАХ: ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ**

Сотников Д.В.<sup>@</sup>, Бызова Н.А., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.  
*Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН*  
<sup>@</sup> sotnikov-d-i@mail.ru

Конъюгаты антител с наночастицами золота (НЧЗ) являются одними из наиболее часто используемых меченых реагентов в биохимических исследованиях и аналитических системах, однако вопросы об их составе и связывающей способности по-прежнему остаются открытыми, что связано с ограничениями методов, используемых для измерения этих характеристик.

Мы предлагаем для этих целей сочетание методики определения состава конъюгатов НЧЗ с антителами и новой методики определения антиген-связывающей активности антител, иммобилизованных на НЧЗ. Методики основаны на измерении флуоресценции триптофана в растворах, полученных после центрифугирования конъюгатов и в тех же растворах после добавления к ним известного количества белка (антител или антигена).

Предложенный способ характеризуется высокой производительностью, позволяя проводить анализ большого количества образцов за непродолжительное время. Благодаря предварительному отделению конъюгатов от анализируемых растворов исключается влияние наночастиц на свойства метки, что повышает достоверность измерений. В работе данные методики применены для конъюгатов НЧЗ с антителами против С-реактивного белка, однако данный подход носит универсальный характер и может применяться и для других белковых пар антиген-антитело.

Для НЧЗ со средним диаметром от 15 до 55 нм получены препараты с разным содержанием антител. Проведенное исследование показало, что после синтеза конъюгатов антител с НЧЗ лишь 17-34% антиген-связывающих сайтов сохраняют способность связывать антиген (с учетом двухвалентности Ig G). При увеличении размеров наночастиц наблюдается повышение доли активных антител в конъюгате. Однако общее количество сорбированных антител резко снижается при увеличении диаметра частиц в связи с уменьшением суммарной площади поверхности частиц. Уменьшение концентрации

антител при синтезе приводит к повышению доли сорбированных антител, но не изменяет доступность активных валентностей для связывания с антигеном. Сорбция антител на НЧЗ в соотношении одна молекула Ig G на 100 нм<sup>2</sup> поверхности приводит к практически полному связыванию антител из раствора. С точки зрения эффективного расходования антител предпочтительно при сорбции не превышать данное соотношение.

Поскольку комплексы антител с НЧЗ часто используются в качестве маркерных агентов в иммуноаналитических системах, полученные результаты могут быть полезны для направленной оптимизации состава наноконъюгатов с целью улучшения метрологических параметров анализов. Например, из полученных данных следует, что для повышения связывающей способности конъюгатов и экономного расходования реагентов лучше использовать препараты с меньшим соотношением антитела/НЧЗ, но взятых в большей концентрации, чем меньшие концентрации конъюгатов с большим количеством сорбированных антител.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 19-14-00370.

**МУЛЬТИМАГНИТНАЯ СОЛЬ**  
**[Fe(3-OMe-Sal<sub>2</sub>trien)][Fe(tdas)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·CH<sub>3</sub>CN:**  
**СИНТЕЗ, ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

Спицына Н.Г.<sup>1,@</sup>, Лобач А.С.<sup>1</sup>, Благов М.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*МГУ имени М.В.Ломоносова, физико-химический факультет*

@ spitsina@icp.ac.ru

Большой интерес в последние десятилетия вызывают полифункциональные соединения, которые сочетают в себе управляемые спин-переменные (СКО) состояния и другие физические свойства, такие как электрическая проводимость, магнитные пространственные сетки, нелинейные оптические свойства и ряд других [1]. Свойства данных материалов открывают широкие возможности их применения в современной технике, стремящейся к миниатюризации компонент.

С целью создания соединений с мультимангнитными свойствами, где обменные взаимодействия между спин-переменным катионом и анионом могут управляться с помощью термоиндуцированного изменения спина, впервые использовали в качестве катиона комплекс [Fe<sup>III</sup>(3-OMe-Sal<sub>2</sub>trien)]<sup>+</sup> (3-OMe-Sal<sub>2</sub>trien=продукт конденсации триэтилететрамина с 3-метоксисалицилальдегидом), который показывает переход S=1/2→S=5/2, а в качестве магнитного аниона взят [Fe<sup>III</sup>(tdas)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (tdas=1,2,5-тиадиазоло-3,4-дитиолат).

Получена соль [Fe(3-OMe-Sal<sub>2</sub>trien)][Fe(tdas)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>·CH<sub>3</sub>CN (**1**), в которой сочетаются в одной кристаллической решетке два магнитоактивных компонента [2]. Кристаллическая структура соли **1** имеет P1̄ пространственную группу при 150К, 297К и 350К, состоит из чередующихся слоев, образованных параллельными цепочками изолированных π-π-связанных пар катионов и димеризованных [Fe<sup>III</sup>(tdas)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>2-</sup> анионов. В структуру кристалла также входит молекула растворителя ацетонитрила.

Интерпретация магнитометрических результатов и данных рентгеноструктурного анализа позволили заключить, что в соли происходит постепенный термоиндуцированный спиновый переход магнитного центра в [Fe(3-OCH<sub>3</sub>-Sal<sub>2</sub>trien)]<sup>+</sup>, с температурой полуперехода T<sub>1/2</sub>=195К (γ<sub>вс</sub>=50%) и узким гистерезисом в 6К. При спиновом переходе катиона Fe(III) в соединении **1**, координационный полиэдр претерпевает значительные структурные изменения, но во

всех случаях представляет собой искаженный  $N_4O_2$ -координированный октаэдр.

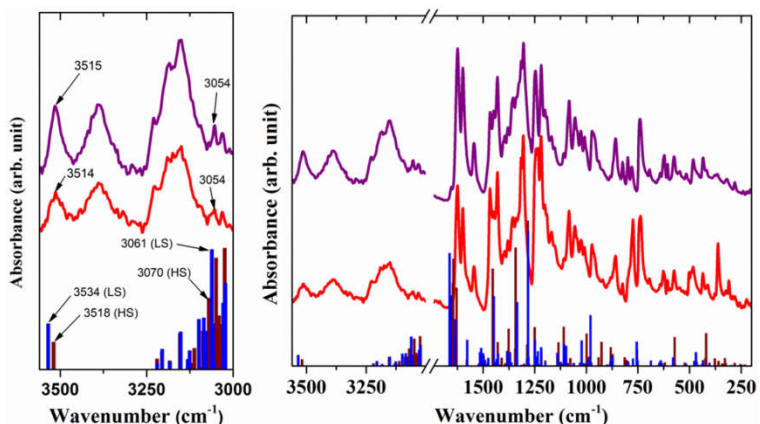


Рис. 1. Экспериментальные спектры поглощения для  $[Fe(3-O\text{Me-Sal}_2\text{trien})NO_3 \cdot H_2O]$  (верхний спектр) и  $[Fe(3-O\text{Me-Sal}_2\text{trien})][Fe(tdas)_2] \cdot CH_3CN$  (средний спектр) при 296К. Расчетные (B3LYP/ 6-311++G (d,p)) частоты ИК-колебаний для  $\lambda\lambda\lambda$ -конформера ( $S=5/2$ ) (коричневые столбцы)/ $\lambda\delta\lambda$ -конформера ( $S=1/2$ ) (синие столбцы) катиона  $[Fe(3-O\text{Me-Sal}_2\text{trien})]^+$ . На вставке к рисунку (слева) показана увеличенная область  $3560\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  спектра.

С применением метода колебательной инфракрасной спектроскопии (Рис.1) и квантово-химических расчетов были подтверждены корреляции между высоко- и низко-спиновым состоянием железа(III) в мультимагнитной соли  $[Fe^{III}(3-O\text{Me-Sal}_2\text{trien})][Fe^{III}(tdas)_2] \cdot CH_3CN$ .

Работа выполнена в рамках Гос. задания, регистрационный номер No. АААА-А19-119092390079-8, АААА-А19-119032690060-9 с использованием приборной базы и компьютерного Центра Коллективного Пользования ИПХФ РАН.

[1] “Multifunctional molecular materials”, Ed. by Malcolm A. Halcrow, “Wiley”&Pan Stanford Publishing, UK, 2013.

[2] N. Spitsyna, N. Ovanesyan, M. Blagov, V. Krapivin, A. Lobach, A. Dmitriev, et al., 2020, Eur. Journal of Inorg. Chem. 4556-4567

## МСР-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ДЕФЕКТОВ НА ГРАФЕНЕ

(M=Fe, Co)

Суханова Е.В., Квашнин Д.Г., Попов З.И.

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

@yekaterina.sukhanova@phystech.edu

На сегодняшний день металлоорганические соединения привлекают к себе особый интерес исследователей в связи с уникальными свойствами, связанными с наличием связей металл-углерод, а также широким спектром возможных применений. Наиболее известными представителями металлоорганических соединений являются молекулы металлоценов ( $\text{Cr}2\text{M}$ , Cr–циклопентадиенид, M – атом переходного металла), в частности, ферроцен и кобальтоцен. Молекулы металлоценов характеризуются высокой стабильностью, а также интересными свойствами и перспективностью применения в области катализа, так как содержат в своей структуре атом металла способных изменять свою степень окисления [1].

На поверхности графена часто встречаются различные дефекты, например моновакансии, дивакансии, дефекты Стоуна-Уэйлса и др. [2]. Поскольку молекулы металлоценов могут использоваться для синтеза углеродных наноструктур [3], можно предположить возможность функционализации дефектов на поверхности графена фрагментами молекул металлоценов. Более того, принимая во внимание силу химической связи между атомом металла и циклопентадиеновыми кольцами в молекуле металлоцена, можно предположить возможность существования сэндвич-подобных углеродных наноструктур, в которых атомы металла расположены между слоями одного из углеродных аллотропов.

В представленной работе было проведено теоретическое исследование влияния функционализации поверхностей чистого и дефектного графена металлоценоподобными структурами, содержащими различные атомы переходных металлов, на физико-химические свойства графена, а также проведено теоретическое изучение новых 2D-наноструктур, составленных из анионов молекул металлоценов. Данные наноструктуры могут быть представлены как молекулы металлоцена без атомов водорода, организованные в двумерную гибридную структуру с двумя слоями атомов углерода и атомами металла, зажатые между ними.



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

[1] Zhang X., Zhao X., Liu Y., 2016, J. Phys. Chem. C. **120**, 22710–22717.

[2] Banhart F., Kotakoski J., Krashennnikov A.V. 2011, ACS nano. **5**, 26–41

[3] Cherkasov, N., Savilov, S. V., Ivanov, A. S., Egorov, A. V., Lunin, V. V., &Ibhadon, A. O., 2014, ApSuSc, **308**, 388-395.

# КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ОРГАНИЧЕСКИМ ЛИТИЕВЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Ткаченко Л.И.<sup>1,@</sup>, Костев А.И.<sup>2</sup>, Озкан С.Ж.<sup>2</sup>,  
Ефимов О.Н.<sup>1</sup>, Карпачева Г.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

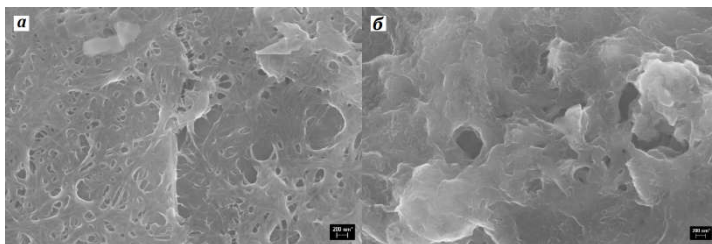
<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН*  
@vineva@icp.ac.ru

Важной проблемой зеленой энергетики (солнечные батареи, ветряки) является запасание энергии при прерывистом режиме работы. Перспективным способом запасаания энергии могут быть электрохимические суперконденсаторы, которые обеспечивают большие токи заряда и разряда. Однако они уступают по удельной емкости литий-ионным аккумуляторам. Разработка новых электродных материалов позволит объединить достоинства тех и других устройств, обеспечив дальнейший прогресс в этой области энергетики.

В данной работе предложены электродные материалы из полидифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАК) и гибридных нанокompозитов на ее основе с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ). Впервые исследовано электрохимическое поведение и стабильность разработанных гибридных электродов в апротонном электролите 1М LiClO<sub>4</sub> в пропиленкарбонате. ПДФАК и ОУНТ/ПДФАК наноматериалы синтезированы *in situ* окислительной полимеризацией в гомогенной кислой среде (в 5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и в гетерофазной системе в щелочной среде (в смеси хлороформа и NH<sub>4</sub>OH). Гибридные электроды представляют собой гибкие полоски из анодированной графитовой фольги (АГФ), на поверхности которых сформированы электроактивные слои из устойчивых суспензий полимеров и нанокompозитов в муравьиной кислоте, без связующих и электропроводящих добавок [1]. Шероховатая поверхность и наличие кислородсодержащих групп на поверхности АГФ обеспечивают хорошую адгезию покрытий (рис. 1). Использование модифицированной графитовой фольги в качестве токоотвода приводит к значительному повышению электрохимической емкости и стабильности покрытий.

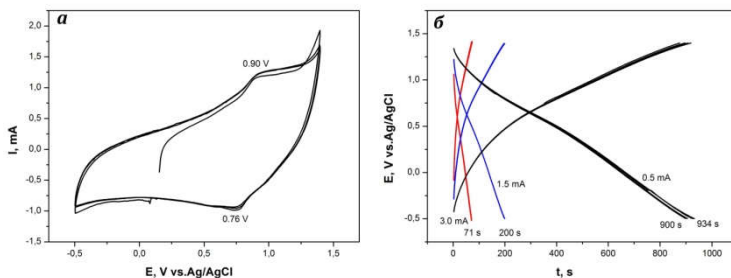
Основной вклад в электрохимическую емкость вносит зарядение двойного электрического слоя. Удельные электрохимические емкости электроактивных покрытий на АГФ

зависят от pH реакционной среды синтеза покрытий и достигают 421, 258, 150  $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  для ПДФАК<sub>к</sub> и 438, 350, 259  $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  для ОУНТ/ПДФАК<sub>к</sub>,



**Рис. 1.** СЭМ изображения АГФ/ОУНТ/ПДФАК<sub>щ</sub> (а) и АГФ/ОУНТ/ПДФАК<sub>к</sub> (б).

полученных в кислой среде (pH 0.3), и 202, 106, 63  $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  для ПДФАК<sub>щ</sub> и 278, 191, 129  $\text{Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  для ОУНТ/ПДФАК<sub>щ</sub>, полученных в щелочной среде (pH 11.4), при токах заряда-разряда 0.5, 1.5, 3.0  $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$ , соответственно (рис. 2).



**Рис. 2.** ЦВА (а) и гальваностатические зарядно-разрядные зависимости АГФ/ОУНТ/ПДФАК<sub>к</sub> (б).  $V = 5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Стабильность при циклировании и высокая электрохимическая емкость электродных материалов позволяет рассматривать их перспективными для использования в качестве катодного материала для суперконденсаторов с повышенным напряжением.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИПХФ РАН, № АААА-А19-119071190044-3 и ИНХС РАН.

[1] Tkachenko L.I., Ozkan S.Zh., Efimov O.N., Karpacheva G.P., Nikolaeva G.V., Kostev A.I., Dremova N.N., Kabachkov E.N., 2021, React. Funct. Polym. **в печати**.

# PARADOXES OF THE CLASSICAL DIFFUSION-CONTROLLED REACTIONS THEORY AND USE OF THE HYPERBOLIC APPROXIMATION

Traytak S.D.

*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, RAS,  
Russian Federation  
sergtray@mail.ru*

Using approach, based on the diffusion analog of the known Cattaneo-Vernotte differential model, we find the exact analytical solution to the corresponding time-dependent linear hyperbolic initial boundary-value problem, describing diffusion-controlled reactions under Smoluchowski's boundary condition on a perfectly absorbing spherical sink. By means of this solution we resolve known paradoxes of the classical diffusion theory. Moreover, we extend exact analytical calculations for the time-dependent classical Smoluchowski rate coefficient to the case of relevant hyperbolic diffusion theory, which includes inertial effects, occurring in media with finite relaxation times  $\tau_D$ . In this paper we managed to show that well-known Rice's formula published in the famous book [1], commonly recognized earlier as an exact reaction rate coefficient for the case of hyperbolic diffusion, turned out to be only its uniform upper bound, which, moreover, does not obey the correct initial condition for the diffusive flux.

Besides, we not only pointed out this mathematical discrepancy, but we also suggested an explanation concerning possible reasons for it. We obtained exact formula, describing the reaction rate coefficient

$$k(t) = k_s \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) + \frac{R}{\sqrt{D\tau_D}} \left[ \exp\left(-\frac{t}{2\tau_D}\right) I_0\left(\frac{t}{2\tau_D}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \right] \right\}.$$

Here  $I_0(z)$  is the first kind modified Bessel function of order zero;  $k_s = 4\pi RD$  stands for the Smoluchowski steady state rate constant, where  $R$  and  $D$  are reaction radius and diffusion coefficient, respectively.

Obtained formula seems to be of great significance in order to bridging a known gap between analytically estimated rate coefficient on the one hand, and molecular dynamics simulations together with experimentally observed results for the short times regime on the other hand.

[1] Rice S.A., Diffusion-limited reactions, Amsterdam: Elsevier, 1985.

## ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ КОМПОЗИЦИИ МЕТАКРИЛАТНОГО РЯДА

Тужиков О.О.<sup>@</sup>, Буравов Б.А., Аль-Хамзави А.,  
Бочкарёв Е.С., Тужиков О.И.

*Волгоградский государственный технический университет*  
<sup>@</sup> tuzhikovoleg@mail.ru

Аддитивные технологии, как одно из направлений цифрового производства, являются мощнейшим инструментом для ускорения НИОКР и вывода новой продукции на рынок. Для укрепления позиции РФ на международном рынке в соответствии с направлением НТИ одной из «сквозных технологий» является разработка новых материалов. Отсутствие трудногорючих полимерных материалов пригодных для 3D-печати методом DLP/SLA является технологическим барьером для большинства отраслей.

В последнее время стали актуальны фотополимеризующиеся композиции метакрилатного ряда на основе фосфорсодержащего сырья [1]. Их преимуществом является низкая горючесть и токсичность продуктов горения, малая усадка, повышенная ударная вязкость. Перспективным направлением в разработке подобных материалов является использование фосфорсодержащих полимеризационноспособных соединений (ФПС), содержащих в структуре спейсер разного строения и молекулярной массы.

Одним из способов получения указанных соединений является использование трихлорида или хлорокиси фосфора.

Изменение структуры, молекулярной массы и функциональности мономерных соединений, как правило, оказывает влияние на свойства отвержденных материалов, что определяется в том числе процессами формирования сетчатых полимеров.

Синтезированные соединения были охарактеризованы ИК-Фурье, ЯМР-, хроматомасс-спектральными методами анализа. Для заливочных смесей были определены технологические показатели. Отвержденные полимерные композиции были испытаны на статический изгиб. Разработанные композиции обладают высоким уровнем физико-механических характеристик при высоком значении кислородного индекса 29 об% [2].

Работа проведена в рамках государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075-03-2021-147/3).

[1] Zareanshahraki, F., 2020, Polymer Testing. Vol. 85. N 106412.

[2] Буравов Б.А. 2020, Известия ВолгГТУ. № 12. С. 136-143.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ИБУПРОФЕНА В АНГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Туровцев В.В.<sup>1@</sup>, Емельяненко В.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Тверской государственной медицинской университет, Тверь, Россия*

<sup>2</sup>*Университет г. Росток, ФРГ*

@turtsma@tversu.ru

Экспериментальное определение физико-химических свойств веществ в газовой фазе требует значительных усилий и средств. Поэтому сейчас всё более востребованными и, во многих случаях единственно возможными, стали расчётные методы квантовой химии.

Генерация структур ибупрофена была проведена в рамках молекулярной механики с помощью силового поля MMFF94. Далее в программе GAUSSIAN каждая структура последовательно оптимизировалась методами HF/3-21G\* и B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 6d10f, и в каждом локальном минимуме были вычислены частоты гармонических колебаний. Для самых низколежащих по энергии изомеров были сделаны дополнительные расчёты по определению потенциальных функций внутреннего вращения вокруг каждой одинарной неконцевой связи. Опираясь на экспериментальные данные (ИК и КР спектры) и расчётные гармонические частоты, был составлен полный отнесённый колебательный спектр и для фундаментальных переходов получена аппроксимационная зависимость "ангармоническая частота – гармоническая частота" с погрешностью 20 см<sup>-1</sup>. Гармонические частоты всех конформеров были скорректированы с помощью аппроксимационной зависимости и найдены ангармонические колебательные спектры. В рамках ангармонического приближения (жесткий ротатор – ангармонический осциллятор, RRHO) с учётом вклада внутреннего вращения, рассчитанного по энергиям, найденным при решении торсионного уравнения Шредингера, были вычислены мольные доли, энтропия смещения и парциальные термодинамические функции изомеров в зависимости от температуры. Электронная энергия низколежащих конформеров вычислена посредством метода M06/6-311++G(3df,3pd) [1].

Экспериментальное и расчётное значения энтальпии образования ибупрофена в газовой фазе были подтверждены с помощью составных (композиционных) методов G4, G4MP2, G2MP2.

[1] Turvovtsev V.V., et al, 2018, J. Struct. Chem. **59**. 1960-1966

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТ

Умирова Г.А.<sup>1</sup>, Касимов Ш.А.<sup>1</sup>, Тураев Х.Х.<sup>1</sup>, Джалилов А.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Термезский государственный университет, Республика Узбекистан

<sup>2</sup>Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт, Республика Узбекистан

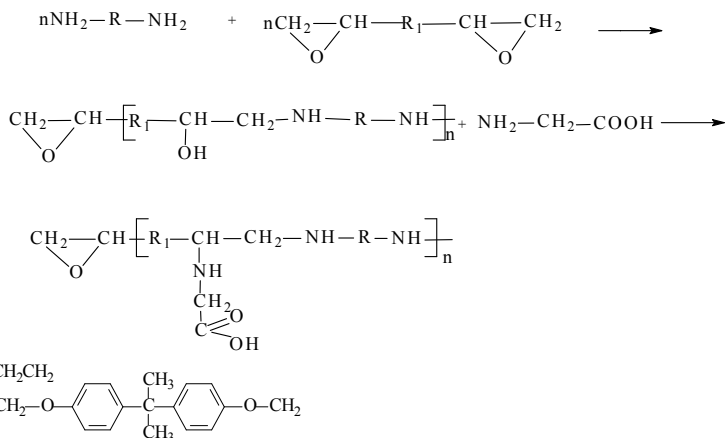
umirova81@internet.ru

Гидрометаллургический способ разделения металлов широко используется в металлургической промышленности. Технологические растворы, образующиеся при извлечении металлов гидрометаллургическим методом, содержат ионы цветных и тяжелых металлов, такие как медь, никель, свинец и ртуть [1]. Сброс загрязненных этими металлами сточных вод вызывает ряд экологических проблем, которые требуют очищения их от токсичных ионов тяжелых металлов [2]. Использование хелатообразующих ионитов, обладающих высокой селективностью по отношению к ионам цветных металлов, является одним из перспективных направлений в практике очистки сточных вод [3].

**Результаты и обсуждение.** Как продолжение вышеуказанных исследований для синтеза комплексообразующего сорбента на основе модифицированного аминокислотами эпоксисмола в стакан добавляют 0,02 моль эпоксисмола (ЭД-20) и 0,02 моль глицина, а также в качестве отвердителя ПЭПА (полиэтиленполиамина) 0,008 моль и интенсивно перемешивали. В результате образовалась смолистая масса. Полученную смолистую массу вылили в фарфоровую чашу и сушили в сушильном шкафу при 70-80°C в течение 24 часов. Высушенный полимер растирали в ступке, и низкомолекулярные соединения сначала промывали 5% -ным раствором NaOH, а затем несколько раз дистиллированной водой. Полученный продукт состоит из мелких пористых светло-желтых зерен с выходом реакции 92%.

Схема реакции сорбента, синтезированного на основе эпоксисмола, глицина и полиэтиленполиамина (ЭПП-1) приведена ниже.

В ИК-спектре (рис. 1) полученного соединения в области 3161 см<sup>-1</sup> видна линия поглощения, соответствующая частоте валентных колебаний вторичных групп N-H. Линии поглощения в областях 1606–1977 см<sup>-1</sup> указывают на связанную группу C = O. Линии поглощения в областях 1411-1332 см<sup>-1</sup> соответствуют колебаниям CH<sub>2</sub>-групп.



Симметричные валентные колебания эфирных групп происходят в областях 1109-1232 см<sup>-1</sup>, а линии поглощения в областях 1033 см<sup>-1</sup> соответствуют деформационным колебаниям аминогрупп.

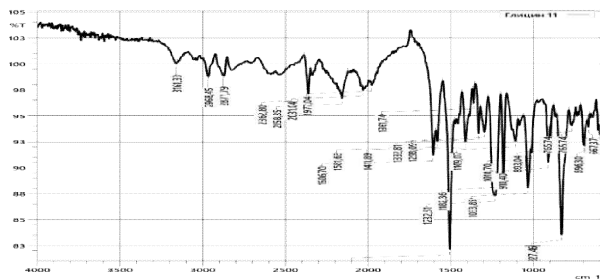


Рис.1. ИК-спектр хелатообразующего сорбента на основе реакции поликонденсации эпoxисмола, глицина и полиэтиленполиамина.

Изучена сорбция ионов металлов полученным сорбентом [4]. Статическая обменная емкость (СОЕ) по иону меди (II) полученного сорбента равна 3,3 мг-экв/г. А по иону серебра СОЕ= 3,5 мг-экв/г.

[1]. Касимов Ш.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., 2018, Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. № 3 (45).

[2]. Мамяченков С.В. Дис... док. тех. наук. – Екатеринбург, 2008. 20-25.

[3]. Wołowicz A., Hubicki Z. J., 2014, Mater Sci. **49**, 6191–6202

[4]. Неудачина Л.К. и др., 2011, Аналитика и контроль. **15**, №1. 87-95



**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛОЦЕН/АРИЛОКСИД  
ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ ДЛЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА СВОЙСТВА  
ПОЛУЧАЕМОГО ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА**

Файнгольд Е.Е. <sup>@</sup>, Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бабкина О.Н.,  
Жарков И.В., Бравая Н.М.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*  
<sup>@</sup>[fevgeny@mail.ru](mailto:fevgeny@mail.ru)

Этилен-пропиленовые сополимеры – одни из ключевых эластомерных полимерных материалов, которые находят широкое применение в автомобилестроении, резинотехнической и кабельной промышленности, производстве строительных материалов, ударопрочных пластиков и многих других отраслях [1, 2]. Для их получения используют металлоценовые и пост-металлоценовые каталитические системы, активированные метилалюмоксаном (МАО). В настоящее время актуальной задачей является разработка новых более дешевых и эффективных катализаторов и систем на их основе с целью получения этилен-пропиленовых сополимеров с широким набором свойств.

Ранее нами были разработаны альтернативные МАО эффективные арилоксидизобутилалюминиевые активаторы металлоценовых катализаторов для гомо-и сополимеризации этилена и пропилена [3]. Достоинствами активаторов являются простота синтеза, определенность структуры соединений, устойчивость при хранении, высокая и сопоставимая с МАО активирующая способность по отношению к металлоцену при низких мольных соотношениях АI/M ( $\approx 10^2$ ), а также способность без введения дополнительных реагентов очищать реакционную среду от примесей влаги.

В докладе представлены результаты сополимеризации этилена и пропилена на каталитических системах, содержащих разные по строению металлоценовые комплексы и арилоксидизобутилалюминиевые активаторы. Показано, что эффективными в сополимеризации комплексами являются бисинденилметаллоцены, а среди активаторов – мономерные и легко мономерируемые димерные формы арилоксидов изобутилалюминия. Продемонстрирована взаимосвязь состава и строения компонентов каталитической системы и свойств получаемых сополимеров.

Обнаружено, что синтезированные сополимеры содержат в своем составе равномерно распределенные стерически объемные фенолы, которые образуются после завершения процесса сополимеризации на стадии разложения активатора и отмывки полимера. Продемонстрированы улучшенные термоокислительные свойства сополимеров в сравнении с образцами, несодержащими фенолы.

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, в рамках тем. карты № 0089-2019-0008.

[1] Ravishankar P.S., 2012, Rubber Chemistry And Technology, 85, 327–349.

[2] Bravaya N.M., Faingol'd E.E., Badamshina E.R., Sanginov E.A., 2020, Polymer Sci. Series C., 62, 1-16.

[3] Faingol'd E.E., Bravaya N.M., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Privalov V.I., 2016, J.Appl.Polym.Sci., 133, 43276.

[4] Faingol'd E.E., Zharkov I.V., Bravaya N.M., Panin A.N., Saratovskikh S.L., Babkina O.N., Shilov G.V., 2018, J. Organomet. Chem. 871, 86-95.

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АНИОННЫХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Фараонов М.А.<sup>1,@</sup>, Кузьмин А.В.<sup>2</sup>, Конарев Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

@maksimfaraonov@yandex.ru

Металлофталочианины (MPcs) – перспективные компоненты для получения проводящих и магнитных соединений. Такие соединения получают окислением MPcs. Существенно меньшее внимание уделялось восстановленным MPcs вследствие их чувствительности к воздуху.

Мы разработали метод восстановления MPcs и получили серию кристаллических солей с анион-радикалами  $\{M(Pc^{3-})\}^{\bullet-}$  [1,2]. Анион-радикалы MPcs имеют спиновое состояние  $S = 1/2$ . При этом соли с  $M = Cu^{II}$ ,  $V^{IV}O$  имеют два спина  $S = 1/2$  [1,2]. В зависимости от аксиальных лигандов  $\{M(Pc^{3-})\}^{\bullet-}$  имеют изолированную (без заместителей), димерную (один заместитель) или слоистую (два заместителя) структуру. Магнитные свойства солей с димерами  $\{[M^{IV}O(Pc^{3-})\}^{\bullet-}]_2$  (Рис. 1а) определяются размером катионов. Большие катионы приводят к сдвигу макроциклов в димерах и изменению магнитных взаимодействий между спинами от очень сильных ( $J/k_B = -256$  К) до полного отсутствия таких взаимодействий.

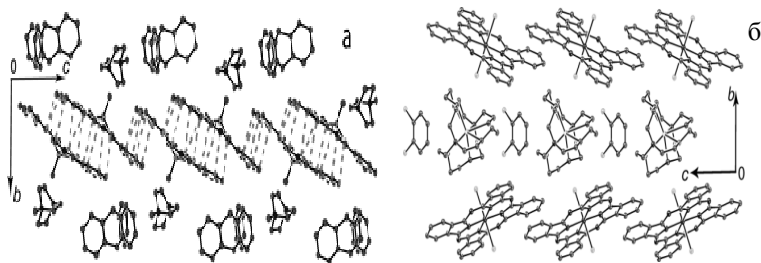
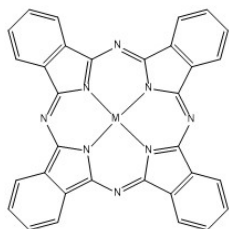
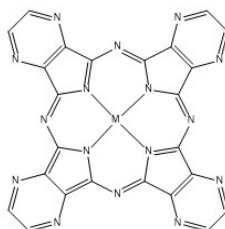


Рис. 1. Вид вдоль: (а) слоев из димеров  $\{[Ti^{IV}O(Pc^{3-})\}^{\bullet-}]_2$ ; (б) слоев из анион-радикалов  $[Sn^{IV}Cl_2(Pc^{3-})\}^{\bullet-}$ .

Переход от одно- к двумерному слою усиливает магнитные взаимодействия между спинами в солях с  $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{Pc}^{\bullet 3-})]^{2-}$  (Рис. 1б). В качестве дальнейших объектов исследования мы выбрали структурно-родственные фталоцианинам макроциклы – тетрапиразинопорфирины. Получена серия кристаллических солей на основе восстановленных замещенных порфиринов. Установлена кристаллическая структура исследуемых соединений, их оптические и магнитные свойства.



**Фталоцианин**



**Тетрапиразинопорфиразин**

Показано, что при восстановлении октаэтилтетрапиразинопорфиразина железа (II) ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPyzPzEt}_8$ ) металлическим цинком получена соль  $(\text{PPN}^+)_2\{\text{Fe}^0(\text{TPyzPzEt}_8)^{2-}(\text{ZnCl}_2)_2\}^{2-}$ , содержащая  $\{\text{Fe}^0(\text{TPyzPzEt}_8)^{2-}\}^{2-}$  дианионы, координирующие два  $\text{ZnCl}_2$  фрагмента на периферии  $\text{TPyzPzEt}_8$  макроцикла [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФ №21-73-10207 (соединения тетрапиразинопорфиразинов) и №17-13-01215 (соединения фталоцианинов).

- [1] Konarev D.V., et al., 2015, Chem. Eur. J. **21**, 1014-1028.
- [2] Konarev D.V., et al., 2017, NewJ. Chem. **41**, 6866 - 6874.
- [3] Faraonov M.A., et al., 2019, Eur. J. Inorg. Chem., 2918-2923.

# ВОЗДЕЙСТВИЕ ИК - ЛАЗЕРА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО НЕБОЛЬШОЕ КОЛИЧЕСТВО ЗВЕНЬЕВ ПЕРФТОРПРОПИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА

Фролов И.А.<sup>1@</sup>, Аллаяров С.Р.<sup>1</sup>, Толстопятов Е.М.<sup>2</sup>, Калинин Л.А.<sup>2</sup>,  
Гракович П.Н.<sup>2</sup>, Иванов Л.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Институт механики металлополимерных систем  
им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси*

@frolov000@gmail.com

Поведение ПТФЭ под действием излучения CO<sub>2</sub>-лазера (длина волны 10.6 мкм) в вакууме кардинально отличается от поведения других полимеров. Разложение ПТФЭ идет с выделением мономера и волокноподобных частиц [1-3]. Волоконные материалы, полученные на основе длинных переплетенных волокноподобных частиц, образующихся в ходе лазерной абляции, обладают подобной ПТФЭ гидрофобностью, стойкостью к агрессивным жидкостями газам. Благодаря этому они нашли широкое применение в качестве фильтров [4], используемых в различных отраслях промышленности. Представляет интерес возможность образования волоконных продуктов при ЛА других перфторированных полимеров.

В настоящей работе методом КР - спектроскопии исследовано изменение после лазерной абляции поверхности химически модифицированного политетрафторэтилена (МПТФЭ), полученного сополимеризацией тетрафторэтилена (99 мол.%) и перфторметилвинилового эфира (1 мол%).

На поверхности МПТФЭ, образующейся после лазерной абляции выделяется три области, различающиеся степенью лазерного модифицирования. Их возникновение связано с происходящими в полимере превращениями, инициированными лазерным излучением. Первая область представляет собой зону, находящейся снаружи кольца кратера абляции и на её КР - спектре регистрируются все пики, характерные для исходного полимера. Вторая область - кольцо кратера абляции, которая имеет незначительные характерные пики КР. Третья область соответствует внутренней части кратера и для неё характерны заметные изменения на спектре КР. На ней появляется интенсивный пик ответственный к CF<sub>3</sub>- фрагментам. Таким образом, исследования спектров КР показало, что после ЛА на поверхности

МПТФЭ увеличивается относительное содержание  $CF_3$  - групп в результате деструкции цепи полимера.

На основе полученных данных предложен свободно-радикальный механизм лазерно-индуцированной термической деструкции МПТФЭ, приводящий, в основном, к деполимеризации полимерной цепи с выделением тетрафторэтилена и волоконных продуктов. Показано, что решающим фактором в процессе лазерной абляции МПТФЭ является наличие дефектов регулярности строения макромолекул, как изначально присутствующих в полимере, так и введенных в него в результате лазерного воздействия. Их накопление в виде разветвления цепи, а также увеличение фрагментов цепи макромолекул, содержащих  $CF_3$  - группы, скорее всего, приводят к структурной дефектности и способствуют к повышению скорости абляции МПТФЭ и выходу волокнообразных продуктов абляции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90004 и частичной финансовой поддержке Госзадания АААА-А19-119041090087-4. С белорусской стороны работа поддержана ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Полимерные материалы и технологии» задание 6,67.

[1] Красовский А.М., 1989, Минск: Наука и техника. 179

[2] Tolstopyatov E.M., 1998, In: High-Power Laser Ablation. Proc. of SPIE. 3343.1010

[3] Красовский А.М., 1985, Поверхность. Физика, химия, механика. 143

[4] Гракович П.Н., 2008, Росс.Хим.журнал. **52**. 97

## ИМПУЛЬС ОТДАЧИ ПРОДУКТОВ ИК - ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Фролов И.А.,<sup>1@</sup> Алляров С.Р.,<sup>1</sup> Уткин А. В.,<sup>1</sup> Толстопятов Е.М.,<sup>2</sup>  
Макаренко В. М.,<sup>2</sup> Гракович П.Н.,<sup>2</sup> Иванов Л.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого  
Национальной академии наук Беларуси*

@frolov000@gmail.com

Для обработки технологий и решения научных задач наиболее широкое практическое применение получили малые космические аппараты. Создание эффективной тяги с использованием энергии направленного излучения лазера для передвижения подобных аппаратов в воздушном и космическом пространстве является одной из актуальных научно-технических проблем и перспективных направлений разработки аэрокосмических транспортных систем [1,2]. Для орбитального маневра малых космических аппаратов наряду с двигателями с лазерной тягой могут быть использованы реактивные установки на основе химических и электрореактивных двигателей. Однако использование двигателей с лазерной тягой являются более перспективным, поскольку они используют энергию удаленного источника и экологически безопасное рабочее вещество, обеспечивая низкую энергетическую стоимость тяги, высокий уровень удельного импульса и суммарный импульс.

В настоящей работе была разработана аналитическая модель определения механического импульса отдачи на основе данных гравиметрических измерений ИК- лазерной абляции политетрафторэтилена (ПТФЭ) в вакууме. Исследовано формирование лазерной реактивной тяги от давления газов, выделяющихся из кратера лазерной абляции ПТФЭ в вакууме, и реализована модель расчета механического импульса отдачи продуктов абляции на основе гравиметрической кривой, полученной с использованием электронных весов, позволяющих вести прямую съемку в режимах прерывистого с интервалом 5 с и непрерывного в течение 5, 10, 15, 25, 30 с облучения ИК-излучением CO<sub>2</sub>-лазера.

Показано, что независимо от режима лазерного воздействия, в ходе абляции наблюдается линейная от времени лазерного воздействия потеря веса ПТФЭ со скоростью 80 мкН/с. Максимальный механический импульс отдачи, проявляющийся на гравиметрических

кривых абляции через  $4.5 \pm 0.3$  с после включения лазера, при непрерывном и прерывистом режимах облучения составляет, соответственно,  $145 \pm 7$  мкН•с и  $90 \pm 20$  мкН•с. При этом увеличение времени воздействия лазера на ПТФЭ в обоих режимах облучения приводит к незначительному изменению удельного механического импульса отдачи в пределах  $2.76 \pm 0.06$  мкН/Дж.

Результаты исследования свидетельствуют о возможности использования мишени из ПТФЭ для лазерной реактивной тяги, а методика расчета импульса силы из гравиметрической кривой абляции данного полимера может быть использована для исследования механизма лазерной абляции других полимерных мишеней.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90004 и частичной финансовой поддержке Госзадания АААА-А19-119041090087-4. С белорусской стороны работа поддержана ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Полимерные материалы и технологии» задание 6,67.

[1] Phipps C.R., 2003, Appl. Phys. A: Mater.Sci. Process..V.77. P. 193201.

[2] Battocchio P., 2021, Measurement Science and Technology, V. 32. P. 015901.



## ПОЛУЧЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕЙ САЖИ

Хамчиев Б.А., Осмиев Р.М., Албагачиев Ш.И.

*ФГБОУ ВО «Ингушский государственный университет»*

*г. Магас, Россия*

b.khamchiev@mail.ru

Открытие в 1985 году аллотропной модификации углерода-фуллерена, вызвало широкий интерес к данным наночастицам, интерес к которым до сих пор лишь продолжает возрастать. Методом их промышленного производства является электродуговой синтез, который заключается в испарении графитовых стержней под воздействием электрической дуги в атмосфере гелия [1].

Данный метод был использован также и в нашей работе в лаборатории ИЦ ИнГУ на полупромышленной установке по производству фуллеренсодержащей сажи «DyGA-4M». Основная цель исследования - подбор параметров для создания технологического режима с наибольшим процентным содержанием фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . В соответствии с этой целью были выполнены задачи исследования: производство фуллеренсодержащей сажи по заданным параметрам на установке «DyGA-4M» (рис. 1) и анализ образцов на спектрофотометре Specord 210 plus (рис. 2).



Рис. 1. Общий вид установки «DyGA-4M»



Рис. 2. Спектрофотометр Specord 210 plus

В данной статье изучалась зависимость выхода фуллеренов только от силы тока, в связи с чем значения остальных параметров были одинаковыми во всех режимах: начальное давление газа 40 кПа,

межэлектродное расстояние 5 мм, скорость продувки газа 0 л/с, а значения силы тока и соответствующие им  $\alpha$  и  $\beta$  приведены в таблице .

Таблица

№	Сила тока, А	Содержание фуллеренов	
		$\alpha$ , %	$\beta$
1	280	2,50	4,52
2	300	4,13	3,97
3	320	4,43	3,94
4	340	4,90	4,04
5	360	5,36	4,11
6	380	3,55	4,22
7	400	1,78	4,15

Результаты исследования показали значительное влияние силы тока на выход фуллеренов. С учётом этих данных параметры режимов с наибольшим суммарным содержанием фуллеренов( $\alpha$ ) и соотношением фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ( $\beta$ ) планируется изучить более тщательно.

[1] Сидоров Л.Н., Юровская М.А. и др. Фуллерены: учебное пособие – М.: Издательство «Экзамен», 2005-668с.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИ ПОЛИМЕРИЗОВАННОГО 3D C<sub>60</sub>

Хоробрых Ф.С.<sup>1,2,@</sup>, Чуркин В.Д.<sup>1,2</sup>, Попов М.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

<sup>2</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных  
материалов, Троицк, Москва, Россия

@ fedor.khorobrykh@phystech.edu

Ультратвердый фуллерит обладает высокими значениями механических характеристик (объемный модуль сжатия и твердость), которые превышают твердость и объемный модуль сжатия алмаза [1]. Поэтому есть интерес в получении и исследовании свойств 3D полимеров C<sub>60</sub>. Синтезировать 3D полимеризованные ультратвердые фазы C<sub>60</sub> можно при следующих условиях (высокие давления и температуры): при 18 ГПа с приложением сдвиговых деформаций [2]; около 25 ГПа в условиях гидростатического нагружения [3]; около 7 ГПа с применением катализатора (сероуглерода) и сдвига [1]; при 13 ГПа и 1100К [4]. Помимо отличных механических свойств, ультратвердый фуллерит обладает еще одной особенностью: уширенный пик в высокочастотной области Рамановского спектра смещается в зависимости от длины волны лазерного излучения [1, 4]. Такое смещение наблюдается также и в некоторых других углеродных структурах, например, в наноалмазах [5, 6]. В Рамановских спектрах 3D C<sub>60</sub> моду в районе 1560 см<sup>-1</sup> можно отнести к sp<sup>3</sup> гибридованным связям [5].

В данной работе кристаллы фуллерена с сероуглеродом и порошок чистого фуллерена нагружались до давления ~ 70 ГПа в гидростатических условиях (образцы помещались в среду, заполненную NaCl). Исследовано влияние длины волны лазера (405 нм и 532 нм), при котором производится съемка Рамановских спектров, на значения объемного модуля сжатия ультратвердых образцов при условии, что происходили фотоиндуцированные превращения (изменение характерного Рамановского спектра 3D C<sub>60</sub> при облученности лазером 2×10<sup>9</sup> Вт/м<sup>2</sup>). По наклону линейных зависимостей частоты Рамановского рассеяния света от давления, показанных на рис.1, были определены объемные модули сжатия ультратвердых полимеров 3D C<sub>60</sub>. Так, для образцов 3D C<sub>60</sub>, где присутствовал изначально сероуглерод, получены следующие значения объемного модуля сжатия:  $B_{0(405)} = 560 \pm 10$  ГПа и

$B_{0(532)} = 540 \pm 10$  ГПа, а где был чистый фуллерен, значения объемных модулей сжатия 3D полимера равны  $B_{0(405)} = 558 \pm 14$  ГПа и  $B_{0(532)} = 449 \pm 12$  ГПа соответственно. Различие в модулях образцов, где изначально присутствовал сероуглерод, практически нет, что может быть связано с тем, что структура 3D  $C_{60}$  полимера везде одинакова. Тогда как в случае 3D  $C_{60}$  без содержания серы в образце могут существовать различные типы кластерных структур, что и вызывает различие в объемных модулях сжатия. Структуру 3D  $C_{60}$  можно изобразить различными многогранниками, из которых будет состоять случайная плотная упаковка твердых сфер [7]. Разные типы кластеров, в свою очередь, будут давать различие в сечениях Рамановского рассеяния света, что и влияет на значения объемных модулей сжатия.

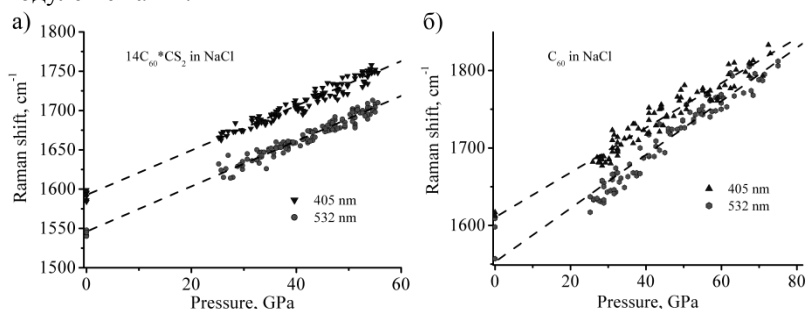


Рис. 1. Зависимость частоты Рамановского рассеяния уширенного пика ультратвердого фуллерита от давления при облучении образцов лазерным излучением длинами волн 405 нм и 532 нм: а) гидростатическое нагружение кристаллов фуллерена с сероуглеродом; б) гидростатическое нагружение порошка чистого фуллерена

- [1] Popov M. et al., 2014, Carbon. **76**. 250-56.
- [2] Blank V. et al., 1994, Phys. Lett. A. **188**. 281-86.
- [3] Yoo C.S. et al., 1992, Chem. Phys. Lett. **198**. 379-82.
- [4] Blank V.D. et al., 1996, Phys. Lett. A. **220**. 149-57.
- [5] Popov M. et al., 2017, Nanosc. Res. Lett. **12**. 561-66.
- [6] Ferrari A.C. et al., 2001, Phys. Rev. B. **64**. 075414.
- [7] Судзуки К. и др., 1987, М.: Металлургия.

## СТРУКТУРНО-ОКРАШЕННЫЕ ОЛИГОМЕРЫ И ИХ СВОЙСТВА

Хромов А.В., Иванов Ю.В.

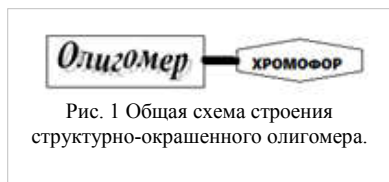
*ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов*

*Москва, Россия,*

Khromov\_AV.pfur.ru

Структурно-окрашенные олигомеры представляют собой эпоксидные олигомеры с различной молекулярной массой ковалентно связанные с хромофорами - красителями, имеющими активные, по отношению к эпоксидным группам, функциональные группы, например карбоксильные. Это могут быть хромофоры классов азокрасителей, антрахиноновых, фталоцианиновых и т.д. [1; 2]

В таких гибридных соединениях (рис. 1) олигомерная часть отвечает за физико-химические свойства такого соединения, такие как температура стеклования, растворимость, совместимость с другими



материалами, их поведение в различных материалах. Изменяя молекулярную массу и строение олигомерной части можно регулировать их физико-химические свойства в широких пределах.

Изменяя хромофорную часть, можно получать продукты, имеющие окраску различных цветов, в том числе флюоресцентную.

По причине большого сродства, связанного с одинаковой структурой олигомерного остатка структурно-окрашенные олигомеры различных цветов между собой полностью совместимы.

Главной особенностью таких структурно-окрашенных олигомеров является большая молекулярная масса по сравнению с другими красящими веществами составляющая несколько тысяч дебай.

Длинная линейная молекула с плоской «головой» хромофорной части размещается и запутывается между молекул полимера, что не даёт ей мигрировать из полимера. В полимерах с ограниченной растворимостью структурно-окрашенного олигомера, его молекулы образуют мицеллы, в которых концентрации структурно-окрашенного олигомера и полимера изменяются градиентно от центра мицеллы к ее периферии.

Такая дифильная молекула обладает некоторыми поверхностно-активными свойствами, за счет чего она может взаимодействовать с

различными твердыми нерастворимыми частицами, содержащимися в полимере на физическом уровне – адсорбироваться на их поверхности, тем самым, блокируя их и создавая вокруг них «мягкую» переходную олигомерно-полимерную оболочку, маскирующая границу раздела фаз «полимер – частица». Такая граница фаз может служить местом разрыва полимерного материала при механическом воздействии на него. Такая блокировка повышает прочность полимерного материала на разрыв и его относительное удлинение при разрыве.

Это наиболее актуально для высоконаполненных полимеров, однако и в может дать положительный эффект в различных полимерных покрытиях. Определенный интерес могут представлять флуоресцентные олигомеры подобного строения. Их можно использовать как генерирующую среду в волоконных лазерах.

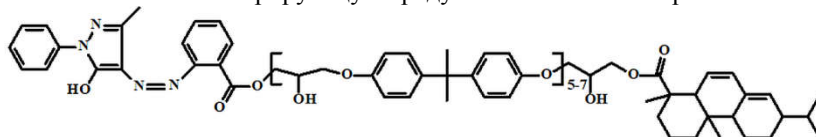


Рис. 2 Строение желтого структурно-окрашенного олигомера

Также были выполнены исследования токсичности желтого структурно-окрашенного олигомера на основе эпоксидной смолы и азокрасителя с молекулярной массой около 3000, рис. 2. Исследования велись на крысах, кроликах, морских свинках. Было установлено, что оно имеет LD50 более 5г/кг, т.е. это вещество малотоксично. При нанесении на кожу оно окрашивает кожу в желтый цвет. При этом никаких отклонений у экспериментальной группы животных по сравнению с контрольной не было замечено. Это связано с тем, что молекулы структурно-окрашенного олигомера имеют относительно большую молекулярную массу и поэтому не могут пройти сквозь клеточные мембраны. Также в них отсутствуют активные функциональные группы, что тоже приводит к снижению токсичности такого вещества.

Можно сделать вывод, что вещества подобного строения других цветов тоже будут нетоксичны.

[1] Хромов А.В., Смирчек В.А. 2007, Полимерные материалы 9,

[2] Хромов А.В., Смирчек В.А. 2015, Олигомеры-2015, 89

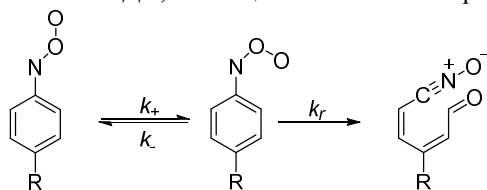
**ГЛОБАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ИЗОМЕРОВ ПАРА-МЕТОКСИФЕНИЛНИТРОЗООКСИДА В  
(2Z,4Z)-4-МЕТОКСИ-6-ОКСО-ГЕКСА-2,4-ДИЕН-  
НИТРИЛОКСИД МЕТОДОМ ИФ-СФ**

Хурсан С.Л., Терегулова А.Н., Яруллин А.Р., Овчинников М.Ю.,  
Сафиуллин Р.Л.

Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

@KhursanSL@anrb.ru

Ароматические нитрозооксиды  $ArNOO$  являются высокоактивными интермедиатами фотоокисления ароматических азидов  $ArN_3$ . Уникальная электронная структура  $ArNOO$ , ключевой особенностью которой является трехцентровая четырех электронная  $\pi$ -система  $NOO$  группы, сопряженная с ароматическим фрагментом, обуславливает частично кратный порядок N-O связи и существование *цис*- и *транс*-изомерных форм  $ArNOO$ . Взаимные конформационные переходы между ними протекают с характерными временами жизни порядка нескольких секунд. Высокий химический потенциал  $ArNOO$  обуславливает возможность внутримолекулярной трансформации *цис*-изомера (*орто*-циклизация) с раскрытием ароматического кольца и образованием ненасыщенного соединения с нитрилоксидной функциональной группой. Константа скорости этой реакции сильно зависит от положения и природы заместителей в ароматическом кольце. Таким образом, формально-кинетическая схема гибели  $ArNOO$  соответствует системе ОДУ, имеющей аналитическое решение:



Уравнение (1) записано для случая спектрофотометрического слежения за концентрациями участников реакции. Уравнение превосходно описывает регистрируемые методом импульсного фотолиза со спектрофотометрическим слежением за концентрациями реагентов (ИФ-СФ) кинетические кривые гибели изомеров  $ArNOO$  во всем диапазоне длин волн слежения, что позволило определить эффективные константы скорости гибели изомеров на примере ряда

*para*-замещенных AgNOO. Между эффективными ( $k_1$  и  $k_2$ ) и элементарными ( $k_+$ ,  $k_-$  и  $k_r$ ) константами скорости существует простая связь:

$$\begin{aligned}k_{1/2} &= 0.5(\sigma \pm \delta) \\ \sigma &= k_+ + k_- + k_r \\ \delta &= [\sigma^2 - 4k_r k_+]^{1/2}\end{aligned}$$

Вычисление элементарных констант скорости проводили с использованием дополнительного условия  $\ln(k_+/k_-) = -\Delta G^\circ/RT$ , где  $\Delta G^\circ$  – разность стандартных свободных энергий Гиббса *транс*- и *цис*-изомеров AgNOO, рассчитанная с помощью теории функционала плотности в приближении M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (MeCN). В докладе представлены результаты расчетов элементарных констант скорости для шести *para*-замещенных AgNOO, полученных импульсным фотолизом AgN<sub>3</sub> в растворах ацетонитрила.

Величины коэффициентов  $A_1$  и  $A_2$  в уравнении (1) сложным образом зависят от элементарных констант скорости и коэффициентов экстинкции  $\varepsilon$  трех участников процесса. На примере *para*-метокси-фенилнитрозооксида это обстоятельство было использовано для определения величин  $\varepsilon_{\text{цис}} = (1.22 \pm 0.08) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ нм}$ ) и  $\varepsilon_{\text{транс}} = (1.62 \pm 0.03) \times 10^4 \text{ M}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 462 \text{ нм}$ ) относительно известного значения  $\varepsilon_{\text{CNOпродукта орто-циклизации цис-изомера, равного}} 3.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ нм}$ ). Итерационная процедура нахождения  $\varepsilon_{\text{цис}}$  и  $\varepsilon_{\text{транс}}$  применена ко всему массиву кинетических данных, полученных в диапазоне длин волн 300 ÷ 500 нм и описывающих рост оптической плотности  $A$  вследствие образования нитрилоксида (300 ÷ 340 нм) и убыль  $A$  в результате расходования изомеров *n*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NOO (380 ÷ 500 нм). В переходной области (340 ÷ 360 нм) зафиксированный быстрый рост  $A$  после импульсной вспышки, обусловленный тем, что часть нитрена AgN: рекомбинирует с образованием бис-*para*-метокси-азобензола. Кинетика этого процесса хорошо описывается уравнением смешанных первого и второго порядков по концентрации нитрена, что позволило определить константы скорости бимолекулярной гибели *n*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N: в реакции рекомбинации ( $(8.0 \pm 0.8) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ , 295 K) и окисления нитрена молекулярным кислородом ( $(1.1 \pm 0.1) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \times \text{с}^{-1}$ , 295 K) с образованием AgNOO.



## ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цыганенко А.А.<sup>@</sup>

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*факультет физики*

*@atsyg@yandex.ru*

ИК-спектроскопия стала классическим методом изучения поверхности. Исследования последних десятилетий расширили возможности спектроскопии в изучении поверхности благодаря развитию техники измерений и сочетанию эксперимента с расчетом.

В докладе рассматриваются успехи ИК-спектроскопии в изучении активных центров, строения поверхностных соединений и форм адсорбции молекул оксидами и цеолитами. Спектроскопия в широком диапазоне температур позволяет расширить число молекул – тестов, включая в их число те, которые не адсорбируются при 300 К. Из одновременных измерений спектров, давления и температуры можно получить термодинамические характеристики поверхностных соединений, проследить эволюцию спектров с температурой и установить цепь превращений реагентов и структуру промежуточных продуктов. Некоторые формы адсорбции не могут быть стабилизированы при низких температурах, но возникают в результате теплового возбуждения. Так, СО образует с катионами в цеолитах два вида комплексов, проявляя способность к изомерии связывания.

Латеральные взаимодействия между адсорбированными частицами изменяют свойства поверхности твердых тел и влияют на спектры исследуемых молекул. Коадсорбция различных молекул может приводить к взаимному усилению адсорбции и проявлениям эффектов «индуцированной» кислотности и основности. Это позволяет объяснить промотирующее действие некоторых газов в катализе.

Количественный спектральный анализ поверхностных центров невозможен без знания коэффициентов поглощения исследуемых молекул. Квантово-химические расчеты предсказывают корреляцию между частотными сдвигами при адсорбции и коэффициентами поглощения, что хорошо согласуется с данными по адсорбции СО на ионных поверхностях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и СИТМА, проект № 18-53-34004

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ТИТАНА НА СОСТАВ ПРОДУКТА $TiC_x$ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ $Ti + C$ .

Чувев И.И.<sup>@</sup>, Ковалев Д.Ю.

*Институт структурной макрокинетики  
и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова*

<sup>@</sup>:ichuev@ism.ac.ru

Характерной особенностью карбида титана  $TiC_x$  является широкая область гомогенности ( $x = 0,4 \div 1$ ). В пределах этой области свойства  $TiC_x$  варьируются в зависимости от его состава [1].

Цель данного исследования заключалась в изучении влияния механоактивации (МА) на состав образующегося продукта, полученного в результате реакционной диффузии элементов в порошковых смесях  $Ti + C$ .

Степень МА воздействия на порошок  $Ti$  контролировалась по времени обработки образца ( $t_{HEBM}(Ti)$ ) в планетарной шаровой мельнице (АГО-2). МА воздействие на порошок  $Ti$  приводит к уширению дифракционных пиков на рентгенограммах, что свидетельствует об уменьшении размера кристаллических доменов и повышении уровня микроискажений решетки. Результаты обработки изменения профилей пиков (метод WPPM, реализованный в программе PM2K) представлены на рис. 1.

При последующей изотермической выдержке порошка  $MA(Ti)$  с углеродом (сажей) при температуре  $1100^{\circ}C$  протекает процесс карбидизации на фоне релаксации и рекристаллизации деформированной структуры  $MA(Ti)$ .

Из анализа рентгенограмм, полученных после отжига смесей  $MA(Ti) + C$  для разных величин  $t_{HEBM}(Ti)$  (рис.2), следует, что при увеличении  $t_{HEBM}$  изменяется положение пиков ( $2\theta$ )  $TiC_x$  ( $t_{HEBM} \leq 1$  мин,  $2\theta \sim 60.5^{\circ} \rightarrow t_{HEBM} \geq 3$  мин,  $2\theta \sim 61^{\circ}$ ), и, следовательно, параметр элементарной ячейки  $TiC_x$  ( $4.33 \text{ \AA} \rightarrow 4.29 \text{ \AA}$ ). Исходя из экспериментальной зависимости состава  $TiC_x$  от параметра элементарной ячейки [2] следует, что рост доли микроискажений не приводит (как ожидалось) к более полному протеканию реакции карбидизации ( $x \rightarrow 1$ ). Так для  $t_{HEBM}(Ti) \leq 1$  мин образуются карбиды почти стехиометрического состава  $TiC_{0,8-1,0}$ , а для времен  $t_{HEBM}(Ti) \geq 3$  мин образуются нестехиометрические карбиды  $TiC_{0,4-0,5}$ .

Экспериментальный профиль пиков карбида представляет собой непрерывное распределение вкладов карбидов различного состава. При помощи программы LIPRAS профиль был представлен в

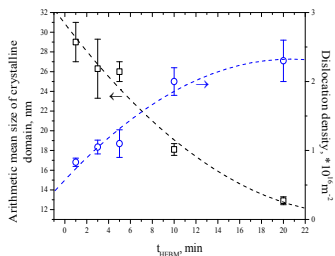


Рис. 1. Средний арифметический размер кристаллического домена (слева) и плотность дислокаций (справа) в зависимости от  $t_{\text{HEBM}}$ .

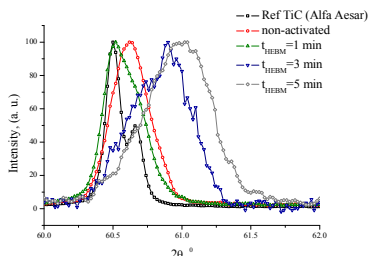


Рис. 2. Изменение положения и профиля 220 пиков  $\text{TiC}_x$ , полученных для продукта  $\text{MA}(\text{Ti})+\text{C}$  с различным  $t_{\text{HEBM}}(\text{Ti})$ .

виде суммы конечного числа пиков, соответствующих устойчивым нестехиометрическим карбидам [2]. В результате удалось оценить зависимость средневзвешенной (по интенсивностям) доли углерода в смеси карбидов от  $t_{\text{HEBM}}(\text{Ti})$  (рис. 3). Оказалось, что существует оптимальное время механообработки  $t_{\text{HEBM}}=1$  мин для образования наиболее стехиометрических карбидов в материале.

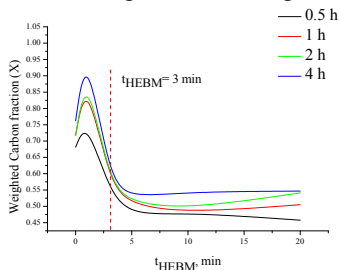


Рис. 3 Зависимость доли прореагировавшего углерода от  $t_{\text{HEBM}}(\text{Ti})$ .

Такое поведение реакционной системы обусловлено взаимным влиянием одновременно протекающих процессов диффузии углерода и релаксацией деформированного реагента  $\text{MA}(\text{Ti})$ .

[1] N. Lorenzelli, R. Caudron, J.P. Landesman, C.H. de Novion. Solid State Commun. 59, 11, p.765 (1986).

[2] Zueva, L.V., Gusev, A.I. Phys. Solid State 41, 1032–1038 (1999)

## ВЛИЯНИЕ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ НА C-N СТРУКТУРЫ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 80 ГПа

Чуркин В.Д.<sup>1,2,@</sup>, Кульницкий Б.А.<sup>1,2</sup>, Зинин П.В.<sup>3</sup>,  
Бланк В.Д.<sup>1,2</sup>, Попов М.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных  
материалов, г. Москва, г. Троицк, Россия*

<sup>2</sup>*Московский физико-технический институт (национальный  
исследовательский университет), г. Долгопрудный, Россия*

<sup>3</sup>*Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН,  
г. Москва, Россия*

@churkin\_valentin@ Rambler.ru

Было исследовано влияние сдвиговых деформаций на графитоподобный  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  под давлением до 80 ГПа при комнатной температуре. Образцы  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  трансформируются из исходных аморфных чешуек в луковичные структуры, в которых содержание азота уменьшается с увеличением давления (с 42% в исходных образцах до 1% при 80 ГПа). Содержание  $sp^2$ -связей также уменьшается с 1 (исходный образец) до 0,62 при повышении давления до 80 ГПа.

Эксперименты проводились в сдвиговой камере с алмазными наковальнями (СКАН). Образцы загружались в отверстия в предварительно обжатых вольфрамовых гаскетах без среды, передающей давление. Давление измерялось по сдвигу частоты КРС напряженной вершины алмазной наковальни. Фазовые превращения регистрировались по спектрам КРС *in situ*. Извлеченные из СКАН образцы были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе с EELS-приставкой.

Наблюдаемые превращения образцов связаны с тем, что в диапазоне давлений 55–115 ГПа равновесной фазой является не алмаз, а луковичные структуры, с межслоевыми  $sp^3$ -связями, более плотные, чем алмаз. Результаты исследования показывают, что присутствие азота в  $sp^3$ -связанных структурах при давлениях выше 55 ГПа снижает плотность и, соответственно, углеродные структуры без азота становятся термодинамически более выгодными [1].

[1] Churkin, V.; Kulnitskiy, B.; Zinin, P.; Blank, V.; Popov, M. The Effect of Shear Deformation on C-N Structure under Pressure up to 80 GPa. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 828. <https://doi.org/10.3390/nano11040828>

# ИТАКОНАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ПРЕКУРСОРЫ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Шершнева В.А.<sup>1,2,@</sup>, Шершнева И.Н.<sup>1</sup>, Васильев А.Л.<sup>3,4</sup>, Голубева Н.Д.<sup>1</sup>,  
Джардималиева Г.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*МГТУ им. Н.Э. Баумана*

<sup>3</sup>*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова*

<sup>4</sup>*НИЦ «Курчатовский институт»*

@shershnev@bmstu.ru

Металлосодержащие наноконпозиты со структурой ядро-оболочка были получены методом контролируемого термоллиза в вакууме итаконатов Zn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) и их комплексов с 4,4'-дипиридилем.

Для определения условий термоллиза использовали методы ДСК, ДТА и ТГА. РФА спектры наноконпозитов и исходных координационных полимеров позволяют судить о том, что в данных системах при определённых условиях термоллиза сохраняются структурные мотивы координационных полимеров (рис. 1 а). Для изучения морфологии поверхности координационных полимеров и наноконпозитов на их основе были получены микрофотографии СЭМ (рис. 1 б, в).

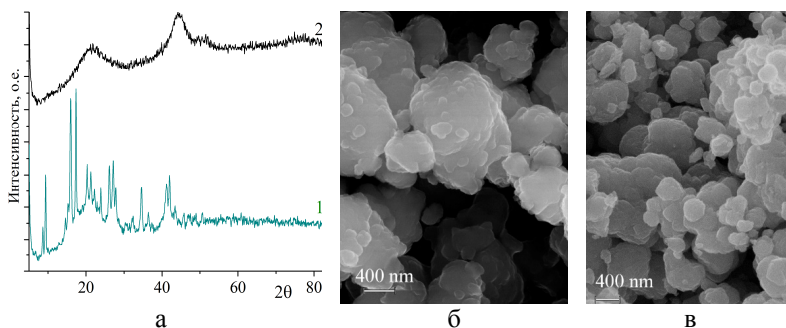


Рис. 1. Спектры РФА для комплекса итаконата никеля с 4,4'-дипиридилем (а, 1) и наноконпозита на его основе (а, 2). Микрофотографии СЭМ комплекса итаконата никеля с 4,4'-дипиридилем (б) и наноконпозита на его основе (в).

Методом низкотемпературной адсорбции азота было показано наличие мезопор в исследуемых итаконатах и их сохранение (наряду со значениями площади удельной поверхности) в соответствующих наноккомпозитах.

С помощью водных растворов различной кислотности и растворов аммиака из наноккомпозитов удаляли металл с целью получения углеродных материалов. Были подобраны условия, при которых остаточное содержание металла составляет менее 0.2 масс.%. При этом с помощью СЭМ и ПЭМ подтвердили сохранение структуры и морфологии поверхности композита (рис. 2).

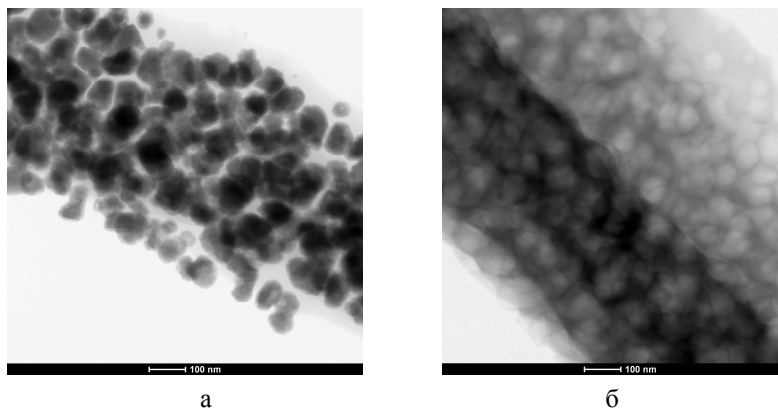


Рис. 2. Микрофотографии наноккомпозитов на основе итаконата меди, полученные с помощью ПЭМ: а) исходный наноккомпозит (50% Cu), б) промытый наноккомпозит (0.2% Cu).

Работа выполнена по теме государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119032690060-9, с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

## ПОЛИМЕРНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ

Шершнева В.А.<sup>1,2,@</sup>, Шершнева И.Н.<sup>1</sup>, Лесничая В.А.<sup>1</sup>, Капашаров А.Т.<sup>1</sup>,  
Баймуратова Р.К.<sup>1</sup>, Голубева Н.Д.<sup>1</sup>, Джардималиева Г.И.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*МГТУ им. Н.Э. Баумана*

<sup>3</sup>*Московский авиационный институт*

@shershnev@bmstu.ru

Явление самозаживления гидрогелей обусловлено динамической природой связей, соединяющих полимерные структуры между собой с образованием сшитого гидрофильного каркаса. В биологических системах, которым присуще самовосстановление, чрезвычайно распространены ионные, водородные, координационные связи металл-лиганд.

Амидные и карбоксильные группы в системе акриламид/акриловая кислота формируют систему водородных связей в получаемом гидрогеле, а также дают возможность дополнительно сшить его структуру посредством введения комплексообразующего катиона металла.

Добавление водорастворимого полимера в исходную мономерную смесь помогает создать дополнительные сшивки в получаемом гидрогеле за счёт водородных связей между цепочками полимеров и улучшить физико-механические свойства материала. Сейчас много внимания уделяется созданию самозаживляющихся гидрогелей на основе природных полисахаридов, таких как хитозан, который можно рассматривать в качестве основы для материалов широкого спектра применения.

В данной работе гидрогели на основе сополимера акриламид/акриловая кислота и хитозана P(AAm-co-AAc)-CS получали радикальной полимеризацией в водном растворе. Общая схема представлена на рисунке 1. Для получения нанокомпозитов добавляли медьсодержащие наночастицы, полученные методом термоллиза в твёрдой фазе из итаконата меди (II).

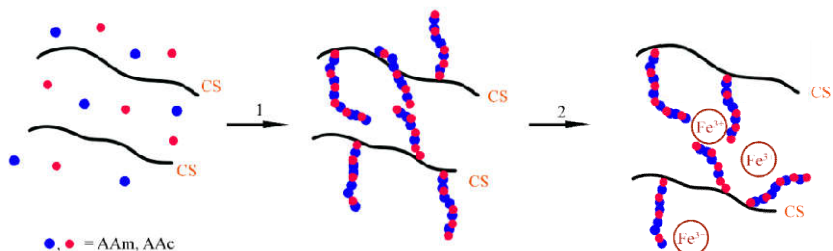


Рисунок 1. Схема синтеза гидрогеля P(AAm-co-AAc)-CS. AAm = акриламид, AAc = акриловая кислота, CS = хитозан. 1 – полимеризация акриламида и акриловой кислоты в присутствии хитозана с образованием межцепных сшивок между амидными и карбоксильными группами; 2 – обработка солевым раствором с образованием координационных связей металл – лиганд.

Конечные материалы представляют собой прозрачные эластичные полимерные плёнки коричневатого окраса (или чёрного – при добавлении медьсодержащих наночастиц). Показано проявление самозалечивающихся свойств после нанесения повреждения (разреза) с использованием триггера (1М раствор HCl) и без него.

Термические испытания проводили при скорости нагрева 10 °С/мин в инертной атмосфере. По кривым ТГА и ДСК показано, что в результате обработки Fe<sup>3+</sup> полимер лучше удерживает воду. Использование концентрированных растворов и длительного времени выдерживания может приводить к чрезмерной сшивке в приповерхностном слое плёнки, что негативно сказывается на самозаживлении материала. Физико-механические испытания показали, что можно подобрать оптимальное время обработки, дающее увеличение прочности полимера в 3-4 раза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-45025, а также по теме государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119032690060-9, с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.



## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПЭВД

Шершнева И.Н.<sup>@</sup> Шершнев В.А., Джардималиева Г.И.

*Институт проблем химической физики РАН*

*@inetochka@mail.ru*

При создании конструкционных ПКМ с использованием термопластов важной задачей является достижение высокой адгезионной прочности на границе раздела компонентов. Именно граница раздела является наиболее слабым местом таких ПКМ при механических нагрузках и под воздействием внешних факторов. Для усиления межфазного слоя в работе использовали обработку поверхности армирующего наполнителя аппретами в сочетании с гамма-облучением.

Роль аппрета состоит в образовании химических связей между матрицей и наполнителем, в облегчении физического взаимодействия компонентов ПКМ и в локальном снижении остаточных внутренних напряжений [1]. Дальнейшая обработка гамма-излучением позволяет модифицировать не только границу раздела, но и весь композит в целом [2], что приводит к упрочнению материала на 30–40%.

С помощью ВЭЖХ было показано, что при увеличении дозы облучения СКН до 400 кГр доля сшитого полимера уменьшается вплоть до образования почти полностью растворимого продукта, содержащего высокомолекулярную фракцию. Динамический механический анализ показал, что присутствие в ПЭВД нитрильного каучука в сочетании с дозой 400 кГр позволяет повысить  $E'$  на 100%. В результате, материал характеризуется высоким модулем упругости и низкими механическими потерями. Испытания на растяжение образцов ПЭВД+СКН говорят о том, что гамма-облучение и присутствие бутадиен-нитрильного каучука в полиэтилене позволяет увеличить прочность полимера на 30% по сравнению с необлученными смесями

Работа выполнена по теме государственного задания № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

[1]. Hautamaki M.P., Puska M., Aho A. J., Kopperud H.M., Vallittu P.K., 2013, J. Mater. Sci. Mater. Med. **24(5)**, 1145-52.

[2] Павленко В.И., 2010, Перспективные материалы. РАН. **3**. 56–59.

## ОБОБЩЕННОЕ СООТНОШЕНИЕ ПОЛЯНИ-СЕМЁНОВА

Шестаков А.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН

<sup>2</sup>Факультет фундаментальной физико-химической инженерии

МГУ им. М.В. Ломоносова

@ a.s@icp.ac.ru

Линейное соотношение Поляни-Семёнова

$$E_a = A + \alpha \Delta H \quad (1)$$

позволяет найти энергию активации  $E_a$  однопольных химических реакций, зная их энтальпию.  $\Delta H$ . Здесь  $\alpha$  - коэффициент Бренстеда является мерой положения переходного состояния вдоль координаты реакции [1]. Соотношение (1) имеет прозрачный физический смысл [2], если использовать понятия химической инерции, которая характеризуется внутренним барьером или энергией активации термонейтральной реакции  $A$  и химической движущей силы - это разность энтальпий разрывающейся и образуемой связи  $\Delta H$ . Оно тривиально следует из предположения, что энергетические профили различных реакций  $E(\Delta H, q)$  связаны линейным соотношением  $E(\Delta H, q) = E(0, q) + q \Delta H$  (см рис. 1.)

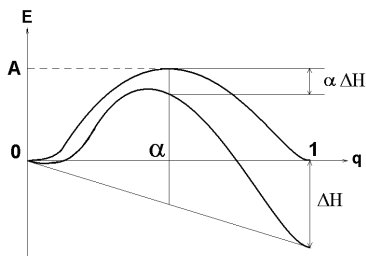


Рис. 1. Зависимость энергетического профиля реакции от безразмерной координаты реакции  $q$ .

Однако соотношение Поляни-Семёнова можно уточнить [3], если учесть смещение положения максимума на энергетическом профиле реакции  $q^\ddagger$  в зависимости от  $\Delta H$ . Принимая квадратичную зависимость  $E(0, q)$  от  $q$  в окрестности переходного состояния  $E(0, q) = A - W(q - \alpha)^2/2$  имеем, что зависимость  $q^\ddagger(\Delta H) = \alpha + \Delta H/W$  соответствует принципу Хэммонда, а связь между  $E_a$  и  $\Delta H$  дополняется квадратичным членом  $E_a = A + \alpha \Delta H + \Delta H^2/2W$ . Для серии

реакции с симметричным реакционным центром, например С-Н-С, следует принять  $\alpha=1/2$ . Однако это условие выполняется и в общем случае, так как термонейтральная реакция является симметричной в энергетическом смысле. В результате имеем обобщенное соотношение Поляни-Семёнова

$$E_a = A + 0.5 \Delta H(1 + \Delta H/W) \quad (2),$$

которое является также двухпараметрическим, как и исходное соотношение (1), но обладает более высокой точностью. Так, при применении линейного соотношения (1) эмпирически установлено, что параметр  $\alpha$  следует брать близким к 0 и к 1 для сильно экзотермических и эндотермических реакций, соответственно. Из нелинейного соотношения этот результат следует автоматически без перенормировки параметров.

Энергетический коэффициент  $W$  пропорционален силовой постоянной для колебания с мнимой частотой в переходном состоянии и также зависит от проекций вектора этого колебания на направления разрываемой и образующейся связи. Его можно найти априори из энергетического профиля реакции, вычисленного квантово-химическими методами.

Переход к зависимости энергии от безразмерной координаты реакции  $q$ , вообще говоря, неоднозначен. Однако выбор  $q$  подчинен условиям сохранения энергетического профиля в окрестности переходного состояния, а также линейной протяженности профиля порядка суммы растяжений разрываемой и образующейся связи в переходном состоянии. Поэтому отличия  $E(\Delta H, q)$  в критически важной окрестности переходного состояния оказываются несущественными.

На основании этого подхода можно ввести канонический профиль реакции

$$E_{\text{кан}}(q) = E(\Delta H, q) - q\Delta H \quad (3)$$

Его построение по данным квантово-химических расчетов позволяет выявить серии однотипных реакций, для которых он является инвариантным в окрестности переходного состояния и зависит только от двух параметров  $A$  и  $W$ . Проведенные расчеты для ряда радикальных и молекулярных реакций иллюстрируют этот вывод.

[1] Leffler J.E., 1953, Science. **113**. 340

[2] Evans M.A., Polani M., 1938, Trans. Far.Soc. **34**. 11.

[3] Шестаков А.Ф., 2003, ДАН, **393**, 511-514.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ГЕЛЕЙ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

Шилова И.А., Кузина С.И., Михайлов А.И.

Институт проблем химической физики РАН, Россия, Черноголовка,  
ishil@icp.ac.ru

Молекулярную подвижность наночастиц целлюлозы в гидрогеле, выделенном из микрокристаллической целлюлозы, оценивали по времени корреляции  $\tau$  (секунды) и по частоте вращения радикала  $\nu = (\tau)^{-1}$ . Гидрогель - коллоидный раствор с  $\leq 0.5\%$  наноцеллюлозы, наночастицы содержали от 50 до 200 (и выше) мономерных остатков. Исследовали водный (исходный) раствор геля и водно-спиртовой раствор геля с добавкой 25%  $C_2H_5OH$ . Концентрация нитроксильных (НР) радикалов  $(CH_3)_4C_5H_5(OH)NO^{\bullet}$  составляла  $\sim 3 \times 10^{16}$  спин/образец. В спектрах ЭПР твердых растворов при 77 К НР регистрируется в виде триплета с константой анизотропного СТВ  $A_{||} = 3.85-3.9$  мТл, g-фактором 2.0045, соотношением интегральных интенсивностей 1:1:1. Время корреляции при 77 К  $\tau \geq 10^{-7}$  с. Триплетная форма спектра свидетельствует о полном растворении НР и образовании в обеих средах истинного раствора. В водной матрице триплет ПМЗ сохраняется в интервале 77-265 К, в водно-спиртовом растворе – при 77-180К. Таким образом, в присутствии спирта температура начала вращения радикала снижается на 85° по сравнению с водной средой. При свободном вращении ПМЗ (при 300 К) в растворах регистрируются полностью изотропные триплеты с  $\alpha_{\text{изо}} = 1.7$  мТл, g=2.0045 и соотношением интенсивностей линий 1:1:1. Узкие линии изотропного триплета ( $\Delta H_i = 0.15-0.22$  мТл для водной и водно-спиртовой систем геля) свидетельствуют о высокой гидрофобности и слабом взаимодействии радикала с окружением.

Время корреляции  $\tau$  оценивали по параметрам спектра ЭПР, регистрируемого при различных температурах [1]. По температурной зависимости частот вращения радикала ( $\nu = 1/\tau$  с<sup>-1</sup>) с применением уравнения Аррениуса  $\nu = \nu_0 \times \exp(-E/RT)$  была построена зависимость  $\lg \nu = f(1/T)$ , из которой оценили энергию активации вращения радикала (E) и предэкспоненциальный множитель  $\nu_0$  (с<sup>-1</sup>) – частота вращательных колебаний частицы вокруг положения равновесия. В водной среде E = 11.2 ккал/моль, в присутствии спирта E=5.2 ккал/моль, предэкспоненциальный множитель  $\nu_0 = 7 \times 10^{18}$  с<sup>-1</sup> для водной и  $\nu_0 = 6 \times 10^{14}$  с<sup>-1</sup> для водно-спиртовой матрицы. В чистой

воде и водно-спиртовом растворе (без наноцеллюлозы)  $E \cong 10.4 - 5.6$  ккал/моль, предэкспоненциальный множитель  $\nu_0 \approx 3.9 \times 10^{18} - 1.2 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . Параметры в чистых растворителях мало отличаются от образцов, содержащих наноцеллюлозу, что указывает на высокую гидрофобность системы и слабую связь радикала с окружением.

Высокую степень предэкспоненциального множителя ( $10^{18} \text{ с}^{-1}$  в чистой воде и водной системе геля) можно объяснить с помощью понятия «водного компенсационного эффекта», КЭФ [2]. Эффект заключается в том, что молекулы воды вытесняются из ближайшего окружения активного центра, что приводит к перестройке и нарушению исходного порядка водной структуры, и, как следствие – увеличению энтропии системы. Поэтому КЭФ обеспечивает более слабую температурную зависимость активных центров, чем это было бы при участии только энергии активации без энтропийного фактора. С термодинамической точки зрения КЭФ заключается в том, что существенные изменения энтальпии и энтропии компенсируют друг друга и изменение свободной энергии относительно мало.

Известно, что молекулы воды, как в жидком, так и в твердом состоянии, находятся в виде кластеров или ансамблей, в которых молекулы прочно скреплены между собой водородными связями. Учитывая «стоимость» водородной связи ( $\sim 5$  ккал/моль), можно предположить, что в водном геле наночастицы образуют две водородные связи внутри водного кластера. Энергия активации вращения частиц составляет 11 ккал/моль. При добавлении спирта одна водородная связь разрывается и энергия активации вращения радикала снижается до  $\sim 5$  ккал/моль. Подвижность наночастицы в водно-спиртовой матрице наблюдается (по спектрам ЭПР) при температуре на  $85^\circ$  ниже, чем в воде. При этом предэкспоненциальный множитель приобретает стандартную величину ( $\nu_0 \approx 10^{14} \text{ с}^{-1}$ ).

[1] Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые зонды и метки в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986, 245 с.

[2] Волькенштейн М.В. Молекулярная биофизика. М.: Наука, 1975, 616 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЦЕНОВ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ ПОЛИ-(3-ДОДЕЦИЛТИОФЕН)/МЕТАНОФУЛЛЕРЕН

Юданова Е.И.<sup>@</sup>, Криничный В.И., Денисов Н.Н.

*Институт проблем химической физики РАН*

*@yudan@icp.ac.ru*

Органические донорно-акцепторные композиты привлекают внимание как перспективные материалы для создания различных молекулярных устройств, таких как полевые транзисторы, коммутаторы, датчики и фотоэлектронные элементы. Функциональность и эффективность таких устройств в значительной степени зависят от структуры используемых в них ингредиентов. Фотоэлементы обычно изготавливаются из полимерной матрицы и аллотропов углерода, прежде всего фуллерена, и других малых молекул. При облучении светом в таких объемных гетеропереходах (ОГП) образуются экситоны, которые могут диссоциировать на положительно заряженные поляроны на полимерных цепях и отрицательно заряженные анионы фуллерена, расположенные между полимерными цепями. В настоящее время предпринимаются активные усилия для исследования взаимосвязи морфологии ОГП и электронными свойствами молекулярных устройств с полимерными и сополимерными матрицами. Поли(3-алкилтиофены) (P3AT) и другие сопряженные полимеры проявляют полиморфную структуру, поскольку они состоят из аморфной разупорядоченной фазы и агрегированной фазы с относительно упорядоченными кристаллическими областями. Среди P3AT региорегулярный поли(3-додецилтиофен) (P3DDT) характеризуется удлиненными боковыми алкильными заместителями. Они действуют как изолирующие оболочки его  $\pi$ -сопряженных цепей и, следовательно, более эффективно ослабляют взаимодействие обоих носителей заряда со своим микроокружением. Улучшение проводящих свойств в таких органических фотовольтаических системах может быть достигнуто путем их модификации различными углеродными аллотропами, например, нанотрубками, графеном, а также малыми 2D-углеводородными молекулами.

Ранее нами было показано, что введение оптимального количества (весовых 3-6%) молекул 1,2-бензопирона или 2,5-дифенилоксазола в композиты, образованные метанофуллереном

PC<sub>61</sub>BM с P3DDT [1] или PBDB-T [2], уменьшает число локализованных носителей заряда, увеличивает количество подвижных носителей, их стабильность и обменное  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие. Было предположено, что это могло произойти вследствие существенного упорядочения матрицы образца при его допировании. Было показано, что концентрация, состав и динамика носителей спинового заряда определяются не только модификацией композита малыми молекулами, но и количеством, пространственным распределением и энергетической глубиной спиновых ловушек, образующихся в неупорядоченной полимерной матрице, а также энергией иницирующих фотонов.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования методом светоиндуцированного ЭПР процессов иницирования спиновых носителей заряда фотонами различной энергии, их релаксации, динамики и рекомбинации в композите P3DDT:PC<sub>61</sub>BM при его слабом допировании простейшими антраценами. Использование таких молекул с сопряженной и плоской структурой в качестве добавок, как ожидалось, должно усилить межмолекулярное  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие в композите и, таким образом, улучшить его упорядочение и энергопреобразующие свойства. Проведенные исследования позволили установить корреляции, связывающие основные спектральные параметры спиновых носителей заряда со структурой, составом исследуемых образцов, а также энергией иницирующих световых фотонов. Был сделан вывод о ключевой роли степени сопряженности малых молекул в структурировании исходного полимерного композита, что улучшает его энергопреобразующую функциональность за счет более высокой стабильности спиновых носителей заряда.

[1] Krinichnyi V.I., Yudanov E.I., Denisov N.N., Bogatyrenko V.R., 2020, *Synth. Met.* **267**, 116462.

[2] Krinichnyi V.I., Yudanov E.I., Denisov N.N., Konkin A.A., Ritter U., Bogatyrenko V.R., Konkin A.L., 2021, *J. Phys. Chem.C.* **125**. 12224–12240.

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ ТРИХИНОИЛА С *p*-ФЕНИЛДИАМИНОМ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ярмоленко О.В.<sup>1@</sup>, Слесаренко А.А.<sup>1</sup>, Баймуратова Г.Р.<sup>1</sup>,  
Якушенко И.К.<sup>1</sup>, Тулибаева Г.З.<sup>1</sup>, Трошин П.А.<sup>1</sup>, Шестаков А.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
@oyarm@icp.ac.ru

В данной работе синтезированы новые соединения, которые являются продуктами полимерной конденсации трихиноила с *p*-фенилендиамином (PTDA) в различных стехиометрических соотношениях (схема 1), которые исследованы в качестве электродов для металл-органических аккумуляторов с высокой теоретической удельной емкостью ~ 344 мАч/г ( $4e^-$ ).

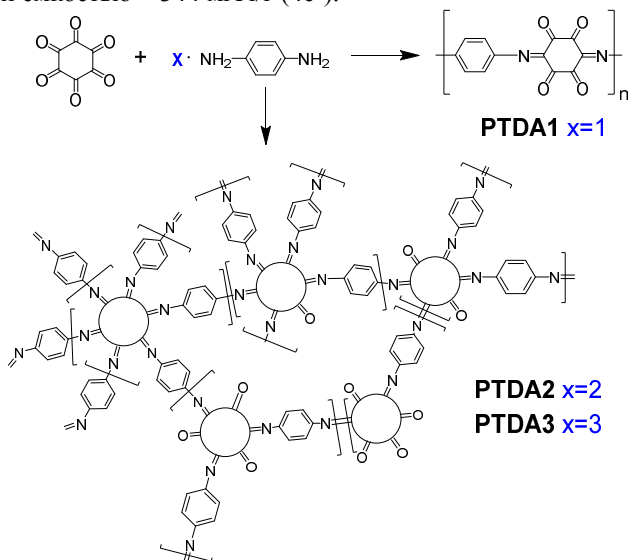


Схема 1. Синтез PTDA1, PTDA2, PTDA3

При помощи квантово-химического моделирования показано, что структура PTDA1 имеет линейный характер в 2D - плоскости, а структуры PTDA2 и 3 имеет более разветвленный характер в 3D-плоскости. Методом квантовой химии также установлены вероятные редокс механизмы полученных структур.



На основе PTDA были приготовлены и испытаны электродные материалы в прототипах аккумуляторов с литиевым анодом. Состав катодов PTDA / сажа / поливинилиденфторид в массовом соотношении 50:40:10. Электролит - 1M LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в смеси диоксолан/ диметоксиэтан (ДОЛ/ДМЭ, 2:1).

На рис. 1а приведены ЦВА ячеек Li//PTDA. Видно, что в катодных и анодных областях 0.5–1.5 В имеются выраженные пики, что соответствует вкладу углеродного наполнителя. Остальные пики в области 1.5–3.8 В размыты из-за последовательного изменения потенциала при редокс-превращении полимеров PTDA. Увеличение величины тока в первом пике свидетельствует о более пористой структуре электродного материала.

На рис. 1б приведены профили заряда-разряда для всех трех полимеров для второго цикла. Видно, что у PTDA3 емкость разряда почти в 2 раза выше, чем у PTDA1 и PTDA 2.

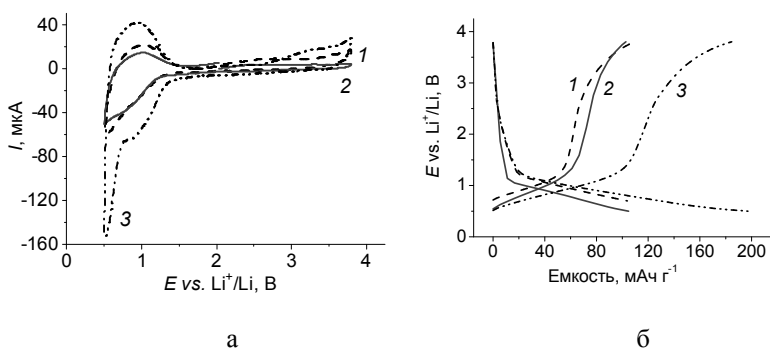


Рис. 1. (а) ЦВА Li//PTDA-ячеек, скорость развертки 0.1 мВ/с; (б) профили заряда-разряда Li//PTDA-ячеек для второго цикла при скорости 1С. 1 – PTDA1, 2 – PTDA2, 3 – PTDA3

Ресурсные испытания Li//PTDA ячеек в диапазоне 0.5–3.8 В показали, что разрядная емкость PTDA3 при скорости 1С лежит в диапазоне 200 ÷ 190 мАч/г в течение 200 циклов, что является лучшим результатом по показателю емкости и ее стабильности.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект № №АААА-А19-119071190044-3 (эксперимент) и проекта № АААА-А19-119111390022-2 (квантово-химическое моделирование).

*Химическая физика в науках  
о жизни*

## ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ СИЛОВОГО ПОЛЯ АМБЕР ДЛЯ РАСЧЕТА СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ХИТОЗАН-МИКРОРНК

Авдошин А.А.<sup>1,2,@</sup>, Наумов В.С.<sup>1</sup>, Коерпен С.<sup>2</sup>,  
Colombi L.C.<sup>2</sup>, Игнатов С.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup>University of Bremen

@avdoshinaa95@gmail.com

МикроРНК участвует в транскрипционной и посттранскрипционной регуляции генов путем РНК-интерференции. РНК применяется в медицине и косметологии, в том числе в качестве противовозрастных кремов и препаратов для лечения онкологических заболеваний. Для проникновения в клетку микроРНК должна преодолеть биологические барьеры в виде агрессивных биологических сред. Для увеличения биодоступности РНК требуется защита в виде систем направленной доставки лекарств. Хитозан является одним из наиболее перспективных материалов для таких носителей благодаря многим полезным свойствам.

Экспериментальное исследование хитозана осложнено сильной зависимостью свойств от степени ацелирования и длины полимерных цепей. Поэтому молекулярная динамика (МД) может выступать в качестве инструмента исследования таких материалов. В настоящее время не существует единого силового поля (СП) для расчета структуры и свойств хитозана и микроРНК. С целью разработки такого СП в настоящей работе рассчитаны геометрии и заряды остатков хитозана квантово-химическими методами (B3PW91/6-311G(d, p) и HF/6-31G\*), и оценены силовые константы их связей и угловых параметров с помощью метода выборки по конфигурациям (*hamiltonian replica exchange*). Полученные величины верифицируются путем сопоставления с результатами эксперимента и расчетов в СП GROMOS 56A<sub>CARBO\_CHT</sub>. Найденные молекулярные параметры использованы для модификации СП AMBER, которое дополнено остатками немодифицированного, протонированного и ацилированного хитозана.

С помощью модифицированного СП моделируется комплекс хитозан – микроРНК при различных степенях ацелирования и протонирования хитозана, проанализированы геометрии и термодинамические константы данных комплексов с помощью метода потенциала средней силы (PMF).

Работа выполнена при поддержке East Partnership programs of Bremen University и РФФИ (проект № 20-02-00712).

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБМЕН В БИОСИСТЕМАХ –  
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЯМР С ИМПУЛЬСНЫМ  
ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

Авилова И.А.<sup>1,@</sup>, Краевая О.А.<sup>1</sup>, Жиленков А.В.<sup>1</sup>, Солдатова Ю.В.<sup>1</sup>,  
Долгих Е.А.<sup>2</sup>, Трошин П.А.<sup>1,3</sup>, Волков В.И.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной  
физико-химической инженерии, г. Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Silesian University of Technology, Gliwice, Poland*

<sup>4</sup>*Научный центр РАН в Черноголовке, г. Черноголовка, Россия  
@irkaavka@gmail.com*

Важную роль в процессах метаболизма в живых системах играет молекулярный обмен в клеточных мембранах. Избирательная проницаемость – одна из основных характеристик биологических мембран, природа которой может быть понята на основании изучения механизмов их функционирования. В исследованиях проницаемости биомембран для молекул биологически активных веществ (БАВ) используют различные физико-химические методы: люминесцентные, осмотические, индикаторные, химические, метод меченых атомов и др. Однако, перечисленные методы не позволяют напрямую измерить параметры, характеризующие молекулярную диффузию.

Важным при создании новых БАВ является установление молекулярных механизмов взаимодействия молекул БАВ с биологическими клетками (проницаемость через биомембрану, влияние на структуру мембраны и накопление в клетке). Для решения подобных задач привлекаются физические методы исследования структуры и динамики на молекулярном уровне. Особого внимания заслуживают методики ЯМР, в частности метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП).

Преимуществом метода является возможность непосредственно количественно оценить молекулярную диффузию, и не оказывая при этом разрушающего воздействия на биологические системы. Уникальность метода заключается в возможности измерить парциальные коэффициенты самодиффузии и относительные доли молекул диффузантов в гетерогенных системах, к которым относятся биологические клетки.

Эксперименты ЯМР ИГМП позволили получить информацию о самодиффузии молекул воды; липидов; пентазамещенных производных фуллерена  $C_{60}$  с присоединенными остатками 3-меркаптопропансульфоновой кислоты  $C_{60}[S(CH_2)_3SO_3Na]_5H$ , меркаптопропионовой кислоты  $C_{60}[S(CH_2)_2COOK]_5H$ , пролина  $C_{60}[N(CH_2)_3CHCOOK]_5Cl$  в суспензии эритроцитов [1-3].

Было показано, что с ростом температуры значение проницаемости мембраны эритроцитов для молекул воды увеличивается. Рассчитано время «жизни» молекулы воды внутри клетки. Оценено изменение коэффициента латеральной диффузии липидов в мембране эритроцитов в зависимости от температуры.

Для производных фуллерена  $C_{60}$  методом ЯМР ИГМП получены данные, характеризующие их взаимодействие с биомембранами: определены парциальные коэффициенты самодиффузии молекул производных фуллерена  $C_{60}$  и их относительные доли в мембранах. Показано, что в суспензии эритроцитов молекулы производных фуллерена  $C_{60}$  находятся в виде изолированных и ассоциированных молекул в водной фазе или связаны с клеточной мембраной. Оценено время обмена молекул производных фуллерена  $C_{60}$  между мембраной и водным раствором.

[1]. Avilova I.A., Smolina A.V., Kotelnikov A.I., Kotelnikova R.A., Loskutov V.V., Volkov V.I. 2016. *Appl. Magn. Reson.* **47**. 335-347.

[2]. Avilova I.A., Khakina E.A., Kraevaya O.A., Kotelnikov A.I., Kotelnikova R.A., Troshin P.A., Volkov V.I. 2018. *BBA – Biomembranes.* **1860**. 1537-1543.

[3]. Avilova I.A., Soldatova Yu.V., Kraevaya O.A., Zhilenkov A.V., Dolgikh E.A., Kotel'nikova R.A., Troshin P.A., Volkov V.I. 2021. *Russ. J. Phys. Chem. A.* **95**. 285-291.

## SPECTROSCOPIC AND QUANTUM CHEMICAL STUDY OF ADSORBED OZONE

Aminev T.R., Tsyganenko A.A. and Krauklis I.V.

*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

8919300@gmail.com

Despite its great importance for ecology, only few works deal with ozone ad-sorption studied by IR spectroscopy so far ([1, 3, 4] and refs. therein). Due to its low stability, adsorbed ozone is a promising object for the resonance IR laser-induced photodecomposition or photoozoneolysis [5].

We succeeded to obtain frequencies for  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  and  $\nu_{1+3}$  combination modes for all eight isotopomers of chemisorbed ozone [1, 2]. All the isotopic species have different distinct bands of  $\nu_{1+3}$  combination, while the  $\nu_1$  and  $\nu_3$  bands are split into three or four maxima containing several unresolved close lines. This is because  $\nu_1$  and  $\nu_3$  mods, which were symmetric and antisymmetric stretching vibrations for a free molecule, are localized now on two different bonds of the molecule.

Several variants of ozone adsorption on  $\text{TiO}_2$  (anatase) clusters have been calculated by DFT method using the B3LYP functional and 6-311+G(d) basis. Two models:  $\text{TiO}_2$  molecule and a  $\text{Ti}_{20}\text{O}_{40}$  cluster reveal two stable conformations: bidentate and monodentate. This was found for both the 4- and 5-coordinated surface Ti sites of the cluster.

The calculated frequencies of the combination  $\nu_{1+3}$  mode for the bidentate and monodentate conformations on the five and four coordinated titanium atoms multiplied by the scaling factor are shown in figure 1. All the 5 investigated ozone complexes well reproduce the experimentally observed splitting of  $\nu_{1+3}$  band and the decrease in anharmonicity detected in the experiment. The most energetically favorable conformation turns out to be a monodentate adsorbed ozone molecule on a 4-coordinated titanium atom. However, the separation between the bands of  $\nu_1$  and  $\nu_3$  vibrations is better reproduced for the bidentate molecule on the same site, as it was reported earlier in [6].

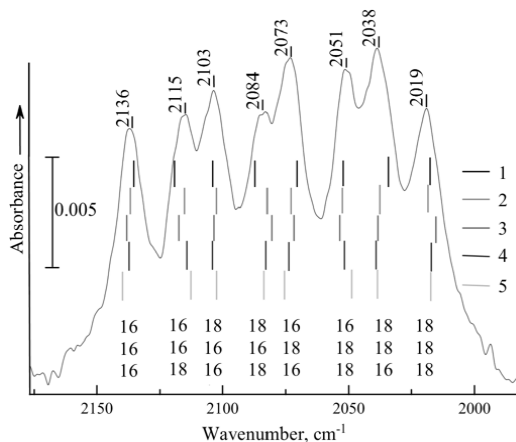


Fig. 1. Experimental spectrum and calculated frequencies. The numerated lines show the calculated frequencies of mono on  $\text{TiO}_2$ , mono and bi- on 5- coordinated Ti, bi and mono on 4-coordinated Ti respectively

**Acknowledgments:** The work was supported by RFBR and CITMA, grant No. 18-53-34004. The author thanks the Computing Center of St.PbU for the computing facilities.

1. Tsyganenko A., Aminev T., Baranov D., Pestsov O.. 2020, Chem. Phys. Lett. **761**, 138071.
2. Aminev T., Krauklis I., Pestsov O., Tsyganenko A. 2021, Appl. Sci., **11**, 7683.
3. Bulanin K.M., Lavalley J.-C., Tsyganenko A.A.. 1995, Colloids and Surfaces A: Physicochem. & Engin. Aspects. **101**, 153.
4. Berlier G., Yamamoto T., Spoto G., Lamberti C., Gribov E., Zecchina A. 2002, PCCP., **4**, 3872.
5. Tsyganenko A.A., Kompaniets T.N., Novikov R.G., Pestsov O.S. 2019, Current Opinion in Chem. Engineering, **24**, 69.
6. Kevorkyants R., Chizhov Y.V., Bulanin K.M., 2020, Langmuir, **36**, 1930.

# КОНЦЕПЦИЯ ПОЛНОГО НАБОРА ГОМОДЕСМОТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Ахметшина Е.С.<sup>@</sup>, Хурсан С.Л.

*УфИХ УФИЦ РАН*

<sup>@</sup>e.s.burtseva@mail.ru

Определение термодинамических характеристик органических веществ является важнейшей фундаментальной задачей современной физической химии. Высокоточная оценка энергетических величин позволяет осуществлять определение множества важных параметров органических соединений и процессов (константы равновесия, скорости, энергии диссоциации связи, энтальпии веществ и процессов и т.п.), анализировать и прогнозировать связь «структура-свойство» и использовать полученные значения при разработке технологических процессов, что обуславливает высокий исследовательский интерес в области разработки новых методов определения. Настоящая работа посвящена разработке концепции высокоточного определения молекулярной энергетики органических веществ.

В основе разработанной концепции лежит гомодесмотическая методология. Она заключается в построении для исследуемого соединения гомодесмотических реакций (ГДР). ГДР – формальное термодинамическое уравнение, в основе которого лежат изогирический, материальный, групповой, связевой балансы. Авторский подход заключается в конструировании полных наборов ГДР для исследуемого соединения с использованием теоретико-графового подхода [1]. Согласно концепции, исследуемая структура представляется в виде графа, узлами которого являются термодинамические группы. Математическим представлением такого графа является диагональная матрица смежности, единицей в которой обозначается наличие связи между группами. Последовательное обнуление матрицы приводит к конструированию матриц меньшего размера – продуктов ГДР, и к полной декомпозиции структуры всеми возможными способами. Тепловой эффект идеальной ГДР будет равен нулю, но при отсутствии учета какого-либо баланса, энтальпия реакции становится с обратным знаком равной энергии неучтенного взаимодействия, что позволяет использовать концепцию как для расчета энтальпийных характеристик органических веществ, так и для анализа молекулярной энергетики соединений. Расчет тепловых



эффектов ГДР проводили с использованием рассчитанных с помощью квантово-химических методов B3LYP/6-31G(d), M062X/cc-pVTZ, G3 и G4 абсолютных энтальпий всех участников реакций.

Разработанная методика показала свою применимость к расчетам энтальпий образования ряда из 43 ациклических органических веществ различного строения (средняя абсолютная погрешность  $\leq 2$  кДж/моль) энергий напряжения 65 циклических углеводородных и гетероциклических структур, энергий невалентных взаимодействий в полизамещенных фтор-, метилциклопропанах.

В докладе основной акцент сделан на применении концепции полного набора ГДР к расчетам стандартных энтальпий образования ( $\Delta_f H^\circ$ ) алкильных свободных радикалов на примере углеводородных ациклических линейных и метил-замещенных структур (C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), всего 100 соединений. При конструировании ГДР учитывался изогирический баланс, поэтому референсными соединениями выбраны свободные радикалы (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>), для которых надежно известны экспериментальные значения  $\Delta_f H^\circ$ . Рассчитан массив значений  $\Delta_f H^\circ$  радикалов C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>, средняя абсолютная погрешность расчета  $\Delta_f H^\circ$  н-алкильных и метил-замещенных первичных, вторичных и третичных радикалов не превышает 0.4 кДж/моль. На основании полученных данных рассчитаны прочностные связи C-H в алканах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-33-90194).

[1] Хурсан С.Л., Исмагилова А.С., Ахмеров А.А., Спивак С.И. 2016, Ж. Физ. Хим. **90**. 569-575

## АКТИВАЦИЯ NRF2-ЗАВИСИМОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ДЕЙСТВИИ ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Балакина А.А.<sup>1@</sup>, Амозова В.И.<sup>1</sup>, Мумятова В.А.<sup>1</sup>, Ступина Т.С.<sup>1</sup>,  
Лапшина М.А.<sup>2</sup>, Раевская Т.А.<sup>1</sup>, Мищенко Д.В.<sup>1,2,3</sup>, Сень В.Д.<sup>1</sup>,  
Терентьев А.А.<sup>1,2,3</sup>, Санина Н.А.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Институт физиологически активных веществ РАН*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

<sup>3</sup>*Московский государственный областной университет*

@balakina@icp.ac.ru

Транскрипционный фактор Nrf2 влияет на экспрессию генов, содержащих регуляторную энхансерную последовательность, называемую элементом антиоксидантного ответа (ARE), и участвующих во многих гомеостатических процессах, включая окислительно-восстановительный метаболизм. Повышенные концентрации активных форм кислорода (АФК) обладают способностью модифицировать редокс-чувствительные цистеины ингибитора KEAP1, что предотвращает убиквитинирование Nrf2, индуцирует его стабилизацию, ядерную транслокацию и последующую активацию ARE-генов. С клинической точки зрения важно, чтобы при заболеваниях, вызываемых окислительным стрессом и воспалением, таких как нейродегенеративные, сосудистые и метаболические заболевания, а также при злокачественных новообразованиях Nrf2 можно было фармакологически регулировать [1]. На моделях большинства хронических заболеваний использование активаторов Nrf2 обеспечивает положительный терапевтический эффект. Однако ингибиторы Nrf2 не только снижают выживаемость и пролиферативное преимущество опухолевых клеток, но и повышают чувствительность опухолей к химио- и лучевой терапии. В то же время, активация Nrf2 в здоровых органах и тканях при терапии опухолей способствует снижению побочных эффектов. Наше исследование сфокусировано на трех основных направлениях: изучение влияния ряда новых редокс-активных соединений на функционирование Nrf2-зависимой антиоксидантной системы (АОС) нормальных и опухолевых клеток, поиск/создание моделей для изучения Nrf2-зависимой лекарственной резистентности опухолей и поиск соединений ингибиторов/активаторов Nrf2. Определено, что комплексы платины(IV) с нитроксильными радикалами вызывают

апоптотическую гибель опухолевых клеток, сопровождающуюся значительным накоплением внутриклеточных АФК, а также активацию транскрипционных факторов p53 и Nrf2. Использование ингибитора p53 пифитрина- $\alpha$  подавляло ядерную транслокацию Nrf2 и снижало экспрессию его генов-мишеней. Аналогичные результаты были получены для другого редокс-активного соединения нитрозильного комплекса железа с N-этилтиомочевинной. Кроме того, нитрозильный комплекс инициировал как ядерную транслокацию Nrf2, так и стабилизацию белка в цитозоле, а также значительное накопление в клетках монооксида азота. С целью выявления оптимальной модели для изучения Nrf2-зависимых механизмов резистентности были проанализированы клетки из коллекции лекарственных-устойчивых опухолей ИПХФ РАН, созданной Раевской Т.А. и Гончаровой С.А. Было определено, что клетки штамма лейкоза мышей P388, устойчивого к циклофосфану, обладают высоким содержанием восстановленного глутатиона, повышенной экспрессией генов биосинтеза глутатиона, а также постоянной высокой экспрессией белка Nrf2. Изучение нового производного пиридоксина с антиоксидантными свойствами B6NO на культуре мезенхимальных стволовых клеток показало, что B6NO защищает клетки от индуцированного доксорубицином окислительного стресса, а также активирует внутриклеточное накопление и ядерную транслокацию Nrf2 и активацию ряда ARE-генов.

Таким образом, нами была показана активация транскрипционного фактора Nrf2 в ответ на действие новых цитотоксических соединений, таких как аминонитроксильные комплексы платины и нитрозильные комплексы железа, что связано со значительной ролью АФК в их механизме действия. Определена возможность ингибитора p53 пифитрина- $\alpha$  влиять на ядерную транслокацию белка Nrf2. Выявлена перспективная модель для изучения Nrf2-зависимой лекарственной резистентности опухолей - штамм лейкоза мышей P388, устойчивый к циклофосфану. Показана активация Nrf2-зависимой АОС нормальных клеток при действии производного пиридоксина, что может влиять на их восприимчивость к активированному доксорубицином окислительному стрессу. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, № АААА-А19-119071890015-5, № АААА-А19-119071890015-6

[1] Cuadrado A., 2018, *Pharmacol Rev*, **70**. 348–383

**МОДУЛЯЦИЯ АКТИВНОСТИ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ  
ЦИТОСТАТИКОВ И ИХ КОМБИНАЦИЙ С ДОНОРОМ  
ОКСИДА АЗОТА СЕРОСОДЕРЖАЩИМ АНТИОКСИДАНТОМ  
ПРОИЗВОДНЫМ АЛКИЛИРОВАННЫХ ФЕНОЛОВ ТС-13**

Богатыренко Т.Н.<sup>1</sup>, Кандалинцева Н.В.<sup>2</sup>, Сашенкова Т.Е.<sup>1</sup>,

Аляярова У.Ю.<sup>1</sup>, Мищенко Д.В.<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный педагогический университет,  
Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Московский государственный областной университет,  
Мытищи, Россия*

<sup>4</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

*@btn@icp.ac.ru*

Известно, что различные редокс-активные соединения оказывают модулирующее действие на клеточный метаболизм, в частности, антиоксиданты и оксид азота. Химические пути редокс-активных соединений связаны и обладают способностью усиливать или блокировать действия друг друга. Используемые в химиотерапии онкозаболеваний препараты, зачастую усиливают генерацию активных форм кислорода, влияя тем самым на редокс-гомеостаз. Модулируя редокс-состояния опухолей можно влиять на действие различных цитостатиков на опухолевый процесс. Кроме того, использование новых стратегий химиотерапии (метрономной) может также улучшить терапевтический диапазон действия цитостатиков за счет оптимального баланса между их активностью и токсичностью.

В задачу настоящих исследований входило изучение взаимодействия комбинации полифункционального серосодержащего фенольного антиоксиданта ТС-13 с донором оксида азота ( $\text{NaNO}_2$ ) и с тремя противоопухолевыми цитостатиками: платином (сPt), доксорубицином (Dox) и циклофосфаном (Cy).

Материал и методы. Противоопухолевую активность изучали на лимфолейкозе P388 мышей линии BDF1. Животные получены из УНУ питомник и виварий ИПХФ РАН. Критерием эффективности лечения служили выживаемость и индекс увеличения средней продолжительности жизни животных опухоленосителей (ILS%).

Результаты и выводы. Модулирующее действие ТС-13 и донора оксида азота с разными режимами введения препаратов и разными цитостатиками проявлялось по-разному: отцитопротекторного (Cu и cPt) до прооксидантного (Dox). Используемые нами хемосенсибилизаторы ТС-13 и  $\text{NaNO}_2$ , обладают способностью усиливать или блокировать действие друг друга в зависимости от редокс-состояния тканей, на которые направлено их действие и комбинации цитостатиков.

Работа выполнена в рамках госзадания №АААА-А19-119071890015-6

## **ФАРМАКОКИНЕТИКА ЦЕФАЗОЛИНА У ЛАБОРАТОРНЫХ МЫШЕЙ ПОСЛЕ ИНГАЛЯЦИОННОГО ВВЕДЕНИЯ**

Валиулин С.В.<sup>1,@</sup>, Онищук А.А.<sup>1</sup>, Аньков С.В.<sup>1,2</sup>, Бакланов А.М.<sup>1</sup>,  
Дубцов С.Н.<sup>1</sup>, Толстикова Т.Г.<sup>1,2</sup>, Шкиль Н.Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского  
СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
СО РАН, Россия*

<sup>3</sup>*Сибирский федеральный научный центр агробиотехнологий РАН,  
Краснообск, Россия  
@valiulin@kinetics.nsc.ru*

Развитие устойчивости бактерий к антибиотикам, применяемым при лечении заболеваний, является одной из важнейших проблем, с которой столкнулось человечество в 21 веке. Поэтому, в последнее десятилетие, особое внимание уделяется развитию новых методов лечения инфекций и усовершенствованию существующих подходов в применении лекарственных средств. Так, использование ингаляционной формы антибактериальных средств может позволить доставлять активные вещества непосредственно в легкие, создавая там высокие концентрации, что необходимо при лечении ряда заболеваний, например пневмония и туберкулез. А высокая площадь поверхности легких обеспечивает быстрое всасывание действующего вещества в кровь, позволяя применять препараты с низкой пероральной биодоступностью, без участия специализированного медицинского персонала.

В настоящей работе проведено исследование аэрозольной доставки цефазолина, цефалоспоринового антибактериального вещества I поколения.

В рамках проведенных исследований был разработан и создан ингаляционный стенд [1], включающий в себя: генератор сухих аэрозольных частиц, ингаляционные камеры "nose-only" и "whole-body", измерительное оборудование - спектрометр аэрозоля диффузионный ДСА-М и оптический спектрометр аэрозоля ОСА, позволяющие определять доставляемую лабораторным животным дозу в режиме реального времени.

На лабораторных мышах проведено исследование фармакокинетики цефазолина после ингаляционного, а также внутривенного и внутрибрюшинного введения. Определено значение

константы скорости абсорбции из респираторной системы в кровь  $k_{\text{тresp}} = 0.06 \text{ мин}^{-1}$  и константа скорости элиминации  $k_e = 0.09 \text{ мин}^{-1}$ . Показано, что ингаляция аэрозоля цефазолина, позволяет достичь концентрации действующего вещества в легких на порядок больше, достигаемых при инъекционных введениях (внутривенное и внутрибрюшинное), при одинаковых доставляемых дозах.

Антибактериальная эффективность ингаляционной формы цефазолина в сравнении с внутрибрюшинным введением была исследована на модели острого сепсиса у лабораторных мышей, вызванного бактериями *Klebsiella pneumoniae* 82. Доставляемая аэрозольная доза составила 1.7 мг/кг, внутрибрюшинная 4 мг/кг. Аэрозольная форма продемонстрировала превосходный лечебный эффект. Мыши, не получавшее лечение, а также леченные внутрибрюшинно, погибли в течение первых суток, тогда как мыши, подвергнутые ингаляционному лечению цефазолином, оставались живы весь период наблюдения – 7 суток. Через 8 часов после инфицирования, у животных, получавших цефазолин ингаляционно, количество колониеобразующих единиц (КОЕ) бактерий в крови оказалась на порядок меньше, чем у животных, не получавших цефазолин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 19-73-10143.

[1] S.V. Valiulin, A.A. Onischuk, A.M. Baklanov et al. Measurement. 2021. V. 181. 109659.

## КИНЕТИКА, МЕХАНИЗМ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ ЦЕПНЫХ ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ ХИНОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ТИОЛАМИ

Варламов В.Т.<sup>@</sup>

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*  
<sup>@</sup>varlamov@icp.ac.ru

Главными биоантиоксидантам в биологических системах являются глутатион и другие тиолы RSH. Эти вещества при взаимодействии с активными формами кислорода отдают свой атом H и превращаются в малоактивные тиольные радикалы RS<sup>•</sup>, которые погибают в основном по реакции рекомбинации друг с другом с образованием дисульфидов RSSR. Последние в биосистемах могут восстанавливаться до исходных тиолов, так что соотношение восстановленной и окисленной форм глутатиона ([RSH]/[RSSR]) в клетке рассматривается в качестве одного из важнейших параметров, характеризующих уровень окислительного стресса.

Описанное выше протекание процессов в клетках (и нормальное функционирование организма в целом) может существенно нарушаться под действием целого ряда веществ, в частности, хиноидных соединений (хинонов и хинониминов). Последние во все больших количествах поступают в организм человека и животных из окружающей среды (плохая экология) или в виде лекарственных препаратов и их метаболитов. Высокая токсичность хиноидных соединений в значительной мере обусловлена их способностью вступать в реакцию с тиолами. При протекании этих реакций происходит необратимое связывание тиольных радикалов RS<sup>•</sup>, промежуточно образующихся из тиолов, хиноидными структурами с образованием соединений с ковалентной связью C-S, из которых исходные тиолы регенерироваться уже не могут.

Систематическое изучение кинетики и механизма реакций хиноидных соединений с тиолами началось около 10 лет назад [1]. Из-за экспериментального удобства изучение проводилось на примере реакций с участием ароматических хинониминов N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина (хинондиимина, QDI) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>=N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и N-фенил-1,4-бензохинонмоноимина (хинонмоноимина) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-N=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>=O. В качестве тиолов использовались тиофенол PhSH, 2-меркаптобензотиазол и n-децилтиол.

Кинетическое изучение позволило установить ряд неизвестных ранее особенностей реакций хинониминов с тиолами. Так, оказалось,



что реакции хиноидных соединений с тиолами протекают по двум направлениям [2]. Одним из них является радикально–цепная реакция (ранее это было неизвестно), а второе направление – это гетеролитическая реакция между реагентами. Интенсивность протекания реакции по каждому из направлений зависит от концентраций реагентов и присутствия инициатора. Цепная реакция характеризуется относительно короткими цепями, длина которых составляет от нескольких единиц до нескольких десятков звеньев. В отсутствие инициатора генерирование радикалов идет по бимолекулярной реакции прямого взаимодействия реагентов.

На основании полученных данных был впервые предложен экспериментально обоснованный механизм реакции хиноидных соединений с тиолами [3]. Согласно этому механизму, одна из реакций продолжения цепи протекает через стадию образования лабильного радикального аддукта. Этот аддукт может распадаться на исходные компоненты или изомеризоваться в тиозамещенный по кольцу диариламинильный радикал, продолжающий цепь. Квантово-химическое рассмотрение показало [4], что вследствие высокой энергии активации спонтанная изомеризация может протекать только с пренебрежимо малой скоростью. В связи с этим был предложен бимолекулярный механизм изомеризации радикального аддукта с участием молекулы исходного тиола или гидроксилсодержащего соединения (например, спирта из растворителя), которые являются катализаторами цепной реакции на стадии продолжения цепи.

Анализ влияния растворителя на длину цепи и состав продуктов реакции, проведенный на основании кинетических данных, свидетельствует о том, что увеличение полярности среды способствует уменьшению токсичности хиноидных соединений [5].

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119071190045-0

- [1] Гадомская А.В., Варламов В.Т., 2011, Доклады АН. **439**. 767.
- [2] Варламов В.Т., Гадомская А.В., 2015, Ж. физ. химии. **89**. 629.
- [3] Гадомская А.В., Гадомский С.Я., Варламов В.Т., 2012, Кинетика и катализ. **53**. 550.
- [4] Варламов В.Т., Крисяк Б.Э., **2016**, Изв. АН. Сер. хим. № 2. 401.
- [5] Варламов В.Т., 2019, Ж. физ. химии. **93**. 521.

**АДСОРБЦИЯ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО СЫВОРОТОЧНОГО  
АЛЬБУМИНА НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ IN  
VITRO КАК ПЕРВЫЙ ШАГ К ИССЛЕДОВАНИЮ ЕГО  
ПРИСУТСТВИЯ В СОСТАВЕ «БЕЛКОВОЙ КОРОНЫ» НА  
НАНОЧАСТИЦАХ**

Горобец М.Г.<sup>1,@</sup>, Лопухова М.В.<sup>1</sup>, Мурадова А.Г.<sup>2</sup>, Бычкова А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля  
Российской академии наук, Москва*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования «Российский химико-  
технологический университет им. Д. И. Менделеева», Москва*

@maria.g.gorobets@gmail.com

Разработка систем на основе магнитных наночастиц (МНЧ) является одной из наиболее перспективных технологий для целевой доставки лекарственных веществ, магнитной гипертермии, магнитной сепарации, магнитно-резонансной томографии и создания биомедицинских материалов иного назначения. Известно, что в крови наночастицы вступают во взаимодействие с многочисленными белками, формируя вокруг своей поверхности «белковую корону», определяющую распределение частиц в организме, их токсичность, а также эффективность функционирования [1].

В данной работе оценивали присутствие человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) на поверхности МНЧ, выбор данного белка обусловлен тем, что ЧСА является наиболее распространённым белком плазмы крови, а также часто используется для модификации частиц в тераностике.

ЧСА адсорбировали на поверхности МНЧ, синтезированных методом соосаждения солей железа (II) и (III) в щелочной среде и стабилизированных фосфат-цитратным буфером. Покрытие из ЧСА на поверхности МНЧ исследовали динамическим светорассеянием (ДСР) и спектрофотометрией в УФ/видимой областях (СФ). Пероксидазные свойства частиц были оценены с использованием о-фенилендиамина (о-ФДА), образующего при взаимодействии с активными формами кислорода (АФК) продукт с максимумом поглощения при 418-455 нм. Для оценки присутствия ЧСА на наночастицах использованы поликлональные антитела к ЧСА, иммобилизованные на магнитные частицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> использованием глутарового альдегида.

Методом ДСР показано, что при добавлении ЧСА к дисперсии МНЧ гидродинамический радиус МНЧ увеличивается на  $4 \pm 1$  нм, что свидетельствует об образовании на поверхности МНЧ белкового слоя.

Наличие адсорбированного белкового слоя влияет на пероксидазные свойства МНЧ — способность катализировать генерацию АФК под действием пероксида водорода. С использованием о-ФДА показано снижение данной способности в присутствии ЧСА. Для оценки прочности связывания ЧСА с поверхностью МНЧ была проведена многократная магнитная сепарация. Показано, что даже после пятой магнитной сепарации пероксидазные свойства частиц не восстанавливаются в полной мере, что свидетельствует о достаточно прочном сорбционном связывании ЧСА с поверхностью МНЧ.

Плазма крови является многокомпонентным раствором, содержащим большое количество различных белков, поэтому была протестирована стабильность связывания МНЧ и ЧСА в присутствии другого белка крови—иммуноглобулина G (IgG), обладающего высоким сродством к поверхности МНЧ [2]. Показано, что IgG способен вытеснять ЧСА с поверхности МНЧ с образованием агрегатов микронного размера в случае недостаточной стабильности покрытия из ЧСА на поверхности МНЧ. Были получены покрытия из ЧСА различной стабильности.

С использованием СФ и метода Бредфорда показана способность модифицированных антителами частиц к преципитации ЧСА из раствора и взаимодействия с МНЧ на поверхности которых сорбирован ЧСА. Следует отметить, что взаимодействие в меньшей степени наблюдается и между наночастицами с сорбированными белками и не модифицированными антителами частицами, что указывает на наличие неспецифического связывания. Ведутся работы по подбору агентов для модификации поверхности частиц с целью минимизации неспецифического связывания на фоне специфического взаимодействия по реакции антитело-антиген.

[1] Pederzoli F., Tosi G., Vandelli M.G., et al. WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology. 2017. **9**. 1–23.

[2] Bychkova A.V., Lopukhova M.V., Wasserman L.A., et al. Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics. 2020. **1868**. № 1. 140300.

## ГЕНЕРАЦИЯ ГИДРОКСИЛ-РАДИКАЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ БЕЛКОВ КРОВИ

Горобец М.Г.<sup>1,@</sup>, Абдуллина М.И.<sup>1</sup>, Мотякин М.В.<sup>1,2</sup>, Бычкова А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

@ maria.g.gorobets@gmail.com

Магнитные наночастицы (МНЧ) оксидов железа в течение последних десятилетий широко применяются для создания функциональных материалов биомедицинского назначения: материалов для адресной доставки лекарственных веществ, магнитной гипертермии, магнитной сепарации, магнитно-резонансной томографии и др. Одна из особенностей наночастиц оксидов железа, привлекающая исследователей - катализировать распад пероксида водорода с образованием активных форм кислорода (АФК) [1].

Целью настоящей работы являлось определение влияния белков крови (на примере человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) и гемоглобина (Hb)) на генерацию АФК, катализируемую МНЧ в присутствии пероксида водорода.

Для исследования генерации гидроксил-радикалов, катализируемой МНЧ, использовали субстрат – о-фенилендиамин (о-ФДА), образующий при взаимодействии с гидроксил-радикалом продукт окисления (окФДА), с максимумом поглощения при 415-455 нм [2]. В экспериментах использовали следующие концентрации:  $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 33 \text{ мМ}$ ,  $C(\text{о-ФДА}) = 1,54 \text{ мМ}$ . Скорость образования окФДА,  $V_{\text{max}} [\text{M} \cdot \text{с}^{-1}]$ , определяли по тангенсу угла наклона начального участка изменения OD в ходе реакции с использованием коэффициента экстинкции  $13000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [3].

Было установлено, что при добавлении к раствору о-ФДА + МНЧ +  $\text{H}_2\text{O}_2$  раствора ЧСА в широком диапазоне концентраций белка происходит снижение  $V_{\text{max}}$  (табл. 1). Полученный результат может объясняться одним или несколькими явлениями из перечисленных: перехват АФК, генерируемых на поверхности МНЧ из пероксида водорода, молекулами ЧСА; взаимодействие ЧСА с о-ФДА и/или окФДА, влияющее на спектр окФДА; стерическое экранирование поверхности МНЧ молекулами ЧСА при адсорбции, снижающее доступ о-ФДА к поверхности МНЧ, на которой протекает генерация АФК.

Таблица 1.  $V_{\max}$  для реакционных систем, содержащих МНЧ в концентрации 4,6 мкг/мл и ЧСА в различных концентрациях, а также контроли, в которых отсутствуют МНЧ или ЧСА.

Концентрация ЧСА, мкг/мл	$V_{\max}$ [ $10^{-8} \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$ ]	
	Состав раствора:	
	ЧСА + ФДА + $\text{H}_2\text{O}_2$	ЧСА + МНЧ + ФДА + $\text{H}_2\text{O}_2$
0		$19,19 \pm 1,33$
50	$1,16 \pm 0,08$	$6,98 \pm 0,65$
250	$1,38 \pm 0,10$	$7,05 \pm 0,71$
1250	$2,47 \pm 0,17$	$5,38 \pm 0,49$

При добавлении к раствору о-ФДА + МНЧ +  $\text{H}_2\text{O}_2$  раствора Нб в диапазоне концентраций белка 1,1 – 15,0 мкг/мл отмечено увеличение скорости образования окФДА ( $V_{\max}$  в отсутствие Нб= $(0,44 \pm 0,04) \cdot 10^{-8} \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$ ,  $V_{\max}$  в присутствии Нб(15 мкг/мл)= $(6,72 \pm 0,61) \cdot 10^{-8} \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$ ). Увеличение скорости генерации окФДА коррелирует с концентрацией Нб (например,  $V_{\max}$  в присутствии Нб (1,1 мкг/мл)= $(1,09 \pm 0,1) \cdot 10^{-8} \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$ ) связано, по всей вероятности, с дополнительной генерацией радикала гемовой частью гемоглобина [4].  $V_{\max}$  для МНЧ + Нб превышает  $V_{\max}$  для МНЧ и для Нб, а также их сумму. Превышение суммы может быть связано с агрегацией МНЧ + Нб, зависящей от концентрации Нб, обеспечивающей вклад в рост OD на 418 нм[5]. Мы предполагаем, что причины изменения  $V_{\max}$  в системах, содержащих Нб, требуют дополнительного экспериментального анализа.

Таким образом, установлено, что ЧСА вызывает снижение скорости генерации АФК под действием МНЧ и пероксида водорода, в то время как Нб способствует повышению скорости генерации гидроксильных радикалов. Описанные явления связаны со свойствами данных белков и особенностями их взаимодействия с магнитными наночастицами.

- [1] Gao L., Fan K., Yan X. 2017. *Theranostics*. **7**. 13. 3207-3227.
- [2] Melad O. *European Journal of Chemistry*. 2016. **7**. 463-467.
- [3] Fu P.K.-L., Abuzakhm S., Turro C. 2005. *Photochemistry and Photobiology*. **81**. 89-95
- [4] Alayash A.I., Patel R.P., Cashon R.E. 2001. *Antioxidants & Redox Signaling*. **3**. 2. 313-327.
- [5] Bychkova A.V., Lopukhova M.V., Wasserman L.A., et al. 2020. *BBA - Proteins and Proteomics*. **1868**. 1. 140300.

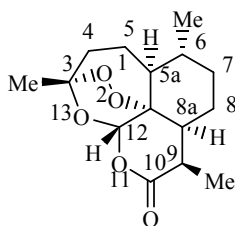
# КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГИДРОКСИЛЬНОГО МЕХАНИЗМА АНТИМАЛЯРИЙНОГО ДЕЙСТВИЯ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ АРТЕМИЗИНИНА

Денисов Е.Т., Денисова Т.Г. @

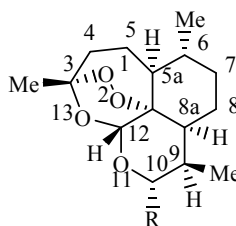
*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*  
@denisova@icp.ac.ru

Артемизинин (**A**) и его производные успешно применяются против малярийного плазмодия *Plasmodium falciparum*, устойчивого по отношению к хинину и его аналогам. Лечебное действие **A** связано с генерированием свободных радикалов [1]. Пероксидный мостик в структуре **A** и его производных по реакции с хелатами двухвалентного железа, входящими в состав ферментов, генерирует свободные радикалы, что приводит к гибели паразита. Испытание на антималярийную активность аналогов **A** различного строения показало, что важную роль играет вся структура молекулы **A**, а не только его пероксидный мостик [1, 2]. Кинетический анализ радикальных превращений **A** и его аналогов разнообразного строения показал, что эффективность их действия определяется не общим количеством генерируемых радикалов, а только числом гидроксильных радикалов  $n_{OH}$ , генерируемых одной молекулой этих соединений [2, 3].

Ниже приведены структуры **A** и ряда производных 10-дигидроартемизинина, которые взяты в качестве объектов кинетического анализа [3].



Артемизинин (**A**)



Производные 10-дигидроартемизинина

**B** – R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F(CF<sub>3</sub>),

**C** – R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F(CF<sub>3</sub>),

**D** – R = OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F(CF<sub>3</sub>).

Для производных 10-дигидроартемизинина, содержащих фторзаместители (F и CF<sub>3</sub>), построены кинетические схемы внутримолекулярного окисления. Все стадии кинетической схемы охарактеризованы энтальпией, с использованием модели пересекающихся парабол (МПП), вычислены их энергии активации и константы скорости. Учтена конкуренция моно- и бимолекулярных радикальных реакций.

В результате проведенного кинетического анализа получена дифференцированная картина влияния фторсодержащих заместителей на антималярийное действие замещенных производных 10-дигидроартемизинина.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации ЦИТИС АААА-А19-119071190045-0

- [1] E. Denisov, S. Solodova, and T. Denisova, *Russ. Chem. Rev.* 2010, V. 79, No. 11, P. 981.
- [2] E. Denisov, *Org. Biomol. Chem.* 2011, V, 9. No. 11, P. 4219.
- [3] E. Denisov, and T. Denisova, *Kinet. Catal.* 2015, V. 56, No. 3, P. 285.

## ДИНАМИКА ДНК ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СИЛОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Джимак С.С.<sup>1,2,3,@</sup>, Дроботенко М.И.<sup>2</sup>, Свидлов А.А.<sup>1,2</sup>, Елкина А.А.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>*Федеральный исследовательский центр Южный научный центр  
Российской академии наук*

<sup>2</sup>*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*

<sup>3</sup>*Кубанский государственный технологический университет  
@jimack@mail.ru*

Известно, что чувствительность ДНК к воздействию электромагнитного излучения в разных диапазонах отличается в зависимости от интенсивности транскрипции формирующих её генов и фазы клеточного цикла, особенно в S-фазе, когда происходит репликация ДНК [1]. Учитывая широкий диапазон всевозможных факторов, влияющих на молекулярную динамику ДНК и вызывающих различные по частоте периодические воздействия на неё, исследование подобных эффектов на примере гена, кодирующего интерферон alpha 17, представляется актуальным для понимания принципов изменения собственных колебаний ДНК с различной последовательностью нуклеотидов при изменяющейся частоте внешнего воздействия. Необходимо отметить, что экспериментальное исследование динамики ДНК ограничено пространственным разрешением доступных биофизических инструментов. По этой причине, основным методом исследования является математическое моделирование [2]. Несмотря на большое количество упрощений, методы математического моделирования позволяют с большой точностью учесть различные аспекты поведения и функционирования молекулы ДНК.

В настоящей работе в рамках механической модели без упрощений [3, 4] исследовано влияние различной частоты внешнего периодического воздействия в диапазоне от  $0.4 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$  до  $0.4 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$  на динамику молекулы ДНК.

Показано, что под влиянием внешней периодической силы молекула ДНК может совершать колебательные движения с характерной для этой молекулы специфической («собственной») частотой, которая отличается от частоты внешнего воздействия  $\omega$ . Также установлено, что величина средних угловых отклонений в гене, кодирующем интерферон alpha 17, как минимум меньше на 24%, чем аналогичные показатели, наблюдаемые при замене 40 азотистых оснований на гомологичные в середине (с 470-го по 510-й нуклеотид) участка и убывающие в следующем ряду: 40С > 40G > 40Т > 40А. В



дополнение при моделировании периодических внешних воздействий с частотой в диапазоне  $\omega$  от  $0.4 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$  до  $0.4 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$  продемонстрировано, что для последовательностей нуклеотидов, имеющих 40 азотистых оснований с тремя водородными связями средние угловые отклонения в 1,2 – 1,9 раза больше, чем в участках, сформированных из аденина или тимина. В исследовании показано, что при замене 100 азотистых оснований на аденин в середине гена, кодирующего интерферон alpha 17 (с 440-го по 540-й нуклеотид), происходит увеличение средних угловых отклонений в 1,3 раза по сравнению с заменой 40 азотистых оснований на аденин в середине этого же гена.

Кроме того, учитывая последовательность нуклеотидов и длину гена, с помощью разработанной математической модели, описывающей вращательное движение азотистых оснований вокруг сахаро-фосфатной цепочки, можно рассчитывать частоту и амплитуду собственных колебаний отдельного участка ДНК для определения его резонансной частоты. Подобные расчеты могут найти применение в области молекулярных нанотехнологий. Например, для расчета резонансной частоты молекулы при модификации первоначальной последовательности нуклеотидов, а также для определения в биологических объектах резонансных частот чужеродных генов (онкогенов, генов патогенных микроорганизмов и др.) с целью применения в дальнейшем для подавления резонансного электромагнитного излучения, ингибирующего в чужеродных клетках транскрипцию и репликацию [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского научного фонда (проект МФИ-20.1-36/20) и государственного задания ЮНЦ РАН (№ АААА-А19-119040390083-6).

- [1] Fraikin, G.Y., *Biochem. M.*, 2018, **83**, 787–794
- [2] Manghi M., Destainville N., 2016, *Phys. Rep.* **631**. 1-41
- [3] Basov A., Drobotenko M., Svidlov A., Gerasimenko E., Malyshko V., Elkina A., Baryshev M., Dzhimak S., 2020, *Molecules*. **25** (16). 3753
- [4] Dzhimak S.S., Drobotenko M.I., Basov A.A., Svidlov A.A., Fedulova L.V., Lyasota O.M., Baryshev M.G., 2020, *Dokl. Biochem. and Bioph.* **483**. 359-62
- [5] Zimmerman J.W., Jimenez H., Pennison M.J., Brezovich I., Morgan D., Mudry A., Costa F.P., Barbault A., Pasche B., 2013, *Chin J Cancer*. **32** (11). 573-81

## ВОДОРАСТВОРИМАЯ ФОРМА BODIPY – ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ КРЕМОФОРА ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Клименко И.В.<sup>1,@</sup>, Ксенофонтов А.А.<sup>2</sup>, Клименко М.С.<sup>3</sup>,  
Лобанов А.В.<sup>1,4</sup>, Антина Е.В.<sup>2</sup>, Березин М.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва*

<sup>2</sup>*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
г. Иваново, Россия*

<sup>3</sup>*МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия*

<sup>4</sup>*Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва, Россия*

@inna@deom.chph.ras.ru

Флуоресцентные красители на основе бор(III)дипиррометенатов (BODIPY) являются перспективными соединениями для использования в качестве фотосенсибилизаторов в ранней диагностике и фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических и других заболеваний. Они обладают поглощением и испусканием в длинноволновой области видимого спектра, в которой биологические ткани наиболее оптически прозрачны, структурно регулируемы в широком диапазоне значений спектральными характеристиками, высоким молярным коэффициентом экстинкции ( $\sim 10^5$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) и квантовым выходом флуоресценции (до 99%), а также большой термической и кинетической стабильностью. Однако данные соединения не растворимы в воде, что затрудняет их использование в медицине и биохимии. Одним из путей преодоления гидрофобности BODIPY является получение супрамолекулярных структур люминофоров на основе различных вспомогательных гидрофильных соединений [1].

В данной работе впервые получены водорастворимые формы BODIPY на основе таких вспомогательных соединений как полиэтиленгликоли (ПЭГ): ПЭГ-40 (*кремофор*<sup>®</sup>), ПЭГ-400, ПЭГ-1000; поливинилпирролидон (ПВП), бычий сывороточный альбумин (БСА), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) и изучены их фотофизические свойства. Лучшая с точки зрения фотофизических характеристик система BODIPY - ПЭГ-40 была протестирована на двух клеточных линиях: линия 4Т1 - метастазирующий рак молочной железы и линия В16F0 - неметастазирующий рак кожи мышей.

Показано, что введение полученной системы BODIPY - ПЭГ-40 в клеточные линии приводит к подавлению развития раковых опухолей мышей. Вероятно, данная водорастворимая система BODIPY - ПЭГ-40 обладает цитотоксическим действием и приводит к структурным повреждениям клетки и, в дальнейшем, к ее гибели.

Полученные результаты демонстрируют перспективность подобных супрамолекулярных систем для биовизуализации клеток и ФДТ и показывают, что иммобилизация BODIPY в ПЭГ-40 в водно-спиртовой среде позволяет получать препараты с пролонгированным действием и возможностью использования их в качестве фотосенсибилизатора при ФДТ и диагностике.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304)

[1] Клименко И.В., Ксенофонтов А.А., Клименко М.С., Антина Е.В., Березин М.Б., Лобанов А.В., 2021, Хим. физика. **40**. 2. 18-23.

## ГРАФЕН-ФТАЛОЦИАНИНОВЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Клименко И.В.<sup>1,@</sup>, Трусова Е.А.<sup>2</sup>, Лобанов А.В.<sup>1,3</sup>, Афзал А.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,  
Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*  
<sup>@inna@deom.chph.ras.ru</sup>

В последнее десятилетие в ранней диагностике и неинвазивном лечении онкологических заболеваний все более востребованными становятся препараты с пониженной токсичностью и высокой таргетной чувствительностью. В связи с этим актуальными становятся комплексные исследования по созданию систем с фотосенсибилизирующими свойствами для фотодинамической терапии (ФДТ) при онкологических и других заболеваниях.

В ИБХФ РАН и ИМЕТ РАН проводятся совместные работы по созданию гибридных систем на основе бескислородного графена и фталоцианина алюминия (AlCIPc). Впервые нами проведена супрамолекулярная функционализация графена молекулами фталоцианина алюминия, в результате чего были получены наноструктурные гибриды с улучшенными фотофизическими свойствами [1]. Для этого была использована суспензия бескислородного графена, полученная сонохимическим методом в анаэробных условиях в N,N-диметилформамиде (ДМФА).

Одной из проблем при использовании AlCIPc в качестве сенсibilизатора в ФДТ является его агрегация в водосодержащих средах, что значительно снижает его фотодинамическую активность. Для предотвращения агрегации AlCIPc в водно-органической среде были получены суспензии графена в ДМФА и его смеси с водой, а также было проведено сравнительное исследование этих суспензий с привлечением методов просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и динамического светорассеяния, оптической и колебательной спектроскопии [2]. Установлено, что присутствие в суспензии воды приводит

преимущественно к формированию листов многослойного графена с большими линейными размерами (до 1 мкм), чем в чистом ДМФА.

Установлено влияние графена на электронную структуру АІСІРс в гибридных системах в результате формирования поверхностного комплекса с переносом заряда. Об этом свидетельствуют смещение спектра оптического поглощения системы в области полос В и Q и уширение характерных полос АІСІРс [3].

Мы пришли к выводу, что координационное взаимодействие между графеном и АІСІРс предотвращает агрегацию фталоцианина и стабилизирует его в форме химически активного мономера, обладающего в отличие от агрегатов фотохимическими и люминесцентными свойствами. При этом графен играет роль зарядокомпенсирующего лиганда, частично разделяющего макроциклы.

Таким образом, разработан способ получения комплекса графен-фталоцианин алюминия, обладающий необходимыми свойствами для использования его в качестве препарата для ФДТ и ранней диагностики новообразований. Данный комплекс не склонен к образованию агрегатов и обладает повышенной по сравнению с фталоцианином алюминия фотодинамической активностью.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и Государственного задания ИМЕТ РАН (№ гос. регистрации 075-00947-20-00).

[1] Клименко И.В., Лобанов А.В., Трусова Е.А., Щеголихин А.Н., 2019, Хим. физика. **38**. 12. 74-79. DOI: 10.1134/S0207401X19120094

[2] Trusova E.A., Klimenko I.V., Afzal A.M., Shchegolikhin A N., Jurina L.V., 2021, New Journal of Chemistry. **45**. 10448-10458. DOI: 10.1039/d1nj01015h

[3] Klimenko I.V., Trusova E.A., Shchegolikhin A.N., Lobanov A.V., Jurina L.V., 2021, Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanostructures. *on line*. 7p. DOI:10.1080/1536383X.2021.1976754

# СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ СТАРЕНИЯ И АНТОКСИДАНТЫ: ОТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ К ТЕОРИИ НАДЕЖНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Кольтовер В.К.

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

@koltover@icp.ac.ru

Свободно-радикальная гипотеза старения была выдвинута в 50-х годах прошлого века. Идею стимулировало присуждение в 1956 г. Нобелевской премии по химии Н. Семенову и С. Хиншелвуду за создание основ теории разветвленных цепных реакций. Известны успешные эксперименты по продлению жизни экспериментальных животных с помощью антиоксидантов [1, 2]. Однако способность синтетических и природных антиоксидантов перехватывать радикалы и другие активные формы кислорода ничтожно мала по сравнению со специализированными ферментами. В наших работах был предложен новый, основанный на математической теории надежности, подход к роли свободных радикалов в старении [3] (представлен акад. Н.Н. Семеновым). Старение – это неизбежное следствие генетически запрограммированного дефицита надежности биомолекулярных конструкций. При этом свободно-радикальный редокс-таймер, локализованный в специализированных клетках, предположительно, гипоталамуса, служит эффективным стохастическим механизмом реализации программы старения. Построенная на этой основе простая математическая модель объясняет универсальные законы количественной геронтологии [4]. Тот же теоретико-надежностный подход лег в основу исследований реальных механизмов действия антиоксидантов [5-7]. *In vivo*, антиоксиданты (полифенолы) предотвращают образование радикалов кислорода, оказывая гормезисные эффекты на нейрогуморальную систему и на микрофлору организма.

[1] Harman D., 1957, J. Gerontol. **12**. 257-63

[2] Эмануэль Н.М., Липчина Л.П., 1958, Докл. АН СССР. 121. 141-44

[3] Кольтовер В.К., 1981, Докл. АН СССР. **256**. 199-202

[4] Koltover V.K., 2017, Current Aging Sci. **10**. 12-17.

[5] Кольтовер В.К., Кутлахмедов Ю.А., Афанасьева Е.Л., 1980, Докл. АН СССР. **254**. 760-62

- [6] Кольтовер В.К., Горбань Е.Н., Майор П.С., 1984, Докл. АН СССР, **277**. 497-500
- [7] Koltover V.K., Skipa T.A., in: , Skipa T.A., in: Sirtuin Biology in Medicine: Targeting New Avenues of Care in Development, Aging, and Disease (Maiese K., ed), San Diego (USA), Elsevier / Acad. Press, 2021, 213-24.

## ЯДЕРНЫЙ СПИНОВЫЙ КАТАЛИЗ: МАГНИТНО-ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЖИВЫХ КЛЕТКАХ И ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЯХ БИОЭНЕРГЕТИКИ

Кольтовер В.К.<sup>@</sup>

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*  
<sup>@</sup>koltover@icp.ac.ru

Магнитно-изотопные эффекты (МИЭ) в физике и химии хорошо известны [1]. Открыты магнитно-изотопные эффекты в живой природе – в экспериментах с клетками, обогащёнными различными изотопами магния, магнитным  $^{25}\text{Mg}$  (ядерный спин  $I = 5/2$ ) или немагнитным изотопом,  $^{24}\text{Mg}$  или  $^{26}\text{Mg}$  ( $I = 0$ ). В клетках бактерий *E. coli*, выросших на среде, обогащенной магнитным изотопом маня, активность супероксид дисмутазы (важный антиоксидантный фермент) на 40 % ниже, чем в клетках, обогащенных немагнитным изотопом [2]. Кроме того, к среде роста, обогащенной магнитным  $^{25}\text{Mg}$ , бактерии адаптируются существенно быстрее, по сравнению с адаптацией к среде, обогащенной немагнитными изотопами [3]. МИЭ магния был обнаружен и в экспериментах с другой общепринятой клеточной моделью – дрожжами *S. cerevisiae*. В исследованиях пострadiационного восстановления клеток, облученных коротковолновым УФ-светом или ионизирующим излучением, обнаружено, что клетки, обогащенные магнитным изотопом,  $^{25}\text{Mg}$ , после облучения восстанавливаются с константой скорости почти вдвое большей, чем клетки, обогащенные немагнитным изотопом магния [4].

Каталитический эффект магнитного изотопа обнаружен в экспериментах с миозином – важнейшим биомолекулярным мотором, использующим энергию АТФ для выполнения механической работы. Скорость гидролиза АТФ с магнитным изотопом,  $^{25}\text{Mg}$ , в 2.0 - 2.5 раза выше, чем с немагнитными изотопами,  $^{24}\text{Mg}$  или  $^{26}\text{Mg}$ . Аналогичный эффект ядерного спинового катализа обнаружен в экспериментах с изотопами цинка. Ион  $\text{Zn}^{2+}$  в качестве кофактора миозина менее эффективен, чем  $\text{Mg}^{2+}$ . Однако скорость гидролиза АТФ с магнитным изотопом цинка,  $^{67}\text{Zn}$  ( $I = 5/2$ ), на 40 - 50 % выше, чем с немагнитными изотопами,  $^{64}\text{Zn}$  или  $^{68}\text{Zn}$ . Небольшие, но статистически достоверные каталитические эффекты магнитного изотопа магния обнаружены также в экспериментах с  $\text{H}^+$ -АТФазой, изолированной из митохондрий дрожжей и встроенной в липосомы, и в экспериментах с  $\text{Mg}^{2+}$ -АТФазой плазматической мембраны миометрия [5-7].



МИЭ однозначно свидетельствует, что в хемомеханических процессах, катализируемых биомолекулярными моторами, имеется лимитирующая стадия, зависящая от электронного спинового состояния, и что ядерный спин магнитного изотопа ускоряет эту стадию. Можно предположить образование в активном центре фермента ион-радикальной пары. Создавая спиновый запрет, магнитный изотоп препятствует нежелательной обратной реакции синтеза АТФ и, таким образом, ускоряет завершение реакции гидролиза АТФ и связанного с нею хемомеханического цикла. Гипотеза о ключевой роли виртуальной ион-радикальной пары в синтезе АТФ при окислительном фосфорилировании была сформулирована около 50 лет тому назад [8]. Альтернативно, можно предположить, что энергия, выделяемая при гидролизе АТФ (~0.54 эВ), недостаточна для электронно-конформационного перехода (деформации) макромолекулы в синглетное возбужденное состояние. Этой энергии достаточно для перехода в более низкое триплетное состояние ( $S = 1$ ), но такой переход из основного состояния ( $S = 0$ ) запрещен законом сохранения спина. Ядерный спин магнитного изотопа ( $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ), устраняя спиновый запрет, ускоряет конформационную перестройку макромолекулы и, соответственно, ускоряется хемомеханический цикл.

- [1] Бучаченко А.Л., 2019, Успехи физ. наук. **189**. 47-54
- [2] Богатыренко Т.Н., Кудряшова Е.А., Туманова Л.В., Кольтовер В.К., 2009, в сб. Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине, Санкт-Петербург. 92
- [3] Кольтовер В.К., Шевченко У.Г., Авдеева Л.В., Ройба Е.А., Бердинский В.Л., Кудряшова Е.А., 2012, Доклады АН. **442**. 272-74
- [4] Avdeeva L.V., Evstyuhina T.A., Koltover V.K., Korolev V.G., Kutlakhmedov Y.A., 2019, Nucl. Phys. At. Energy. **20**. 271-77
- [5] Koltover V.K., Labyntseva R.D., Kosterin S.O., in: Myosin: Biosynthesis, Classes and Function, New York, Nova Science Publ., 2018, 135-158
- [6] Кольтовер В.К., Лабынцева Р.Д., Карандашев В.К., 2021, Биофизика. **65**. 493-503
- [7] Кольтовер В.К., 2021, Известия РАН, сер хим. № **9**. 1633-39
- [8] Блюменфельд Л.А., Кольтовер В.К., 1972, Мол. биол. **6**. 161-166

# ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ГИДРОЛИЗА ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В АКТИВНОМ ЦЕНТРЕ ФОСФОТРИЭСТЕРАЗ

Кулакова А.М.<sup>1,@</sup>, Мулашкина Т.И.<sup>1</sup>, Хренова М.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ “Фундаментальные основы  
биотехнологии” РАН, Москва, Россия

@kulakova@lcc.chem.msu.ru

Фосфотриэстеразы (ФТЭ) являются металлсодержащими бактериальными ферментами способными гидролизовать фосфорорганические соединения (ФОС), включая боевые отравляющие вещества, пестициды и инсектициды. Многие огнезащитные средства также являются ФОС, и из-за увеличивающегося масштаба производства и использования, начинают сильно загрязнять окружающую среду. Их утилизация с помощью бактериальных ферментов осложняется тем, что огнезащитные средства являются ФОС с плохой уходящей группой, а большинство фосфотриэстераз способны гидролизовать с высокой скоростью только субстраты с хорошей уходящей группой. В связи с этим становится актуальной задача изучения механизма гидролиза ФОС в активном центре фосфотриэстераз, а также выявление факторов, способных увеличить скорость гидролиза.

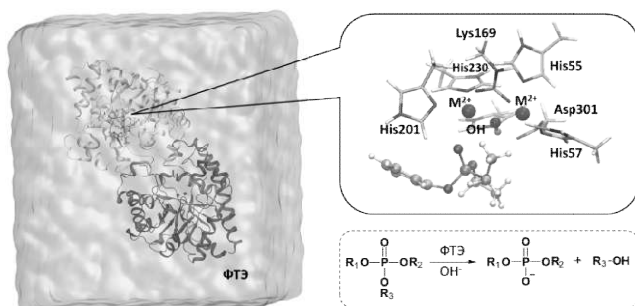


Рис. 1. Слева: Фермент-субстратный комплекс фосфотриэстеразы из *Pseudomonas diminuta* в сольватной оболочке. Справа: катализируемая реакция и квантовая часть, включающая активный центр ФТЭ, OH<sup>-</sup>, катионы металла и субстрат.

В данной работе с помощью метода молекулярной динамики с использованием КМ/ММ потенциалов изучался механизм гидролиза различных фосфорорганических соединений в активном центре фосфотриэстеразы. Также изучалось влияние различных катионов металлов, находящихся в активном центре ФТЭ, на процесс гидролиза. В работе показано, что данный процесс идет с образованием пентакоординационного интермедиата, и что образуемый интермедиат для субстратов с хорошими и плохими уходящими группами ведет себя по-разному. Для визуализации электронного строения соответствующих интермедиатов строились карты лапласиана электронной плотности, на которых была видна разница в строении образуемой Р-О<sub>Н</sub> связи с гидроксид анионом и разрываемой Р-О<sub>3</sub> связи с уходящей группой. При равных длинах связей Р-О<sub>Н</sub> и Р-О<sub>3</sub> для разных субстратов, в интермедиате ФОС с хорошей уходящей группой связь Р-О<sub>3</sub> является более слабой, чем образуемая Р-О<sub>Н</sub>, что способствует дальнейшему протеканию гидролиза.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-33-70001).

## **НИТРОКСИЛЬНЫЕ И ТРИТИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ – ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ БЕЛКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ**

Митин Д.Е.<sup>1,2</sup>, Петров К.Д.<sup>1,2</sup>, Кирилук И.А.<sup>3</sup>, Тормышев В.М.<sup>3</sup>,  
Крумкачева О.А.<sup>4</sup>, Чубаров А.С.<sup>1,2,@</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической биологии и фундаментальной медицины  
СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет*

<sup>3</sup>*Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН*

<sup>4</sup>*Международный томографический центр СО РАН,  
Новосибирск, Россия  
@ chubarovalesha@mail.ru*

Заметное место в арсенале методов исследования строения биомолекул и их комплексов занимает метод двойного электрон-электронного резонанса (PELDOR), который применяется для определения расстояний между спинами неспаренных электронов в нанометровом диапазоне в спин-меченых молекулах, бирадикалах, и т.д. С использованием метода PELDOR можно проводить исследования сложных биологических комплексов белков и нуклеиновых кислоты.

Целью настоящей работы является разработка подходов к сайт-специфическому введению в человеческий сывороточный альбумин (HSA) спиновых меток для исследования процессов олигомеризации белка.

HSA является одним из основных белков плазмы крови. Под действием различных факторов в норме наблюдается образование устойчивых димеров и олигомеров белка, структура которых не известна. В настоящей работе были подобраны условия для сайт-специфической модификации белков нитроксильными и тритильными радикалами. С использованием метода PELDOR и динамического светорассеяния, было показано образование обратимых нековалентных димеров спин-меченного нитроксильными или тритильными радикалами HSA.

Работа поддержана стипендией президента СП-4330.2021.4 и грантом РНФ № 21-74-00120.

**РАЗРАБОТКА ЛЕКАРСТВЕННОГО СРЕДСТВА НА ОСНОВЕ  
НИТРОКСИПРОИЗВОДНОГО ОКСИПИРИДИНА  
ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ИШЕМИЧЕСКОЙ БОЛЕЗНИ СЕРДЦА**

**Мищенко Д.В.<sup>1,2,3,@</sup>, Терентьев А.А.<sup>1,2,3</sup>, Гадомский С.Я.<sup>1</sup>,  
Голосов Е.В.<sup>1</sup>, Арешидзе Д.А.<sup>1</sup>, Балакина А.А.<sup>1</sup>, Федоров Б.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

<sup>3</sup>*Московский государственный областной университет*

@mdv@icp.ac.ru

Ключевой стратегической задачей Российского здравоохранения является снижение смертности от сердечно-сосудистых заболеваний. По данным Росстата в 2017 г. в стране с диагнозом ишемическая болезнь сердца (ИБС) находилось под наблюдением более 7,5 млн. больных, из которых умерли в том же году около 0,5 млн. человек. По мнению специалистов, снизить смертность от сердечно-сосудистых заболеваний в России на 20% можно в течение ближайших 5-7 лет при условии внедрения в медицинскую практику инновационных лекарственных средств.

Основой лечения ИБС является комплексная медикаментозная терапия, ведущую роль в которой играют нитратоподобные лекарственные средства, восполняющие недостаток NO, что обеспечивает нормализацию функции эндотелия и уменьшает потребность миокарда в кислороде, тем самым обеспечивая клинический эффект.

Важнейшую роль в патогенезе ИБС играет окислительный стресс, возникающий при нарушении равновесия между образованием свободных радикалов и активностью антиоксидантных систем организма. Антиоксиданты восстанавливают энергетический метаболизм кардиомиоцитов, защищают клетки от ишемии и реперфузионных повреждений и обеспечивают адекватное лечение ИБС.

В ИПХФ РАН было разработано новое полифункциональное метаболически активное соединение 2-нитроксисукцинат 3-окси-6-метил-2-этилпиридина с группировками проявляющими антиоксидантное действие и способными в условиях биотрансформации генерировать монооксид азота [1]. На основе этого соединения был разработан инновационный препарат Гипокард с

комбинированным механизмом действия для лечения ишемической болезни сердца и проведены его доклинические исследования.

Разработан состав готовой лекарственной формы, представляющей собой плоскоцилиндрические таблетки белого цвета и наработаны опытные образцы.

Изучен механизм действия как активного вещества, так и готовой лекарственной формы. Выявлено, что Гипокард обладает способностью к донированию оксида азота, является эффективным антиоксидантом [2], проявляет антигипоксическую активность и способствует поддержанию энергетической функции митохондрий кардиомиоцитов.

Установлена высокая специфическая фармакологическая активность лекарственного средства *in vivo*, показано, что при внутривенном введении Гипокард оказывает выраженное противоишемическое действие [3]. Рассчитанная суточная терапевтическая доза для человека составляет 2 таблетки по 50 мг активного вещества в сутки.

Всесторонне изучена токсичность лекарственного средства. Установлено, что Гипокард является малотоксичным, а также не проявляет мутагенной активности, аллергизирующих свойств и не обладает иммунотоксичностью.

По результатам доклинических исследований подготовлен комплект документов, необходимых для получения разрешения на проведение I фазы клинического исследования лекарственного препарата для медицинского применения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, № АААА-А19-119071890015-5, № АААА-А19-119071890015-6, в работе использовали оборудование УНУ Питомник и виварий ИПХФ РАН.

[1] Гадомский С.Я., Якущенко И.К., Поздеева Н.Н., Голосов Е.В., Мищенко Д.В. Патент № **2699070** от 03.09.2019.

[2] Неганова М.Е., Клочков С.Г., Шевцова Е.Ф., Богатыренко Т.Н., Мищенко Д.В. 2018, Бюл. эксп. биол. и мед. Т.166. 7. 53-58.

[3] Areshidze D.A., Mischenko D.V., Makartseva L.A., Kucher S.A., Kozlova M.A., Timchenko L.D., Rzhepakovsky I.V, Nagdalian A.A., Pushkin S.V. 2018, Ent. & app. Sci. let. V.5. 4. 19-29

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТИ ОТ СТРУКТУРЫ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Наумова А.С.<sup>1,@</sup>, Шестаков А.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физический Институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

@ naumova.nastasiya@gmail.com

Уникальное сочетание химических, физических и электронных свойств фуллеренов делает их интересными объектами для множества научных областей, включая их использование в биомедицине. Некоторые производные фуллеренов обладают значимыми противовирусными и противоопухолевыми свойствами [1].

Задачей данного исследования было построить модели, позволяющие предсказывать противовирусные свойства от строения молекул фуллеренов. На основании структурных дескрипторов и экспериментально измеренных величин ЦД<sub>50</sub> и ИД<sub>50</sub> водорастворимых производных фуллеренов по отношению к вирусам иммунодефицита человека и простого герпеса были построены различные модели классификации и регрессии (линейные и полиномиальные модели, random forest, gradient boosting). Точность классификационных моделей составила 62-82%, модели регрессии продемонстрировали меньшую точность на наборе нерасчетных дескрипторов. Выявлены наиболее важные дескрипторы для каждой из моделей.

[1] Bosi S., et. al. 2003, Eur. J. Med. Chem. **38**. 913-923

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ РАДИАЦИОННОЙ БИОФИЗИКИ В ЗОНАХ ТЕХНОГЕННЫХ КАТАСТРОФ

Пелевина И.И., Когарко И.И., Петушкова В.В.<sup>@</sup>, Когарко Б.С.,  
Нейфах Е.А., Ганеев И.И., Ктиторова О.В., Кузьмина Н.С.,  
Селиванова Е.И.

*Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семёнова РАН, г. Москва, Россия*  
<sup>@</sup>vladapetushkova@yandex.ru

Лаборатория «Радиационной биофизики и экологии» образована в отделе академика Н.М. Эмануэля в 1988 г. С 1988 по 2018 г. бессменным руководителем являлась д.б.н., профессор И.И. Пелевина. С 1988 года тематикой Лаборатории было изучение нестабильности генома при различных дозах ионизирующей радиации, адаптивного ответа человека при низких дозах радиации, изменения радиочувствительности клеток человека и животных при высоких и низких дозах, отмеченных на примере воздействия в районе аварии на ЧАЭС.

Существенную роль в понимании постчернобыльских эффектов сыграли результаты экспериментов на изолированных клетках, на животных, на лимфоцитах облучённых людей (ликвидаторы и жители загрязнённых районов), которые дали возможность приблизиться к пониманию механизмов развития ранних и отдалённых последствий острого и хронического облучения, а, следовательно, во многом и к решению проблемы формирования и проявления последствий Чернобыльской аварии.

Проводились многолетние исследования (5-10 лет и 24 года после аварии на ЧАЭС) по клеточным и цитогенетическим проявлениям нестабильности генома (оценка в микроядерном тесте, при метафазном анализе аббераций хромосом, по разрывам ДНК и методом ДНК-комет). Изучалось формирование адаптивного ответа на территориях, загрязнённых после аварии на ЧАЭС: в самом Чернобыле вблизи реактора на границе с «Рыжим лесом», в Брянской области и у ликвидаторов аварии на ЧАЭС[1].

Осуществлялись совместные научные проекты с УНПЦ РМ в Челябинской области. Объектом являлись жители прибрежных сёл р. Теча, которые находились в зоне загрязнения много компонентой речной системы продуктами деления урана. Жители прибрежных сёл



подверглись воздействию низкоинтенсивного внешнего  $\gamma$  и внутреннего (преимущественно за счёт  $^{90}\text{Sr}$ ) излучения в широком диапазоне доз. Установлено, что у населения в отдалённые сроки после начала многолетнего радиационного воздействия с низкой мощностью дозы имеется очевидная связь между облучением *in vivo* и характером реакции лимфоцитов периферической крови на облучение в малой дозе *in vitro*.

Полученные методические подходы и понимание механизмов реакции человека на ионизирующее излучение привели к исследованиям в области онкологии и радиотерапии. Были применены рекомендации по индивидуальному прогнозированию реакции опухолей на лучевое и лекарственное воздействие, радиорезистентности опухолей. Совместно с МРНЦ им. А.Ф. Цыба рассматривались эффекты локального облучения больных в высоких дозах при различных видах брахитерапии.

С 2018 года руководителем Лаборатории является д.м.н. И.Н. Когарко, продолжены исследования по влиянию ионизирующей радиации на организм человека. Ведутся исследования по изучению адаптивного ответа человека как фактора оценки индивидуальной реакции организма на ионизирующее излучение. Проводятся работы в области радиационных «эффекта свидетеля» и «эффекта спасения» на уровне организма для выяснения механизмов появления изменений в геноме клеток при непосредственном и опосредованном контактах [2, 3, 4].

[1] Пелевина И.И., Афанасьев Г.Г., Алещенко А.В., Антошина М.М., Готлиб В.Я., Конрадов А.А., Кудряшова О.В., Лизунова, Е.Ю., Осипов А.Н., Рябченко Н.И., Серебряный А.М. Молекулярные и клеточные последствия аварии на ЧАЭС, 2011, Радиационная биология. Радиоэкология. 51. 154-161

[2] Petushkova V.V, Pelevina I.I., Kogarko I.N., Neyfakh E.A., Kogarko B.S., Ktitorova O.V. Radiation-induced Inter-organism Bystander Effects. Some Aspects of the Transmission, 2020, Biology Bulletin. 47. 1610-1617

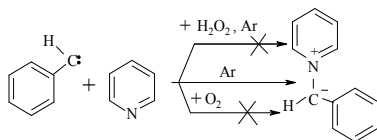
[3] Когарко И.Н., Аклев А.В., Петушкова В.В., Нейфак Е.А., Когарко Б.С. Ктиторова О.В., Ганеев И.И. К вопросу о формировании адаптивного ответа под действием природного и профессионального факторов хронического облучения, 2021, Радиация и риск. Выход из печати № 3, 2021

# РЕАКЦИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА С ФЕНИЛМЕТИЛЕНОМ В СПИРТОВО-ВОДНОМ РАСТВОРЕ В УСЛОВИЯХ БЕСКИСЛОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ

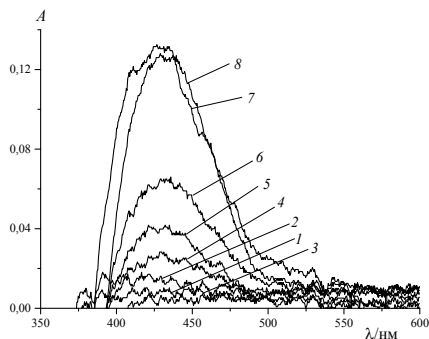
Петров Л.В.<sup>@</sup>, Психа Б.Л., Спиринов М.Г., Соляников В.М.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия  
<sup>@</sup>plv@icp.ac.ru

Превращения эпоксидов в присутствии катализаторов различного типа часто протекают по сложному механизму с участием промежуточных частиц различной природы. Система эпоксид стирола (ЭС) – пара-толуолсульфокислота (ТСК) – пиридин (Py) в спиртовой смеси трет-бутанола и хлорбензола (9 : 1, об. ) исследована нами модифицированным методом «техники пиридиновой пробы» и волюмометрически при добавлении в нее H<sub>2</sub>O и водного раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в условиях атмосфер Ar и O<sub>2</sub>. Спектрофотометрически подтверждена адекватность природы активных частиц-разрушителей гидропероксидных соединений в анаэробных условиях полярных растворов фенилоксирано-кислотных систем и генерируемых такими системами карбенов, способных быстро реагировать с молекулярным кислородом [1].



Обработка УФ-спектров растворов проводилась по ранее отработанной методике со следующим дополнением: разностные спектры получали с использованием альтернативной пиридину кислородной химической ловушки [2], и с новой ловушкой - пероксидом водорода. Конкурирующая с Py реакция фенилметилена (ФМ) с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> применена для идентификации пиридинового илида карбена в отсутствие молекулярного кислорода. В атмосфере Ar при 343К в присутствии сопоставимых количеств H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и Py пиридиновый илид не накапливается. Однако, характерные полосы илида с  $\lambda_{\text{max}} \sim 440$  нм присутствуют на разностных спектрах систем (Ar), одна из которых содержала ЭС, ТСК, Py, а другая те же компоненты и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (рис. 1).



**Рис. 1.** Разностные спектры поглощения растворов полученные вычитанием величин абсорбции: (Ar – Ar), для систем (ЭС – ТСК – Ру – H<sub>2</sub>O) при  $\Sigma[\text{H}_2\text{O}] = 0.625$  моль/л и (ЭС – ТСК – Ру – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) при  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.135$  моль/л,  $\Sigma[\text{H}_2\text{O}] = 0.613$  моль/л,  $[\text{ЭС}] = 1.04$  моль/л,  $[\text{ТСК}] = 0.093$  моль/л,  $[\text{Ру}] = 0.4$  моль/л, БУХ, 343К. Время реакции в сек.: 180 (1), 300 (2), 600 (3), 900 (4), 1200 (5), 1500 (6), 1800 (7), 2400 (8).

В условиях аналогичных использованным для спектральных измерений определены скорости поглощения O<sub>2</sub> в растворах систем (ЭС-Ру), (ЭС-ТСК-Ру), (ЭС-ТСК-Ру-H<sub>2</sub>O), (ЭС-ТСК-Ру-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), (ЭС-ТСК-Ру-2×H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). На основании полученных данных оценено соотношение констант скорости взаимодействия фенолметилена с пероксидом водорода и кислородом. Рассчитанная из соотношения величина  $k_{\text{ПВ}} \sim 4 \times 10^8$  л/моль·с на порядок больше значения константы скорости реакции гидроксильного радикала HO· и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в среде H<sub>2</sub>O [3].

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА–А19–119071890015–6.

- [1] Петров Л.В., Соляников В.М. 2005, Нефтехимия. **45**. № 3. 225-231
- [2] Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В. Изв РАН. Сер. Хим., 2016, № 10. 2452-2457
- [3] Denisov E.T. Liquid-Phase Reaction Rate Constants, IFI/Plenum, New York-Washington-London, 1974. 181.

**ОКИСЛЕНИЕ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ  
ЭПОКСИД СТИРОЛА – ПАРА-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА  
В РАСТВОРЕ ИЗОПРОПАНОЛА**

Петров Л.В.<sup>@</sup>, Соляников В.М.

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*  
<sup>@</sup>plv@icp.ac.ru

Сильные минеральные кислоты катализируют превращение эпоксида стирола (ЭС) в растворе трет.бутанола по двум маршрутам. Основной – гетеролитический, доля его в брутто-расходе ЭС около 95% [1]. Параллельно ЭС расходуется по реакции с поглощением молекулярного кислорода, обусловленным появлением в двойной системе ДС<sub>(ЭС-ТСК)</sub> карбена фенилметилена [2] (ТСК – пара-толуолсульфокислота).

В представленной работе изучено окисление двойной системы ДС<sub>(ЭС-ТСК)</sub> в растворе изопропилового спирта (ИПС). Сложность измерений состояла в том, что в отличие от трет.бутанола, растворитель ИПС легко окисляется кислородом по радикально-цепному механизму (РЦМ), реализуемому в ДС<sub>(ЭС-ТСК)</sub> в растворе ИПС; радикально-цепное окисление ИПС мешает корректному измерению поглощения кислорода в ДС<sub>(ЭС-ТСК)</sub>.

Для устранения этой помехи использовано явление отрицательного катализа [3]: введение малых концентраций солей  $\text{Cu}^{2+}$  эффективно подавляет окисление вторичных спиртов по РЦМ. Проверив достаточную эффективность  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ацетата  $\text{Cu}^{2+}$ ) на модельной реакции РЦМ окисления ИПС с инициатором азобисизобутиронитрилом, изучили кинетику окисления ДС<sub>(ЭС-ТСК)</sub> в присутствии  $(0.8 - 2.5) \times 10^{-5}$  моль/л  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ , полностью исключив вклад радикально-цепного механизма окисления ИПС в измеряемые на опыте скорости окисления  $V$ .

Изучение частных порядков окисления ДС<sub>(ЭС-ТСК)</sub> привело к выражению скорости  $V = k[\text{ЭС}]^0[\text{ТСК}]^1$ , оно тождественно выражению  $V$  в растворе трет.бутанола [4]. Однако, эффективная константа скорости  $k_{\text{ИПС}} = 5.2 \times 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$  почти на порядок больше, чем  $k_{\text{тр-БуОН}} = 5.8 \times 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ ; связано ли такое различие с реакционной способностью вторичной С – Н связи ИПС, пока неясно. Аррениусовская форма  $k_{\text{ИПС}} = 1.39 \times 10^{11} \exp(-88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} / RT) \text{ сек}^{-1}$ , измерения величин  $V$  для расчета  $E_{\text{акт}} = (88 \pm 4) \text{ кДж/моль}$  выполнены в диапазоне (333 - 348)К.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА–А19–119071890015–6.

- [1] Петров Л.В., Соляников В.М. 1999, Нефтехимия. **39**. № 2. 107-112
- [2] Спириин М.Г., Бричкин С.Б., Петров Л.В. Изв РАН. Сер. Хим., 2016, № 10. 2452-2457
- [3] Александров А.Л., Денисов Е.Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 8. 1652-1657
- [4] Петров Л.В., Соляников В.М. 1996, ДАН. **350**. № 3. 357-360

## **КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ**

Плисс Е.М.<sup>@</sup>

*Ярославский государственный университет им. П.Д. Демидова, Россия*  
<sup>@</sup>pliss@uniyar.ac.ru

Во второй половине XX века Н.Н. Семенов выдвинул как главную перспективу развития химии ее взаимодействие с биологией, которое должно обогатить обе науки. Современная биохимическая физика стала одной из главных наук в понимании механизмов метаболизма.

Окисление липидов клеточных мембран является одной из основных составляющих окислительного стресса в живых организмах. Решаемые при этом задачи связаны с выявлением регуляторной функции активных кислородных метаболитов, в частности, пероксирадикалов [1]. В отличие от гомогенных систем, основные стадии цепного окисления в мицеллах могут быть как внутри - так и межмицеллярными, а обрыв цепей может быть как квадратичным, так и линейным [2]. Имеются и отклонения от классического механизма окисления, связанные с различной локализацией инициатора в органической или водной фазах [3, 4]. Исследования в данной области развиваются в нескольких направлениях. Одно из них связано с установлением детального механизма окисления непредельных соединений в жидкой фазе, когда влияние среды в значительной степени определяет реакционную способность парамагнитных части, участвующих в стадиях цепного процесса [1, 2]. Важную роль здесь играет гидропероксильный радикал. Его участие в механизме окисления полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) проявляется, в частности, в обнаруженном Н/Д-кинетическом изотопном эффекте [3, 4]. Предполагается, что замена водорода на дейтерий может сказаться и на процессах иницирования цепного окисления ПНЖК [5]. Исследования в этом направлении очень важны, поскольку обнаружено, что тяжелая вода может сдерживать распространение раковых клеток [6]. При этом практически не изучено влияние D<sub>2</sub>O на кинетику окисления ПНЖК.

Другое направление ориентировано на изучения окислительных превращений липидов в биологических объектах. В отличие от гомогенных систем, стадии продолжения и обрыва цепей могут

происходить как внутри мицелл, так и в объеме растворителя, а зависимость скорости окисления от скорости инициирования имеет переменный характер [7-9]. Поверхностно-активные вещества, формирующие мицеллы, могут вовлекаться в процесс цепного окисления [9]. Локализация инициатора в органической или водной фазах сильно влияет на кинетику окисления [4, 8 - 11], что необходимо учитывать при тестировании антиоксидантов при окислении биологических мембран. Еще одно направление связано с влиянием среды на эффективность антиоксидантов при окислении органических субстратов в гомогенных и микрогетерогенных системах. Эти вопросы возникают и при тестировании антиоксидантов при окислении биологических мембран [11].

Очевидной становится необходимость разработки специальной кинетической модели, учитывающей непрерывное изменение структуры мицелл и их кинетических характеристик во времени при варьировании типов и концентраций компонентов системы (субстратов окисления, инициаторов, мицеллообразователей).

- [1] Denisov E., Afanas'ev I., 2005, Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology, CRC Press.
- [2] Pliss E. At all, 2021, Chem., Phys. Lipids. **237**. 105089.
- [3] Tikhonov I. At all Rus. 2017, J. Phys. Chem. B. **11**. 395.
- [4] Moskalenko I. At all. 2018, J. Phys. Chem. B. **12**. I. 6. 987.
- [5] Pinchuk A., Lichtenberg D. 2017, Chem. Phys. Lipids.. **205**. 42.
- [6] Fulczyk A. At all. Front. 2020, Chem. 541.
- [7] Pliss E. At all. Rus. 2015, J. Phys. Chem. B. **9**. 68.
- [8] Moskalenko I. At all. 2016, Rus. J. Phys. Chem. B. **10**. 260.
- [9] Loshadkin D. At all. 2020, J. Appl. Chem. **93**. 1083.
- [10] Tikhonov I.V. At all. 2016, Russ. Chem. Bull. **65**. 2985.
- [11] Pliss E. At all. 2018, React. Kinet. Mech. Cat. **123**. 5591.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОКСО И ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА В ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ФОТОХИМИИ

Поздняков И.П.<sup>1,2@</sup>, Тютерева Ю.Е.<sup>1,2</sup>, Снытникова О.А.<sup>3</sup>,  
Плюснин В.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского  
СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет,  
г. Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Международный томографический центр СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия  
@ipozdnyak@kinetics.nsc.ru*

Карбоксилатные комплексы Fe(III) являются фотоактивными природными соединениями, которые интенсивно исследуются и считаются одними из перспективных систем для деградации загрязняющих веществ в так называемых процессах глубокого окисления (advanced oxidation processes, AOPs) [1]. Они демонстрируют высокие квантовые выходы фотолиза и эффективную генерацию  $\bullet\text{OH}$  радикалов под действием УФ излучения [2]. Однако информации об квантовых выходах  $\bullet\text{OH}$  радикалов ( $\phi_{\text{OH}}$ ) при возбуждении таких систем крайне мало. В тоже время, величины  $\phi_{\text{OH}}$  и реакционная способность  $\bullet\text{OH}$  по отношению к целевым соединениям являются важнейшими параметрами для применения любой фотосистемы в AOPs. В данной работе представлены подходы к определению значений  $\phi_{\text{OH}}$  при УФ фотолизе природных карбоксилатных комплексов Fe(III) и определению констант скоростей их реакций ( $k_{\text{OH}}$ ) с приоритетными загрязнителями окружающей среды.

Первый подход основан на применении гидроксокомплекса  $\text{FeOH}^{2+}$  в качестве системы сравнения с хорошо известным значением  $\phi_{\text{OH}}$  и бензола в качестве селективной ловушки  $\bullet\text{OH}$  радикалов. Впервые были определены  $\phi_{\text{OH}}$  для наиболее популярной Fe(III)-оксалатной фотосистемы в широком диапазоне исходных параметров (рН, концентрация оксалата и ионов Fe(III)). Также окислительный потенциал оксалатной фотосистемы был протестирован на наборе устойчивых органических гербицидов, и квантовые выходы фотодеградации данных гербицидов сопоставлены с величиной  $\phi_{\text{OH}}$ .



Второй подход основан на применении метода лазерного импульсного фотолиза с использованием комплекса  $\text{FeOH}^{2+}$  в качестве стандартного источника гидроксильных радикалов при pH 3, а в качестве селективного зонда для  $\cdot\text{OH}$  радикала - дикатиона метилвиологена ( $\text{MV}^{2+}$ ). Применение  $\text{MV}^{2+}$  позволяет определять значения  $k_{\text{OH}}$  даже для тех соединений, которые сами не образуют оптически детектируемые аддукты в реакции с гидроксильными радикалами. Применимость данного подхода была проверена на широком спектре устойчивых органических гербицидов, и обсуждаются его основные преимущества и недостатки по сравнению с существующими стационарными методами и методами с временным разрешением

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-43-00004).

- [1] Ameta S.C., Chapter 1 - Introduction, Editor(s): Ameta S.C., Ameta R., 2018, Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Academic Press, 1-12.
- [2] Wu F., Deng N., **2000**, Chemosphere, **41**, 1137-1147

## **ВОЗМОЖНЫ ЛИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФОРМ БИОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ?**

Разников В.В.<sup>1,@</sup>, Разникова М.О.<sup>2</sup>, Сулименков И.В.<sup>1</sup>, Зеленев В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

@raznikov@hotmail.com

Масс-спектрометрические методы широко применяются для идентификации биоорганических соединений и определения первичной структуры биомолекул. Высокая чувствительность и исключительная точность определения молекулярных масс являются преимуществами масс-спектрометрии перед другими методами исследования биомолекул. Ограничения масс-спектрометрии обусловлены тем, что для масс-анализа биомолекул необходим предварительный перевод биомолекул или их ионов из жидкой в газовую фазу. Для этого необходимы те или иные энергетические воздействия, которые вполне могут приводить к структурным изменениям биомолекул.

Исходя из этого, представляется проблематичным применение масс-спектрометрии для характеристики пространственных структур биомолекул в растворе, определяющих их функционирование в биологических системах. Одним из подходов, потенциально выявляющих информацию о структуре биомолекул в растворах, являются реакции дейтеро-водородного обмена (HDX) так называемых «подвижных» атомов водорода аналита. Поскольку, например, атомы водорода, участвующие в образовании водородных связей, теряют свою способность к дейтерообмену, то структуры, отличающиеся, в частности, числом внутренних водородных связей, могут иметь различные HDX масс-спектры.

Очевидным стремлением в этом случае является уменьшение вклада реакций HDX при переводе регистрируемых ионов в масс-анализатор, что может быть достигнуто, например, снижением плотности остаточных газов при электрораспылении анализируемых растворов. В наших экспериментах по переносу ионов из жидкости в газовую фазу под действием узко направленного частично ионизированного газового потока при отсутствии сильных

электрических полей эту плотность оказалось возможным уменьшить более, чем в 10000 раз, по сравнению с классическими источниками ионов на основе электрораспыления растворов электролитов.

Подтверждённая в этих экспериментах независимость дейтерозамещений различных атомов водорода в  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  и выявленная нами ранее независимость удерживания носителей заряда в многозарядных ионах биомолекул позволили нам разработать новый метод характеристики и разделения структурных форм биомолекул на основе декомпозиции HDX масс-спектров многозарядных ионов биомолекул [1].

Анализ на этой основе масс-спектров классического электрораспыления при газофазном HDX апамина при включённом потоке  $\text{ND}_3$  в радиочастотный квадруполь времяпролётного масс-спектрометра с ортогональным вводом ионов и при отсутствии этого потока позволил обнаружить интересную особенность таких масс-спектров. Оказалось, что выявленные при этом структурные формы апамина были подвержены в существенно различной степени HDX при этих двух вариантах измерений. Структура с наименьшим средним числом замещённых на D атомов H при отсутствии потока  $\text{ND}_3$  в радиочастотный квадруполь оказалась примерно в 100 раз более проявленной, чем другие более D-замещённые структуры, выявленные при анализе HDX масс-спектров с потоком  $\text{ND}_3$ . Можно предположить, различное происхождение этих структурных форм – менее D-замещённая – эта структура из раствора, а более D-замещённые образовались при переходе в газовую фазу. Для подтверждения этого предположения необходимы дальнейшие исследования. В случае положительного результата таких измерений может быть открыта новая возможность характеристики и разделения структурных форм биомолекул в растворах.

[1] Raznikov V.V., Raznikova M.O., Sulimenkov I.V., 2019, *Anal. Bioanal. Chem.* **411**, 6409–6417.

## ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПУЗЫРЬКОВ ДЕНАТУРАЦИИ В МОЛЕКУЛЕ ДНК ПРИ $^2\text{H}/^1\text{H}$ ОБМЕНЕ

Свидлов А.А.<sup>1,2</sup>, Дроботенко М.И.<sup>2</sup>, Елкина А.А.<sup>1,2,3@</sup>, Джимаков С.С.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр Южный научный центр

Российской академии наук

<sup>2</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

<sup>3</sup>Кубанский государственный технологический университет,

г. Краснодар, Россия

@013194@mail.ru

Попадание атома дейтерия в водородные связи между парами азотистых оснований ДНК может оказывать влияние на термодинамические характеристики как в месте его локализации, так и на отдаленных участках. Произвести оценку этих изменений можно только с помощью математического моделирования. Так, ранее нами было показано, что атомы дейтерия, попадая в водородные связи между парами азотистых оснований молекулы ДНК могут оказывать влияние на вероятности возникновения открытых состояний (разрывов водородных связей между основаниями) [1].

Известно, что изменение содержания дейтерия в живых системах оказывает влияние на метаболические процессы в них [2]. Причем, это касается как повышенных, так и пониженных концентраций дейтерия относительно природного уровня [3].

Основной целью работы являлось исследование влияния единичных замен протия на дейтерий в молекуле ДНК на вероятность образования пузырьков денатурации. Для моделирования процессов образования открытых состояний и пузырей в двойной спирали ДНК будем использовать механическую модель, описывающую вращательное движение азотистых оснований вокруг сахарофосфатной цепочки молекулы ДНК [4].

Показано, что вероятность образования пузырей определенной длины зависит от локализации атома дейтерия в молекуле ДНК и может существенно отличаться от вероятности возникновения открытых состояний в целом. Образование открытых состояний было более отчетливым при  $E = 270 \cdot 10^{-25}$  Н·м, а возникновение пузырьков длиной от 17 до 27 нуклеотидов чаще наблюдалось при  $E = 290 \cdot 10^{-25}$  Н·м и  $E = 290 \cdot 10^{-25}$  Н·м. Последнее также указывает на то, что однократная замена протия дейтерием в определенных (критических) участках ДНК способна ускорить или замедлить считывание

генетической информации из-за изменения скорости разрывов водородных связей между конкретными парами азотистых оснований. Кроме того, в зависимости от внешних условий, замены  $^2\text{H}/^1\text{H}$  могут уменьшать или увеличивать скорость транскрипции за счет изменения пространственного натяжения в молекуле двойной спирали ДНК по мере того, как скорость открытия пузырька денатурации уменьшается или увеличивается. Все это может привести к заметному изменению аффинности промоторных участков молекулы ДНК (прежде всего термодинамических показателей в точках связывания) с конкретными ферментами, например, на стадии инициации взаимодействия промотора с ДНК-зависимой РНК полимеразы и других факторов транскрипции белков или при изменении скорости взаимодействия ДНК с ферментами ее системы репарации, что может привести, например, к увеличению вероятности появления мутаций в организме при замедлении этого взаимодействия.

Установлено, присутствие дейтерия в молекуле ДНК приводит – как к увеличению до 71%, так и уменьшению до 83% вероятности возникновения областей денатурации различной длины.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-44-230026 и государственного задания ЮНЦ РАН (№ АААА-А19-119040390083-6).

- [1] Basov A., Drobotenko M., Svidlov A., Gerasimenko E., Malyshko V., Elkina A., Baryshev M., Dzhimak S., 2020, *Molec.* **25(16)**. 3753.
- [2] Яглова Н.В., Обернихин С.С., Тимохина Е.П., Яглов В.В., 2021, *Бюл. Экспер. Биол. и мед.* **171(2)**. 232-34
- [3] Лобышев В.Н., Калиниченко Л.П. Москва: Наука, 1978.
- [4] Джимак С.С., Дроботенко М.И., Басов А.А., Свидлов А.А., Барышев М.Г., **2019**, *Мат. биол. и биоина.* **14(2)**. 612-24

## ИММУНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕСТ-СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИГЕНА SARS-COV-2

Семейкина А.А.<sup>1@</sup>, Серегина П.К.<sup>1</sup>, Шпакова Н.А.<sup>1</sup>,

Шарафан Д.Е.<sup>2</sup>, Урусов А.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский  
центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва,

<sup>2</sup>ООО «Академинновация», Москва, Россия

@anastasiyasemejkina@gmail.com

Иммунохроматографические (ИХ) тест-системы, обеспечивающие быстрое и нетрудоемкое выявление различных соединений в биопробах, стали особенно востребованы в период пандемии COVID-19 для оперативной постановки диагноза и контроля эффективности терапевтических мероприятий. Экспресс-тест дает возможность выявить белки SARS-CoV-2 непосредственно при первичном приеме в кабинете врача.

Задача исследования – создание высокочувствительного двухцветного ИХ теста для определения нуклеокапсидного антигена SARS-CoV-2 (N-белка) в мазках из носоглотки и ротоглотки человека. Для реализации теста выбраны латексные частицы красного и синего цвета с диаметром 300 нм. Их использование обеспечило цветовую идентификацию контрольной и аналитической зон и высокую интенсивность детектируемого окрашивания.

Для достижения необходимых аналитических характеристик:

- проведен выбор используемых детергентов и их концентраций, минимизирующий фоновое окрашивание рабочей мембраны;
- оптимизированы концентрации специфических антител при синтезе конъюгата с латексными частицами и сорбции на рабочую мембрану, обеспечивающие минимальный предел обнаружения;
- установлен состав буфера для нанесения конъюгата, при использовании которого тест-системы могут храниться без изменения аналитических характеристик до 2,5 лет при комнатной температуре (по результатам проверки в формате ускоренного старения).

Проведены технические и клинические испытания разработанной тест-системы. Предел детекции N-белка SARS-CoV-2 составил 0,2 нг/мл, время анализа – 15 минут, чувствительность и специфичность – 98,5% и 100% соответственно.

Разработанные тест-системы на основе цветных латексных наночастиц могут быть успешно применены для диагностики и

контроля заболеваемости, а разработанные общие подходы – перенесены на новые значимые объекты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований и Государственным фондом естественных наук Китая в рамках научного проекта № 20-58-55001.

## ИММУНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕСТ-СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИТЕЛ К RBD-ДОМЕНУ SARS-COV-2

Семейкина А.А.<sup>1</sup>, Серегина П.К.<sup>1</sup>, Шпакова Н.А.<sup>1</sup>, Шарафан Д.Е.<sup>2</sup>,

Урусов А.Е.<sup>1@</sup>

<sup>1</sup> *Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *ООО «Академинновация», Москва, Россия  
@urusov.alexandr@gmail.com*

В условиях продолжающейся пандемии крайне востребована разработка простых и высокочувствительных средств диагностики COVID-19. Определение в крови иммуноглобулинов RBD-домену спайкового (S) белка SARS-CoV-2 позволяет судить о наличии протективного иммунитета к вирусу, который формируется как после перенесённого заболевания, так и после вакцинации. Быстрое и достоверное выявление антител возможно с применением иммунохроматографического (ИХ) метода.

Задача исследования – создание ИХ тест-системы для определения антител IgG/IgM к SARS-CoV-2 в сыворотке, плазме и цельной (капиллярной и венозной) крови с использованием RBD домена S-белка в качестве связывающего агента.

В рамках разработки теста для обеспечения высокой чувствительности выявления антител и достоверности диагностики изучены кинетические и концентрационные зависимости взаимодействий иммунореагентов в потоке при проведении анализа и определены оптимальные параметры тест-системы.

В качестве носителя для иммунореагентов и детектируемого маркера выбраны наночастицы золота (НЧЗ) со средним диаметром 15 нм. НЧЗ с успехом используются для иммобилизации аналитических реагентов благодаря высокой сорбционной ёмкости, а эффект плазмонного резонанса обеспечивает выявление меченных НЧЗ иммунных комплексов по устойчивому и яркому окрашиванию зон на рабочей мембране теста.

Для детектирования нейтрализующих антител использовали конъюгаты НЧЗ с RBD доменом S-белка. Для индивидуального выявления IgG и IgM антител соответствующие антивидовые иммуноглобулины сорбировали в отдельных аналитических зонах. Формирование контрольной зоны обеспечивало специфическое



связывание иммобилизованного стрептавидина с конъюгатом НЧЗ и биотинилированного бычьего сывороточного альбумина.

Для исключения попадания клеточных элементов крови на рабочую зону проведен подбор сепарирующей мембраны. Показана эффективность использования мембраны Cytosep 1667 для отделения эритроцитов. Оптимизирован состав буферных растворов, используемых для нанесения реагентов и разбавления пробы. Достигнут предел обнаружения для каждого типа антител менее 2 нг/мл. Подбор добавок и стабилизаторов обеспечил стабильность тест-системы при 60°C в течение 24 дней, что соответствует двум годам хранения изделия при комнатной температуре.

Клинические испытания разработанной тест-системы проведены в ЦГРМ ГЕНЕТИКО. Подтверждена чувствительность 98,2% и 99,1% для IgG и IgM соответственно, специфичность – 100%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований и Государственным фондом естественных наук Китая в рамках научного проекта № 20-58-55001.

**АМФИФИЛЬНЫЕ ХИТОЗАН–ПОЛИАМИНОКСИЛЫ,  
НАГРУЖЕННЫЕ ДАУНОРУБИЦИНОМ: СИНТЕЗ,  
АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ В  
ДОСТАВКЕ ЛЕКАРСТВ**

Сень В.Д.<sup>1,2,@</sup>, Балакина А.А.<sup>1</sup>, Ступина Т.С.<sup>1</sup>, Мумятова В.А.<sup>1</sup>,  
Куликов А.В.<sup>1</sup>, Тихонов И.В.<sup>2</sup>, Терентьев А.А.<sup>1,2</sup>, Плисс Е.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова*

senvd@icp.ac.ru

Присоединение аминоксилы к полимерам расширяет их потенциал в качестве антиоксидантов и репортажных групп и создает материалы с новым качеством. В данной работе получены и охарактеризованы несульфатированные и сульфатированные водорастворимые амфифильные хитозаны с критической концентрацией мицеллообразования 0.02–0.05 мг/мл в которых от 13 до 18% аминогликозидов связаны с аминоксилами различной природы. Спектры ЭПР хитозан-полиаминоксилы (ХПА) зависят от жесткости связи радикал-полимер и структурных изменений при сульфатировании хитозана. ХПА демонстрируют антиоксидантную емкость/активность в трех тестах против АФК различной природы. Заряд мицелл и структура аминоксилы существенно влияют на антиоксидантные свойства ХПА. ХПА нетоксичны ( $IC_{50} > 0.8$  мМ аминогликозидов) в отношении опухолевых (HepG2, HeLa, A-172) и нормальных (Vero) клеток. Сульфатированные ХПА обладают лучшей водорастворимостью и эффективно связывают и удерживают противоопухолевый антибиотик даунорубицин (DAU). Для разных линий клеток нагруженные мицеллы ХПА (ХПА-DAU) демонстрируют  $\approx 1.5$ –4-кратное потенцирование цитотоксичности DAU. ХПА-DAU влияют на клеточный цикл способом, заметно отличающимся от такового для свободного DAU. Полученные данные демонстрируют способность ХПА функционировать как биологически активные средства доставки лекарств.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-13-00148.

# КЛАСТЕРИЗАЦИЯ СПИН-МЕЧЕННЫХ АНАЛОГОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В МОДЕЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ ПО ДАННЫМ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННОГО РЕЗОНАНСА

Сморыгина А.С.<sup>@</sup>

*Институт химической кинетики и горения СО РАН,*

*Новосибирск, Россия*

<sup>@</sup>anna.smor.mr@gmail.com

В состав биологической мембраны входят свободные жирные кислоты, которые выполняют в ней различные функции: влияют на текучесть, служат источником структурных компонентов, участвуют в липидном метаболизме и других биологических процессах. Расположение свободных жирных кислот и их пространственное распределение определяется межмолекулярными взаимодействиями.

Малые молекулы, такие как холестерин или антимикробные пептиды, которые являются потенциальной заменой обычных антибиотиков и многие другие, при включении их в липидную матрицу, изменяют структуру и физические свойства мембраны.

Считается, что липидные бислои имеют гетерогенную структуру в нанометровой шкале расстояний. Методы импульсного двойного резонанса (PELDOR) – разновидности спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) – чувствительны как раз к таким расстояниям, что делает их перспективными для изучения гетерогенности бислоев (латеральной кластеризации липидов в них). Метод PELDOR может дать информацию о количестве и пространственном положении меток в группе.

В данной работе изучалась кластеризация стеариновой кислоты – аналога свободных жирных кислот – в модельных синтетических мембранах, а также влияние холестерина и антимикробного пептида хальципорина на эту кластеризацию. Модельные мембраны были приготовлены либо на основе липида 1-пальмитоил-2-олеоил-sn-глицеро-3-фосфохолина (POPC), либо смеси 1,2-дипальмитоил-sn-глицеро-3-фосфохолина (DPPC) и 1,2-диолеоил-sn-глицеро-3-фосфохолина (DOPC). Стеариновые кислоты содержали спиновую метку в 5-м либо в 16-м положении атома углерода ацильного остатка.

Полученные данные показали, что во всех бислоях стеариновые кислоты собираются в латеральные кластеры с характерным межмолекулярным расстоянием в них ~ 2 нм. Однако для 16-DSA

локальная концентрация стеариновой кислоты оказалась выше, чем для 5-DSA, что можно объяснить образованием подкластеров. Полярные головки молекул 5-DSA в каждом подкластере отталкиваются друг от друга, уменьшая, таким образом, латеральную плотность спиновых меток вдоль ацильной цепи. Также было обнаружено, что молекулы стеариновой кислоты в бислоях разного состава погружаются на разную относительную глубину: в бислое POPC спиновые метки распределены во всех трех пространственных измерениях, в то время как в бислое DOPC/DPPC их распределение близко к двумерному.

Спектры стационарного ЭПР при комнатной температуре говорят о том, что в жидкокристаллической фазе также проявляется кластеризация, как и для гелевой фазы, что проявляется в эффектах торможения движения при переходе от малых концентраций к большим.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-13-00025.

## АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ *IN VITRO* НОВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ $\alpha$ -ТОКОФЕРОЛА

Солдатова Ю.В.<sup>@</sup>, Файнгольд И.И., Полетаева Д.А.,

Фадеева Н.В., Курмаз С.В.

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

<sup>@</sup>soldatovayv@gmail.com

( $\pm$ )- $\alpha$ -токоферол (ТФ) - один из высоко биоактивных жирорастворимых витаминов семейства токоферолов и токотриенолов, липофильные молекулы которого способны инактивировать свободные радикалы непосредственно в гидрофобном слое мембран и предотвращать развитие цепи перекисного окисления липидов (ПОЛ) в результате переноса атома водорода на свободный радикал перекиси липидов. Изучение антиоксидантных свойств новых водорастворимых форм ТФ является актуальной задачей биомедицинской химии, поскольку свободнорадикальные реакции участвуют в патогенезе целого ряда заболеваний. Однако его внутреннее применение ограничено из-за низкой растворимости в воде.

Целью данной работы является изучения антиоксидантной активности *in vitro* новых водорастворимых форм ТФ (ТФ<sub>р</sub>), полученных в результате его инкапсулирования в полимерные частицы N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля [1], обладающие низкой цитотоксичностью и способностью проникать в клетки.

Антиоксидантную активность ТФ<sub>р</sub> оценивали по интенсивности ПОЛ в гомогенате головного мозга мышей *in vitro* с использованием ТБК-теста. Было показано, что ТФ<sub>р</sub> при концентрациях 0.5 и 1 мМ ингибирует ПОЛ на 37 и 51% соответственно. Изучена кинетика накопления ТБК-активных продуктов (малонового диальдегида) при спонтанном ПОЛ в присутствии ТФ<sub>р</sub> и свободного ТФ в концентрации 1 мМ. Полученные данные свидетельствуют об эффективном снижении скорости накопления ТБК-активных продуктов и перспективности ТФ<sub>р</sub> как ингибитора процесса перекисного окисления липидов.

Работа выполнена по темам государственного задания АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119071890015-6.

[1] Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Skripets J.A., Komendant R.I., Ignatiev V.M., Emelyanova N.S., Soldatova J.V., Faingold I.I., Poletaeva D.A., Kotelnikova R.A., 2021, Mendeleev Commun. In press.

## МЕХАНИЗМЫ АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ В ВОДНО-ЛИПИДНОЙ И ВОДНОЙ СРЕДАХ

Тихонов И.В.<sup>@</sup>, Бородин Л.И., Рябкова В.А., Плисс Е.М.

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Россия*

<sup>@</sup>tikhonoviv.yosu@gmail.com

Полифенолы (QH<sub>2</sub>) являются одним из основных классов биоантиоксидантов, к которым приковано огромное внимание в свете борьбы с окислительным стрессом. Нами исследована антиоксидантная активность (АОА) ряда поли- и метоксифенолов различных классов (производные пирокатехина и пирогаллола, гидроксикислоты, флавоноиды, катехоламины) при ААРН-инициированном окислении метилинолеата (ЛН) в мицеллах Triton X-100 (310 К, рН 7,4). Эта система была использована как упрощенная модель липидной мембраны. Кинетику поглощения кислорода в процессе окисления изучали с использованием кислородного биологического монитора YSI 5300А. Параметры АОА ( $k_7$  и  $f$ ) определяли по методике, описанной в работе [1].

Обнаружено, что фенолы различных классов существенно различаются по антиоксидантному действию. Так, коэффициенты ингибирования  $f$  для моно- и метоксифенолов не превышают двух (теоретическое значение для фенолов). В тоже время для производных пирокатехина они существенно выше ( $f = 4 - 6$ ). Вероятная причина этого – образование фенольных структур из продуктов превращения антиоксидантов (орто-хинонов) в результате нуклеофильного присоединения к хиноидному кольцу.

Производные пирогаллола и катехоламины в изученных условиях не тормозят окисление ЛН. Причиной этого являются побочные реакции QH<sub>2</sub> или QH<sup>•</sup> с кислородом, приводящие к образованию радикалов HO<sub>2</sub><sup>•</sup> / O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, которые далее ведут цепи окисления. В присутствии фермента супероксиддисмутазы (SOD) эти процессы подавляются, и данные фенолы ингибируют окисление ЛН. В отсутствие SOD производные пирогаллола и катехоламины ингибируют окисление ЛН при более низких значениях рН среды (4 – 6). Это подтверждает участие в побочных реакциях ионизированных форм антиоксидантов (QH<sup>-</sup>, Q<sup>•-</sup>).

При переходе от окисления ЛН в гомогенной среде к мицеллам для большинства полифенолов наблюдается существенное снижение эффективных значений константы скорости реакции QH<sub>2</sub> с

пероксидным радикалом ( $k_7$ ). Оно объясняется образованием водородных связей между ОН-группой фенола и ПАВ или водой, а также распределением антиоксиданта между фазами (водой и внутренней частью мицеллы). Последний фактор представляется определяющим.

При окислении ЛН в мицеллах ингибирование возможно как внутри мицеллы посредством реакции (1), так и в водной среде посредством реакций радикального отрыва (1) и переноса электрона (2). В качестве радикалов  $RO_2^{\bullet}$  в данных реакциях могут выступать: при ингибировании внутри мицеллы – пероксидные радикалы субстрата  $LO_2^{\bullet}$ ; при ингибировании в водной среде – радикалы  $HO_2^{\bullet}$ ,  $O_2^{\bullet-}$ , радикалы инициатора  $tO_2^{\bullet}$ ,  $LO_2^{\bullet}$  (реакция на поверхности мицеллы).



Некоторые антиоксиданты в мицеллах характеризовались более высокими значениями  $k_7$ , чем при окислении ЛН в однородной среде. Обнаружено, что при уменьшении pH АОО таких соединений существенно снижается. Причиной более высоких значений  $k_7$  при pH 7,4 является вклад реакции ионизированных форм антиоксиданта (2) в общее ингибирование.

Исследовать отдельно реакции, протекающие в водной фазе, возможно с использованием модели окисления водорастворимого субстрата (ТГФ) в водном растворе. Нами установлено, что производные пирогаллола и катехоламины проявляют ингибирующее действие даже в отсутствие СОД. Значения  $k_7$  для полифенолов при окислении ТГФ в водном растворе по порядку величины совпадают со значениями  $k_7$  при окислении ЛН в мицеллах. Это подтверждает известный факт: реакционная способность фенолов в реакции (1) слабо зависит от структуры пероксидного радикала.

При снижении pH для всех полифенолов наблюдается значительное уменьшение АОО при окислении ТГФ в водном растворе. По-видимому, уменьшение доли ионизированной формы  $QH^-$  приводит к снижению вклада реакции переноса электрона (2) в общее ингибирование.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-13-00148.

[1] Roginsky V., 2003, Arch. Biochem. Biophys. **414**. 261-270.

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИДИАБЕТИЧЕСКОГО  
ДЕЙСТВИЯ НИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С  
ТИОСУЛЬФАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ  
МИШЕНИ САХАРНОГО ДИАБЕТА II ТИПА**

Файнгольд И.И.<sup>1@</sup>, Солдатова Ю.В.<sup>1</sup>, Полетаева Д.А.<sup>1</sup>, Смолина А.В.<sup>1</sup>,  
Котельникова Р.А.<sup>1</sup>, Санина Н.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка*

<sup>2</sup>*Научно-образовательный центр «Медицинская химия»*

*Московского государственного областного университета, г. Мытищи*  
@ ifaingold@mail.ru

Широкая распространенность сахарного диабета, а именно сахарного диабета II типа (СДII), и отсутствие средств эффективной терапии определяют актуальность данного исследования, делают задачу поиска эффективных антидиабетических средств одной из значимых для медицинской химии. Современные клинические препараты для лечения СДII оказывают симптоматическое действие, проявляют серьезные побочные эффекты, при длительном применении наступает резистентность к ним, требуется комбинированная терапия и индивидуальный подбор препаратов [1, 2]. Учитывая множественность биологических систем, вовлеченных в патогенез и прогрессию СДII, в качестве наиболее перспективного подхода к разработке эффективных препаратов для терапии СДII является поиск фармакологически активных соединений, селективных к ряду терапевтических мишеней СДII: окислительный стресс, неферментативное гликирование белков, полиольный путь метаболизма глюкозы [3,4]. Данный подход является одним из наиболее актуальных направлений современной медицинской химии.

В работе исследовался нитрозильный комплекс железа с тиосульфатными лигандами  $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ТНКЖ), который был синтезирован в лаборатории структурной химии ИПХФ РАН [5]. Биядерные нитрозильные комплексы железа являются синтетическими моделями активных центров нитрозильных [2Fe-2S] белков – природных резервуаров монооксида азота (NO) [6]. Благодаря своей способности донировать NO без дополнительной активации в физиологических условиях, данные соединения представляют значительный интерес для разработки потенциальных лекарственных препаратов антидиабетической направленности.



Проведено комплексное исследование антидиабетического действия ТНКЖ. Показано, что ТНКЖ оказывает влияние на терапевтические мишени СДІ типа *in vitro*: ингибирует процессы перекисного окисления липидов [7] и неферментативного гликирования белка альбумина, а также снижает каталитическую активность фермента полиольного пути метаболизма глюкозы - альдозоредуктазу. В эксперименте *in vivo* на модели сахарного диабета 2 типа у мышей на высокожировой диете с индукцией стрептозотоцином [8] показано, что ТНКЖ дозозависимо снижает уровень глюкозы в крови животных.

Полученные данные указывают на перспективность дальнейшего изучения нитрозильных комплексов железа с целью создания нового класса эффективных лекарственных препаратов для терапии СДІ типа и вызванных им осложнений.

Работа выполнена по теме государственного задания № государственной регистрации АААА-А19-119071890015-6.

[1] Bolen S., Feldman L., Vassy J, et al., 2007, *Annals of Internal Medicine*. **147**. 386–399.

[2] Bergenstal R.M., Bailey C.J., Kendall D.M., 2010, *The American Journal of Medicine*. **123**. 374.e9-374.e18.

[3] Brownlee M., 2005, *Diabetes*. **54**. 1615–1625.

[4] Shah M.S., 2016, *Circ. Res*. **118**. 1808–1829.

[5] Sanina N.A., Aldoshin S.M., Rudneva T.N., et al., 2005, *Russ. J. Coord. Chem*. **31**. 323-328.

[6] Sanina N.A., Aldoshin S.M., 2011, *Russian Chemical Bulletin*. **60**. 1223-1251.

[7] Файнгольд И.И., Котельникова Р.А., Смолина А.В., Полетаева Д.А., Солдатова Ю.В., Покидова О.В., Садков А.П., Санина Н.А., Алдошин С.М., 2019, Доклады Академии Наук (биохимия, биофизика, молекулярная биология). **488**. 571-575.

[8] Furman B.L., 2015, Streptozotocin-induced diabetic models in mice and rats. In: *Current Protocols in Pharmacology*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp.5.47.1–5.47.20.

## СРАВНЕНИЕ ТРЕСКОВОГО ЖЕЛАТИНА И КОЛЛАГЕНА КАК КОМПОНЕНТОВ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Часова В.О.<sup>1@</sup>, Семенычева Л.Л.<sup>1</sup>, Фукина Д.Г.<sup>1</sup>, Егорихина М.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Приволжский исследовательский медицинский университет  
Нижний Новгород, Россия  
@tchasowa.vika@yandex.ru*

Гибридные полимерные материалы на основе природных полимеров находят применение в различных составах для заживления раневых дефектов, скаффолд-технологиях, тканевой инженерии. Коллаген и продукт его денатурации - желатин занимают одно из лидирующих мест в рейтинге материалов для медицины. Сравнительные данные о свойствах гибридных материалов на основе коллагена и желатина чаще всего получены с использованием белков животного происхождения [1]. В тоже время рыбный коллаген все увереннее вытесняет коллаген наземных животных, в связи с тем, что он является гипоаллергенным, так как на 96% идентичен человеческому белку, не является переносчиком инфекционных заболеваний животных, передающихся человеку, его использование не противоречит религиозным представлениям [2]. При разработке материалов для скаффолдов на основе природных белков используют прием введения в их состав фрагментов синтетических полимеров, которые способствуют формированию необходимых пространственно-геометрических структур [3].

Учитывая потенциальную перспективность ТК для медицинских препаратов, в данной работе поставлена цель – получить данные о химических свойствах трескового желатина (ТЖ) в сравнении с ТК на примере ферментативного катализа гидролиза ТЖ и его функциональных свойствах в гибридных гидрогелевых скаффолдах в композиции с фибриногеном (Fn), а также фотокаталитическом синтезе и свойствах его графт-сополимера с полиметилметакрилатом (ПММА). Такие исследования позволят оценить риски использования ТК в связи с его денатурацией при температурах выше 30-40°C и возможность замены ТК на ТЖ в гибридных композициях.

Как и следовало ожидать, ТК и ТЖ имеют сильно различающиеся значения динамической вязкости и близкие

молекулярно-массовые параметры. Гидролиз этих белков под действием тромбина происходит аналогичным образом: макромолекулы с ММ ~ 300 кДа подвергаются гидролизу в значительной степени за первую минуту до пептидов с ММ ~ 20 кДа и преимущественно с ММ ~ 10 кДа. В случае ТЖ происходит нарастание содержания фракции с ММ ~ 10 кДа. Другим отличием процесса гидролиза ТЖ от ТК является сохранение исходной высокомолекулярной фракции в течении всего процесса.

С целью сравнительной оценки биологических свойств ТК и ТЖ были сформированы скаффолды согласно авторской методике. Морфология поверхности скаффолдов, включающих ТК и ТЖ идентична. Следует отметить, что при высокой концентрации белка скаффолды проявляли достаточно выраженную цитотоксичность. Однако у коллагена она была значительно менее выражена.

Также был получен графт-сополимер ПММА-ТЖ в водной эмульсии при использовании фотокатализатора – сложного оксида  $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$ . В водной фазе после синтеза был обнаружен полимер, масса которого увеличилась в сравнении с исходным ТЖ при этом выросла ММ.

В целом, следует заключить, что свойства трескового желатина в сравнении с коллагеном в каталитических процессах: ферментативном гидролизе белков и фотокаталитическом синтезе и свойствах их графт-сополимеров с ПММА отличаются незначительно. Выявленные различия связаны с изменениями надмолекулярной структуры желатина при денатурации коллагена. Однако в гибридных гидрогелевых скаффолдах в композиции с фибриногеном более перспективен тресковый коллаген, проявляющий в сравнении с желатином меньшую цитотоксичность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

[1] Shah B.M., Palakurthi S.S., Khare T., Khare S., Palakurthi S., 2020, *Int. J. Biol. Macromol.* **165**. 722

[2] Egorikhina M.N., Aleynika D.Ya., Rubtsova Y.P., Levin G.Ya., Charykova I.N., Semenycheva L.L., et al., 2019, *Bioact. Mater.* **4**. 334

[3] Schweizer T.A., Shambat S.M., Haunreiter V.D., Mestres C.A., Weber A., Maisano F., et al., 2020, *Emerging Infect. Dis.* **26**. 2448

**ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В НАНОКАНАЛАХ  
СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НАФИОН  
ПО ДАННЫМ ЯМР**

Черняк А.В.<sup>1,2</sup>, Слесаренко Н.А.<sup>1</sup>, Волков В.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup> *Научный центр РАН, Черноголовка, Россия*

@chernyak@icp.ac.ru

На примере сульфокатионообменных перфторированных мембран Нафион рассматриваются особенности гидратации, ионной подвижности и самодиффузии катионов ряда щелочных металлов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  методом ЯМР. Числа гидратации  $h$  катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , рассчитанные из температурных зависимостей химических сдвигов ядер  $^1\text{H}$  молекул воды, в мембранах Нафион равны  $5 \pm 1$ ,  $6 \pm 1$ ,  $1 \pm 0.2$  при контакте мембран с водой [1]. Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{133}\text{Cs}$  измерены коэффициенты самодиффузии молекул воды и, впервые, коэффициенты самодиффузии противоионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  [1]. Коэффициенты самодиффузии катионов в мембранах Нафион располагаются в ряду  $\text{Li}^+ \geq \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$ , в то время как, в водных растворах хлоридов наблюдается обратная последовательность:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$ . Такое изменение ряда трансляционной подвижности катионов цезия объясняется тем, что в мембране Нафион катион  $\text{Cs}^+$  и сульфогруппы образуют контактные ионные пары о чем, в частности, свидетельствует меньшее число гидратации катионов и большая энергия активации самодиффузии в Нафион.

Исходя из данных по ЯМР релаксации ядер  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{133}\text{Cs}$  установлено, что диффузия катионов контролируется элементарными скачками ионов между сульфогруппами. Перемещение катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  обладающих большой энергией гидратации происходит в результате перегруппировки водородных связей между молекулами воды первой гидратной оболочки и молекулами воды следующих сфер гидратации, среднеквадратичная длина диффузионного скачка составляет 0.15 нм. Катион  $\text{Cs}^+$  совершает непосредственные трансляционные перемещения между соседними сульфогруппами на расстояние около 0.7 нм. Методом импедансной спектроскопии измерены проводимости катионов в мембранах. Величины ионных проводимостей  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  в мембранах Нафион изменяются таким же образом, как и коэффициенты самодиффузии. Зависимости ионных

проводимостей и коэффициентов самодиффузии от температуры и влагосодержания симбатны. Величины ионных проводимостей, рассчитанные из коэффициентов самодиффузии на основании уравнения Нернста-Эйнштейна для мембран Нафион близки [1-3]. Взаимосвязь между структурой полимерной матрицы мембран, гидратацией катионов, переносом катионов и молекул воды в различных пространственных масштабах может быть объяснена на основании структурной модели наноканалов в мембранах [2, 3]. Из этой модели следует, что, именно, трансляционные перемещения катионов между сульфогруппами контролирует макроперенос, это позволяет объяснить наблюдаемые особенности ионного транспорта.

Эти факторы обуславливают механизм ионной проводимости. Показано, в частности, что, варьируя влагосодержание мембран, можно создавать условия для преимущественного переноса целевого катиона. При совместной сорбции катионов натрия и цезия, подвижность  $\text{Cs}^+$  возрастает с ростом доли  $\text{Na}^+$  катионов. Селективный перенос катиона  $\text{Cs}^+$  объясняется тем, что в  $\text{Na}^+ + \text{Cs}^+$  форме влагосодержание мембраны выше по сравнению с индивидуальной  $\text{Cs}^+$  формой, чему также способствует уширение транспортного канала [3, 4].

ЯМР измерения выполнены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Центра коллективного пользования НЦЧ РАН, г. Черноголовка. Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер государственной регистрации АААА-А19-119071190044-3.

[1] Vitaly I. Volkov, Alexander V. Chernyak, Oleg I. Gnezdilov and Vladimir D. Skirda., 2021 (In press), Solid State Ionics.

[2] Волков В.И., Маринин А.А., 2013, Успехи химии. **82**. 248-272.

[3] Vitaliy I. Volkov, Alexander V. Chernyak, Irina A. Avilova, Nikita A. Slesarenko, Daria L. Melnikova, Vladimir D. Skirda, 2021, Membranes. **11**. 385.

[4] Волков В.И., Сидоренкова Е.А., Корочкова С.А., Новиков Н.А., Сокольская И.Б., Тимашев С.Ф., 1994, ЖФХ. **68**. 309-316.

## ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОГО ЦЕНТРА ТРАНСАМИНАЗЫ ИЗ *Aminobacterium colombiense* РАСЧЕТНЫМИ И КИНЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Шилова С.А.<sup>@</sup>, Хренова М.Г., Безсуднова Е.Ю.

*Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский  
центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской*

*академии наук, Москва, Россия*

<sup>@</sup>zavyalovasonya@yandex.ru

Трансаминазы (ТА) катализируют стереоселективный перенос аминокислоты с аминокислоты/амин на кетокислоту/кетон, используя кофактор пиридоксаль-5'-фосфат (PLP). ТА из *Aminobacterium colombiense* (Amico) относится к IV типу укладки PLP-связывающего домена, при этом набор аминокислотных остатков в активном центре (АЦ) отличается от таковых у трех канонических подсемейств ТА IV типа - ТА D-аминокислот (ДААТ), ТА разветвленных L-аминокислот (BCAT) и ТА R-первичных аминов (R-ТА) [1]. По субстратной специфичности Amico относится к подсемейству ДААТ: Amico катализирует реакцию трансаминирования между D-аланином и  $\alpha$ -кетоглутаратом с образованием пирувата и D-глутаминовой кислоты в прямом и обратном направлениях. Наибольшая активность Amico наблюдается при pH 8-9 и температуре 60°C. В реакции с 50 мМ D-аланина и 10 мМ  $\alpha$ -кетоглутарата в оптимальных условиях активность фермента составляет 3,2 мкмоль/мин·мг. Для понимания устройства АЦ и механизма узнавания субстратов новым ферментом методами молекулярной динамики были смоделированы его комплексы с субстратами D-глутаминовой кислотой (Рис.1) и D-лейцином. Полученные модели позволили определить важные для связывания субстратов остатки и водородные связи, формирующие активный центр. Для проверки результатов анализа расчётной модели были получены мутантные формы Amico с точечными заменами по ключевым аминокислотным остаткам и определены константы связывания нескольких субстратов (D-глутаминовая кислота, D-аланин, D-лейцин, D-фенилаланин, D-орнитин) в активном центре вариантов кинетическими методами по полуреакции. Было определено, что вариант Amico R27L полностью потерял активность с любыми D-аминокислотами, а для варианта Amico R88L константы специфичности к D-глутаминовой кислоте, D-аланину, D-лейцину и D-

орнитину понизилась в 3-8 раз, при этом у вариантов с заменами K99A, H101A и D100A наблюдаемые изменения в константах связывания и константах специфичности были незначительными. Наблюдаемые изменения были интерпретированы в контексте перераспределения водородных связей и гидрофобных взаимодействий в результате введения точечных замен. Полученные данные указывают на ключевую роль остатков R27 и R88 в связывании субстратов для эффективного протекания реакций трансаминирования, катализируемых Amico.

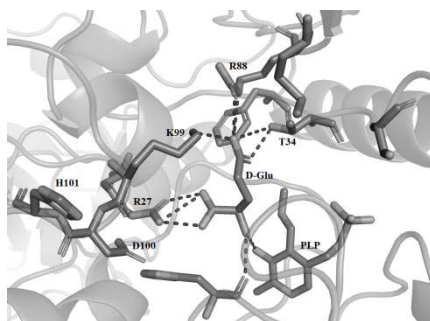


Рис.1. Активный центр модели комплекса Amico с D-глутаминовой кислотой.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-14-00164.

[1] Hohne et al (2010), Nat Chem Biol. 6. 807-813

## **ВЛИЯНИЕ ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСАНА НА ПОВЫШЕНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ В ПОЧВАХ СУРХАНДАРЬИНСКОЙ ОБЛАСТИ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**Эшкарраев С.Ч.<sup>@</sup>, Тураев Х.Х., Эшкораев С.С.**

*Термезский государственный университет, Республика Узбекистан  
@esadir\_74@rambler.ru*

В 60-х и 80-х годах XX века тысячи тонн пестицидов использовались в сельскохозяйственном секторе Республики Узбекистан для борьбы с сельскохозяйственными вредителями и болезнями. Для этого по всей стране создано более 500 сельскохозяйственных аэродромов. За эти годы из-за применения ДДТ, ГХЦГ и других видов пестицидов в 4-7 раз увеличилось онкологическое, сердечно-сосудистое и заболевания пищеварительной системы. В результате к 1990-м годам использование пестицидов в сельском хозяйстве было запрещено государством. Но сотни тонн пестицидов смешались с почвой на бывших сельскохозяйственных аэродромах и продолжают наносить вред почве по сей день. Только в Сурхандарьинской области есть 52 бывших сельскохозяйственных аэродрома, большая часть которых сейчас используется фермерскими хозяйствами и населением в качестве сельскохозяйственных угодий. В период с 1990 по 2018 год 45% населения, проживающего в этих районах, были госпитализированы с раком пищеварительной системы, и почти половина из них умерла в возрасте до 60 лет. По данным Сурхандарьинского областного онкологического диспансера, заболеваемость раком в области в 2018 году увеличилась в 12 раз по сравнению с 1990 годом. Из 176 пациентов, обратившихся в диспансер в 2018 году, 128 (72,7%) проживали на бывших сельскохозяйственных аэродромах или поблизости от них [1, 2].

Радионуклиды, вызывающие рак в организме человека, - это калий-40, стронций-90, цезий-137 и другие. Согласно нашим исследованиям с 2018 года, хотя радионуклиды в почве оказывают более сильное пагубное воздействие в районах с высоким уровнем пестицидов, основная цель нашего исследования - определить, как пестициды в почве влияют на движение и концентрацию радионуклидов.

Для изучения влияния пестицидов на повышение радиоактивности почвы в очищенные от добавок образцы почвы



искусственно добавляли пестицид (α-гексахлорциклогексан - α-GXSG). Количество добавленного к почве α-GXSG приведено в таблице 1.

Таблица 1. **Количество добавленного к почве α-GXSG**

№ №	Штрих код проб	Масса образцов, г	Масса добавленной к почве α-ГХЦГ, г
1	T-20-1	50,0	0,001
2	T-20-2	50,0	0,002
3	T-20-3	50,0	0,003
4	T-20-4	50,0	0,004
5	T-20-5	50,0	0,005
6	T-20-6	50,0	0,01
7	T-20-7	50,0	0,05
8	T-20-8	50,0	0,1

Пестициды были добавлены к 8 образцам почвы и 2 образца чистой почвы для фона (всего 10 образцов), каждый из которых был засажен ветками цветов алоэ 15 марта 2020 года. Все цветы в горшках получали одинаковое количество питательных веществ и минеральных удобрений. Через три месяца, когда ветви алоэ в горшках 6.7 и 8 высохли, количество пестицидов и радионуклидов во всех образцах почвы было проверено на масс-спектрометре Delta-Plus.

Мы также можем сказать это по тому факту, что растение алоэ в горшках 6, 7 и 8 засохло. Также было доказано, что он оказывает положительное влияние на рост растений, когда количество пестицида меньше 0,003 мг. В частности, сеянцы алоэ в 1-м, 2-м и 3-м соцветиях выросли в 2 раза выше остальных сеянцев, их окраска также была темно-зеленой. Насекомые начали поедать рассаду в оставшихся горшках, листья пожелтели, и высота была слишком низкой. Сеянцы в горшках 6, 7 и 8 засохли. Я думаю, эффект заключался в том, что количество пестицидов в них было намного выше, чем обычно. Вы можете видеть, что содержание радионуклидов цезия-137 и стронция-90 в почве очень низкое.

- [1] Диссертация PhD Эшкараева С.Ч. Самарканд-2020. С.110.
- [2] S. Eshkarayev Radiometric Determination of the presence of cesium-137 and strontium -90 radionuclides in food. European journal of molecular & clinical medicine. Том 7 выпуск 11, 2020 ISSN: 2515-8261.

## ИНИЦИИРОВАННОЕ 2,2'-АЗОБИС(2-АМИДИНОПРОПАН) ДИГИДРОХЛОРИДОМ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛОЛЕАТА В МИКРОЭМУЛЬСИИ

Якупова Л.Р.<sup>@</sup>, Сафиуллин Р.Л.  
УфИХ УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия  
<sup>@</sup>stargar@inbox.ru

Рассмотрены кинетические закономерности окисления метилового эфира олеиновой кислоты (метилолеат, субстрат, МО) в мицеллах, образованных поверхностно-активным веществом тритон Х-100. Окисление инициировали водорастворимым 2,2'-азобис(2-амидинопропан) дигидрохлоридом. Это диазосоединение в последнее время широко используется в водных системах для тестирования антиоксидантов.

Окисление метилолеата кислородом воздуха проводили при температуре 333 К. Соотношение водной и органической фаз = 3/1 v/v. За поглощением кислорода следили с помощью универсальной манометрической дифференциальной установки. Показано, что при концентрации тритон Х-100 в интервале 0.1÷0.5 моль/л скорость окисления метилолеата ( $w$ ) не меняется. Дальнейшие опыты проводили при [тритон Х-100] = 0.2 моль/л. Изучены кинетические закономерности окисления метилолеата: зависимость скорости  $w$  от концентрации субстрата (рис. 1) и инициатора (рис. 2). Найден условия, при которых окисление метилолеата протекает по радикально-цепному механизму с квадратичным обрывом цепи.

Скорость инициирования ( $w_i$ ) определена методом ингибиторов с учетом уравнения  $\tau = f[\text{InH}]/w_i$ . Окисление метилолеата в микроэмульсии проводили в присутствии  $\alpha$ -токоферола и тролокса. Длину индукционного периода находили, обрабатывая кинетические кривые поглощения кислорода в координатах уравнения (1):

$$\tau = \int_0^{\infty} \left( 1 - \left( \frac{w}{w_0} \right)^2 \right) dt, \quad (1)$$

где  $w$  – скорость ингибированного окисления,  $w_0$  – скорости неингибированного окисления.

Для расчета константы скорости реакции пероксильного радикала метилолеата с  $\alpha$ -токоферолом и тролоксом кинетические кривые поглощения кислорода при окислении метилолеата в присутствии ингибитора (рис. 3) преобразовывали в координатах уравнения:

$$\Delta[\text{O}_2] = k_2 \cdot (k_7)^{-1} \cdot [\text{RH}] \cdot \ln(1-t/\tau).$$

Получено ( $f k_7 \times 10^4$ , л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, 333 К): (2.9±0.6) и (6.4±0.5), для α-токоферол и тролокса, соответственно.

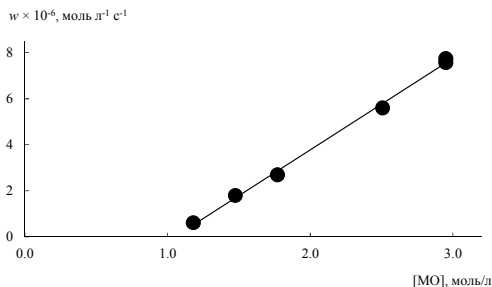


Рис. 1. Зависимость  $w$  от концентрации МО. Условия реакции:  $[\text{АБАП}] = 4.1 \times 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $[\text{тритон X-100}] = 0.2$  моль/л, 333 К. Растворитель для субстрата хлорбензол.

Рис. 2. Зависимость  $w$  от концентрации АБАП. Условия реакции:  $[\text{RH}] = 2.95$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>,  $[\text{тритон X-100}] = 0.2$  моль/л, 333 К.

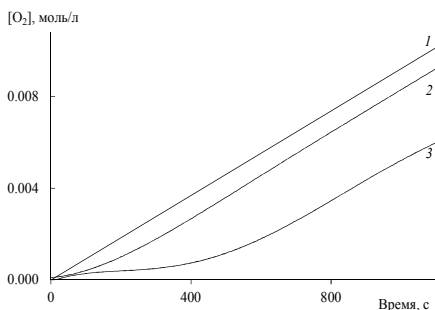
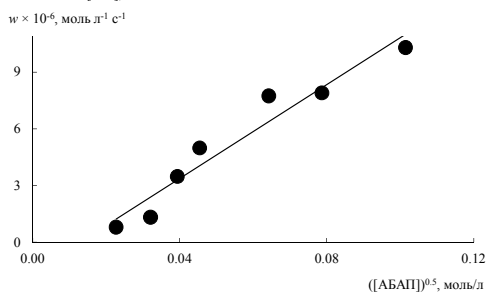


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении метилолеата. Условия реакции:  $[\text{МО}] = 2.7$  моль/л,  $[\text{АБАП}] = 4.8 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{тритон X-100}] = 0.2$  моль/л, 333 К, без ингибитора (1),  $[\alpha\text{-токоферол}]$ :  $1.1 \cdot 10^{-5}$  моль/л (2),  $7.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л (3).

Работа выполнена по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН ААААА20-120012090019-1.

*Химическая физика процессов и  
технологий, определяющих  
развитие современной  
цивилизации*

## РЕШЕНИЕ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ С ПОМОЩЬЮ РТС MATHCAD PRIME

Алекторов А.А., Шарипова Г.М., Сафарова И.В.  
ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»  
*gulnaz-sharipova@list.ru*

Известно, что для корректного моделирования промышленного процесса необходимо построить кинетическую модель, следовательно, решить обратную задачу химической кинетики – систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнении (СОНДУ). СОНДУ в случае кинетической модели сложной многоступенчатой химической реакции часто характеризуется высокой степенью жесткости, что приводит к определенным затруднениям при моделировании. В связи с этим, данная работа посвящена изучению возможностей программного обеспечения РТС Mathcad Prime для решения прямой и обратной задачи химической кинетики на примере модельной реакции инициированного азобисизобутиронитрилом окисления 1,4-диоксана в присутствии антиоксиданта (АО). В качестве объекта принята классическая схема радикально-цепного окисления органических соединений в присутствии АО [1]. Для анализа механизма реакции использованы экспериментальные данные, полученные ранее [2]. Математической моделью служила СОНДУ накопления, расходования каждого компонента, записанная согласно закону действующих масс. Для решения прямой и обратной задачи данной сложной реакции были опробованы различные комбинации функций решателей, в результате чего было выявлено, что для решения прямой задачи наиболее предпочтительно использование решателя Odesolve, благодаря автоматическому анализу вводимых данных, для определения жесткости системы ОНДУ. Прочие решатели из-за жесткости поставленных в данных расчетах задач, выдавали некорректные кинетические кривые – нулевые или уходящие в отрицательные значения. Для решения обратной задачи наиболее предпочтительным оказалось использование решателя Minerr.

[1] Denisov E.T., Mitskevich N.I., Agabekov V.E. New York: Consultants Bureau, 1977, 355.

[2] Хайруллина В.Р., Герчиков А.Я., Сафарова А.Б., Халитова Р.Р., Спивак А.Ю., Шакурова Э.Р., Одинокоев В.Н., Кинетика катализ, 2011, 52 (2), 93-198.

**МИКРОМАГНИТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
МАГНИТОРЕЗИСТИВНОГО ОТКЛИКА БИОСЕНСОРА  
CoFeB/Ta/CoFeB НА НАНОЧАСТИЦЫ Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Аллаяров Р.С.<sup>@</sup>, Коплак О.В., Моргунов Р.Б.

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*  
<sup>@</sup>rusallasad@gmail.com

Спин-вентильные структуры, демонстрирующие эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС), востребованы для задач детекции магнитомеченных биологических объектов [1]. Их можно интегрировать в аналитические устройства для обеспечения высокоскоростного считывания и линейности отклика сигнала, а также повышения чувствительности и точности измерений [2-4].

Технология бесконтактного считывания сигнала потенциально важна для *in vivo* приложений. Слабое микроволновое излучение, не разрушающее биологические объекты, эффективно для определения состояния спинового вентиля. Поэтому для разработки бесконтактного устройства весьма перспективным является использование отклика микроволнового магнитосопротивления ГМС-сенсора на присутствие на его поверхности магнитных наночастиц.

В данной работе представлены теоретические расчеты микроволнового отклика платформы CoFeB/Ta/CoFeB и тонкой пленки CoFeB на осаждение магнитных наночастиц Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на их поверхности. Расчеты производятся при помощи пакета микромагнитного моделирования OOMMF.

Согласно экспериментальным данным ЭПР - спектроскопии, система “платформа - наночастицы” является изотропной для параллельных ( $P^{\uparrow}$  и  $P^{\downarrow}$ ) состояний намагниченности слоев платформы CoFeB/Ta/CoFeB и для отдельной тонкой пленки CoFeB. Микромагнитное моделирование предсказывает заниженное эффективное поле, действующее на частицы. Из-за этого суммарное эффективное поле у системы “платформа - наночастицы” становится близким к нулю.

Платформа CoFeB/Ta/CoFeB обладает отрицательным микроволновым магнитосопротивлением, которое чувствительно к присутствию магнитных наночастиц на поверхности. Нами разработана микромагнитная модель, которая предсказывает перемагничивание и изменение магнитосопротивления платформы под наночастицами. Расчеты согласуются с экспериментальными данными

и показывают подавление отрицательного магнитосопротивления платформы на перемагниченных участках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания АААА-А19-119092390079-8 и поддержана грантом Президента РФ 2644.2020.2.

- [1] Huang H. T., 2019, SPIN. **09**.1940002.
- [2] Graham D.L., 2005, Sensors and Actuators B: Chemical. **107**(2). 936-944
- [3] Graham D.L., 2002, J. Appl. Phys. **91**. 7786–7788
- [4] Schotter J., 2002, IEEE Trans. Magn. V. **38**. 3365–3367

## **МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КАРБАМАТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

**Бабамуратов Б.Э.<sup>1</sup>, Тураев Х.Х.<sup>1</sup>, Эшкараев С.Ч., Джалилов А.Т.<sup>2</sup>**  
<sup>1</sup>*Термезский государственный университет, Республика Узбекистан*  
<sup>2</sup>*Ташкентский научно-исследовательский институт  
химической технологии, Республика Узбекистан*

Известно, что его производные, такие как целлюлоза, также являются одними из важнейших полимерных соединений. Производные целлюлозы широко используются во многих областях. В частности, это основной источник сырья для производства гидрогелей и аэрогелей в текстильной промышленности, полиэтиленовых изделиях, пищевой, фармацевтической и химической промышленности [1].

В природе основу целлюлозы составляют растения, то есть целлюлозу в основном добывают из растений. Однако из-за высокого спроса на производные целлюлозы она не может полностью удовлетворить спрос на них [2]. Для решения этих задач необходимо проводить исследования по увеличению разнообразия целлюлозных продуктов, расширению области применения и определению оптимальных условий синтеза продуктов.

Одним из продуктов, получаемых модификацией целлюлозы и являющихся альтернативой многим полимерам и широко используемых, является карбаматная целлюлоза [3].

Первоначально эксперимент проводится в трубе с тремя соплами, снабженной термометром, обратным охладителем и автоматической мешалкой. Для этого мочевины растворяют в дистиллированной воде, чтобы приготовить растворы разной температуры и растворы мочевины разной концентрации. Этот процесс основан на коэффициенте растворимости мочевины. В этом случае готовят 5-55% растворы мочевины. Затем приготовленные растворы мочевины медленно добавляют к целлюлозной крошке и перемешивают с помощью механизма перемешивания. Этот процесс проводят в диапазоне температур 20-35°C в течение от 30 минут до 240 минут. Полученный продукт фильтруют и помещают в печь при температуре 35-45°C для сушки. Продукт, просушенный в течение примерно 2 часов, помещают в чашку Петри и затем в микроволновую печь мощностью 700 Вт. Изделие нагревают при максимальной температуре 10-15 минут. Затем продукт вынимают из микроволновой печи и тщательно промывают дистиллированной водой.



В процессе модификации целлюлозы в присутствии мочевины в реакции, проводимой с использованием растворов мочевины разной концентрации, изучена концентрационная зависимость мочевины от выхода реакции.

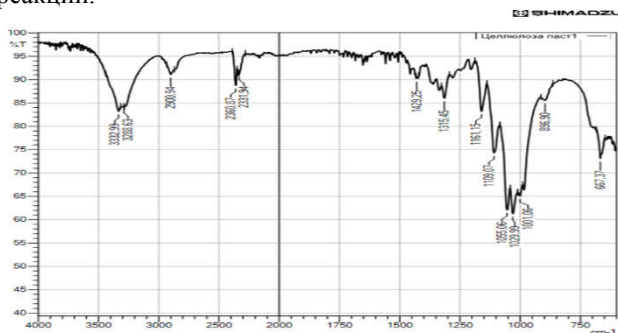


Рис. ИК-спектр карбамата целлюлозы.

ИК-спектральный анализ продукта, полученного модификацией целлюлозы, показал, что в области поглощения  $3332\text{ см}^{-1}$  и  $3288\text{ см}^{-1}$  наблюдаются валентные колебания, принадлежащие группам  $\text{NH}_2$  и  $\text{NH}$ , а в области поглощения  $1109\text{ см}^{-1}$  - связь C-N в атоме углерода целлюлозы, и связь образуется между аминогруппой мочевины. Можно видеть, что валентные колебания в полях  $1001\text{ см}^{-1}$ ,  $1029\text{ см}^{-1}$  и  $1056\text{ см}^{-1}$  обусловлены атомами углерода в молекуле целлюлозы

- [1] Бабамуратов Б.Э., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т. Изучение взаимодействия целлюлозы с мочевиной с получением карбаматной целлюлозы. *Universum: Химия и биология*. – 2021. – №. 2 (80). – С. 50-53.
- [2] Babamuratov B.E., Turaev H.H. Separation of cellulose from various plants containing cellulose. *Всероссийская Школа-конференция молодых ученых с международным участием «Фундаментальные науки - специалисту нового времени»*. Россия, г. Иваново, 26-30 апреля 2021-г. -С. 152.
- [3] B.E. Babamuratov, H.H. Turaev, A.T. Djalilov, H.S. Beknazarov. Synthesis of cellulose carbamate and its properties. *«Свиридовские чтения–2021» 9-я Международная конференция по химии и химическому образованию*. Минск, Беларусь 2021 г. 13–14 апреля, -С. 73.

## КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ МЕТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ ОКТЕНА-1

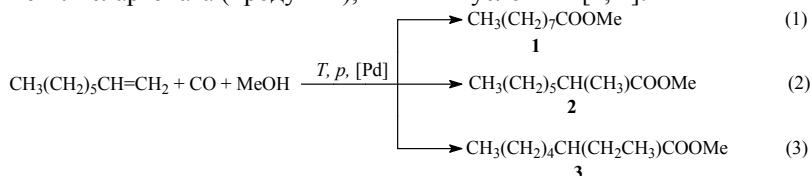
Баташев С.А.<sup>@</sup>, Севостьянова Н.Т.

Тульский государственный педагогический университет

им. Л.Н. Толстого, Россия

<sup>@</sup>tulapharma@gmail.com

Метоксикарбонилирование октена-1 открывает возможность одностадийного синтеза сложных эфиров, в частности метилпеларгоната (продукт **1**), в мягких условиях [1, 2]:



СО и метанол получают в основном из синтез-газа – продукта переработки нефти и природного газа. Однако синтез-газ может быть получен из каменного угля, запасы которого превосходят запасы нефти и природного газа, и отходов биомассы (возобновляемого источника сырья). Таким образом, алкоксикарбонилирование нацеливает на переход от традиционного сырья к альтернативному, в том числе возобновляемому. Кроме того, в присутствии эффективных палладиевых катализаторов реакция протекает в мягких условиях, и единственными побочными продуктами реакции являются изомерные сложные эфиры, что соответствует принципам ресурсосбережения.

Продукт **1** представляет интерес как потенциальный полупродукт в фармацевтическом синтезе, все три продукта можно применять для получения амидов – добавок при формировании водостойких гипсовых плит. Наиболее активными и селективными (по продуктам линейного строения) катализаторами реакции являются гомогенные системы, на основе соединений Pd и добавок органофосфинов и кислот. В данном сообщении в продолжение начатых ранее исследований [1] представлены результаты кинетического моделирования метоксикарбонилирования октена-1.

Ранее [1] были проведены однофакторные эксперименты по влиянию давления СО и концентрации метанола, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub> и TsOH·H<sub>2</sub>O на метоксикарбонилирование октена-1. На основании этих результатов была определена дифференциальная селективность (S<sub>1</sub>) по продукту **1** на всем протяжении реакции (детали расчетов – в работе

[2]). В ходе каждого опыта в разные моменты времени определялись текущие концентрации эфиров  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$ . Для этого в среднем отбиралось 8-11 проб реакционной массы. Зависимости концентрации метилпеларгоната  $C_1$  от суммарной концентрации ( $C_1+C_2+C_3$ ) были линейными на всем протяжении реакции до достижения конверсии октена-1 85,6-95,5 % за 70-150 мин. Для  $S_1$  можно записать:

$$S_1 = r_1 / (r_1 + r_2 + r_3) = dC_1 / d(C_1 + C_2 + C_3).$$

$S_1$  рассчитывали как тангенс угла наклона линейной зависимости  $C_1$  от ( $C_1+C_2+C_3$ ) на всем протяжении реакции.  $S_1$  в ходе каждого опыта не менялась во времени и зависела лишь от начальных условий опыта – давления CO, концентрации метанола и компонентов каталитической системы. Были получены следующие зависимости  $S_1$  с коэффициентами детерминирования  $R^2$  0,922-0,999:

$$S_1(\%) = (87.2 \pm 1.2) - (13.1 \pm 1.6) \cdot 10^{-6} \cdot P_{CO} + (3.90 \pm 0.58) \cdot 10^{-12} \cdot P_{CO}^2 - (0.404 \pm 0.064) \cdot 10^{-18} \cdot P_{CO}^3 \quad (4)$$

$$S_1(\%) = (78.6 \pm 1.7) - \frac{3.21 \pm 0.56}{C_0(\text{MeOH})} \cdot \exp \left[ - \left( (1.50 \pm 0.32) \cdot \ln \frac{C_0(\text{MeOH})}{0.240 \pm 0.026} \right)^2 \right] \quad (5)$$

$$S_1(\%) = (70.33 \pm 0.57) + \frac{(11.5 \pm 2.1) \cdot C_{\text{PPh}_3}^{(1.57 \pm 0.69)}}{(4.7 \pm 1.1) \cdot 10^{-4} + C_{\text{PPh}_3}^{(1.57 \pm 0.69)}} \quad (6)$$

$$S_1(\%) = (58.58 \pm 0.98) + \frac{(18.5 \pm 1.7) \cdot C_{\text{TsOH}}^{(-4.5 \pm 1.6)}}{(3.26 \pm 0.28) \cdot 10^7 + C_{\text{TsOH}}^{(-4.5 \pm 1.6)}} \quad (7)$$

В исследуемом интервале концентраций  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  ( $0.1-1.5$ )  $\cdot 10^{-2}$  М  $S_1$  была постоянна и равна 63,5±2,4 (%).

Уравнения (4)-(7) составляют модель селективности реакции по продукту **1**, работающую на всем протяжении реакции до глубоких конверсий октена-1 в условиях:  $T=378$  К,  $P_{\text{CO}}=(1,0-5,0) \cdot 10^6$  Па, концентрации (моль/л):  $C_0(\text{C}_8\text{H}_{16})=0,10$ ,  $C_0(\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2)=(1,0-2,0) \cdot 10^{-3}$ ,  $C_0(\text{PPh}_3)=(0,4-4,8) \cdot 10^{-2}$ ,  $C_0(\text{TsOH})=(0,6-6,0) \cdot 10^{-2}$ . Во всех опытах конверсия октена-1 варьировала в пределах 80,0-95,5 %, выход продукта составлял 50,0-69,2 %.

Объяснение полученным результатам может быть дано в рамках многомаршрутного гидридного механизма, дополненного реакциями лигандного обмена между палладиевыми комплексами [2].

[1] Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Зарытовский В.М., 2005, Катализ в промышленности. **2**. 25-33

[2] Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., 2020, Изв. АН, Сер. Хим. **8**. 1561-68

## НОВЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРОВ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ АЛКАНОЛОВ

Баташев С.А.<sup>@</sup>, Севостьянова Н.Т.

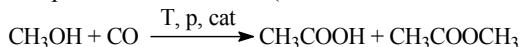
*Тулский государственный педагогический университет*

*им. Л.Н. Толстого, Россия*

*@tulapharma@gmail.com*

Карбонилирование алканолов с использованием CO вызывает интересы исследователей на протяжении многих десятилетий. Этот процесс позволяет из очень доступного сырья получать ценные карбоновые кислоты и сложные эфиры одностадийным синтезом, следуя основным принципам экологической безопасности и ресурсосбережения, поскольку при использовании эффективных катализаторов карбонилирование протекает в мягких условиях с минимальным образованием побочных продуктов (как правило, простых эфиров). Кроме того, карбонилирование нацеливает на переход от традиционного органического сырья (нефти и природного газа) к альтернативному – каменному углю и биомассе (возобновляемое сырье). Карбоновые кислоты и их сложные эфиры находят широкие области применения. В частности, мителацетат – растворитель, сырье для специй и кожи, альтернативный вид углеродного сырья для получения этанола путем гидрирования и роста клеток в биотехнологии. Пропионовая кислота – пищевой консервант, поскольку подавляет рост плесени и бактерий. Этилпропионат – полупродукт в производстве пластмасс, фармпрепаратов, ароматизаторов и пестицидов. Нами представлен краткий анализ мировых исследований последних десяти лет (более 100 работ) в области карбонилирования одноатомных и многоатомных алканолов. Было установлено, что за указанный период исследовалось карбонилирование двух одноатомных и двух многоатомных спиртов.

*Карбонилирование метанола (наибольшее количество работ):*



Условия реакции: гетерогенные и гомогенные катализаторы на основе Ir, Rh, Ni, Sn, Cu, Re, Pt, Ir-La, Ir-Ru-Zn, Al-Rh, Al-Ru, Cu-Ti, морденит-цеолит (в отсутствие металлов) при температуре 130-300 °C и давлении CO 0,75-4,0 МПа.

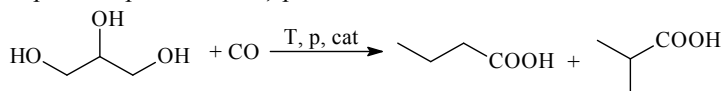
*Карбонилирование этанола:*



Условия реакции: гомогенные и гетерогенные катализаторы на основе Ir-Ru, Ir-In, Rh-Li, Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (Rh, нанесенный на пористую Cs-замещенную гетерополикислот, Rh/NaI3X (где X – цеолит) при температуре 170-200°C и давлении CO 3,0 МПа.

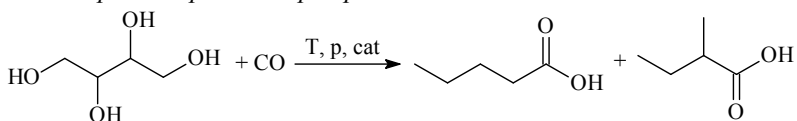
Работы по карбонилированию других одноатомных спиртов за последние десять лет не найдены.

*Карбонилирование глицерина:*



Высшие полиолы C<sub>n</sub>H<sub>n+2</sub>(OH)<sub>n</sub> карбонилируются до монокарбоновых кислот C<sub>n+1</sub> [1]. При гомогенном катализе соединениями Rh или Ir с сокатализатором HI глицерин преобразуется в смесь масляной и изомасляной кислот [1, 2]. Побочные продукты: винилуксусная и кротоновая кислоты, аллилацетат, аллилийодид, н- и изо-пропилацетаты, н- и изо-пропилиодиды. Условия реакции: гомогенные катализаторы на основе Rh, Ir и гетерогенный катализатор – закрепленный на полистироле комплекс Rh(I) с имидазолом – при 180°C и давлении CO 3,0-3,5 МПа.

*Карбонилирование эритрита:*



При катализе системой [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>/HI (или CH<sub>3</sub>I) в среде CH<sub>3</sub>COOH с добавлением воды (6,7/1,5 (об.)) при 180 °C и давлении CO 3,0 МПа образовались пентановая и 2-метилмасляная кислоты (3,3:5,2 мол.) [1].

Таким образом, разработанные гомогенные и гетерогенные катализаторы позволяют получать карбоновые кислоты и (или) их сложные эфиры карбонилированием спиртов оксидом углерода (II) в мягких условиях с минимальным количеством побочных продуктов. В ряде случаев удалось полностью отказаться от традиционно используемых добавок йодидов и перейти с использования металлов платиновой группы на более доступные переходные металлы.

[1] Coskun T., Conifer C.M., Stevenson L.C., Britovsek G.J., 2013, Chem. Eur. J. **19**. 6840-44

[2] Molla R.A., Ghosh K., Roy A.S., Islam Sk.M., 2015, J. Mol. Catal. A: Chem. **396**. 268-74

## СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА (II) В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИИ АЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ

Баташев С.А. @, Севостьянова Н.Т.

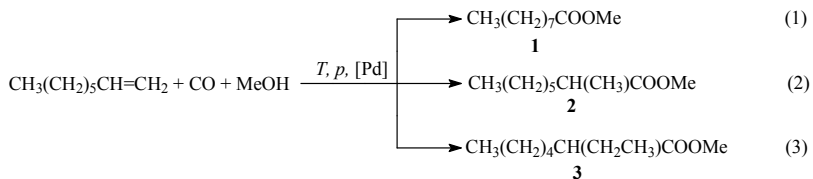
*Тульский государственный педагогический университет*

*им. Л.Н. Толстого, Россия*

@ tulapharma@gmail.com

Алкоксикарбонилирование соединений с кратной связью С-С представляет собой одностадийный ресурсосберегающий экологически безопасный способ получения сложнэфирных продуктов с участием СО. В настоящее время основным источником СО является синтез-газ, использование которого нацеливает на переход к альтернативным, в том числе возобновляемым видам сырья. Так, синтез-газ может быть получен из каменного угля, запасы которого превосходят запасы нефти и природного газа, или отходов растительного сырья (возобновляемый сырьевой источник). В этой связи исследования процессов с участием СО активно продолжаются на протяжении ряда десятилетий. С другой стороны, алкоксикарбонилирование имеет ряд преимуществ перед традиционным способом получения сложных эфиров этерификацией. В частности, в присутствии гомогенных Pd-фосфиновых каталитических систем реакция протекает региоселективно (в направлении линейных продуктов) в мягких условиях.

Несмотря на серьезный прогресс в алкоксикарбонилировании внедренных в промышленности процессов крайне мало. Одна из причин – высокая стоимость катализаторов (не только Pd, но и наиболее эффективных дифосфиновых промоторов). Кроме того, палладиевые катализаторы требуют присутствия промотирующих добавок сильных Н-кислот, вызывающих коррозию стального промышленного оборудования, или кислот Льюиса, в ряде случаев дорогостоящих. Таким образом, интерес представляет замена традиционных палладиевых каталитических систем катализаторами на основе более дешевых металлов в отсутствие сильных протонных кислот. В данной работе исследована каталитическая активность соединений кобальта ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) в метоксикарбонилировании октена-1:



Продукты реакции могут использоваться как добавки при формировании водостойких гипсовых плит. Целевой продукт **1** представляет интерес для синтеза фармацевтических субстанций.

Известно, что реализация алкоксикарбонилирования требует создания окислительно-восстановительной среды, а механизмы реакции (гидридный и алкоголятный) включают каталитические формы  $\text{Me}^0$  и  $\text{Me}^{+2}$ . В системах карбонилирования восстановление  $\text{Pd}^{+2}$  до  $\text{Pd}^0$  может протекать под действием первичных / вторичных спиртов или CO. Восстановление  $\text{Co}^{+2}$  до  $\text{Co}^0$  может происходить под действием смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$  [1]. В этой связи помимо CO во всех опытах использовался  $\text{H}_2$ . Опыты проводились при  $155^\circ\text{C}$  под давлением 6,1 МПа смеси газов CO и  $\text{H}_2$ . Реакция осуществлялась с использованием промотора  $\text{PPh}_3$  в среде растворителя – толуоле, метаноле или уксусной кислоте.

Было установлено, что наряду с метоксикарбонилированием октена-1 протекает гидроксикарбонилирование с образованием карбоновых кислот  $\text{C}_8$  и гидроформилирование с образованием альдегидов  $\text{C}_8$ . На данный момент наибольшая активность в направлении образования эфиров **1**, **2** и **3** получена для  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в среде метанола. За 7,5 часов суммарный выход сложных эфиров составил 57,5 %, выход целевого продукта **1** – 21,5 %, общая конверсия октена-1 в продукты карбонилирования – выше 95 %. Добавки  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  приводили к снижению общей скорости карбонилирования и выхода сложных эфиров, что наводит на мысль об алкоголятном механизме реакции. Предварительное выдерживание каталитических систем в метаноле сокращало индукционный период реакции и приводило к увеличению общей скорости карбонилирования и выхода сложных эфиров.

Таким образом, на данном этапе алкоксикарбонилирование осуществлено в мягких условиях с заменой традиционных Pd-фосфиновых катализаторов, содержащих добавки сильных протонных кислот, на Co-фосфиновую систему без кислотных промоторов.

[1] Эльман А.Р., Батов А.Е., 2008, Кин. Кат. **49(3)**, 407-11

## ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ МЕТАКРИЛАТЫ СО СПЕЙСЕРОМ В СТРУКТУРЕ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Буравов Б.А.<sup>@</sup>, Аль-Хамзави А., Бочкарёв Е.С., Тужиков О.И.,  
Сидоренко Н.В., Тужиков О.О.

*Волгоградский государственный технический университет, Россия*  
<sup>@</sup>byravov@ya.ru

По данным GlobalData Россия находится на одиннадцатом месте в мире по производству и внедрению технологий 3D-печати. Доля отечественного рынка в этой сфере составляет всего 2%, но при этом российский рынок аддитивных технологий за последние восемь лет вырос в десять раз. [1].

Перспективным направлением в разработке фотоотверждаемых олигомеров является использование фосфорсодержащих полимеризационноспособных соединений (ФПС), содержащих в структуре спейсер (вставку) разного строения. Изменение структуры, молекулярной массы и функциональности олигомерных соединений, должно оказывать влияние на свойства отвержденных материалов, что определяется процессами формирования сетчатых полимеров. Для исследований синтезировали один трехфункциональный и три четырехфункциональных ФПС [2].

Методом ДСК исследовано влияние количества функциональных групп (C=C), аллильного и метакрилатного типов, и их соотношения в структуре мономеров со спейсером на кинетику процесса отверждения. Особенности фотополимеризации изучали с применением прибора Netzsch DSC 204F1 Phoenix с фотоприставкой Omniscure 2000S.

ДСК исследованиями установлено, что УФ-отверждение олигомеров, не содержащих спейсера, сопровождается максимальным тепловым эффектом (158,5 Дж/г). Введение спейсеров алифатического и ароматического строения приводит к уменьшению общего теплового эффекта до 147,8 и 93,4 Дж/г, соответственно. Замена метакрилатной на аллильную группу в олигомере, содержащем ароматический фрагмент, снижает тепловой эффект до 90,3 Дж/г.

Работа проведена в рамках государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075-03-2021-147/3).

[1] Дата обращения: 06.10.2021., Режим доступа: свободный, Точка доступа: <https://3dtoday.ru>

[2] Буравов Б.А. 2020, Известия ВолгГТУ. № 12. С. 136-143.



## **ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ СМЕСИ ЛИНЕЙНОГО И РАЗВЕТВЛЁННОГО ПАН ПРИ ТЕЧЕНИИ РАСТЯЖЕНИЯ В КРЕСТООБРАЗНОМ КАНАЛЕ**

**Вагнер С.А.<sup>@</sup>, Кравченко И.В., Султанов В.Г.**

*Институт Проблем Химической Физики РАН, г. Черноголовка, Россия*  
*@vagnersege@gmail.com*

Полимерные растворы ПАН активно используются при формировании волокон. В процессе формирования волокна растворы подвергаются течению растяжения с высокими скоростями деформации. Настоящая работа выполнена в рамках проекта посвященному исследованию волокнообразованию из смесей линейных и разветвлённых ПАН. Если поведение растворов линейного ПАН при течении растяжения достаточно хорошо исследовано на сегодняшний день, то влияние добавки разветвленного ПАН до сих пор не было изучено. В виду новизны поставленной задачи предлагается проанализировать поведение однородных смесей растворов при течении растяжения. Для решения поставленной задачи предлагается использовать так называемый крестообразный канал. Устройство представляет собой два взаимопроникающих канала расположенных перпендикулярно друг другу. Устройство имеет два входных отверстия и два выходных. Если входящие потоки имеют встречные направления, то в области пересечения каналов формируется устойчивое течение растяжения. Скорость деформации растяжения возрастает с ростом скоростей течения встречных потоков.

На основе результатов стандартных реологических измерений для растворов с различной концентрацией линейного и разветвленного ПАН были подобраны коэффициенты для нелинейной вязкоупругой модели Гезекуса, хорошо себя зарекомендовавшей при описании полимерных растворов при течении растяжения. С использованием полученной модели было проведено численное моделирование течения в крестообразном канале и проведен анализ устойчивости течения при различных скоростях деформации растяжения и соотношениях компонентов линейного и разветвлённого ПАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-17058).

## СТРУЙНЫЙ И КАПЕЛЬНЫЙ РЕЖИМЫ ТЕЧЕНИЯ ПОЛУРАЗБАВЛЕННОГО ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ КООКСИАЛЬНЫХ КАПИЛЛЯРОВ

Вагнер С.А.<sup>1,@</sup>, Патлажан С.А.<sup>1,2</sup>, Serra С.А.<sup>3</sup>, Funfschilling D.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

<sup>3</sup>Университет Страсбурга, Страсбург, Франция

@vagnerserge@gmail.com

Работа посвящена экспериментальному изучению механизмов капельного и струйного режимов течения вязкоупругих полуразбавленных водных растворов полиакриламида при совместном течении с силиконовым маслом в системе коаксиальных капилляров. Построена диаграмма капельного, струйного и промежуточного режимов течения. Показано, что в отличие от ньютоновских жидкостей формирование и отрыв капель полимерного раствора сопровождается образованием устойчивой жидкой нити, соединяющей каплю и внутренний капилляр. Установлено, что скорость удлинения такой нити контролируется средней скоростью течения обтекающей среды. При этом уменьшение диаметра нити связано с ее растяжением, так и истечением полимерного раствора в концевую каплю.

При струйном режиме формируется устойчивая струя вдоль оси капилляра. Установлено, что при удалении от источника изменение диаметра струи протекает в три этапа. На первом этапе скорость струи возрастает и достигает скорости течения сплошной среды со второго этапа. Переход от второй к третьей стадии определяется появлением на струе капиллярных волн, которые затем трансформируются в микрокапли (бусинки), соединенные между собой мостиками из раствора полимера (beads-on-string). На третьей стадии диаметр мостиков уменьшается экспоненциально, а его текущее значение определяется временем релаксации, которое зависит только от концентрации полимера. Предложена простая физическая модель, объясняющая универсальный характер эволюции безразмерных диаметров мостиков и бусинок, образующихся в процессе развития капиллярной неустойчивости, который не зависит от концентрации полимера и скорости течения непрерывной среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-17072).

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТРАНСПОРТНЫХ  
СВОЙСТВ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ В ПОЛЯРНОМ И  
НЕПОЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТОДОМ  
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

Волков Н.А. @, Щёкин А.К., Посысоев М.В.,

Ерошкин Ю.А., Аджемян Л.Ц.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия*

@nikolay.volkov@spbu.ru

Мицеллярные растворы могут содержать молекулярные агрегаты с различными числами агрегации [1], но увидеть это в эксперименте при помощи методов динамического рассеяния света и ядерного магнитного резонанса довольно затруднительно. Полезную роль здесь могут сыграть методы молекулярного моделирования, которые позволяют исследовать транспортные и структурные свойства как отдельных агрегатов с произвольными числами агрегации [2], так и мицеллярных растворов в целом. В данной работе представлены результаты полноатомного молекулярного моделирования водного раствора ионного ПАВ (додецилсульфат натрия, ДСН) [3, 4], в том числе в присутствии молекул декана, солюбилизированных в мицеллах [5]. Были рассмотрены как бессолевые растворы, так и мицеллярные растворы с добавками хлорида натрия и хлорида кальция.

В процессе моделирования происходило самопроизвольное образование одного или нескольких агрегатов в ячейке. Анализируя молекулярно-динамические траектории, мы вычислили коэффициенты диффузии и средние радиусы образовавшихся агрегатов, что позволило оценить вязкость мицеллярных растворов при помощи соотношения Стокса-Эйнштейна [4, 5]. При определенных концентрациях  $\text{CaCl}_2$  на поверхностях агрегатов наблюдалось формирование "островков", состоящих из отрицательно заряженных головных групп ДСН и положительно заряженных ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , что приводило к формированию устойчивых гантелеобразных агрегатов [5].

В работе также исследовались прямые и обратные мицеллы неионного ПАВ  $\text{C}_{12}\text{E}_4$ , образующиеся соответственно в полярном растворителе (воде) при температуре  $T = 298$  К и в неполярном растворителе (гептане) при  $T = 223$  К. Для агрегатов, состоящих из 25 молекул  $\text{C}_{12}\text{E}_4$ , были получены коэффициенты диффузии в полярном и неполярном растворителях. Для системы, состоявшей из 100 молекул

C<sub>12</sub>E<sub>4</sub> и 4000 молекул гептана, моделировавшейся при температуре  $T = 283$  К, была получена молекулярно-динамическая траектория длиной 1 мкс, которая позволила получить распределение по числам агрегации, включающее в себя не только обратную мицеллу, но и сосуществующие с ней мономеры, димеры, тримеры и т.д.

При построении моделей рассмотренных молекулярных систем использовались полноатомные силовые поля CHARMM36 и CGenFF v. 4.4. Молекулярно-динамические расчеты проводились при помощи программных пакетов MDynaMix и Gromacs 2020.1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00641\_А).

[1] Щёкин А.К., Аджемян Л.Ц., Бабинцев И.А., Волков Н.А., 2018, Коллоидный журнал. **80** (2). 115-149.

[2] Русанов А.И., Щёкин А.К., Волков Н.А., 2017, Успехи химии, **86** (7). 567-588.

[3] Volkov N.A., Tuzov N.V., Shchekin A.K., 2016, Fluid Phase Equilib. **424**. 114-121.

[4] Volkov N.A., Shchekin A.K., Tuzov N.V., Lebedeva T.S., Kazantseva M.A., 2017, J. Mol. Liq. **236**. 414-421.

[5] Волков Н.А., Ерошкин Ю.А., Щёкин А.К., Кольцов И.Н., Третьяков Н.Ю., Турнаева Е.А., Волкова С.С., Громан А.А., 2021, Коллоидный журнал. **83** (4). 382-393.

# ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА IN SITU В ПРИСУТСТВИИ ТИОЛАТНЫХ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Голованова С.А.<sup>1@</sup>, Садков А.П.<sup>1</sup>, Шестаков А.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной  
физико-химической инженерии, г. Москва, Россия

@lidal@icp.ac.ru

Наночастицы (НЧ) золота с атомарным составом вызывают исследовательский интерес из-за потенциальных возможностей в катализе. Использование природного газа в качестве сырья для прямого получения метанола решило бы не только экономические, но и экологические задачи. Прорывным звеном в этом производстве станет применение пероксида водорода, синтезированного из водорода и кислорода *in situ*.

Тиолатные кластеры  $Au_n(SR)_m$ , в присутствии метана и  $H_2O_2$  (0,2 М) инициируют активацию С-Н связи в метане в мягких условиях (70<sup>0</sup>С, в водной среде) [1]. При окислении  $CH_4$  водородно-воздушной смесью при соотношении  $H_2$  и  $O_2$  1:1 образуются как  $H_2O_2$  (рис.1а), так и  $CH_3OOH$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_2O$  с соотношением начальных скоростей 1:1:2 (рис.1б). По обнаруженному  $CO_2$  можно косвенно судить и об образовании  $HCOOH$ .

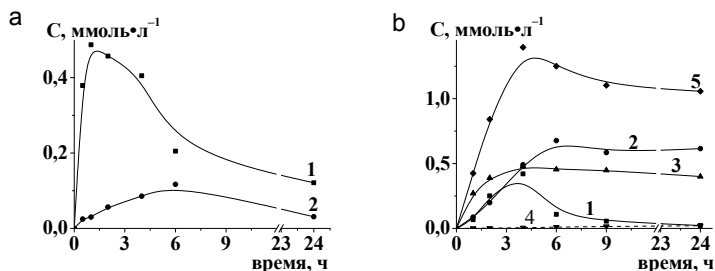


Рис. 1. Кинетические кривые накопления в присутствии НК Au: а)  $H_2O_2$  без метана (1) и в процессе активации метана (2); б) окисленных продуктов метана: метилгидропероксида (1), метанола (2), формальдегида (3), углекислого газа (4), суммы продуктов окисления метана (5). Состав газовой фазы:  $H_2/воздух/CH_4$  (1/5/30 атм),  $[Au] = 3 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>.

Нами проведено кинетическое исследование влияния парциального давления  $H_2$  от 1 до 5 атм на окисление метана, катализируемое кластерами золота. При соотношении в газовой смеси  $H_2$  /воздух - 2,5/5 улучшается селективность по метанолу за счет роста выхода этого продукта в 4 раза (рис.2). Более высокое значение давления водорода вызывало обратный эффект – снижение содержания  $CH_3OH$ . При этом наблюдали увеличение накопления метилгидропероксида (в 10 раз) и формальдегида (1.15 раза).

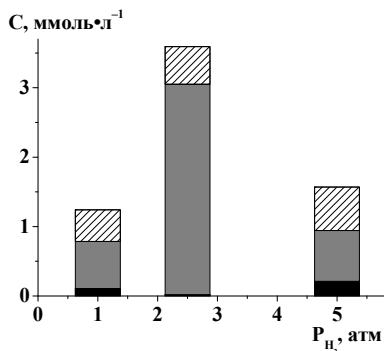


Рис. 2. Влияние парциального давления водорода на активацию метана, катализируемую НК Au. Сравнение количества окисленных продуктов метана: метилгидропероксида (■), метанола (■), формальдегида (□). Условия реакции:  $3 \cdot 10^{-4}$  М катализатора, 30 атм  $CH_4$ , 5 атм воздуха, 0,5 мл водной фазы,  $t=70^0C$ , 6 ч реакции. Количество  $CH_3OH$  и  $CH_3OOH$  определяли методом газо-жидкостной хроматографии,  $CH_2O$  - по методу Шрайвера [2].

Исходя из того, что после обновления газовой фазы, в составе которой водород/воздух/метан 1/5/30, Au-катализатор проявлял активность на протяжении нескольких циклов, становится актуальным дальнейшее его изучение.

[1] Голованова С.А., Садков А.П., Шестаков А.Ф. Влияние кислорода на окисление метана до метанола пероксидом водорода в присутствии стабилизированных глутатионом нанокластеров золота, Кинетика и катализ, 2020, Т. 61, № 5. С 664-674.

[2] Kersey R.W., Maddocks J.R., Johnson T.E., Analyst, 1940, **65**, P. 203.

# АНОМАЛЬНЫЙ ОЗОНОЛИЗ ВОДЫ И НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

Григорьев Е.И.<sup>@</sup>, Петухов А.А.

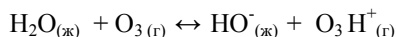
*Казанский национальный исследовательский технологический  
университет*

@grigorevkzn@gmail.com

Озон нашел широкое применение в химии, физике, биологии и медицине [1]. Озонирование является одной из стадий подготовки питьевой воды и очистки сточных промышленных и бытовых вод.

Изучено *in situ* взаимодействие воды с озонкислородными смесями при различных расходах подачи газа и концентрации озона. Показано, что при объемной скорости подачи озонкислородной смеси 400 ч<sup>-1</sup> и концентрации озона 20 мг/л происходит резкое повышение рН реакционной среды с 6,8 до 14 и выше. При отключении подачи озона рН реакционной среды быстро снижается и становится слабо кислой за счет образовавшегося во время озонирования Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> [2]

Для объяснения аномального увеличения рН реакционной среды была выдвинута гипотеза о протонировании озона и переносе протона воды из жидкой фазы в газовую фазу. Схема реакции в общем виде:

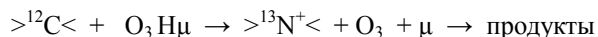


Для подтверждения гипотезы квантово-химическим методом ВЗЛР/6-311++G(df,p) исследован процесс протонирования озона в синглетном и триплетном состояниях. Изучено геометрическое строение продуктов протонирования. Описаны термодинамические параметры реакции. Показано, что процесс протонирования озона во всех случаях является экзотермическим и протекает с понижением свободной энергии и уменьшением энтропии [3].

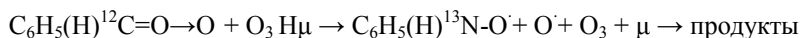
При увеличении расхода озонкислородной смеси до 200 ч<sup>-1</sup> и более, реактор переходит в пенный режим работы. Жидкая фаза разбивается газовым потоком и образуется множество мелких газовых пузырьков, разделенных между собой тонкой пленкой жидкой фазы. Каждый из пузырьков представляет из себя микрореактор размером около 1 мм в диаметре. Пузырьки-микрореакторы заполнены газом, состоящим из положительно заряженного протонированного озона, озона и кислорода. При движении пены, происходит схлопывание (разрушение) одних пузырьков-микрореакторов и образование других. Взаимодействие воды и озона происходит на границе раздела фаз.

Гидроксид-ионы концентрируются в тонкой пленке жидкой фазы, отделяющей пузырьки-микрореакторы друг от друга. Часть протонированного озона «проскакивает» через реактор.

При озонлизе низкоконцентрированных водных растворов стирола (0,05% мас.) методом хромато-масс-спектрометрии было зафиксировано образование различных вторичных и третичных аминов, а также их кислородсодержащих производных. Для объяснения полученных экспериментальных результатов были выдвинуты рабочие гипотезы, в том числе и о взаимодействии за счет мюонного катализа ядер атомов углерода  $^{12}\text{C}$  с протонами из протонированного озона с образованием изотопов  $^{13}\text{N}$  по следующей схеме:



Например, при взаимодействии  $\text{O}_3\text{H}\mu$  с карбонилксидом, образовавшимся при распаде первичного озонида стирола, возможно образование нитроксильных радикалов:



Также при озонлизе в воде соединений  $^{13}\text{Al}$  при высоких расходах озонкислородной смеси было зафиксировано образование соединений  $^{14}\text{Si}$ . Аномальный озонлиз воды при больших объемных расходах озонкислородной смеси позволяет генерировать протоны (в составе протонированного озона) с высокой концентрацией в газовой фазе, которые могут вступать в реакции низкотемпературного ядерного синтеза? Продолжается проверка условий и результатов эксперимента.

Протонирование озона в воде является удобным методом генерации протонов. Полный озонлиз низкоконцентрированных водных растворов позволяет очистить воду от органических веществ на 100%. Была предложена новая технология очистки сточных вод производств мономеров и полимеров ПАО «Нижнекамскнефтехим».

[1] Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.

[2] Нго К.К., Григорьев Е.И., Петухов А.А., 2014. Вестн. Казан. технол. ун-та. **1**. 49-52.

[3] Нго К.К., Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д. и др., 2014. Бутлер.сообщ-я. **10**. 58-61.



## КИНЕТИЧЕСКАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В ЗАДАЧАХ ГЕТЕРОГЕННОЙ ХИМИИ АТМОСФЕРЫ

Зеленов В.В.<sup>1@</sup>, Апарина Е.В.<sup>1</sup>, Каштанов С.А.<sup>2</sup>, Шестаков Д.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Филиал Федерального исследовательского центра химической физики  
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup> *Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

<sup>3</sup> *Федеральный исследовательский центр химической физики*

*им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

*@v.zelenov48@gmail.com*

В современных базах данных, предназначенных для моделирования химического состава тропосферы с целью его долгосрочного прогноза, наряду с газофазными реакциями присутствуют и гетерогенные реакции, протекающие на поверхности аэрозольных частиц. Кинетические параметры, характеризующие скорость гетерогенных реакций, представлены в виде коэффициентов захвата. В отличие от констант скорости газофазных процессов, они не элементарны: они зависят от химического состава аэрозоля, его морфологии, концентрации газофазных реагентов, относительной влажности и температуры. Проблема введения коэффициентов захвата в базу данных состоит в экстраполяции лабораторных данных к реальным условиям тропосферы.

Сажевый аэрозоль антропогенного и естественного происхождения является одним из основных составляющих общего аэрозольного бюджета. Сажа возникает при горении биомасс и эмиссии технических устройств, использующих горение различных видов топлив. Окислы азота наряду с гидроксильными радикалами и озоном являются основным окислителем в тропосфере, определяющим химическую трансформацию частиц органического аэрозоля. Еще одним источником аэрозольной компоненты, сравнимый по величине, является морской аэрозоль. Морской аэрозоль вносит значительный вклад в общий аэрозольный бюджет. В его реакциях с азотсодержащими газами высвобождаются активные соединения галогенов, повышающие окислительную способность тропосферы.

В данной работе в рамках единой экспериментальной методики с использованием проточного реактора с подвижной вставкой, сопряженного с масс-спектрометром высокого разрешения с ионизацией низковольтными электронами, исследован захват окислов азота  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NO}_3$  и озона на сажевом покрытии при варьировании

концентрации газа-реагента, температуры и влажности. Установлено, что для всех газов-реагентов захват на свежем покрытии является времязависимым. Кинетический параметр, характеризующий процесс захвата и его характерное время спада, зависят от концентрации газофазного реагента и температуры. Экспериментально установлено, что механизм захвата этих газов-реагентов различен. При захвате  $\text{NO}_2$  на один поверхностный центр расходуется одна молекула  $\text{NO}_2$  с образованием газофазных продуктов  $\text{NO}$  и  $\text{HONO}$ . Захват  $\text{N}_2\text{O}_5$  обусловлен совместным действием химической реакции и обратимой физсорбции. Вклад последней составляет около 40%. Захват радикалов  $\text{NO}_3$  протекает по механизму гетерогенной рекомбинации, и на один поверхностный активный центр расходуется порядка сотни радикалов  $\text{NO}_3$ . Предложен многостадийный механизм захвата озона на органическом покрытии, позволяющий адекватно описать его сложный времязависимый характер.

В рамках той же методики исследован реакционный захват радикалов  $\text{NO}_3$  как основного «ночного окислителя» и хлорнитрата,  $\text{ClNO}_3$ , на сухих и увлажнённых индивидуальных солях X, на бинарных смесях солей X /  $\text{NaCl}$ , X =  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а также на натуральной морской соли. Установлен механизм захвата. Экспериментально установлен выход в газовую фазу атомарных галогенов при захвате  $\text{NO}_3$  на солях  $\text{NaBr}$  и  $\text{NaI}$ , а также выход  $\text{Cl}_2$  при захвате  $\text{ClNO}_3$  на натуральной морской соли.

Получены зависимости коэффициента захвата от концентрации газа-реагента, от влажности и от содержания примесной соли в бинарной смеси. Экспериментально установлено обогащение солями X покрытий из бинарных солей X /  $\text{NaCl}$ . Из результатов работы следует, что наибольшим влиянием на захват на морской соли с натуральным составом обладает соль  $\text{MgCl}_2$ . Ее концентрация на поверхности оказывается в 13 раз выше ее концентрации в объеме. Эта соль занимает 44% всей поверхности и ее поверхностная плотность не зависит от влажности.

На базе лэнгмюровской концепции адсорбции из совокупности экспериментальных данных сделаны оценки элементарных параметров, определяющих процесс захвата, что позволяет экстраполировать данные, полученные в лаборатории, к реальным тропосферным концентрациям и температуре, в том числе, к условиям многокомпонентного состава тропосферных газов-реагентов.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО  
ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСТВОРА 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА И  
ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ  
СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Истакова О.И.<sup>1,@</sup>, Конев Д.В.<sup>1</sup>, Воротынцев М.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина*

@oistakova@gmail.com

В настоящее время большой практический интерес представляют органические электропроводящие материалы на основе полиэтилен-3,4-диокситиофена (PEDOT), являющиеся принципиальным компонентом конденсаторов, дисплеев, электрохромных покрытий, фотоэлектрических преобразователей и ряда других устройств. В большинстве областей применения PEDOT используется в составе композиции с полистиролсульфонат-анионом (PSS), а прекурсором для ее получения служит водная суспензия PEDOT-PSS, являющаяся коммерчески доступным продуктом, в основе получения которого лежит химическое окисление смеси прекурсоров пероксодисульфат-анионом с редокс-медиатором ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ) с последующей ионообменной очисткой от продуктов восстановления окислителя и вспомогательных веществ [1].

В настоящей работе реагентное окисление EDOT пероксодисульфат-анионом заменено на электродный процесс, дающий возможность проводить прямое окисление EDOT на пористом электроде в растворе полистиролсульфокислоты (HPSS) без использования окислителей, что достигается за счет генерации интермедиатов процесса электроокисления – катион-радикалов – путем электроокисления молекул мономера с последующим их переносом в объем полимеризационной среды конвекционным потоком. В работе было проведено окисление мономера EDOT в присутствии HPSS, в ходе окисления был осуществлен спектрофотометрический контроль состава анолита.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ (СП-3317.2019.1), а также в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

[1] Louwet F., 2003, Synth. Met. **135**. 115–117

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК «АКТИВИРОВАННОГО»  
ПОЛИПИРРОЛА С РАСШИРЕННЫМ ДИАПАЗОНОМ  
ПОТЕНЦИАЛОВ ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТИ**

Истакова О.И.<sup>1,@</sup>, Конев Д.В.<sup>1</sup>, Воротынцев М.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН*

<sup>2</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина*

@oistakova@gmail.com

Полимерные материалы на основе полипиррола (pPy) привлекают большое внимание исследователей в связи с их оригинальными свойствами [1-2]. Одним из основных способов синтеза полипиррола является электрохимический способ, суть которого заключается в электроокислении растворенного мономера на поверхности электрода с формированием полимерной пленки.

подавляющее большинство работ, касающихся электроосажденного полипиррола, сходятся на том, что полученные сопряженные полимеры имеют область потенциалов электрохимической активности около 1 В, при выходе из которой в отрицательную сторону материал становится изолятором, а в положительную – наблюдаются процессы «переокисления», приводящие к необратимой деградации. Такое относительно небольшое окно потенциалов электроактивности является недостатком данного материала, ограничивающим его применимость. Однако при использовании низких потенциалов осаждения получают пленки полипиррола, проявляющие электроактивность в более широком диапазоне потенциалов. Это изменение является необратимым и может возникать в процессе многократного циклирования пленки. Целью данной работы является характеристика данного эффекта «активации» и влияние на него таких параметров, как толщина пленки и потенциал электроокисления пиррола.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5).

[1] Lakard B., 2015, *Metals*. **5**. 1371-1386

[2] Krings L.H.M., 1993. **54**. 453-460

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ МОНОГИДРАТА БОРГИДРИДА ЛИТИЯ

Кравченко О.В., Соловьёв М.В.<sup>@</sup>, Цветков М.В.

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия  
smv@icp.ac.ru*

Боргидрид лития является одним из наиболее доступных и перспективных среди боргидридов щелочных металлов в контексте их использования как хранилищ химически связанного водорода. Прямое их термическое разложение начинается при высоких температурах и в случае боргидрида лития проходит по нижеследующему уравнению с заметной скоростью при 380°C и выше. Кроме того, температура его разложения значительно растёт с ростом давления водорода.



Одним из способов разложения  $\text{LiBH}_4$  является гидролиз, который при прямом взаимодействии вещества с водой проходит со значительным выделением тепла, однако, его растворы могут быть получены, но только на холоду и при значительном избытке воды. Одним из способов уменьшения энергетики реакции может быть разложение описанного в литературе  $\text{LiBH}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ . В ходе работы было установлено, что:

1. Моногидрат боргидрида лития был получен взаимодействием безводного  $\text{LiBH}_4$  с парами воды при невысокой влажности и пониженных температурах.

2. Заметное разложение  $\text{LiBH}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  совмещено с плавлением и начинается при температуре  $50 \pm 2^\circ\text{C}$ , а при нагревании до  $100^\circ\text{C}$  выделение водорода практически заканчивается. Массовый выход водорода составляет 10%.

3. В качестве основных продуктов гидролиза определяются  $\text{LiBH}_4$  и  $\text{LiBO}_2$ , что соответствует уравнению реакции:



4. Выдерживание вещества при постоянной температуре 40 и  $50^\circ\text{C}$  приводит к медленному выделению водорода. Кинетические кривые разложения при обеих температурах имеют сигмоидный вид, характерный для топохимических реакций  $\text{TB1} \rightarrow \text{TB2} + \text{Г}$  с ярко выраженными периодами индукции и затухания.

Работа выполнена в рамках Госзадания (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5, тема 0089-2019-0007.)

## СИНТЕЗ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Кулбошева Х.Х.<sup>1</sup>, Вафоев О.Ш.<sup>2</sup>, Тураев Х.Х.<sup>1</sup>, Джалилов А.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Термезский государственный университет

<sup>2</sup>Ташкентский научно-исследовательский институт химической  
технологии

В то же время многие производители пластмасс использовали источники нефти и топлива в качестве источника сырья, что, в свою очередь, вызывает выброс в окружающую среду большого количества диоксида углерода (CO<sub>2</sub>). Увеличение количества углекислого газа в атмосфере приводит к глобальному потеплению, то есть парниковому эффекту. Для предотвращения таких проблем производство полимерных изделий, оказывающих меньшее негативное воздействие на окружающую среду, становится одной из актуальных проблем.

Однако поликарбонаты представляют собой экологически чистый биоразлагаемый пластиковый продукт, преимущество которого заключается в том, что они остаются биоразлагаемыми полимерами с другими свойствами, а также возможностью использования недорогого газообразного CO<sub>2</sub> в качестве мономера. В последние 20-25 лет был накоплен огромный материал по эпексидированию продуктов растительного и животного происхождения, а также их производных. Исследования носят аналогичный характер, объектом исследования, как правило, являются растительные масла, ненасыщенные жирные кислоты и их производные (алкиловые эфиры жирных кислот) [1]. В первых работах по их получению датируемых 30-ми годами прошлого века, в качестве сырья рассматривались поликарбонаты, которые подвергались процессу деполимеризации при нагревании в присутствии различных катализаторов [1, 2].

Реверсивный охладитель и автоматическая мешалка для синтеза биоразлагаемого поликарбоната были снабжены воронкой, термометром и мешалкой в подогнанной трубке. Реакцию проводят, нагревая колбу до более низкой температуры, помещая ее на магнит мешалку. По завершении экспериментов были изучены результаты йодного числа связей и эпексидного числа.

Органическую фазу промывали дистиллированной водой. Воду, смешанную с органической фазой, отделяют под вакуумом и масло сушат. Определяют йодное число и эпексидное число полученного

эпоксицированного масла. Образец полученного промежуточного продукта анализировали с помощью ИК-спектроскопии.

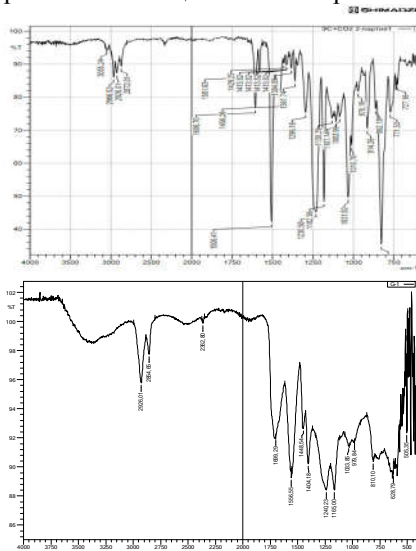


Рис. 1. ИК-анализ эпоксидной связи, подвергшейся воздействию  $\text{CO}_2$

Исследование методом ИК спектроскопии показало появление полос поглощения с низкой интенсивностью в областях  $3600 \text{ см}^{-1}$ , характерных для гидроксильных групп,  $2720$  и  $2670 \text{ см}^{-1}$ , характерных для валентных колебаний карбоксильной группы и в области  $1560 \text{ см}^{-1}$ , характерных для деформационных колебаний солей карбонильной группы [5].

1. Бобровская С.А. Исследование эпоксицирования растительного масла / С.А. Бобровская, А.В. Ворошилова, А.Н. Шлеина, А.В. Протопопов // News of science and education. Sheffield, S Yorkshire, England. -- № 8. -- том 2. -- С. 55-59

2. Акаева Т.К. Химия и технология пленкообразующих веществ: Лабораторный практикум / Акаева Т.К., Козлов В.А.. -- ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т; Иваново. -- 2008. -- 100 с.

**СИНТЕЗ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ  
ЭПОКСИДИРОВАННОГО ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА**  
Кулбошева Х.Х.<sup>1</sup>, Тураев Х.Х.<sup>1</sup>, Бабамуратов Б.Э.<sup>1,2,@</sup>, Джалилов А.Т.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>*Термезский государственный университет, Республика Узбекистан*  
<sup>2</sup>*Ташкентский научно-исследовательский институт химической  
технологии, Республика Узбекистан*  
@babamuratov1985@mail.ru

Существует много причин для использования в настоящее время эпоксицированных производных растительных масел в качестве смазок для автомобилестроения. Эпоксиды представляют большой промышленный интерес, поскольку они являются промежуточными соединениями для производства полимеров, клеев и других материалов [1].

За последние 30 лет наблюдается тенденция к замене ископаемого топлива возобновляемыми источниками сырья из-за ухудшения экологической ситуации в мире. Продукты нефтегазовой промышленности, несмотря на удовлетворение потребностей населения во многих отраслях экономики и различных сферах социально-экономического развития, имеют такие недостатки, как токсичность и невозможности к уничтожению, поэтому после использования они накапливаются в почве десятилетиями. Сегодня актуальна «Зеленая химия», задачей которой является совершенствование химико-технологических процессов, благотворно влияющих на окружающую среду. В основном такие технологии разрабатываются в районах, где нет или ограничены запасы углеводородов, а также в районах с большими запасами биомассы (страны Северной и Латинской Америки, Европейский Союз, Юго-Восточная Азия, некоторые страны Африки). Актуальность вопроса заключается в том, что с установлением обменного курса для импорта товаров и технологий правительством России возникла необходимость в разработке и совершенствовании технологии получения биоразлагаемых экологически чистых материалов [2].

В этом исследовании для эпоксицирования подсолнечного масла в колбу сначала наливают муравьиную кислоту, перекиси водорода и подсолнечного масла и перемешивают с помощью гомогенизатора до образования однородной смолообразной системы. Затем начинается нагрев колбы со смесью. Температура реакционной системы в колбе фиксируется в интервале 150-160°C в течение 24 часов. Полученную белую смесь несколько раз промывают раствором



бикарбоната натрия. Затем фильтруют через воронку и промывают дистиллированной водой. В качестве катализатора добавили 1-2 капли тетрабутилтитаната на каждый 10 грамм эпоксицированного масла. Углекислый газ вводили регулярно, чтобы предотвратить его реакцию с газами во внешней среде, а температуру контролировали с помощью термометра.

Цвет полученного продукта - светло-желтый и темная масса. Для определения наличия связей, характерных поликарбонатным соединениям, проведен инфракрасный спектроскопический анализ полученного поликарбоната по методу эпоксицирования подсолнечного масла в присутствии тетрабутилтитаната.

В таблице 1 ниже показано йодное число эпоксицированного подсолнечного масла.

<b>Компоненты и условия системы</b>	<b>Йодное число</b>
<b>Подсолнечное масло</b>	124,6
Масло + перекись водорода + муравьиная кислота + гидрокарбонат натрия (водный раствор) + диоксид углерода. Условия проведения реакции: 3 часа, 70°C, 1 атм.	117,8
Масло + перекись водорода + муравьиная кислота + гидрокарбонат натрия (водный раствор) + диоксид углерода+ тетраметиламмоний бромид. Условия проведения реакции: 24 часа, 140-150°C, 1атм.	117

Из анализа полученных результатов можно сделать вывод, что йодное число снизилось в результате обработки растительного масла и наличия групп с необходимыми частотами поглощения при ИК-спектральном анализе. Снижение йодного числа свидетельствует о том, что двойные связи подсолнечного масла участвовали в реакции эпоксицирования.

[1] Милославский А.Г. и др. Закономерности эпоксицирования рапсового масла пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия и четвертичных аммониевых солей. Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2007. – №. 7. – С. 42-46.

[2] Киёмов Ш.Н., Джалилов А.Т. Уретановый олигомер ОУ-400. Universum: технические науки. – 2020. – №. 7-2 (76).

**БЕСКОНТАКТНОЕ СЧИТЫВАНИЕ  
МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ БИОСЕНСОРА CoFeB/Ta/CoFeB,  
ИЗМЕНЕННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

**Куницына Е.И.<sup>@</sup>, Коплак О.В., Моргунов Р.Б.**

*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*  
<sup>@</sup>kunya\_kat@mail.ru

Развитие магнитной экспресс-диагностики клеток позволяет проводить биохимические и геномные исследования, мониторинг окружающей среды и обнаружение биологических опасностей. Это реализуется с помощью технологии лаборатория-на-чипе (Lab-on-Chip). В таком устройстве несколько биохимических процессов реализуются в миниатюрном приборе размером ~ 1 мм<sup>2</sup>.

Основой биосенсорной платформы может служить устройство со спиновым вентилем, в котором имеет место эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС). Такие магниторезистивные датчики основаны на перемангничивании тонких ферромагнитных слоев в их составе под действием магнитного поля, создаваемого наночастицами. Высокая чувствительность датчиков ГМС к магнитным полям рассеяния ферромагнитных частиц делает возможным локальное изменение сопротивления платформы. В том числе, к таким изменениям ГМС могут приводить магнитомеченные клетки, исследуемого биоматериала. Для считывания вариаций магнитосопротивления обычно требуются электрические контакты, которые снижают функциональность датчика. Поэтому активно разрабатываются беспроводные технологии считывания с использованием микроволнового поглощения, чувствительного к локальному удельному сопротивлению датчика.

Наша работа направлена на анализ микроволнового отклика платформы CoFeB/Ta/CoFeB на наночастицы Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, распределенные на ее поверхности, а также на исследование влияния дипольного магнитного поля системы «наночастица-платформа».

Спектры нерезонансного поглощения ультратонких пленок CoFeB с нанесенными частицами, зарегистрированные с помощью спектрометра ЭПР, позволяют оценить изменение магнитосопротивления платформы. Установлено, что эффективное поле анизотропии системы платформа-частицы уменьшается до нуля в областях, где платформа магнитостатически связана с наночастицами.

Обнаружено увеличение общего магнитосопротивления платформы CoFeV/Ta/CoFeV при нанесении наночастиц Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на поверхность образца. Подавление отрицательного магнитосопротивления платформы продемонстрировано с помощью микромагнитного моделирования.

Работа выполнена в соответствии с программой Института проблем химической физики РАН АААА-А19-119092390079-8 и поддержана грантом Президента РФ 2644.2020.2.

## ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ ТВЕРДОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Ларичев М.Н.<sup>1</sup>, Беляев Г.Е.<sup>1,2</sup>, Величко А.М.<sup>1,@</sup>, Степанов И.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИНЭПХФ им. В.Л. Тальрозе ФИЦ ХФ РАН

<sup>2</sup>ОИВТ РАН, Москва, Россия

avelichko@chph.ras.ru

Многообразие уникальных свойств оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), таких, например, как высокая температура плавления, твердость, прочность, износостойкость, химическая стойкость и проявляемые поверхностью каталитические свойства обусловило широкий диапазон его применения в различных областях техники и технологических процессах [1]. Он используется в ювелирном деле; как изолятор в электротехнике и электронике; в качестве активных элементов в лазерах; как абразивный материал и катализатор и мн. др.

Недавно ряд стран объявил о планах строительства внеземных сооружений: космических баз на планетах и спутниках, в том числе на Луне. Для снижения затрат на транспортировку в космос кислорода и строительных материалов предложено получать их из лунных пород, в частности, восстановлением  $Al_2O_3$ , который составляет около 23% образующих лунную поверхность пород, до Al и  $O_2$ . Это позволит получать непосредственно в Космосе значительное количество необходимых для его освоения материалов, кислорода, а также топлива. В [2] для восстановления  $Al_2O_3$  предлагается использовать лазерную абляцию под действием непрерывного  $CO_2$ -лазера.

Следует отметить, что, несмотря на широкое практическое применение  $Al_2O_3$  и явления лазерной абляции, их свойства не изучены достаточно подробно и полно. И совсем малоизученной областью являются процессы, протекающие при лазерной абляции оксида алюминия, а также свойства этого соединения, проявляемые им в экстремальных условиях высокоэнергетического воздействия. По этой причине необходимо дальнейшее исследование свойств данного материала и механизма процессов, протекающих в нем под действием мощного лазерного излучения. Важными являются процессы, проходящие при нагревании  $Al_2O_3$ , и релаксационные процессы, протекающие после прекращения лазерного воздействия.

Для изучения релаксации перегретого расплава  $Al_2O_3$ , образующегося в результате воздействия мощного импульсного  $CO_2$ -лазера на поверхность сапфира, нами был изготовлен лазерный стенд, оснащенный приборами для высокоскоростной фотографии и

эмиссионной спектроскопии [3, 4]. На первом этапе изучались ансамбли вылетающих из лазерного кратера ионов, атомов, и молекул. Позже был разработан, сконструирован и изготовлен двухцветный пирометр (Рис.1), с помощью которого удалось изучать свойства отдельных частиц (кластеров) оксида алюминия [5]. Было установлено, что среди вылетающих из кратера продуктов лазерной абляции наблюдаются, как капли расплава, так и полые оболочки (пузыри), размер которых может увеличиваться по мере удаления от кратера.

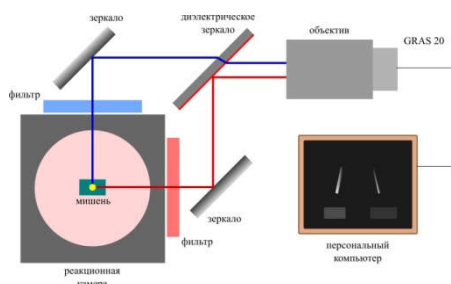


Рис.1

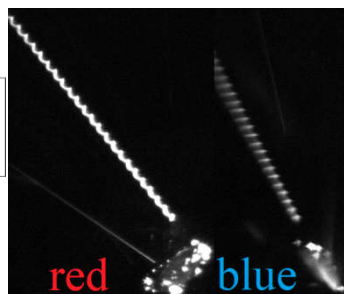


Рис. 2

Сопоставление двух фотографий, снятых одновременно с двух взаимно перпендикулярных направлений через оптические фильтры с различными длинами волн (Рис.2), позволило измерить температуру летящих светящихся частиц, определить действительную скорость и размеры частиц, реконструировать 3D – траекторию полета частиц. Предпринятая попытка определить природу осцилляций свечения этих частиц и измерить скорость их вращения (или частоту осцилляций) показала, что осцилляции свечения могут объясняться собственными колебаниями сферических частиц (капель и пузырей) или наличием «горячего» пятна на относительно холодной поверхности частицы.

Полученные результаты свидетельствуют об актуальности и необходимости продолжения данных исследований, особенно исследований природы газофазных продуктов, раздувающих остывающие полые оболочки.

- [1] Абызов А.М., 2019, Новые огнеупоры. **1**. 16-23
- [2] Tanaka S. et al, 2019, Vacuum, **167**. 495-499
- [3] Беляев Г.Е., et al, 2012, ТВТ. **20**. 804-809
- [4] Larichev M.N. et al, 2016, Bul. of RAS: Physics, **80**, 1512–1515.
- [5] Larichev M.N. et al, 2019, Rev. Sci. Instrum. **90**. 043904

## СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ЦИРКОНИЯ, ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Махаев В.Д.<sup>@</sup>, Петрова Л.А., Шилов Г.В., Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е.  
*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*  
<sup>@</sup>vim@icp.ac.ru

Линейные  $\alpha$ -олефины широко используются в современной нефтехимической и химической промышленности для производства различных классов продуктов, таких как ПЭВД, ЛПЭНП, линейные альдегиды, ПАВы и др. Известен ряд процессов крупнотоннажного производства линейных альфа-олефинов. Наиболее современным из них является процесс “alpha-Sablin”, разработанный фирмами SABIC и Linde. Каталитическая система в данном процессе, основанная на применении тетракарбоксилатов циркония как основных действующих компонентов [1], была изучена и запатентована в ОИХФ АН СССР (ныне ИПХФ РАН) в 1970–1990-х гг. Наличие нескольких каталитически активных центров приводит к образованию полиэтилена как побочного продукта [2]. Данная проблема требует решения.

Проведенные нами исследования показали, что при получении  $Zr(O_2CR)_4$  известными методами наряду с  $Zr(O_2CR)_4$  образуется смесь продуктов поликонденсации и гидролиза, таких как  $Zr_4O_2(O_2CR)_{12}$ ,  $[Zr_6(O)_4(OH)_4(O_2CR)_{12}]$  ( $R = i-C_3H_7, t-Bu, 1,1-Me_2Pr$ ). Нами разработаны новые методы синтеза указанных комплексов [3–5].

Каталитические свойства индивидуальных карбоксилатов циркония не изучены, что открывает перспективы создания новых эффективных каталитических систем для олигомеризации этилена и решения актуальной проблемы побочного образования полиэтилена.

Работа выполнена по государственным заданиям Минобрнауки РФ, №№ гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4 и АААА-А19-119061890019-5.

[1] Comyns A.E., 2014, *Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology*. Fourth Edition.; Boca Raton, London, New York. CRC Press. Inc. 416 p.

[2] Khamiyev M., Khanmetov A., Vakhshouri A.R., Aliyeva R., Najzyeva-Atayi K., Akhundova Z., Khamiyeva G., 2020, *Appl. Organomet. Chem.* e5409. Doi: 10.1002/aoc.5409

- [3] Махаев В.Д., Матковский П.Е., Петрова Л.А., Сасновская В.Д., 2010, Изв. АН. Сер. Хим., 1689-93
- [4] Махаев В.Д., Петрова Л.А., 2011, ЖНХ. **56.** 343-7
- [5] Махаев В.Д., Петрова Л.А., 2018, ЖОХ. **88.** 1138-43

## **ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО АМФОЛИТА НА рН ОБЕССОЛИВАЕМОГО РАСТВОРА В ПРОЦЕССЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИОННОГО ДИАЛИЗА**

Порожный М.В.<sup>@</sup>, Гиль В.В., Мареев А.А., Козмай А.Э.  
*Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия*  
<sup>@</sup>porozhnyj@mail.ru

Нейтрализационный диализ (НД) применяется для решения широкого спектра задач: разделение электролитов, выделение слабых неорганических электролитов, избирательное фракционирование различных аминокислот или смесей минеральных солей с аминокислотами. НД реализуется как непрерывный процесс переработки растворов с одновременным применением катионо- и анионообменных мембран (КОМ и АОМ, соответственно), которые образуют камеру обессоливания. Благодаря ионному обмену и эффекту доннановского исключения ионы соли удаляются из камеры обессоливания и заменяются на протоны и ионы гидроксила, которые поступают из кислотной и щелочной камер, соответственно, через КОМ и АОМ. Эти ионы вступают в реакцию нейтрализации в камере обессоливания и образуют молекулы воды.

В случае выделения аминокислот из смесей степень их извлечения (или удержания) зависит от значений констант реакций протонирования-депротонирования и от концентраций кислоты и щелочи в соответствующих камерах НД [1]. Заряд аминокислот можно безреагентно контролировать, регулируя значение рН в камере обессоливания путем подбора параметров процесса НД (скорость прокачки растворов, их концентрации в камерах системы) и подбора мембран с заданными свойствами. Для более глубокого понимания влияния вышеуказанных параметров на характеристики процесса НД необходимо теоретическое исследование изучаемых систем с помощью математического моделирования.

В представленной в данной работе модели процесса разделения аминокислоты и минеральной соли методом НД предполагается, что коэффициенты диффузии различных форм аминокислоты на два порядка ниже, чем у минеральной соли. В качестве примера взят раствор хлорида натрия (NaCl) и фенилаланина (Phe). Исследуемая система состоит из трех камер с растворами: кислоты (А), щелочи (В), смеси соли и аминокислоты (D, камера обессоливания) (рис. 1).



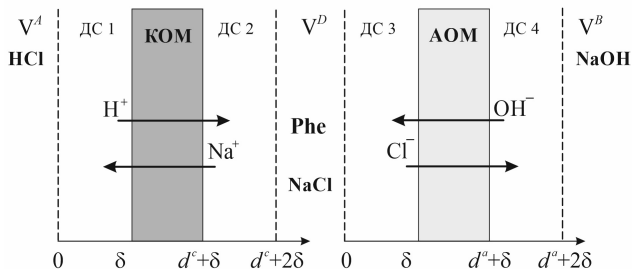


Рис. 1. Схема моделируемой системы. ДС1 - ДС4 – диффузионные слои;  $V^A$ ,  $V^B$  и  $V^D$  – объемы кислотной, щелочной камер и камеры обессоливания, соответственно.

Нестационарная модель электродиффузии ионов базируется на системе уравнений Нернста-Планка, условии электронейтральности, условии протекания тока (нулевого тока в нашем случае) и уравнениях материального баланса. Также учитываются равновесие реакции автопротолиза воды и участие Phe в реакциях переноса протона.

Расчеты показали, что реакции протонирования-депротонирования Phe привели к монотонному уменьшению потоков  $H^+$  и  $OH^-$  в камеру обессоливания и медленному увеличению значения рН в камере обессоливания, в отличие от случая раствора сильного бинарного электролита NaCl [2]. Повышение рН привело к небольшому снижению концентрации катионов фенилаланина и увеличению концентрации его анионов. Концентрации этих ионов оказались на два-пять порядков ниже, чем концентрация цвиттерионной формы Phe. Следовательно, потеря аминокислоты в процессе НД не превысила 1 %, если предположить, что все заряженные формы Phe транспортировались через мембраны.

По-видимому, буферная емкость раствора фенилаланина предотвращала колебания значений рН в камере обессоливания, что привело к сглаживанию кинетических зависимостей потоков катионов и анионов через соответствующие мембраны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-79-00114.

[1] Tsukahara S., Nanzai B., Igawa M., 2013, J. Membr. Sci. **448**. 300-307.

[2] Denisov G.A., Tishchenko G., Bleha M., Shataeva L., 1995, J. Membr. Sci. **98**. 13-25.

## АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В МЕТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИИ АЛКЕНОВ

Севостьянова Н.Т.<sup>@</sup>, Баташев С.А.

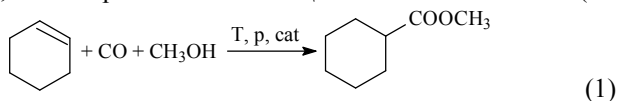
*Тулльский государственный педагогический университет*

*им. Л.Н. Толстого, Россия*

*@sevostyanova.nt@gmail.com*

Карбонилирование с использованием СО представляет собой перспективный ресурсосберегающий метод получения органических соединений. Сырьевым источником СО в основном является синтез-газ, который может быть получен из возобновляемого сырья – отходов биомассы. Кроме того, из синтез-газа получают ненасыщенные углеводороды и спирты, применяемые в качестве сореагентов в алкоксикарбонилировании. В данном сообщении обобщены результаты наших исследований в области метоксикарбонилирования алкенов, позволяющего получать сложные эфиры карбоновых кислот одностадийным синтезом из алкенов, СО и метанола.

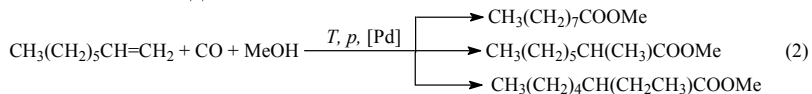
На протяжении последних десятилетий наиболее активными и селективными (по продуктам линейного строения) считаются гомогенные каталитические системы на основе соединений Pd, органофосфинов и сильных Н-кислот. Нами было изучено метоксикарбонилирование циклогексена (ЦГ) при катализе системами Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / PPh<sub>3</sub> / п-толуолсульфокислота (TsOH), PdCl<sub>2</sub> / PPh<sub>3</sub> / TsOH и Pd(OAc)<sub>2</sub> / PPh<sub>3</sub> / TsOH (системы 1, 2 и 3 соответственно). Реакция (1) сопровождалась образованием единственного продукта – метилциклогексанкарбоксилата (МЦГК). Выход МЦГК 100 % (по ГЖХ) за 1 час был получен при катализе системой 3 при 105 °С и P(CO)=2,1 МПа при соотношении ЦГ:Pd:P:TsOH=10:1:7:3 (мол.) [1].



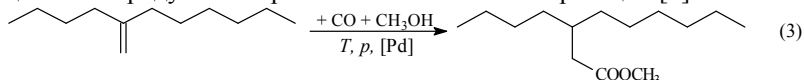
В дальнейшем в реакции (1) с наиболее активным каталитическим предшественником Pd(OAc)<sub>2</sub> был апробирован ряд органофосфинов [2]. Наибольшую активность проявила система 4 – Pd(OAc)<sub>2</sub> / транс-2,3-бис-дифенилфосфинометан (TBDPN) / TsOH [2, 3]. Выход МЦГК достигал 100 % (по ГЖХ) за 1 час при соотношении ЦГ:Pd:P:TsOH=50:1:4:12 (мол.), t=105 °С и P(CO)=2,1 МПа [3].

В метоксикарбонилировании октена-1 (реакция (2)), приводящем к образованию трех изомерных сложных эфиров, система

3 также оказалась наиболее эффективной. Целевой линейный продукт реакции (2) – метилпеларгонат (МП) – был получен с выходом до 72% за 1 час при соотношении  $C_8H_{16}:Pd:P:TsOH=100:15:80:24$  (мол.). Использование каталитической системы 4 в реакции (2) не привело к существенному увеличению выхода МП по сравнению с катализом системой 3 вследствие незначительного повышения селективности.



В метоксикарбонилировании длинноцепочечного метилалкана (реакция (3)) каталитическая система 4 также проявила невысокую селективность в направлении указанного продукта. Выход целевого продукта не превышал 20 % за 24 часа реакции [4].



Следует отметить, что в алкоксикарбонилировании алкенов одним из факторов снижения селективности по наиболее ценным продуктам линейного строения являются повышенные концентрации сильных протонных кислот – сокатализаторов. В этой связи мы разработали каталитическую систему 5, не содержащую свободные протонные кислоты, –  $PdCl_2 / TBDPN / H_2$ , позволившую достичь выход 82% за 24 часа при соотношении  $C_{12}H_{24}:Pd:TBDPN=100:1:4,4$  (мол.).  $Pd(OAc)_2$  в сочетании с TBDPN и  $H_2$  не проявил каталитическую активность в реакции (3) [4].

Таким образом, исследуемые каталитические системы можно расположить в ряд: Система 4 > Система 3 > Система 1  $\geq$  Система 2.

[1] Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Воробьев А.А., Родионова А.С., 2014, Хим. физ. **33(3)**, 19-26

[2] Nifant'ev I.E., Batashev S.A., Toloraya S.A., Tavtorkin A.N., Sevostyanova N.T., Vorobiev A.A., Bagrov V.V., Averyanov V.A., 2011, J. Mol. Catal. A: Chem. **350**, 64-8

[3] Nifant'ev I.E., Sevostyanova N.T., Averyanov V.A., Batashev S.A., Vorobiev A.A., Toloraya S.A., Bagrov V.V., Tavtorkin A.N., 2012, Appl. Catal. A: Gen. **441**, 145-52

[4] Nifant'ev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Churakov A.V., Ivchenko P.V., 2019, Appl. Catal. A: Gen. **581**, 123-32

# АЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ СУБСТРАТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ: ДОСТИЖЕНИЯ КАТАЛИЗА В ИНТЕРЕСАХ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ

Севостьянова Н.Т.<sup>@</sup>, Баташев С.А.

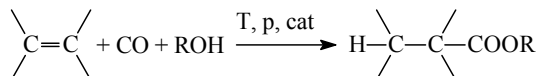
*Тульский государственный педагогический университет*

*им. Л.Н. Толстого*

@sevostyanova.nt@gmail.com

В последние десятилетия растительное сырье рассматривается как перспективный возобновляемый источник ненасыщенных субстратов линейного и разветвленного строения. В данной работе мы проанализировали мировой опыт последних десяти лет в области синтеза сложноэфирных продуктов алкоксикарбонилированием двойных связей С=С ненасыщенных соединений растительного происхождения с использованием СО и спиртов.

Реакции алкоксикарбонилирования позволяют получать сложные эфиры карбоновых кислот одностадийным синтезом в соответствии со схемой:



Процессы носят ресурсосберегающий характер, поскольку отвечают принципам экономии атомов, а применение эффективного катализа обеспечивает мягкие условия и минимальное образование побочных продуктов (как правило, лишь изомерных сложных эфиров). Установлено, что в качестве ненасыщенных субстратов растительного происхождения в последние десять лет использовались пентеновые и ундеценовые кислоты, олеиновая, линолевая и эруковая кислоты и/или их сложные эфиры и терпеновые соединения – цитронелловая кислота и β-мирцен. Перечисленные субстраты были получены главным образом из различных растительных масел. Высокие селективности по продуктам линейного строения в алкоксикарбонилировании указанных соединений обеспечивались применением гомогенных палладий-дифосфиновых катализаторов. Наибольшие скорости реакции достигались в алкоксикарбонилировании коротких линейных молекул, полная конверсия которых могла быть получена всего за один час. Особое место в алкоксикарбонилировании субстратов растительного происхождения занимает изомеризационное

алкоксикарбонилирование интернальных двойных связей, приводящее к изомеризации двойной связи в терминальное положение и последующему ее карбонилированию с образованием линейных продуктов. Такой эффект был достигнут при использовании гомогенных палладиевых каталитических систем с дифосфиновыми промоторами: 1,2-ди-трет-бутил-фосфинометилбензолом [1, 2] и XantPhos [3]. В ряде случаев (изомеризационное алкоксикарбонилирование метилолеата) успешно применялись нанесенные катализаторы Pd/C, Pd/SiO<sub>2</sub> и Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также нанокристаллы Pd в присутствии добавок дифосфинового промотора [4]. Достигнутые успехи в алкоксикарбонилировании субстратов растительного происхождения уже нашли применение в производстве и имеют перспективы дальнейшего развития, поскольку полученные в результате сложные эфиры могут использоваться в синтезе полимеров и других ценных продуктов и полупродуктов.

- [1] Stempfle F., Quinzler D., Heckler I., Mecking S., 2011, *Macromolecules*. **44**. 4159-66
- [2] Stempfle F., Ritter B.S., Mulhaupt R., Mecking S., 2014, *Green Chem*. **16**. 2008-14
- [3] Behr A., Vorholt A.J., Rentmeister N., 2013, *Chem.Eng.Science*. **99**. 38-43
- [4] Goldbach V., Krumova M., Mecking S., 2018, *ACS Catal*. **8**. 5515-25



Было установлено, что  $\text{RuCl}_3$  проявляет каталитическую активность в отсутствие добавок органофосфинов и сильных протонных кислот. Добавки солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  и  $\text{KCl}$  в присутствии  $\text{RuCl}_3$  приводили к увеличению скорости образования и выхода продукта **1** [3]. Были получены кинетические модели реакции [4, 6]. В оптимальных условиях (463 К, давление  $\text{CO}$  2,1 МПа, каталитическая система  $\text{RuCl}_3 - \text{NaCl}$ ) за 10 часов реакции в среде метанола был получен выход продукта **1** 86 %, суммарный выход побочных органических продуктов составил 11 % [5].

[1] Nifant'ev I.E., Batashev S.A., Toloraya S.A., Tavgorkin A.N., Sevostyanova N.T., Vorobiev A.A., Bagrov V.V., Averyanov V.A., 2011, *J.Mol.Catal. A: Chem.* **350**. 64-8

[2] Nifant'ev I.E., Sevostyanova N.T., Batashev S.A., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Churakov A.V., Ivchenko P.V., 2019, *Appl. Catal. A: Gen.* **581**. 123-32

[3] Sevostyanova N., Batashev S., 2017, *Reac. Kin., Mech., Catal.* **122**. 315-31

[4] Sevostyanova N., Batashev S., 2018, *Reac. Kin., Mech., Catal.* **125**. 505-20

[5] Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., 2018, *Хим. физ.* **37(6)**. 94-6

[6] Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., 2019, *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* **3**. 540-6

# РАЗВИТИЕ НОВЫХ МЕТОДОВ ИОНИЗАЦИИ НА ПЛАТФОРМЕ ЭЛЕКТРОСПРЕЙНОГО ИНТЕРФЕЙСА С АТМОСФЕРНЫМ ВВОДОМ ИОНОВ

Сулименков И.В., Филатов В.В., Брусов В.С., Пихтелев А.Р.,

Зеленов В.В., Козловский В.И.@

Филиал ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н.Семенова, г. Черноголовка, Россия

@vikozevski@qmail.com

В современной масс-спектрометрии не ослабеваеет интерес к поиску новых «мягких» методов ионизации. Он обусловлен постоянным появлением новых объектов, которые плохо поддавались анализу с помощью электронного удара, электроспрея или MALDI. В начале 2000-х появились задачи анализа фуллеренов, металлофуллеренов и их производных. Эти соединения плохо ионизовались в электроспрее, поскольку они не содержат потенциальных функциональных групп для протонирования/депротонирования. Мы предложили модификацию эмиттера электроспрея, при которой эти соединения давали интенсивные анионы/катионы в масс-спектрах [1] (Рис. 1).

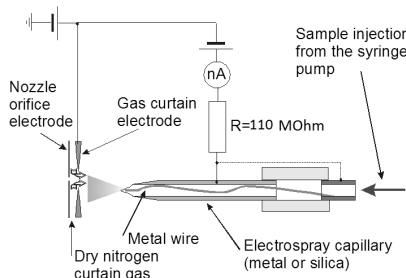


Рис. 1. Модифицированный

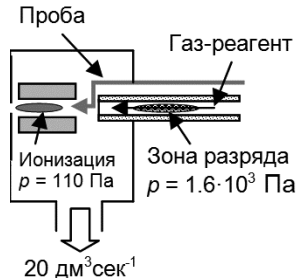
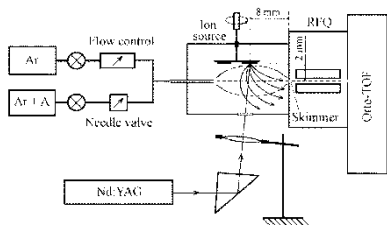


Рис. 2. Пеннинговская

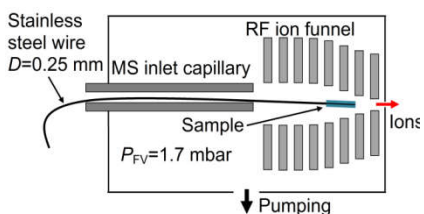
Неполярные летучие соединения (углеводороды) традиционно ионизируются методом электронного удара. Однако широкий набор осколочных ионов может серьезно затруднить идентификацию. Первая ступень (Рис. 2) газодинамического атмосферного интерфейса была модифицирована для Пеннинговской ионизации. При этом линейные, циклические и ароматические соединения дают интенсивные



молекулярные ионы, предел обнаружения для толуола в аргоне составляет 10 ppt за 1 сек [2].



**Рис. 3. Ионизация ионами металла из лазерной плазмы**



**Рис. 4. Реализация матричной ионизации**

Предложен мягкий метод ионизации летучих органических соединений (Рис. 3) на основе лазерной плазмы при давлении 0.1-1 мБар. Ионизация происходит путем образования комплексов катионов металла из лазерной плазмы с молекулами образца [3]. Для многих соединений образуются только квази-молекулярные ионы и отсутствуют осколки.

Для решения задач анализа сложных органических соединений с плохой растворимостью была предложена простая реализация метода матрично активированной ионизации на основе электроспрейного интерфейса [4] (Рис. 4). Метод позволил получать молекулярные ионы для конъюгатов фуллеренов с порфиринами, которые нерастворимы в традиционных электроспрейных растворителях.

- [1] V. Kozlovski, et.al., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2004; 18: 780-786.
- [2] Sulimenkov I.V. et.al., *Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 72, 13, p. 1331-1339.
- [3] Filatov V.V. et.al., *J Mass Spectrom.* 2021; e4723.
- [4] Sulimenkov IV et.al., *European Journal of Mass Spectrometry.* 2020;26(6):419-424.

# ИСПЫТАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОРОШКОВ КОРУНДА, НИТРИДА ТИТАНА И ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА TiB<sub>2</sub>/TiN В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ФЛЮИДА

Тарасов А.Г.<sup>1,@</sup>

<sup>1</sup>*Институт структурной макрокинетики и проблем  
материаловедения РАН им. А.Г. Мерджанова, г. Черноголовка, Россия*  
<sup>@</sup>Aleksei\_tarasov@mail.ru

Переработка и/или уничтожение промышленных, коммунальных и токсичных отходов, в том числе и стойких хлорсодержащих органических загрязнителей (СОЗ), в среде сверхкритического (гидротермального) водного флюида (СКФ) в настоящее время рассматривается как бесспорно эффективный путь решения глобальной проблемы – сохранения среды обитания всего человечества [1–5]. В этой связи исследование коррозионной стойкости веществ, перспективных для использования их в качестве конструкционных материалов, предназначенных для работы в среде водного СКФ, представляет несомненный как теоретический, так и практический интерес. При этом следует также учесть, что в данном состоянии, как и все СКФ, вода является не только хорошим растворителем, но и веществом с высоким коэффициентом диффузии, т.е. легко проникает в глубинные слои различных материалов [6, 7].

В данной работе проведены испытания коррозионной стойкости в среде водного СКФ порошковых образцов корунда (белый электрокорунд 25А), удельная поверхность 0,2 м<sup>2</sup>/г; нитрида титана (марка СВС-А), удельная поверхность 0,7 м<sup>2</sup>/г, содержание N = 21,0% масс. и синтезированного методом СВС TiB<sub>2</sub>/TiN [8,9], удельная поверхность 0,23 м<sup>2</sup>/г, содержание Ti = 74% масс., В = 15% масс., N = 9,2% масс.

Масса исходных образцов составляла 5 г. Образцы взвешивались на электронных весах Scout SPX223. Точность взвешивания составляла 0,001 г. Испытания проводились в автоклаве объемом 19 мл при температуре 400°С и давлении водяного пара 100 МПа [7] в течение 100 ч. Нагрев образцов осуществлялся электрической печью. После завершения опыта автоклав охлаждался на воздухе до комнатной температуры, затем производилась сепарация (декантация) его содержимого на твердую и жидкую компоненты с помощью водоструйного насоса. Сушка твердой фазы производилась в печи СНОЛ 3,5-И2М на воздухе при температуре 50°С в течение 5

часов. Фазовый состав продуктов определялся с помощью дифрактометра ДРОН-3М, удельная поверхность – с помощью прибора СОРБИ-М, общее содержание азота – по методу Кьельдаля. Электронные изображения микроструктуры были получены с помощью микроскопа TESCAN MIRA LMS.

В результате проведенных опытов были получены данные, позволившие провести оценку глубинного показателя коррозии по известному соотношению (см., например, [10]):

$$K_{\text{п}} = (K_{\text{м}} \times 8,76) / \rho,$$

где  $K_{\text{м}} = \Delta m / (S \times \tau)$  – массовый показатель коррозии ( $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ), показывающий, насколько изменилась в результате коррозии масса исследуемого образца ( $\Delta m$ ), отнесенная к единице времени ( $\tau$ ) и площади поверхности ( $S$ ),  $\rho$  – плотность вещества ( $\text{г}/\text{см}^3$ ).

Было установлено, что корунд можно отнести к группе “совершенно стойких” материалов в среде СКФ. TiN является “стойким” материалом. Расчетное значение показателя коррозии составляет порядка 0,0023 мм/год. Обнаружено, что в эвтектическом сплаве TiB<sub>2</sub>/TiN в среде СКФ происходит значительное (убыль массы образца > 25%) растворение фазы TiB<sub>2</sub>, что позволяет отнести данный материал к группе “нестойкие”.

Автор выражает искреннюю благодарность к.ф.м.н В.А. Веретенникову, ИСМАН за помощь при выполнении работы.

[1] Adschiri T., Lee Y-W., Goto M., Takami S, 2011, Green Chem, pp. 1380–1390

[2] Иконников В., Чудаков Л., Богачев А., Горьков В., 2013, Коммунальный комплекс России, **11(113)**, с.1-6

[3] Сариев В.Н., Веретенников В.А., Трояченко В.В., 2018, Патент РФ №2648737.

[4] Иконников В.К., Егоянц П.А., 2018, хим. пром., **95 (1)** с.1-17

[5] Фролов С.М., Сметанюк В.А., Сергеев С.С., 2020, Дан. 495, с.71–76

[6] Franck E.U., 2000, NATO Science Series, p.366.

[7] Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В., 2007, СКФ-ТП, **2(2)**, с.5-19.

[8] Tarasov A.G., Studenikin I.A., 2019, Int.J SHS, 2019, pp. 74–76.

[9] Ignatieva T.I., Tarasov A.G., Semenova V.N, Studenikina I.A., Karozina Yu.A., 2020, Rus. J Non-Fer. Met., **61(2)**, pp. 221–226.

[10] Пахомов В.С., Коррозия металлов и сплавов, 2013, М.: Наука и технологии, 448 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ ВОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ

Терешко А.Е.<sup>@</sup>, Индейкин Е.А., Голиков И.В.

*Ярославский государственный технический университет, Россия*

<sup>@</sup>tereshkoe@ystu.ru

Твердые углеводороды нефти как в исходном состоянии, так и в виде композиций с различными добавками находят применение в качестве защитных покрытий для различных материалов [1]. В качестве гидрофобизирующих модифицирующих добавок часто используют микронизированные воски или их водные дисперсии [2]. Изготовление таких дисперсий из-за чрезвычайно высокого различия в полярности дисперсионной среды и дисперсной фазы и придание им агрегативной и кинетической устойчивости требует выполнения целого ряда физико-химических условий. Диспергирование и стабилизация дисперсий гидрофобных веществ возможно с использованием ионогенных или неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако, эффективность гидрофобизации с использованием таких дисперсий снижается из-за наличия сорбированных на поверхности дисперсной фазы ионизированных молекул ПАВ. Одним из вариантов устранения этого недостатка является использование прочно адсорбирующихся на частицах нефтяных восков полимеров, содержащих в цепи неионогенные полярные группы. В связи с этим изучение процесса диспергирования твердых нефтяных углеводородов в водной среде и получение их стабильных водных дисперсий является задачей актуальной для ряда отраслей промышленности.

В работе изучали получение водных дисперсий нефтяного парафина П-2 (ГОСТ 23683-89) и церезина 75 (ГОСТ 2488-79).

Гидродинамические условия диспергирования в диссольверах определяются, прежде всего, реологическими свойствами дисперсной системы. Диспергирование нефтяных парафинов в водных растворах реализуется при температурах, превышающих их температуры плавления и на эффективность эмульгирования, естественно, оказывает влияние вязкость расплавов углеводородов. Для установления условий диспергирования парафина и церезина проведены исследования зависимости вязкости их расплавов от температуры. Эти данные позволили определить целесообразные температуры диспергирования парафина и церезина.

В качестве среды для получения дисперсий парафина, обеспечивающей их агрегативную и кинетическую устойчивость использовался раствор поливинилового спирта (ПВС). При достижении массовой доли ПВС в системе примерно 3,5% полученные дисперсии устойчивы, что связано, прежде всего, с возрастанием вязкости дисперсионной среды. Однако отмечено, что в процессе хранения дисперсий небольшое количество низкодисперсных фракций парафина флотируется. Поведение ПАВ, влияющее на распределение частиц дисперсной фазы по размерам, может регулироваться введением в состав дисперсионной среды гидротропных добавок. В качестве таких добавок мы изучили действие изопропилового спирта (ИПС) и пропиленгликоля.

Диспергирование церезина, относящегося к микрокристаллическим нефтяным воскам и характеризующимся значительно большей вязкостью расплава по сравнению с парафином невозможно без применения ионогенного ПАВ, имеющего высокое значение гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Для этой цели мы использовали олеат моноэтаноламина (ОМЭА), ГЛБ для которого равно примерно 15. Температура диспергирования церезина должна быть не менее 80<sup>0</sup>С, тогда как для парафина – 60<sup>0</sup>С. Стабильные дисперсии получены при содержании в дисперсионной среде 4% и более ОМЭА.

Из данных ультрамикроскопии дисперсий установлено, что средний размер частиц дисперсной фазы парафиновых и церезиновых дисперсий составляет 3 мкм. Эмульгирование расплавов церезина и парафина происходит при критерии Рейнольдса  $Re = 970 - 1200$ .

Таким образом, на основании проведенных коллоидно-химических исследований установлены особенности получения водных дисперсий парафина и церезина. Полученные дисперсии нефтяных восков могут быть рекомендованы в качестве модифицирующих добавок для гидрофобизации полимерных дисперсий.

[1] Golikov I.V., Tereshko A. E., Indeikin E. A. In book Recent Innovations and Future Challenges for the Coatings and Ink Industries. Curran Associates, Inc., Red Hook, NY, USA, 2006. P.605 - 608

[2] Carroll J.R., Bradley R.M., Kalmikoff A. Polymer Paint Colour J. 1994. v. 184, N.4355. P. 32 - 34

## **ОЦЕНКА МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИАМИДНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ**

Хрипушин В.В.<sup>@</sup>, Морозов Н.Д., Ефимов А.С., Мокшина Н.Я.

*ВУНЦ ВВС "Военно-воздушная академия*

*им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина", г. Воронеж, Россия*

*@hvivat@yandex.ru*

Одним из наиболее востребованных методов 3D-печати является послойное селективное лазерное спекание порошкообразного материала. Целью исследования является разработка методики анализа материалов, используемых в 3D-принтерах, по морфологическим параметрам цифровых изображений. Объект исследования - порошки из гетероцепного алифатического полимера полиамида-12 двух типов: не участвовавший в печати (первичный) и прошедший через принтер, но не использованный для построения 3D-модели (вторичный).

Цифровые изображения полимерных образцов получены с использованием оптического микроскопа, снабжённого цифровой окулярной камерой. Морфологический анализ выполнен с помощью программы ImageJ 1.45s, статистическая обработка - в среде табличного процессора Excel. Постобработка цифровых изображений состояла в ручном регулировании яркости и контрастности, выделении проекций частиц полимерного порошка, фильтровании краевых объектов и объектов с «дырами».

Для количественной оценки параметров изображения, наиболее чувствительных к изменениям между первичным и вторичным порошком, проведён корреляционный анализ и установлено, что самыми репрезентативными являются площадь частицы и расстояние между двумя параллельными касательными к контуру частицы. Нами проанализирован вид кривой распределения выборки объектов, отфильтрованных по возрастанию её площади или эффективного радиуса проекции. Отличия в распределении первичного и вторичного порошков по фракциям заключаются в увеличении количества мелкой фракции, а также ассоциатов частиц порошка. При этом пропорционально снизилось количество частиц размера, заявленного производителем.

Критерием качества порошка можно считать критический процент оставшейся рабочей фракции (55 %) или суммарный процент мелкой и ассоциированной фракций. Метод позволяет хранить результаты в цифровом виде и может быть рекомендован для контроля качества расходных материалов для 3D-принтеров.

## ФРОНТАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА С ОДНОВРЕМЕННЫМ ВКЛЮЧЕНИЕМ ИБУПРОФЕНА

Шуляковская М.Б.<sup>@</sup>, Гринюк Е.В.

Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

<sup>@</sup>marieshulyakouskaja@gmail.com

Полиэлектrolитные гидрогели (ПЭГГ) на основе акриламида (АА) используются в фармацевтической промышленности и др. Применение полиакриламидных гидрогелей перспективно в качестве носителей лекарственных средств. Гидрогели считаются лучшими материалами с точки зрения высвобождения лекарственных соединений [1].

Традиционный метод получения полимеров на основе (АА) – свободнорадикальная полимеризация. Однако технологически удобным и энергоэффективным является синтез во фронтальном режиме, поскольку реакции фронтальной полимеризации (ФП) экзотермические, следовательно, самоподдерживающиеся.

Целью работы было изучение процесса ФП АА с включением ибупрофена, а также изучение кинетики высвобождения действующего вещества из полученного ПЭГГ.

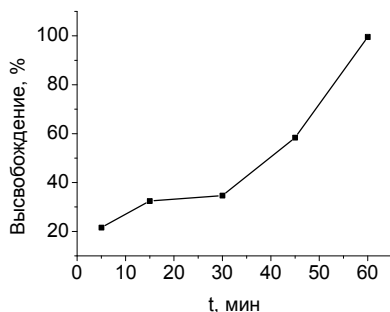


Рис. Кинетика высвобождения ибупрофена из гидрогеля ПАА.

В ходе выполнения экспериментальных работ установлено, что процесс ФП АА в присутствии ибупрофена протекает при температуре фронта, равной 130°C. Изучение высвобождения ибупрофена проводили с использованием «теста растворения» в среде буферного раствора с pH = 7,2 (рисунок). Установлено, что ибупрофен равномерно высвобождается в течение 1 ч, достигая величины 99,5%.

[1] Mota–Morales J.D., 2013, J. of Pol. Sci., Part A: Pol. Chem. 51 (8). 1-7

## МЕТОДЫ ТЕОРИИ НУКЛЕАЦИИ В ОПИСАНИИ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ И СОЛЮБИЛИЗАЦИИ

Щёкин А.К.<sup>@</sup>

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
физический факультет, Россия*

<sup>@</sup>akshch@list.ru

Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), то есть формирование стабильных наноагрегатов-мицелл из амфифильных (с полярной головой и неполярным хвостом) молекул ПАВ в растворе выше некоторой критической концентрации ПАВ, и солюбилизация, то есть захват мицеллами внутрь себя молекул гидрофобных или гидрофильных соединений в зависимости от полярности или неполярности молекул растворителя в настоящее время широко используются в современных технологиях нефтедобычи и разделения веществ, создания универсальных растворителей, эмульсий и гелей в пищевой и медицинской промышленности, синтеза монодисперсных наночастиц. Эти технологии определяют лицо современной цивилизации.

Известно, что образование мицелл и солюбилизация – это процессы, которые зависят от особенностей амфифильного строения молекул ПАВ, физико-химических характеристик растворителя и солюбилизата [1]. Протекают эти процессы как по молекулярному механизму с испусканием и поглощением одиночных молекул ПАВ и солюбилизата, так и по механизму со слиянием мицелл и их распадом на части [2,3]. Несмотря на существующие специфические особенности мицеллярных систем, связанные с их термодинамической устойчивостью и нанометровыми размерами, для построения общей теории равновесия и кинетики мицеллярных систем с солюбилизатом многое можно взять из теории нуклеации.

Использование методов теории нуклеации предполагает задание минимальной работы образования молекулярного агрегата из молекул ПАВ и солюбилизата, химических потенциалов этих молекул в агрегате и равновесного распределения агрегатов как функций чисел агрегации [4]. В данном сообщении рассматриваются результаты такого подхода на основе расширенной капельной модели мицелл [1] с уточнённой зависимостью поверхностного натяжения мицеллы от числа агрегации ПАВ, с учётом вкладов, обусловленных гидрофобным эффектом при образовании ядра агрегата, формированием двойного



электрического слоя на поверхности агрегата, энтропии перемешивания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00641\_А).

- [1] Русанов А.И., Щёкин А.К., 2016, Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. 2-е изд. СПб.: Лань.
- [2] Shchekin A.K., Babintsev I.A., Adzhemyan L.Ts., 2016. J. Chem. Phys. **145**. 174105.
- [3] Щёкин А.К., Аджемян Л.Ц., Бабинцев И.А., Волков Н.А. 2018, Коллоид. журн. **80**. 115-149.
- [4] Щёкин А.К., Волков Н.А., Кольцов И.Н., Третьяков Н.Ю., Волкова С.С., Турнаева Е.А., 2021, Коллоид. журн. **83**. 484–495.