



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



Всероссийская школа молодых ученых НАУЧНЫЕ ШКОЛЫ БОЛЬШОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

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
Научный совет по материалам и наноматериалам
Научный совет по химической физике
Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Институт проблем химической физики РАН

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
"НАУЧНЫЕ ШКОЛЫ БОЛЬШОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ"**

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 Всероссийской школы молодых ученых
"Научные школы большой химической физики". Тезисы докладов. /
[отв. ред. - М.П. Березин]. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2021. – 261 с.
ISBN 978-5-6044508-6-4

В сборнике опубликованы тезисы докладов, представленных на Всероссийскую школу молодых ученых "Научные школы большой химической физики". 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 978-5-6044508-6-4



9 785604 450864

© 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

Образовательные лекции	5
Химическая физика горения и взрыва, экстремального состояния вещества	18
Химическая физика в науках о материалах	38
Химическая физика в науках о жизни	164
Химическая физика процессов и технологий, определяющих развитие современной цивилизации	237



Образовательные лекции

CRYSTAL ENGINEERING OF MAGNETIC MATERIALS FOR MOLECULAR ELECTRONICS AND SPINTRONICS

Алдошин С.М.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

@aldoshin@icp.ac.ru

Информационным технологиям в современном обществе принадлежат лидирующие позиции в ускорении научно-технического прогресса. На сегодняшний день стремительное развитие компьютерной техники, способствовавшее всеобщему прогрессу человечества, заметно замедляется в результате достижения такого предела, который не позволяет одновременно уменьшать размеры логических элементов, сохраняя при этом быстрдействие и длительность хранения информации. Преодолеть данную проблему можно с помощью объединения подходов классической спинтроники с мономолекулярными технологиями, реализуемыми в рамках крупного научного проекта «Фундаментальные основы спиновых технологий и направленного конструирования «умных» полифункциональных материалов для спинтроники и молекулярной электроники» консорциумом организаций: Институт проблем химической физики РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Международный томографический центр СО РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и Южный федеральный университет.

В последние годы в мире активно развивается органическая и молекулярная электроника. Молекулярные соединения обладают тремя важными преимуществами по сравнению с неорганическими компонентами для спинтронных устройств: они могут быть получены при помощи воспроизводимых синтетических подходов, обеспечивающих идентичность всех синтезированных молекул, их магнитные свойства можно контролировать посредством направленного молекулярного дизайна, и они потенциально способны образовывать сложные упорядоченные системы – двумерные и трехмерные решетки – путем самосборки. С другой стороны, при использовании для создания устройств квантовой обработки информации к ним предъявляются достаточно жесткие требования, включающие медленную магнитную релаксацию (т.е. стабильность состояния кубита), подходящее взаимодействие между кубитами, достаточное для реализации квантовых алгоритмов, возможность

временного направленного отключения этого взаимодействия и создания многоцентровых систем для обеспечения масштабируемости. Несмотря на заметный прогресс в данной области, достигнутый за последнее десятилетие, в частности, максимальное время фазовой памяти системы было увеличено на несколько порядков, поиск новых молекулярных соединений с большими временами магнитной релаксации и переключаемыми магнитными свойствами по-прежнему остается в высшей степени актуальной задачей, решение которой необходимо для создания полноценного квантового компьютера, функционирующего при комнатных температурах.

В обзоре представлены результаты работ, полученные участниками консорциума в области создания и исследования новых мономолекулярных и моноионных магнитов, квантовых клеточных автоматов, исследования динамики электронных и ядерных спинов для квантовых технологий, молекулярной и металлической спинтроники

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (грант № 075-15-2020-779).

ПОЛИМЕРЫ В ХИМФИЗИКЕ

Берлин Ал.Ал.

Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семёнова РАН

berlin@iccp.ac.ru

Рассмотрена история отдела полимеров ИХФ РАН, ученые, создававшие отдел и работающие в нем, основные направления работ, прикладные и фундаментальные достижения.

НУКЛЕОФИЛЬНОСТЬ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ МЕТАЛЛОЦЕНТРОВ: ОКСИМОРОН КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА

Кукушкин В.Ю.[@]

Санкт-Петербургский государственный университет,

Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

[@]v.kukushkin@spbu.ru

В последние несколько лет наблюдается лавинообразный рост количества публикаций, связанных с тематикой межмолекулярных взаимодействий. Несмотря на невысокую энергию невалентных взаимодействий во многих случаях они действуют коллективно, и сумма их действий может играть значимую роль в разнообразных превращениях химических соединений, синтезе и катализе, включая органокатализ. На явлении образования множественных слабых невалентных связей основан кристаллохимический дизайн и, в конечном счёте, получение функциональных материалов.

Неметаллические центры, несущие на себе неподелённые пары, такие как, например, O, N, S, C и т.д., обычно применяются в качестве акцепторов в тех вариантах кристаллохимического дизайна, где эксплуатируются взаимодействия с донорами σ - или π -дырок [1]. В научной группе докладчика было установлено, что даже положительно заряженные металлоцентры могут служить эффективными акцепторами σ -дырок, и, в частности, Ni^{II} [2], Rh^I [3], Pd^{II} [4], Pt^{II} [5–6] и Au^I [7] с определённым лигандным окружением ведут себя как нуклеофилы. Если взаимодействие положительно заряженных металлических центров с донорами σ -дырок даже до настоящего времени является необычным, то взаимодействие с донорными центрами π -дырок практически уникально и известно лишь несколько примеров контактов π -дырочного типа [8–9]. В докладе все эти примеры будут рассмотрены и соответствующие данные систематизированы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-04006.

[1] Mikherdov A.S., Novikov A.S., Boyarskiy V.P. and Kukushkin V.Yu., *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, Article number 2921.

[2] Bikbaeva Z.M., Ivanov D.M, Novikov A.S., Ananyev I.V., Bokach N.A. and Kukushkin V.Yu., *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 13562–13578.

- [3] Eliseeva A.A., Ivanov D.M., Rozhkov A.V., Ananyev I.V., Frontera A. and Kukushkin V.Yu., *JACS Au*, **2021**, *1*, 354–361.
- [4] Katlenok E.A., Haukka M., Levin O.V., Frontera A. and Kukushkin V.Yu., *Chem. Eur. J.*, **2020**, *26*, 7692–7701.
- [5] Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V., Kirina Yu.V. and Kukushkin V.Yu., *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 5565–5568.
- [6] Rozhkov A.V., Katlenok A.E.A., Zhmykhova M.V., Ivanov A.Yu., Kuznetsov M.L., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*; doi: 10.1021/jacs.1c06498.
- [7] Aliyarova I.S., Ivanov D.M., Soldatova N.S., Novikov A.S., Postnikov P.S., Yusubov M.S. and Kukushkin V.Yu., *Crystal Growth & Design*, **2021**, *21*, 1136–1147.
- [8] Rozhkov A.V., Krykova M.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Sinelshchikova A.A., Volostnykh M.V., Konovalov M.A., Grigoriev M.S., Gorbunova Y.G. and Kukushkin V.Yu., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 4164–4168.
- [9] Rozhkov A.V., Ananyev I.V., Gomila R.M., Frontera A. and Kukushkin V.Yu., *Inorg. Chem.*, **2020**, *59*, 9308–9314.

АПОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Музафаров А.М.^{1,2,@}, Меллер М.^{1,2}, Быстрова А.В.^{1,2}

¹*ИСПМ РАН, Москва, Россия*

²*ИНЭОС РАН, Москва, Россия*

@aziz@ispm.ru

В последнее время проблема полимерного мусора в общественном сознании затмила собой многие другие гораздо более важные темы. Полимеры рассматриваются чуть ли как главная угроза экологии и цивилизации. При этом большинство безграмотных критиков именно в сокращении производства и использования полимеров ошибочно видят выход из сложившейся ситуации. Происходит вольная или невольная подмена понятий, в том числе самого главного и определяющего – наша цивилизация, сама жизнь на земле – суть превращения различных полимерных форм. Важно понимать, что сто лет назад великий немецкий химик Штаудингер не положил начало использованию полимеров, он только помог осознать, что мы живем в мире цепных молекул, именно в этом заключалось его великое открытие. Необходимы срочные меры по решению проблемы полимерного мусора, которые лежат отнюдь не в прекращении использования полимеров – это невозможно! Нужна долговременная стратегия просвещения общества и бизнеса и выработка экологически и экономически эффективных мер по решению проблемы полимерного мусора для того, чтобы вписать полимерные отходы в экологическое равновесие планеты.

APPLICABILITY OF THE KINETIC *VALUE*-BASED APPROACH FOR IDENTIFYING THE ANTIOXIDANT BEHAVIOR OF TOCOPHEROLS IN LIPID SYSTEMS

Tavadyan L.A.

*A. Nalbandyan Institute of Chemical Physics
of National Academy of Sciences of Armenia,
5/2 Sevak str., 0014, Yerevan, Armenia
tavadyan@ichph.sci.am*

The report outlines the further application of the *value*-based analysis of the reaction mechanisms [1,2] to identify the antioxidant properties of tocopherols in lipid-containing media.

The *value*-based approach is based on the Hamiltonian systematization of kinetic equations for the chemical species of a complex (multistep) reaction. The *value*-based approach allows:

- To determine and rank the kinetic significance of individual steps and species.
- To reduce redundant reaction mechanisms according to the definite criterion.
- To identify the critical states of reaction systems with the determination of their chemical content.
- Chemically grounded to solve the problems of optimal control.

Tocopherols are important lipophilic antioxidants in plant cells, vegetable oils, and biological systems, and a member of vitamin E family. The main biological function of tocopherols is to scavenging of chain-carrying free radicals, which leads to the protection of biomembranes and other lipid-containing structures from radical-induced oxidative damage. For this reason, tocopherols can be beneficial to human health by protecting against numerous oxidative stress-mediated diseases and promote of food stability to prevent deterioration of their quality. Nevertheless, tocopherols do not act as “classical” chain-breaking antioxidants, and together with their derived chemical intermediates systemically determine the antioxidant action of the original tocopherols. A *value*-based method was used to strict predict the antioxidant behavior of tocopherols, and the following results were obtained:

1. With the aim of a more detailed mechanistically explanation of a particular antioxidant distinctive behavior of α -, β -, γ - and δ - tocopherols in the lipid peroxidation reaction, a comprehensive, experimentally verified

reaction kinetic mechanisms were constructed using methyl linoleate as a model oxidizable lipid substrate. The numerical *value*-based study of kinetic models was aimed to provide an insight into the chemical mechanisms of these reactions by quantifying the significance of their individual reaction-steps. This made it possible to identify key reactions involving tocopherols and their reaction intermediates, depending on their structural differences and original conditions of the reactions.

2. One of the main conclusions of the present detailed numerical examination is that nonlinear, complex dependence of the induction period of the chain reaction of lipid peroxidation and the reverse order in the antioxidant potency of tocopherols with an increase in their initial concentrations have the same cause: an increase in the relative contribution of three type's pro-oxidant reaction-steps. Simultaneously, the order of the pro-oxidant ability of tocopherols is opposite to that of the antiradical activity, so the reverse order in the antioxidant ability of tocopherols is recorded.

3. A further conclusion of this study is that selection of the isoform and optimal concentration of tocopherols from the point of view of medicine and nutrition is considered effective based on the detailed chemical mechanisms of their antioxidant action on lipid peroxidation reactions and their kinetic analysis.

4. It was concluded that it is necessary to take into account the multifactorial nature of the chemical manifestation of antioxidant behavior of tocopherols, depending on their chemical structure, initial concentration, temperature, type of lipids and the presence of synergistic co-antioxidants to enhance their antioxidant activity.

- [1] Tavadyan, L.A. and Martoyan, G.A., 2014, Analysis of Kinetic Models of Chemical Reaction Systems. Value Approach. Nova Sci. Publisher, New York.
- [2] Tavadyan, L.A. and Martoyan, G.A., 2021, Value-based numerical identification and analysis of critical states of chemical reaction systems. Rus. J. Phys. Chem. B, **15(3)**, 447-56.

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ С ПОМОЩЬЮ НОВЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Фролов С.М.

Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семёнова РАН

@smfrol@chph.ras.ru

Существующие технологии низкотемпературной (500–1000°C) аллотермической газификации органических отходов в среде перегретого водяного пара и CO₂ характеризуются низким качеством синтез-газа, низкой эффективностью, низким выходом и сложным регулированием состава газа. Высокотемпературная плазменная газификация при температурах выше 1200°C в среде H₂O и CO₂ обеспечивает высококачественный синтез-газ, высокую эффективность процесса, высокий выход и простое регулирование состава газа. Однако плазменные технологии требуют огромных затрат электроэнергии, а также специальных конструкционных материалов и огнеупорных футеровок для стенок реакторов. Кроме того, газификация сырья в плазменных реакторах в основном происходит при температурах 1200–2000°C, так что газо-плазменный переход оказывается лишней и энергоёмкой промежуточной стадией. В качестве более эффективной альтернативы в ФИЦ ХФ РАН впервые в мире предложена и продемонстрирована высокотемпературная технология детонационных пушек (ДП), в которой отходы газифицируются ультра-перегретым водяным паром (УПП), получаемым импульсных или непрерывных ДП. Пушки работают на детонации смесей синтез-газ–кислород, разбавленных водяным паром. Продукты детонации, расширенные до атмосферного давления, имеют температуру выше 2000°C и содержат до 80% H₂O, 15% CO₂ и очень малые количества H₂, CO и O₂ (рис. 1). По сравнению с плазменными пушками, в ДП такие высокие температуры достигаются за счет детонации небольшой части получаемого синтез-газа (около 20%), причем энергозатраты на инициирование детонации пренебрежимо малы. Пушка, нагнетая УПП в проточный реактор, создает в нем мощные вихревые течения с фрагментацией и газификацией отходов и обеспечивает их полную конверсию с получением высококачественного синтез-газа, причем хлор, сера и др. элементы, присутствующие в отходах, преобразуются в простые кислоты (HCl, H₂S и др.), разделяемые стандартными методами, а неорганические материалы превращаются в безопасный шлак из простых оксидов и солей. Отсутствие кислорода в продуктах детонации практически

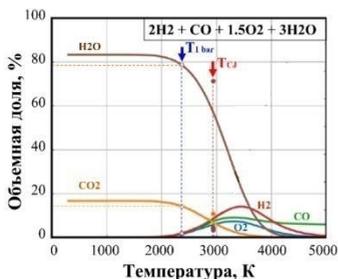


Рис. 1. Термодинамический расчет температуры и состава продуктов детонации смеси $2\text{H}_2 + \text{CO} + 1.5\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, расширенных до атмосферного давления: T_{Cj} – состояние в точке Чепмена – Жуге, $T_{1\text{bar}}$ – состояние при атмосферном давлении.



Рис. 2. Фото установки для газификации органических отходов, смонтированной в 20-футовом морском контейнере (до 100 кг/час лигнина, опилок, отходов кофейных машин, ВУС).

исключает возможность образования диоксинов и фуранов в получаемом синтезгазе. Стенки реактора могут поддерживаться при низкой температуре, так как вихревая структура течения в реакторе обеспечивает динамическое увлечение частиц сырья в зоны высокотемпературной газификации. Это означает, что реактор может быть изготовлен из обычных конструкционных материалов. Другие привлекательные особенности новой технологии – простота, масштабируемость и экологическая безопасность: какие-либо выбросы в атмосферу и в водоемы отсутствуют. На рис. 2 показана фотография демонстрационной установки производительностью до 100 кг отходов в час, смонтированной в передвижном 20-футовом морском контейнере. Работа установки с газификацией древесных опилок, отходов кофейных машин, лигнина и водно-угольных суспензий (ВУС) показала возможность получения синтез-газа, состоящего в основном из H_2 и CO , и выхода водорода до 100 г/кг сырья. Состав получаемого газа зависит от конкретного сырья, но может быть целенаправленно изменен при работе со смесевыми отходами. Получаемый газ может быть использован для производства водорода и аммиака, метанола, моторных топлив, а также для производства тепла и электричества. Ввиду широких концентрационных пределов горения синтез-газа его сжигание в бедных смесях с воздухом приведет к пониженному содержанию CO_2 и отсутствию оксидов азота в продуктах горения.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Хаширова С.Ю.

*Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, Россия
new_kompozit@mail.ru*

В последние годы аддитивные технологии получили значительное развитие и широкое распространение в химии и технологии полимеров наряду с существующими традиционными способами переработки. Для реализации потенциала полимерных материалов в аддитивных технологиях необходимы серьезные фундаментальные исследования в кооперации с разработчиками аддитивного оборудования, особенно в области создания новых композиционных материалов.

В докладе представлен аналитический обзор аддитивных технологий с применением полимерных материалов. В основе методов 3D печати полимерами лежат процессы фотополимеризации, экструзионной переработки и сплавления (спекания) полимерного порошка. Каждый метод предъявляет особые требования к структуре и свойствам полимерных материалов. Рассмотрены комплексные требования к полимерам и композитам для применения в различных методах аддитивных технологий, показаны фундаментальные проблемы и перспективы развития каждого метода в стране.

Особое внимание уделено проблемам, возникающим при 3D печати аморфными и кристаллическими суперконструкционными полимерами, композитами. Приведены способы решения этих проблем и новые подходы к модификации полимеров и композитов для их адаптации к аддитивным технологиям для получения напечатанных изделий с физико-механическими характеристиками, не уступающими литьевым, разработанные в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ.

Представлены отечественные разработки в области полимерных аддитивных технологий.

Показаны перспективные области применения напечатанных изделий из полимеров и композитов для авиакосмической, оборонной отрасли и медицины.

**ТВОРЕЦ ИСТОРИИ XX ВЕКА
НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕМЁНОВ
В АТОМНОМ ПРОЕКТЕ СССР**

Чернышёв А.К.

ФГУП “РФЯЦ-ВНИИЭФ”, Саров, Россия

AKChernyshev@vniief.ru, chernyshev.45@mail.ru

В переломные моменты истории всегда появляются личности, благодаря которым меняется мир. Н.Н. Семёнов являет нам всем пример такой личности, творческий гений, научные школы которого повлияли на весь технический и политический облик XX века [1].

Оценивая роль Н.Н. Семёнова в Атомном проекте, уместно привести слова одного из основоположников и руководителей Атомного проекта, ученика Николая Николаевича Семёнова, выдающегося ученого и гражданина нашей страны Ю.Б. Харитона: «По существу, Н.Н. Семёнов был одним из тех, кто предопределил наш успех в решении урановой проблемы».

Автор надеется, что доклад будет полезен широкому кругу слушателей, как в сложнейших политических и экономических условиях полной изоляции от внешнего мира и какой-либо помощи наша страна смогла в удивительно короткие сроки, потеряв 27 млн своих граждан в Великой Отечественной войне, понеся огромные материальные потери, решить задачи модернизации и вывести нашу страну в лидеры мирового развития. В 1957 г. наша страна запустила спутник, а в 1961 г. — в космос полетел Ю.А.Гагарин...

[1] Чернышев А.К., 2016, *Творец истории XX века. Николай Николаевич Семенов в Атомном проекте СССР*. М.: ТОРУС ПРЕСС – 148 с: ил.

*Химическая физика
горения и взрыва,
экстремального состояния
вещества*

МАКРОКИНЕТИКА ГОРЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ (Ti+C)-Ni. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ГРАНУЛ

Абзалов Н.И.¹, Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г.

¹*Институт структурной макрокинетикии проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова РАН
@abzalov396@mail.ru*

Трение и износ вызывают существенные энергетические и финансовые потери, поэтому разработка новых способов получения износостойких покрытий остается актуальной темой в материаловедении. Металлокерамика на основе Ti-C-Ni прочно связывается с металлической поверхностью (чугун, сталь, железо, медь и титансодержащие сплавы) и обладает высокой твердостью, износостойкостью, устойчивостью к коррозии и окислению, свойственными керамике, а также высокой прочностью и пластичностью, характерными для металла [1-2]. Одним из методов получения металлокерамических порошков для нанесения защитных покрытий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Масштабирование процесса получения композиционных материалов из смеси порошков металлов и неметаллов методом СВС требует воспроизводимости параметров горения и предсказуемости свойств получаемых продуктов. Как показано в работе [3], при синтезе карбида титана с никелевой связкой можно добиться стабилизации процесса и фазового состава продуктов путем использования смеси, гранулированной спиртовым раствором поливинилбутирала (ПВБ). Однако при исследовании горения гранулированных смесей $(1-x)(\text{Ti}+\text{C})+x\text{Ni}$ ($x \leq 0,2$) в зависимости от содержания Ni и ПВБ [4] обнаружен конвективный режим горения в отсутствие внешнего потока газа. В работе [4] теоретически предсказано, что в отсутствие внешнего потока газа определяющими факторами перехода в конвективный режим горения является не только содержание ПВБ в смеси и скорость горения гранул, приготовленных без ПВБ, но и размер гранул. Однако влияние таких важных характеристик смесей как размер гранул на процесс горения изучено не было.

В настоящей работе для гранулированных смесей $90\%(\text{Ti}+\text{C})+10\%\text{Ni}$ и $80\%(\text{Ti}+\text{C})+20\%\text{Ni}$ с содержанием ПВБ порядка 1% впервые выполнено исследование закономерностей горения при изменении размера гранул.

Таблица 1. Скорости горения гранул $(100\%-x)(\text{Ti}+\text{C})+x\text{Ni}$ разных фракций в отсутствие потока газа.

№	Фракция, мм	d, мм	U, мм/с, x=10%	U, мм/с, x=20%
1	0.4-0.8	0.6	51	34
2	0.8-1.2	1.0	64	37
3	1.4-2.0	1.7	78	43
4	0.6-1.6	1.1	63	40

Установлено, что скорости горения гранулированных смесей $10\%(\text{Ti}+\text{C})+90\%\text{Ni}$ и $20\%(\text{Ti}+\text{C})+80\%\text{Ni}$, содержащих ~ 1% ПВБ, для фракций 0.4÷0.8; 0.8÷1.2; 1.4÷2 и 0.6 ÷ 1.6 мм оказались выше, чем у порошковых смесей того же состава, вследствие изменения механизма горения.

Экспериментальными данными и расчетами подтверждено, что для горения всех фракций изученных смесей выполняются условия реализации кондуктивной модели горения: скорость горения вещества гранулы и время передачи горения между гранулами не зависят от размера гранул.

По экспериментальной скорости горения смесей рассчитана скорость горения вещества гранул и показано, что она намного выше как скорости горения порошка, так и скорости горения гранулированной смеси.

Расчетным путем определено время передачи горения от гранулы к грануле, которое оказалось одинаковым для смесей с 10% и 20% Ni и равным или меньше времени сгорания гранул

[1] Levashov E.A., Kudryashov A.E., Vakaev P.V., Shtansky D.V., 2004, Surf. Coat. Technol. **180–181**. 347–351

[2] Cui C., Guo Z., Wang H., Hu J., 2007, J. Mater. Process. Technol. **183**. 380–385

[3] Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г., Абзалов Н.И., Алымов М.А., 2019, Неорганические материалы. **55**. 1169–1175

[4] Seplyarsii B.S., Abzalov N.I., Kochetkov R.A., Lisina T.G., 2020, International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. **29**. 229-231

**СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО
СПЛАВА CoCrFeNiCu ПОЛУЧЕННОГО МЕХАНИЧЕСКИМ
СПЛАВЛЕНИЕМ**

Вергунова Ю.С.¹, Шкодич Н.Ф.²

¹*Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
Черноголовка, Россия*

²*Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва, Россия
Yulya-ser94@yandex.ru*

Концепция “высокоэнтропийных сплавов” (ВЭС) появилась немногим более 15 лет назад. Вследствие особенностей структуры, ВЭС характеризуются малыми коэффициентами диффузии, коррозионной стойкостью, повышенной пластичностью при низких температурах и другими особыми свойствами, которые могут быть весьма перспективны для создания новых материалов и технологий. [1-4]. Обсуждение вопроса о стабильности структуры высокоэнтропийных фаз и, как следствие, свойств материалов на их основе, началось вскоре после открытия ВЭС и продолжается до настоящего времени.

В данной работе был получен высокоэнтропийный сплав CoCrFeNiCu путем кратковременной ВЭМО (120 мин) в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2S». Исследование структурных составляющих ВЭС проводилось методами РСА, СЭМ, ПЭМ, ЭДС; их термическая стабильность — методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) до 1500°C, «in-situ» высокотемпературной рентгеновской дифракции при 600, 800 и 1000°C, и в процессе искрового плазменного спекания.

По данным РСА после 120 мин ВЭМО был получен однофазный ВЭС с ГЦК структурой и размером кристаллитов ~ 8 нм. Результаты СЭМ/ЭДС и ПЭМ показали, что исходные элементы равномерно распределены в составе ВЭС, а их концентрация – в равных мольных долях.

Анализ структурной и фазовой стабильности методом «in-situ» высокотемпературной рентгеновской дифракции (выдержка при температуре в течение 5,5 часов) показал: при 600°C после 1 часа отжига появляется ОЦК-фаза, которая затем исчезает при более высоких температурах; при 800°C после 2 часов отжига появляется

ГЦК¹-фаза (обогащенная Cu) и исчезает при 1000°C после 3 часов выдержки.

Было обнаружено, что консолидация методом ИПС при 1000°C и отжиг при 1000°C в течение 5,5 ч приводят к образованию однофазного сплава CoCrFeNiCu обедненной медью с ГЦК²-структурой.

Были определены температуры плавления высокоэнтропийных фаз, обогащенной и обедненной медью, значения которых составили 1118°C и 1288°C (расчеты Calphad) и 1115°C и 1365°C (измерения ДСК) соответственно.

Таким образом, был сделан вывод, что эквиатомная ГЦК-фаза, возникающая после 120 мин ВЭМО, является метастабильной из-за избытка атомов Cu. При отжиге в интервале температур 800–1000°C из исходного однофазного сплава выделяется обогащенная медью ГЦК¹-фаза, а «материнская фаза» трансформируется в более стабильную ГЦК²-фазу обедненную медью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00277).

[1] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, Mater. Sci. Eng. A, 375–377, (2004) 213–218.

[2] P.-K. Huang, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen. Adv. Eng. Mater., 6, (2004) 74–78.

[3] Easo P. George, Dierk Raabe and Robert O. Ritchie, Nature Reviews Materials (2019).

[4] B.S. Murty, S. Ranganathan, J.W. Yeh, P.P. Bhattacharjee, High-entropy alloys, (2019).

НЕГОРЮЧИЙ ФОТОПОЛИМЕР ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ С ПОНИЖЕННОЙ ХРУПКОСТЬЮ

Дроздов Е.В.[@], Бочкарев Е.С., Буравов Б.А., Тужиков О.О.
*ФГБОУ ВО “Волгоградский государственный технический
университет”*
[@]drozdov.ev898@gmail.com

Неотъемлемой частью сложных современных механизмов являются полимерные компоненты, один из недостатков которых - горючесть. Отсутствие негорючих полимерных материалов пригодных для 3D-печати методом DLP/SLA, сдерживает их применение в строительной, транспортной и аэрокосмической отраслях. Это является серьезным технологическим барьером для многих предприятий. Аналогичные методы FDM печати требуют длительных временных ресурсов, сопровождающиеся созданием дорогостоящих «ферм», а изделия не всегда отвечают ряду требований, в частности обеспечение должного уровня огнестойкости. В мире насчитываются единицы компаний, производящих трудногорючие полимеры для 3D-печати DLP/SLA методами.

Одним из перспективных направлений получения трудногорючих материалов может быть использование фосфорсодержащих УФ-отверждаемых олигомеров. Однако они, как правило, обладают сравнительно повышенной хрупкостью и гидролитической неустойчивостью.

Для решения указанных проблем, объектами исследования были выбраны промышленно доступные вещества: олигомеры на основе оксихлорида фосфора, синтетического каучука и эпоксисоединения, из которых были составлены композиции, пригодные для 3D-печати DLP/SLA методами [1].

Отвержденная полимерная композиция имеет КИ 29,3%, что соответствует 5VA по стандарту UL94. Материалы и изделия из них обладают удовлетворительной гидролитической устойчивостью, образец набухает не более чем на 10% за 1000 часов. Введение в полимерную композицию синтетического каучука незначительно снижает твердость готового материала, но значительно повышает его относительное удлинение при разрыве и максимальную условную прочность.

[1] Бочкарев Е.С., 2021, ВолгГТУ. 12-13.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ Ti-Co-B

Жидович А.О.[@], Чижиков А.П., Константинов А.С.

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

[@] a10012012@ism.ac.ru

Современная промышленность испытывает потребность в разработке новых электродных материалов, которые позволят повысить срок службы деталей, работающих в условиях абразивного износа. Высокой твердостью и износостойкостью обладают металлокерамические материалы, состоящие из металлической матрицы упрочненной керамическими частицами (TiB, TiB₂, TiC и т.д.). Перспективным методом получения металлокерамических материалов и изделий является СВС-экструзия – метод для прямого получения длинномерных изделий из порошковых смесей в одну технологическую стадию в результате сочетания процессов горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов синтеза [1]. Преимуществом СВС является отсутствие необходимости внешнего нагрева и длительной выдержки за счет использования внутренней энергии реагирующей системы, выделяющейся в ходе химической реакции, при этом температура достигает высоких значений (более 2000°C) [2]. В таких условиях синтезированный продукт находится в пластичном состоянии, что позволяет осуществлять его дальнейшую экструзию.

При СВС большое влияние на процессы горения оказывает состав исходной порошковой смеси и относительная плотность шихтовых заготовок. Для установления оптимальных значений указанных параметров необходимо изучить их влияние на характеристики горения. Объектом исследования была выбрана система Ti-Co-B, в которой синтез материала в режиме горения возможен благодаря высокой экзотермичности химической реакции взаимодействия порошков титана и бора: $Ti + 2B \rightarrow TiB_2$.

Для анализа адиабатической температуры горения и ее зависимости от состава исходных смесей были проведены термодинамические расчеты с помощью программы "Thermo", разработанной в ИСМАН. Расчеты адиабатической температуры горения проводились на системе с различным стехиометрическим соотношением $xTi - yCo - zB$, при этом значения x лежали в

интервалах $0,8-2$, $y - 0,8-4$, $z - 1-5$. Было установлено, что режим горения осуществим при значениях x и y близких к 1 и в интервале значений $z - 1,5-2$. Чем выше значение z , тем выше адиабатическая температура горения, которая в заданном интервале изменялась в пределах $1825-2283^{\circ}\text{C}$.

На основе термодинамических расчетов была выбрана система Ti-0,88Co-2B с максимальной адиабатической температурой горения 2283°C , для которой были экспериментально определены характеристики горения (температуры и скорости горения) в условиях, моделирующих реальные условия СВС-экструзии. Измерения проводились термопарным методом в интервале значений относительной плотности спрессованных заготовок $0,50-0,70$ с шагом $0,05$. Нижняя граница соответствует минимальному значению, при котором заготовка обладает достаточной механической плотностью, верхняя – максимальное значение, при котором заготовка сохраняет целостность и не разрушается из-за возникающих вследствие приложения большого давления напряжений. Было установлено, что зависимость температуры горения от относительной плотности заготовки носит экстремальный характер и достигает максимума (2118°C) при относительной плотности $0,6$. В дальнейшем с увеличением относительной плотности температура горения постепенно снижается и составляет 2023°C при относительной плотности $0,7$. Скорость горения системы с увеличением относительной плотности заготовок изменялась незначительно и в среднем составила $1,4-1,6$ см/с. Таким образом, для системы Ti-0,88Co-2B относительная плотность $0,6$ является оптимальной для проведения СВС-экструзии.

[1] Stolin A.M., Bazhin P.M.. 2014, Theoretical. Foundations of Chem. Eng. **48** (6).751-63

[2] Bazhin P.M., Stolin A.M., Alymov M.I.. 2014. Nanotechnol. in Russia. **9** (11-12).583-600

ГАЗИФИКАЦИЯ СЛАНЦЕВОЙ ПЫЛИ В ФИЛЬТРАЦИОННОМ РЕЖИМЕ С ПОЛУЧЕНИЕМ СИНТЕЗ-ГАЗА

Зайченко А.Ю.^{1,@}, Салганский Е.А.¹, Подлесный Д.Н.¹,

Цветков М.В.^{1,2}, Салганская М.В.^{1,3}, Чуб А.В.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Сахалинский государственный университет

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

@fta@icp.ac.ru

Эксперименты проводились в лабораторном реакторе непрерывного действия, выполненном из кварцевого стекла (рис. 1). Реактор заполнялся инертным материалом – крошка шамотного кирпича фракции 7-10 мм. В качестве высокодисперсного топлива использовали горючий сланец фракции 63-100 мкм.

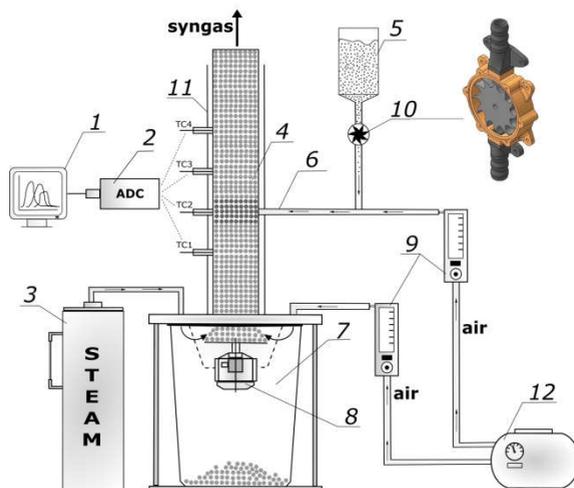


Рис. 1. Схема лабораторной установки. 1 – компьютер, 2 – АЦП, 3 – парогенератор, 4 – реактор, 5 – бак с топливом, 6 – ввод дополнительного окислителя и пылевидного топлива, 7 – разгрузочный бак, 8 – разгрузочный механизм, 9 – расходомеры, 10 – дозатор топлива, 11 – экран из алюминиевой фольги, 12 – компрессор.

В экспериментах расход воздуха варьировался от 1000 до 1400 м³/(м²·час), а мольное отношение пар/кислород в газообразном

окислителе от 0 до 2. Основной поток воздуха в реактор подавался через разгрузочный бак, потоком дополнительного воздуха осуществлялась подача топлива в реактор. Регулировка расхода измельченного топлива осуществлялась с помощью барабанного дозатора. Во всех экспериментах измеряли распределение температуры по длине реактора с помощью хромель-алюмелевых термопар. Термопарные показания с помощью АЦП регистрировались в реальном времени, это позволяло стабилизировать высокотемпературную область в одном положении внутри реактора путем выгрузки-загрузки инерта.

В работе было проведено экспериментальное исследование газификации сланцевой пыли в противоточном реакторе фильтрационного горения. Определены основные характеристики процесса – температура и скорость горения, состав газообразных продуктов и перепад давления на слое. Результаты экспериментов показали отсутствие роста перепада давления в реакторе со временем. Это свидетельствует об отсутствии накопления топлива и золы внутри пористой засыпки. Поэтому можно заключить, что зола уносится из реактора с газом.

Показано, что увеличение расхода газообразного окислителя приводит к росту как температуры, так и скорости волны горения. С увеличением ϕ температура горения снижается и начиная с некоторого значения ϕ остается практически постоянной. Скорость волны горения, калорийность газообразных продуктов и эффективность газификации увеличиваются с ростом ϕ практически линейно. В проведенном исследовании калорийность газообразных продуктов достигала значения 4 МДж/м³, а эффективность газификации – 85%. Максимальное содержание H₂ в газообразных продуктах составляло 4.52%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РФФИ №17-03-00058 и Государственного задания № ААААА19-119-022690098-3.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

Кубанова А.Н.^{1,2,@}, Икорников Д.М.¹, Санин В.Н.¹, Мартынов Д.А.³

¹ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН», г. Черноголовка, Россия

²ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет
им. Л.Н. Толстого», г. Тула, Россия;

³ООО «Центр исследований, дизайна и технологий», г. Тула, Россия.

@kubanovaaan@tsput.ru

Композитные материалы получили широкое распространение в различных отраслях промышленности за счет исключительных характеристик, позволяющих решать сложные задачи при конструировании и производстве различных изделий. К подобным композитным материалам относится сплав меди с хромом, применяемый в области электротехники высокого напряжения. Однако, получение данного сплава подразумевает ряд сложностей, ввиду отсутствия растворимости хрома в меди. В силу данной особенности для производства данного сплава используется вакуумно-дуговой переплав, с большими потерями меди в силу ее испаряемости, и методы порошковой металлургии, основанные на многостадийном процессе прессования сырьевых компонентов высокой частоты с последующим их спеканием в средах азота и аргона.

На основании вышеизложенного была сформирована поисковая задача по определению технологического процесса получения сплава медь-хром методами центробежной СВС металлургии.

Первые итерации по подбору восстановителя показали не возможность применения алюминия, в виду его высокой растворимости в меди, и магния, в силу отсутствия фазоразделения продуктов горения. В связи с этим было принято решение проводить восстановительную реакцию с использованием гранулированного кальция.

Для получения литого сплава медь-хром методами центробежной СВС-металлургии использовали исходную смесь, включающую оксид меди (I), оксид хрома (III), гранулированный кальций, фторид кальция, металлическую медь. Подготовка смеси для эксперимента включала следующие основные технологические стадии:

- сушка оксида меди(I) и оксида хрома (III) в сушильном шкафу;
- подготовка навесок исходных компонентов согласно расчету;
- смешение исходных компонентов в смесителе;

- подготовка графитовой формы для проведения горения;
- засыпка в графитовую форму подготовленную смесь;
- установка формы в корзину центрифуги;
- проведение синтеза при перегрузке в 50g и локального воспламенения смеси с помощью вольфрамовой нити;
- охлаждение и извлечение продуктов горения.

При протекании реакции горения осуществлялось одновременное восстановление оксида меди (I) и оксида хрома (III) под действием перегрузки в центрифуге. Фазоразделение прошло успешно. В качестве продуктов горения были образованы слиток целевого сплава и шлак. Полученный плотный слиток был проанализирован на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP, CarlZeiss, укомплектованном приставкой ЭДС INCA 300 для определения содержания химических элементов полуколичественным методом. Результат данного анализа представлен на рисунке 1.

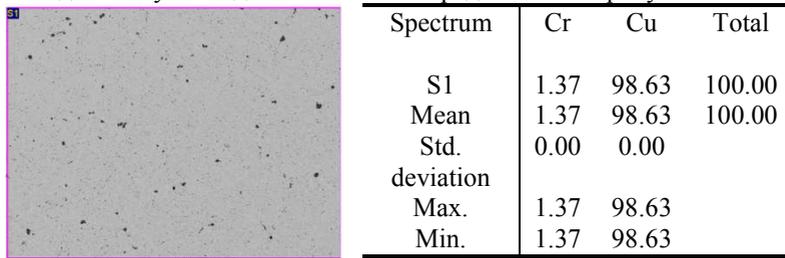


Рис. 1. Результат металлографического и полуколичественного химического анализов (масс.%) центральной части полученного слитка.

Анализ химического состава позволяет сделать заключение о перспективности метода центробежной СВС-металлургии для получения литых слитков сплава медь-хром с минимальным содержанием примесей при использовании кальция в качестве восстановителя. Получение литого сплава медь-хром в режиме фронтального горения может существенно расширить базу для создания энерго- и ресурсосберегающей технологии получения в том числе и для сплавов с высокой концентрацией Cr путем введения дополнительных оксидных соединений в состав исходной смеси [1].

[1] Кубанова А.Н., Икорников Д.М. Получение высокочистого хрома методами СВС-металлургии // Материалы МНК студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», 2021. С. 461.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20, МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛЮМОФOSФАТАМИ

Павленко Е.В., Шаповалова Д.А., Борисов С.В., Ваниев М.А.
*Волгоградский государственный технический университет,
г. Волгоград, Россия
pavlenkoew@mail.ru*

Исследования, которые направлены на разработку новых составов связующих, используемых для создания полимерных композиционных материалов общего и специального назначения, не теряют актуальность на протяжении достаточно длительного времени. Создание трудногорючих эпоксидных полимеров возможно с применением смол, среди которых можно выделить, например, ЭХД или УП-631. Однако, указанные олигомеры содержат в своей структуре атомы хлора или брома и, ввиду глобальной экологической обстановки, возникает необходимость создания материалов, не содержащих галогенов. В этой связи актуальным направлением является разработка полимеров пониженной горючести, путем модификации эпоксидиановой смолы различными соединениями фосфора. В качестве последних перспективно использование ортофосфорной кислоты и ее неорганических производных, способных взаимодействовать с эпоксидным циклом с образованием сшитого полимера.

Для исследований нами использовались эпоксидиановая смола ЭД-20 высшего сорта (ГОСТ 10587-84) и отвердитель триэтилентетрамин (ТЭТА) произведенный ООО «Уралхимпласт» г. Нижний Тагил. В качестве модификаторов применяли ортофосфорную кислоту марки ч., аммоний двузамещенный фосфорнокислый марки ч., полифосфат аммония марки РРМ-II (KYLIN APP201, Китай) и алюминиевый порошок марки ПА-1.

Существует ряд исследований, посвященных модификации эпоксидных полимеров соединениями алюминия для повышения деформационно-прочностных характеристик. В связи с этим, нами в фосфорную кислоту и в растворы фосфатов аммония в фосфорной кислоте было введено различное количество алюминиевого порошка. После совмещения указанных компонентов и завершения протекания между ними химической реакции были получены растворы фосфатов аммония и алюминия в H_3PO_4 , которые в дальнейшем совмещали с

эпоксидной смолой ЭД-20 в качестве модификаторов в количестве 1,1 – 3,9 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы.

Установлено, что время гелеобразования при отверждении эпоксидиановой смолы с использованием безаммонийных алюмофосфатных растворов составляло около 40 минут, а в случае аммонийсодержащих – более 60. В результате физико-механических испытаний полученных образцов выявлено, что наилучшими характеристиками обладают материалы, в рецептуре которых содержание алюминия находится в пределах $(9,9 - 33,8) \times 10^{-3}$ % масс. (значениями разрушающего напряжения и модуля упругости при статическом изгибе до 57 МПа и 3,1 ГПа, соответственно). Температура потери 5% массы алюмосодержащих полимеров находится в интервале 294 – 312°С. Кроме того, получаемые образцы в атмосфере воздуха самозатухают – значения кислородного индекса составляют 23 – 25% об. при содержании фосфора 0,3 – 0,7% масс. В результате определения твердости по Шор Д, установлено, что значения данного параметра после полного отверждения составляли 73 – 86 усл.ед. Была проведена оценка содержания гель-фракции, определяемая путем экстракции в аппарате Сокслета в течении 24 часов в среде толуола. Содержание гель-фракции составило 95 – 96% масс., что свидетельствует о высокой степени сшивки полученных полимерных материалов. Наибольшее количество гель-фракции соответствует образцам с максимальным содержанием модификатора, что указывает на его участие в процессе сшивки.

Таким образом, в результате проделанной работы установлено, что использование в качестве модификаторов растворов фосфатов аммония в фосфорной кислоте позволяет получать трудногорючие материалы, а введение в рецептуру модификатора алюминиевого порошка способствует увеличению прочностных характеристик материала. Разрабатываемая эпоксидная композиция может найти применение в технологии изготовления полимерных композиционных материалов, обладающих пониженной горючестью.

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).

ФИЛЬТРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ В РЕАКТОРЕ С РАЗДЕЛЬНЫМ ВВОДОМ РЕАГЕНТОВ

Подлесный Д.Н.^{1,@}, Зайченко А.Ю.¹, Цветков М.В.^{1,2},

Салганский Е.А.¹, Салганская М.В.^{1,3}

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*Сахалинский государственный университет*

³*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова*

@gtc@icp.ac.ru

В наши дни экологическая безопасность становится все более актуальной. Важной проблемой является утилизация большого объема жидких углеводородных отходов (отработанные масла и смазочные жидкости, остатки некондиционного топлива, отходы нефтепереработки, масла пищевой промышленности и т.д.), накопленных на предприятиях теплоэнергетики и других отраслей. Данные отходы не находят широкого практического применения и несут значительную опасность загрязнения окружающей среды, поэтому по истечении срока службы их необходимо утилизировать безопасным и экологически чистым способом. В связи с этим представляет интерес поиск и научное обоснование новых способов переработки отработанных масел (а также любых некондиционных углеводородных жидкостей) и создание новых технологий эффективной утилизации.

Для эффективной переработки некондиционных углеводородных жидкостей может быть использован процесс парциального окисления в режиме фильтрационного горения в реакторе с подвижным слоем инертного теплоносителя (Рис.1а), предложенный в ИПХФ РАН.

Этот метод может быть осуществлен как с избытком окислителя со сжиганием горючих жидкостей до CO_2 и H_2O , так и при недостатке окислителя, когда происходит конверсия исходного горючего в синтез-газ, преимущественно содержащий CO и H_2 . Были проведены экспериментальные исследования парциального окисления жидких углеводородных жидкостей на модельном топливе (веретенное масло).

В режимах неполного окисления при $\alpha=0,4-0,6$ (стехиометрическое соотношение окислитель/топливо) можно получить высокоэнергетический газ (см. Рис. 1б), в котором

углеводороды могут присутствовать в значительных количествах. Такой газ целесообразно использовать для его дальнейшего сжигания в тепловых установках для получения тепла и/или электроэнергии.

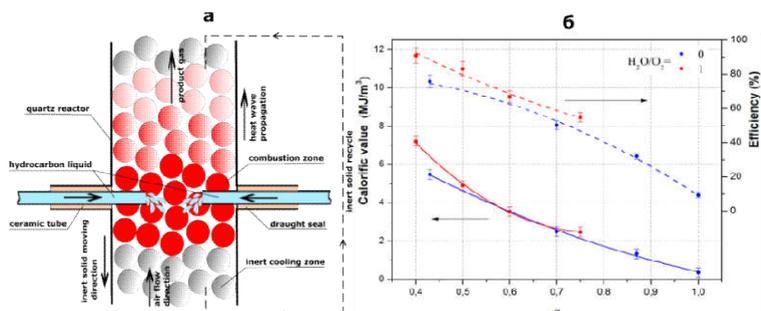


Рис. 1. а) Схема фильтрационного горения углеводородных жидкостей в реакторе с подвижным слое. б) Зависимости теплотворной способности газообразных продуктов (сплошные линии) и химической эффективности (штриховые линии) при воздушной (кружки) и паровоздушной (квадраты) конверсии от α .

При $\alpha=0,6-0,8$ теплотворная способность продукт-газа значительно снижается, однако он практически не содержит углеводородов и может быть использован в химической промышленности. Максимальная теплотворная способность продукт-газа и эффективность процесса наблюдались при $\alpha=0,4$, т. е. в составе содержалось значительное количество $\text{CH}_4-6\%$ и $\text{C}_2\text{H}_4-5\%$. Добавление пара в окислитель в этом диапазоне α позволяет проводить процесс с эффективностью до 94% и теплотой сгорания образующихся газообразных продуктов до 7 МДж/м³. Однако чтобы использовать полученный газ в химической промышленности, рекомендуется увеличить значения α до 0,5–0,6. В этом диапазоне наблюдается увеличение содержания CO и H_2 , до 15 об.% и 12 об.% соответственно, и уменьшение концентрации углеводородов, при этом эффективность процесса остается достаточно высокой – 70-80%. Дальнейшие исследования этого метода могут позволить создать экологически чистую технологию переработки жидких некондиционных отходов с получением синтез-газа.

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

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИСТЕЧЕНИЯ
ВОДОРОДА ИЗ СОСУДА В АТМОСФЕРУ ПРИ
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПЕРЕПАДАХ ДАВЛЕНИЯ**

Размыслов А.В.[@], Острик А.В., Султанов В.Г.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
[@] sanaraz@mail.ru

В связи увеличивающейся ролью водорода в энергетике становится актуальным применение сосудов высокого давления (трубопроводов, баллонов) при его использовании. Инциденты с утечкой водорода при нарушении целостности сосудов — одна из основных угроз при использовании водорода под давлением. В случае внезапной утечки водорода из сосуда высокого давления существует возможность его самовоспламенения.

В работе методами вычислительной гидродинамики исследуется истечение водорода при давлениях 20-150 атмосфер через узкое отверстие из замкнутого сосуда (баллона, трубы). При моделировании используются осредненные по Рейнольдсу уравнения Навье-Стокса, модели турбулентности и горения водорода в воздухе. Рассматривается явление самовоспламенения водорода при взаимодействии истекающей струи с воздухом атмосферы. Приведены результаты гидродинамических расчетов истечения водорода, зависимости параметров истечения и горения водорода от давления в сосуде и размеров отверстия. Проведено сравнение полученных результатов с известными экспериментами.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЖИМОВ КОНВЕРСИИ БИОГАЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ СИНТЕЗ-ГАЗА И ВОДОРОДА

Цветков М.В.^{1,2,@}, Подлесный Д.Н.¹, Салганский Е.А.¹,

Цветкова Ю.Ю.¹, Зайченко А.Ю.¹, Седов И.В.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*Сахалинский государственный университет*

@tsvetkov@icp.ac.ru

Одним из перспективных методов конверсии углеводородов являются некаталитические процессы частичного окисления, проводимые в сверхадиабатических режимах фильтрационного горения, при которых может быть достигнута высокая температура реакции при относительно низких затратах энергии в процессе. Важной привлекательной особенностью процессов фильтрационного горения является устранение проблем, связанных с закоксовыванием и отравлением катализатора, поскольку процесс зависит не от каталитической активности пористой матрицы, а от высокой температуры реакции.

На сегодняшний день термодинамический подход широко используется для изучения влияния рабочих условий (температура, давление, состав сырья) на оптимизацию конверсии углеводородного сырья, так как проведение расчетов более экономично по сравнению с «методом проб и ошибок».

Рассмотрены режимы воздушной конверсии исходного и осушенного биогаза, а также конверсии с повышенным содержанием кислорода в воздухе. Рассмотрены модельные составы высококалорийного (50 об.% метана) и низкокалорийного (25 об.% метана) биогаза. Проведены расчеты для смесей с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К, так как при более низких температурах в продуктах содержится непрореагировавший метан.

По результатам расчетов можно сделать вывод, что при воздушной конверсии низкокалорийного сухого биогаза максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 22.3 и 20.8 об.%, соответственно, при значении $\varphi = 3.2$. В этом случае из одного моля биогаза максимальный выход водорода и монооксида углерода составляет 0.28 и 0.26 моль, соответственно. При воздушной конверсии высококалорийного сухого биогаза максимальное содержание водорода и монооксида углерода в газообразных продуктах может составить 26.0 и 16.3 об.%,

соответственно, при значении $\varphi = 2.8$. В этом случае из одного моля биогаза максимальный выход водорода и монооксида углерода составляет 0.33 и 0.21 моль, соответственно.

Наличие влаги в биогазе приводит к снижению температуры процесса, объемного содержания в продуктах, а также выхода водорода и монооксида углерода. Однако происходит увеличение соотношения $[H_2]/[CO]$, по сравнению с конверсией сухого биогаза, что предпочтительнее при использовании полученного синтез-газа в процессе Фишера-Тропша или синтеза метанола.

Повышением концентрации кислорода в воздухе при конверсии биогаза с адиабатической температурой горения не ниже 1000 К можно увеличить содержание и выход водорода в продуктах. При содержании кислорода 41 об.% конверсия низкокалорийного сухого биогаза с $\varphi = 3.6$ позволяет получать газ с содержанием водорода 31.0 об.% и монооксида углерода 28.3 об.%. Максимальный выход водорода и монооксида углерода из одного моля биогаза составляет 0.41 и 0.38 моль, соответственно. При содержании кислорода 41 об.% конверсия высококалорийного сухого биогаза с $\varphi = 3.2$ позволяет получать газ с содержанием водорода 39.0 об.% и монооксида углерода 25.0 об.%. Максимальный выход водорода и монооксида углерода из одного моля биогаза составляет 0.61 и 0.39 моль, соответственно.

Термодинамический расчет равновесных состояний некаталитической конверсии биогаза позволяет получить оценку сверху по составу продуктов и температуре процесса.

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

ШЛАКОВАНИЕ ЗОЛЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Цветкова Ю.Ю.^{1,@}, Подлесный Д.Н.¹, Салганский Е.А.¹,
Цветков М.В.^{1,2}, Зайченко А.Ю.¹, Кислов В.М.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*Сахалинский государственный университет*

@iulya@icp.ac.ru

Одной из проблем при термической переработке отходов является шлакование золы. В коммунальных отходах содержатся щелочные металлы, которые снижают температуру плавления золы, ограничивая максимальную рабочую температуру реактора.

Экспериментально охарактеризованы модельный состав твердых коммунальных отходов и осадка сточных вод, определен химический состав золы отходов. Вычислены основные критерии шлакуемости золы: основно-кислотное соотношение, индекс вязкости шлака, коэффициент обрастания стенок, которые характеризуют золу рассматриваемых отходов как склонную к шлакованию.

Экспериментально найдены температуры деформации золы: 1190°C – для золы осадка сточных вод, 1210°C – для золы твердых коммунальных отходов.

С помощью программы «TERRA» проведены термодинамические расчеты превращений компонентов золы в диапазоне температур 600-1400°C и атмосферном давлении. Проведен РФА и ИК-спектроскопия золы коммунальных отходов, полученных при различных температурах. Показано сравнение термодинамических расчетов и экспериментальных данных.

Знание характерных температур плавления золы коммунальных отходов будет полезно при эксплуатации энергетических установок по сжиганию отходов.

Измерения химического состава, РФА и ИК-спектроскопия золы отходов выполнены в АЦКП ИПХФ РАН.

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

*Химическая физика
в науках о материалах*

КОНСТРУИРОВАНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Pd ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОЙ МАТРИЦЫ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Андреева А.В.^{1,2,@}, Баймуратова Р.К.², Джардималиева Г.И.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
@andreevaav13@yandex.ru

Несмотря на значительный прогресс в области конструирования металлорганических каркасов, в частности использования предсинтезированных моно- и гетерометаллических комплексов различной геометрии и ядерности [1], остаются насущными проблемы использования пористой матрицы металлорганических координационных полимеров (МОКП) в качестве носителя каталитически активных частиц/комплексов, так как для многих МОКП сохраняется тенденция коллапса структуры при удалении из них растворителя [2].

На первом этапе был предложен низкотемпературный способ получения пористых металлорганических каркасов на основе предсинтезированных оксо-центрированных комплексов циркония и органических многоосновных кислот (1,4-бензолдикарбоновой кислоты, 1,3,5-бензол трикарбоновой кислоты, 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты, 2-аминотерефталевой кислоты). На втором этапе осуществлена инкапсуляция металлических нанокластеров/наночастиц Pd в полость полученных МОКС. Зависимости скорости гидрирования циклогексена от времени реакции и кинетические кривые расходования H₂ показаны на рис. 2.

Все полученные образцы имеют постоянную пористость и мезопористую структуру с большой площадью поверхности, соответствующей четвертому типу изотерм адсорбции по классификации ИЮПАК.

Значимым преимуществом полученных металлорганических каркасных структур является использование полидентатных карбоксилатных фрагментов с ароматическим ядром в структуре, которое предполагает отсутствие свободного вращения вокруг своей оси, что позволяет строго фиксировать ионы металла в металл-карбоксилатных узлах решетки и обеспечивает жесткость носителя и его прочность

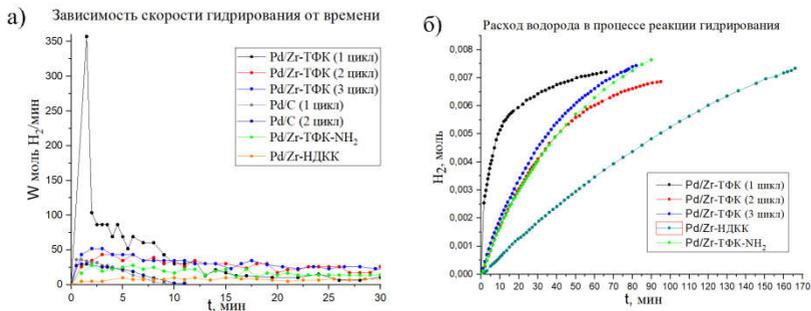


Рис.2. а) Зависимости скорости гидрирования циклогексена от степени превращения H_2 в повторных циклах; б) Кинетические кривые расходования H_2 в повторных циклах

В результате проведенных исследований обнаружено, что каталитические системы циркониевых МОКП построенных из молекул терефталевой кислоты и ее производных демонстрируют начальные скорости гидрирования сопоставимые или превышающие скорости гидрирования промышленного катализатора - Pd/C, поэтому полученные системы при соответствующей дальнейшей модификации могут найти практическое применение в катализе. Немаловажной особенностью полученных систем гетерогенных катализаторов является стабильная работа в последующих каталитических циклах.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Иванову А.В., к.х.н. Куркиной Е.А. за помощь в проведении и интерпретации результатов.

Работа выполнена по теме государственного задания № гос. регистрации No AAAA-A19-119041090087-4 и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90182.

[1] Sotnik S. A., Polunin R. A., 2015, Inorg. Chem., **54(11)**. 5169–5181.

[2] Polunin R. A., Kolotilov S. V., 2010, Eur. J. Inorg. Chem., **32**. 5055–5057.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II) С МОНОДЕНТАТНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Аничкин А.А.^{1,2,@}, Юрьева Е.А.¹, Шилов Г.В.¹, Алдошин С.М.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
@anichkin_artem@mail.ru

Мономолекулярные магниты (МММ) – перспективные соединения в области квантовых вычислений, спинтроники и устройств хранения информации сверхвысокой плотности. МММ представляют собой соединения на основе d и f элементов и проявляют медленную магнитную релаксацию. Среди всего множества 3d МММ, наиболее изучены соединения на основе кобальта [1].

В настоящем докладе описаны: синтез, кристаллическая структура и оптические свойства ряда тетраэдрических комплексов кобальта состава $[\text{CoI}_2\text{L}^1_2]$, а также комплекса $(\text{HL}^2)_2[\text{CoI}_4]$, где L^1 : 1,2-диметилимидазол (dmIm), 3,5-диметилпиразол (dmPz), 2,4-лутидин (Lut), L^2 — 2,7-диметилхинолин (dmQu).

Варьируя условия синтеза, были получены три соединения состава $[\text{CoI}_2\text{L}^1_2]$, однако комплекс $[\text{CoI}_2\text{L}^2_2]$ получить не удалось, вместо него стабильно образуется смесь $(\text{HL}^2)_2[\text{CoI}_4]$ и $(\text{HL}^2)_2[\text{CoI}_4]\cdot\text{L}$.

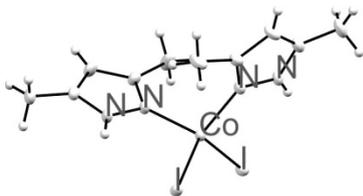


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[\text{CoI}_2(\text{dmPz})_2]$

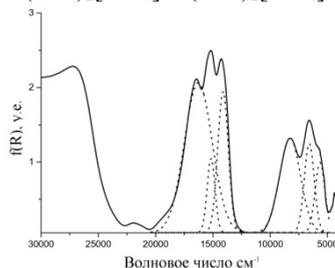


Рис. 2. Оптический спектр комплекса $[\text{CoI}_2(\text{dmPz})_2]$ (—) и разложение спектра на гауссовы линии(---).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИПХФ РАН № АААА-А19-119092390079-8.

[1] Feng M., 2018, Chem. Eur. J., 24. 7574-7594

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЛОКАЛЬНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛАМИ СЕМЕЙСТВА ПЛАТИНЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПАССИВИРУЮЩИХСЯ МЕТАЛЛОВ

*Ахметова А.Н.[@], Дресвянников А.Ф., До ТхиТху Хоа
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»*

[@]akhmetovaanna18@gmail.com

При защите пассивирующихся металлов от коррозии в агрессивных средах применяется метод катодного легирования нержавеющей стали, титана, его сплавов и других пассивирующихся металлов, суть которого заключается в смещении потенциала системы в сторону положительных значений, что приводит к переходу поверхности в пассивное состояние. В качестве катодных легирующих добавок применяют небольшие количества (0,1-0,5%) палладия, платины, рутения и др. [1]. При этом меньшей катодной поляризуемости соответствует меньшее перенапряжение катодного водородного процесса (например, перенапряжение выделения перенапряжения во времени, вследствие, например, наводороживания) [2].

Поверхностное легирование малой площади поверхности (не более 1%) металлами семейства платины осуществляется различными способами (облучение поверхности ионами металлов, обладающих высокой энергией [3], либо с помощью сварки и т.д.), однако эти методы энергозатратны и предполагают использование специализированного уникального оборудования, что препятствует широкому применению подобных подходов.

В этой связи задача настоящего исследования заключается в разработке относительно простого и надежного способа поверхностного легирования, заключающегося в подборе электрохимического режима (плотность тока, не превышающая 10 мкА/см² и фиксированная частота переменной составляющей) в хлоридсодержащих средах в присутствии ионов металла семейства платины (например, Pd²⁺).

В ходе исследований установлено, что потенциал коррозии образцов стали 12Х18Н10Т в растворе 0,1 М NaCl, электрохимически обработанных при указанных параметрах тока, смещается в сторону

положительных значений практически на 150 мВ и достигает значения -15 мВ (потенциал коррозии образцов-свидетелей, не подвергавшихся электрохимической обработке, составил -150 мВ). Также в работе методами растровой электронной микроскопии и Оже-спектроскопии доказано, что при исследуемых электрохимических режимах происходит осаждение субиндивидов новой фазы (Pd) с размерами порядка 5 - 80 нм на поверхности стали 12X18H10T, что и является причиной облагораживания потенциала исследуемого образца. Кроме того установлено, что наибольшее скопление субиндивидов новой фазы (Pd) наблюдается на участках, имеющих искусственно созданные дефекты поверхности (царапины).

Функция палладия заключается в снижении перенапряжения выделения водорода до значений, соизмеримых с таковыми на чистом палладии, и тем самым, смещении потенциала всей системы в область пассивации стали [4]. По данным ряда авторов [5] на защищаемом металле образуется слой пассивирующегося оксида, самопроизвольно регенерирующийся при его повреждении. Кроме того, атомы палладия способны выполнять функцию донора электронов в полупроводниковом пассивирующемся оксиде, образующемся на поверхности металла в коррозионной среде.

[1] Рачев Х., Стефанова С., 1982, Справочник по коррозии М.: Мир. 520 с.

[2] Томашов Н.Д., Чернова Г.П., 1973, Коррозия и коррозионностойкие сплавы. М.: Металлургия, 232 с.

[3] Братушка С.Н., Маликов Л.В., 2011, Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. **6**. 126-140.

[4] Томашов Н.Д., Ташлыков И.С., Жильцова О.А. и др., 1987, Защита металлов. **23**. 791-795.

[5] Tanga J., Zhanga Zh., Wanga Y. et al., 2018, Corrosion Science. **135**. 222–232.

СИНТЕЗ НОВЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ОРГАНОРАСТВОРИМЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОЭФИРАМИДОВ И ОЛИГОЭФИРОВ

Ахметшина А.И., Кочемасова Д.В.[@], Каримова Л.К.,
Дебердеев Т.Р.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, г. Казань, Россия*
[@]d_kochemasova@inbox.ru

Ароматические полиамиды и полиэфирамиды относятся к классу термостойких полимеров, известных также высокими прочностными свойствами, химической стойкостью и огнестойкостью. Вследствие наличия сильного межмолекулярного взаимодействия в данных полимерах из-за наличия водородных связей, большинство ароматических полиамидов и полиэфирамидов представляют собой высококристаллические полимеры с температурой плавления, превышающей температуру деструкции. Их переработка в изделия осуществляется из растворов в сильных кислотах, т.к. в органических растворителях подобные соединения не растворимы.

Для улучшения способности к переработке подобных полимеров и создания органорастворимых полиэфирамидов было предложено снижать межмолекулярное взаимодействие путем введения объемных фрагментов, препятствующих плотной упаковке макромолекул, без негативного влияния на термическую стабильность.

В данной работе были синтезированы новые ароматические олигоэфиры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, дифеновой кислоты и гидрохинона или бисфенола А и олигоэфирамиды, содержащие мономерные остатки 4-аминобензойной кислоты, дифеновой кислоты и гидрохинона или бисфенола А. Данные высокомолекулярные соединения были получены методом высокотемпературной каталитической поликонденсации с использованием фениловых эфиров ароматических карбоновых кислот.

С помощью ИК-спектроскопии была установлена структура полученных соединений. Об образовании сополиэфиров свидетельствовало смещение полосы поглощения карбоксильной группы мономеров из области 1690-1670 см⁻¹ в область 1740-1700 см⁻¹ (сложноэфирная группа). Характеристическими пиками полученных образцов являлись: 1098 и 1200 см⁻¹ - симметричные и асимметричные валентные колебания С-О-С связи, 1500-1600 см⁻¹ - валентные колебания ароматических фрагментов. Кроме того, методом ИК-

спектроскопии был проведено количественное определение концевых сложноэфирных групп и рассчитана молекулярная масса образцов, которая позволила сделать вывод о том, что полученные образцы являются олигомерными соединениями.

Образцы олигоэфиров были исследованы с помощью поляризационной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Полиэфир на основе 4-гидроксibenзойной кислоты, дифеновой кислоты и гидрохинона проявлял оптическую активность в небольших доменах с ЖК фазой, остальные образцы были оптически неактивными.

Ароматические полиэфирамиды были растворимы в полярных апротонных растворителях (ДМСО, диметилацетамид, и т.д.), что позволяет изготавливать из них изделия методом полива.

Были исследованы термические свойства образцов методом термогравиметрического анализа, построены кривые ДТГ, проведен расчет кинетических параметров термодеструкции. Экспериментальные данные показали, что полиэфирамиды по своим термическим свойствам можно отнести к классу термостойких полимеров.

[1] Johnson D.J., Karacan I., Maj P.E.P., Tomka J.G., 1990, *Polymer*. **31**. 1991-1998

[2] Jackson W.J., 1983, *Macromolecules*. **16**. 1027-1033

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Баймуратова Г.Р.[@], Комиссарова Е.А., Трошин П.А.,

Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

[@]guzalia.rb@yandex.ru

В настоящее время особый интерес представляют материалы на основе металлоорганических каркасов – metal-organicframework (MOF), которые обладают различными композиционными и структурными преимуществами благодаря высокой упорядоченности, активным металлоцентрам и связывающими органическими лигандами. Данная работа направлена на разработку электродных материалов на основе координационных полимеров Ni(II) и Cu(II) (схема 1) для литиевых аккумуляторов.

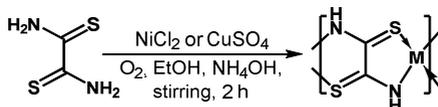


Схема 1. Схема синтеза металл-полимеров, где $\text{M}=\text{Ni}$, Cu

На начальном этапе методом электрохимического импеданса исследована совместимость электродов на основе полученных MOF с жидкими органическими электролитами, а именно: 1) 1M LiTFSI в диоксолан/диметоксиэтан (ДОЛ/ДМЭ) (2:1), 2) 1M LiTFSI в тетраглиме и 3) смесь 1M LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1) и 1M LiPF_6 в этиленкарбонат/диметилкарбонат (ЭК/ДМК) (1:1). Исследования показали, что наименьшим сопротивлением на границе электрод/электролит обладает ячейка с электролитом № 3. Так как LiPF_6 вызывает полимеризацию ДОЛ, и получается полимерный электролит *in situ* [1].

Проведены ресурсные испытания ячеек Li//MOF на заряд-разряд в диапазоне 0.5-3.0 В при плотности тока 0.15 А/г. Ячейки с электролитом № 3 показали более стабильную емкость, после 50 цикла их емкости примерно равны ~ 102 мАч/г.

Работа выполнена по теме гос. задания, № гос. регистрации АААА-А19-119071190044-3 (эксперимент) и АААА-А19-111390022-2 (квантово-химическое моделирование).

[1]. Liu F.-Q., Wang W.-P., et al. 2018, Sci. Adv. 4. 10. 5383.

**ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**
Баймуратова Г.Р.[@], Комиссарова Е.А., Трошин П.А., Ярмоленко О.В.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
[@]guzalia.rb@yandex.ru

В настоящее время большой интерес представляет металл-органические координационные соединения - metal-organicframework (MOF), полученных из ариламинов и солей Ni (II) или Cu (II). Данные органические структуры позволяют улучшить стабильность работы аккумуляторов, однако они мало изучены в литиевых аккумуляторах.

Синтезированы координационные полимеры никеля (II) и меди (II) в качестве электродных материалов и собраны литиевые ячейки. В качестве электролита брали смесь 1M LiTFSI в диоксолан / диметоксиэтан (2:1) и 1M LiPF₆ в этиленкарбонат / диметилкарбонат (1:1), так как данный состав электролита способствует уменьшению сопротивления на границе электрод/ электролит, что позволяет увеличивать емкость и стабильность литиевой ячейки.

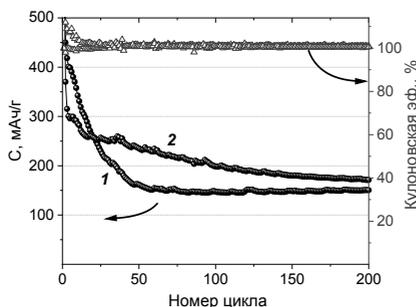


Рис. 1. Зависимость разрядной ёмкости и кулоновской эффективности ячеек Li//Ni-Pol (1) и Li//Cu-Pol (2) в диапазоне 0.2-2.5В.

Ресурсные испытания ячеек Li//Ni-Pol и Li//Cu-Pol показали, что лучшая разрядная емкость достигается на 200 цикле 150 мАч/г (1) и 170 мАч/г (2) при плотности тока 0.15 А/г в диапазоне 0.2-2.5 В (рис.1).

Данные материалы Ni-Pol и Cu-Pol в ячейках с металлическим литием показали, что лучше работают в анодной области 0.2-2.5 В.

Работа выполнена по теме гос. задания, № гос. регистрации АААА-А19-119071190044-3.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОКСО-
ЦЕНТРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА И ЦИРКОНИЯ**

Баймуратова Р.К.^{1@}, Шарапова М.В.², Жинжило В.А.³,

Уфлянд И.Е.³, Джардималиева Г.И.^{1,2}

¹*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

¹*Московский авиационный институт (национальный
исследовательский университет), г. Москва, Россия*

³*Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*

@Roz_Baz@mail.ru

В настоящее время среди наиболее острых проблем следует отметить истощение водных ресурсов из-за их загрязнения различными загрязнителями, в том числе органическими синтетическими красителями [1]. Недавние исследования показали эффективность использования МОКП для удаления органических красителей из сточных вод [2].

В данной работе нами был предложен поэтапный рациональный низкотемпературный способ получения из оретикулярных пористых металлоорганических каркасов на основе оксо-центрированных комплексов циркония и железа. На каждом этапе проведено систематическое изучение состава, строения и физико-химических свойств полученных соединений с помощью ряда физико-химических методов. Полученные результаты демонстрируют потенциал и недостатки рационального поэтапного подхода для создания экологически чистых, крупномасштабных производств очень востребованных МОКП серии типа UiO,MIL. Нами была изучена адсорбционная активность полученных мезопористых сорбентов по отношению к водным растворам конго красного (CR) и метиленового синего (MB) при разных температурах адсорбции.

Концентрацию остаточного красителя определяли в фильтрате с использованием УФ-видимого спектрофотометра (SPECS-SSP-705-1) при $\lambda_{\max} = 492$ нм (CR), 664 нм (MB) соответственно.

В результате проведенных исследований обнаружено, что адсорбционная способность сорбентов для красителей быстро увеличивается в начальный период времени контакта, а затем замедляется с увеличением времени контакта. В этом случае быстрая диффузия на внешнюю поверхность сопровождается быстрой диффузией в поры матрицы, что приводит к быстрому достижению равновесия.

Оказалось, что повышение температуры способствует более быстрому достижению адсорбционного равновесия и предельная степень экстракции достигается в течение 20 минут. Применимость кинетической модели псевдо-первого порядка к адсорбции красителей с помощью сорбента была проверена путем подгонки экспериментальных данных к модели с использованием регрессионного анализа наименьших квадратов.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение вклада природы как координационно-ненасыщенного центра каркаса на адсорбционную активность системы, так типа органического звена и температуры адсорбции

Авторы выражают благодарность к.х.н. Иванову А.В., к.х.н. Куркиной Е.А. и к.ф.-м.н. Шилову Г.В. за помощь в проведении и интерпретации результатов.

Работа выполнена по теме государственного задания № гос. регистрации No AAAA-A19-119041090087-4 и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90182.

[1] Yang J., Chen X., 2019, Water Resour. Manage., **33**, 4105–4121

[2] Dzhardimalieva G.I. et al., 2020, Polymers, **12**, 1024-1046.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА ЦЕЗИЕВЫХ СОЛЕЙ ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Баранов А.А.^{1,2,@}, Бельмесов А.А.^{1,2}, Леонова Л.С.¹,

Шмыглева Л.В.^{1,2}, Левченко А.В.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

²*Сахалинский государственный университет*

Южно-Сахалинск, Россия

@sbaranov1997@mail.ru

Кислые цезиевые соли фосфорновольфрамовой кислоты перспективны для применения в различных электрохимических устройствах. Частицы этих соединений представляют собой сферические агломераты из сферических кристаллитов, обладающие большой удельной площадью поверхности. До сих пор остаётся ряд нерешенных вопросов относительно устройства этих солей. Не известно, входят ли ионы цезия и протоны в одну кристаллическую ячейку, или же соли являются многофазными. Также требуется более детальное исследование свойств воды, содержащейся в данных солях. Систематическое исследование влияния условий синтеза на свойства данных солей может помочь ответить на эти вопросы. В данной работе были изучены изменения в морфологии и свойствах солей, происходящие при варьировании концентраций и соотношений реагентов.

Мы осуществили синтез и исследование солей, полученных при различных соотношениях реагентов $\nu(\text{CsCl}) : \nu(\text{ФВК}) = 1-6$ и концентрациях $[\text{ФВК}] = 2,5$ и 14 мМ.

Морфология солей определяется концентрацией исходных реагентов, но практически не зависит от их соотношения. Размеры частиц солей составили от 25 до 200 нм для солей, синтезированных при 14 мМ ФВК, и от 50 до 600 нм при $[\text{ФВК}] = 2,5$ мМ.

Состав солей зависит как от соотношения реагентов, так и от их концентраций. При использовании более высоких концентраций реагентов получают соли, которые более близки к стехиометрическому соотношению реагентов. В исследованном диапазоне соотношений исходных реагентов и их концентраций полученные соли содержали от $1,7$ до 3 ионов цезия на один анион Кеггина. При этом, не смотря на различный состав, пространственная

группа и размер элементарной ячейки во всех солях одинаковый – Pn-3m, 11.83 Å.

При увеличении кислотности солей увеличивается их влагосодержание и ионная проводимость.

Работа частично выполнена в рамках госзадания по тем. карте 0089-2019-0007.

Работа частично выполнена в рамках госзадания по тем. карте 075-03-2021-040.

Работа частично выполнялась в Центре компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР (MOF-76)

Бардакова А.В., Маевский А.В., Полонеева Д.Ю.,

Шурухина А.В., Емелин А.В.

Санкт-Петербургский Государственный Университет,

Санкт-Петербург, Россия

a.bardakova@spbu.ru

Металл-органические каркасные структуры (MOF) представляют собой относительно новый класс гибридных кристаллических твердых веществ, которые образуются путем связывания органических линкеров и кластеров металлов. Комбинация различных органических линкеров и ионов металлов позволяет создавать большое количество MOF с различной морфологией и топологией и открывает широкий спектр возможностей для их применения, в частности, за счет их впечатляющих люминесцентных свойств. Основные свойства ионов Ln^{3+} , связанные с процессами поглощения света или с процессами излучения света, внутриконфигурационными переходами между $4f^n$ состояниями, а также межконфигурационными переходами между $4f^n$ и $5d$ состояниями.

Мы продемонстрировали новый способ изменения и контроля цветности люминесценции металлоорганических каркасов на основе лантаноидов со структурой MOF-76. Этот новый способ основан на предварительной УФ-фотостимуляции. В частности, показано, что помимо традиционных способов управления цветностью люминесценции, основанных на изменении химического состава и длины волны возбуждения, на цветность MOF-76 на основе лантаноидов может сильно влиять продолжительность предварительного УФ-фотовозбуждения. Этот эффект был продемонстрирован для ряда образцов MOF-76 с различным химическим составом: MOF - Y (100), MOF - Y / Eu (97/3), MOF - Eu (100), MOF - Tb / Eu (96 / 4), MOF - Y / Tb / Eu (87/10/3), MOF - Y / Tb / Eu (85/10/5), MOF - Y / Tb / Eu (80/17/3) (здесь числа в скобках обозначают атомные проценты соответствующих ионов металлов по отношению к общему содержанию ионов металла). Примечательно, что эффект изменения исходной цветности люминесценции, вызванный УФ-фотовозбуждением, наблюдался только для Y-содержащих образцов MOF-76.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТАБИЛЬНОСТИ ЛИПОСОМ С ВНЕШНИМ ПОКРЫТИЕМ ИЗ РАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИГЛИЦЕРИНА

Бекетов А.А.^{1@}, Михайлов И.В.², Даринский А.А.²

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

²Институт Высокмолекулярных Соединений РАН

@beketov.alex98@yandex.ru

Малые фосфолипидные везикулы –липосомы, применяются в качестве наноконтейнеров для доставки лекарств и генов. Однако они могут быть обнаружены за короткое время системой мононуклеарных фагоцитов и преждевременно выведены из организма. Обнаружение липосом может быть предотвращено ковалентным связыванием гиперразветвлённых цепей полиглицерина с фосфолипидами, что приводит к более длительному нахождению таких модифицированных липосом в крови. Гиперразветвлённый полиглицерин обладает высокой биосовместимостью и имеет большую долю гидроксильных групп, способных к функционализации для направленной доставки.

Гидрофильное полимерное покрытие на поверхности липосом может выполнять не только защитную функцию, но и существенно влиять на стабильность везикул. Исследования показали, что увеличение количества конъюгированных липидов и увеличение разветвлённости дендрон-липидов в мембране приводит к сильной деформации и разрушению везикул.

Основной целью настоящего исследования является определение критической нагрузки разветвлённых олигомеров полиглицерина на внешней поверхности липосомы, при которой эта модифицированная липосома может существовать в разбавленном водном растворе. Для достижения этой цели был использован метод диссипативной динамики частиц (DPD), который позволяет отслеживать эволюцию самоорганизации липосомна достаточно больших временных и пространственных масштабах.

Были установлены критические значения степени полимеризации, плотности прививки и степени разветвлённости конъюгированных олигомеров полиглицерина на коллоидную устойчивость малых липосом из димиристоилфосфатидилхолина с использованием специализированного силового поля для данных конкретных молекулярных систем.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ



Благов М.А.^{1,2,@}, Крапивин В.В.¹, Спицына Н.Г.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

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

@max-blagov@mail.ru

Комплексы переходных металлов с $3d^4-3d^7$ электронной конфигурацией способны проявлять спин-кроссовер переход (СКП) под воздействием внешних факторов, таких как изменение температуры и давления, воздействие электромагнитного излучения (LIESST-эффект) и т.д. В случае Fe(III) (d^5) при СКП спиновое состояние изменяется: $S=1/2 \leftrightarrow S=5/2$. Переход электронов с t_{2g} на e_g орбитали или наоборот оказывает большое воздействие на свойства данного комплекса. Поэтому данные соединения привлекают интерес исследователей, поскольку возможность управления спиновым состоянием иона металла открывает широкий горизонт их практического применения в качестве материала для современной электронной техники (сенсоры, дисплеи, магнитные переключатели), стремящейся к миниатюризации и быстрдействию. Комплексы Fe(III) с $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ -координационными лигандами салицилальдегидатиосемикарбазона (продукт конденсации тиосемикарбазида и соответствующего R-салицилальдегида) хорошо зарекомендовали себя в качестве спин-переходных соединений [1, 2].

В результате электрохимической реакции соли $\text{K}[\text{Fe}(\text{5Cl-thsa})_2]$ происходит образование нового N_4O_2 -координационного биядерного комплекса железа, ранее не опубликованным в КБСД. С целью предварительного установления спинового и зарядового состояния иона железа в данном комплексе, были проведены квантово-химические расчеты с применением функционала B3LYP*, обычно используемого для корректной оценки возможности спинового перехода для координационных соединений переходных металлов. Были проанализированы возможности нахождения металлических центров железа в степенях окисления Fe(II), Fe(III) и Fe(IV) в соответствующих высоко- и низко-спиновых магнитных состояниях. Наилучшее соответствие между экспериментальной и расчетной структурой было получено для варианта с Fe(III) со спином $S=5/2$ на каждом ядре комплекса, показанному на рисунке 1.

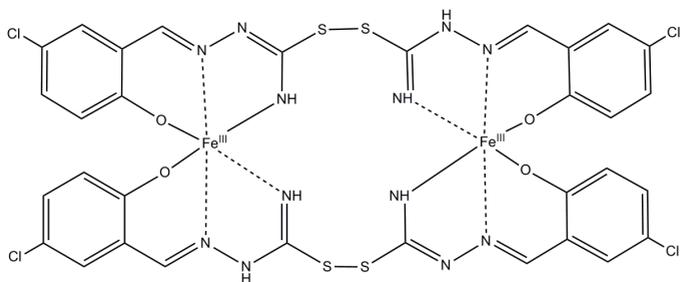


Рис. 1. Структурная формула димерного комплекса $[\text{Fe}(\text{5Cl-thsa})_2]_2^0$.

Работа выполнена в рамках Гос. задания, регистрационный номер № АААА-А19-119092390079-8 с использованием приборной базы и вычислительного Центра Коллективного Пользования ИПХФ РАН.

[1] Spitsyna N.G., Blagov M.A., Lazarenko V.A., Zorina L.V., Vasiliev A.N., Krapivin V.B., Svetogorov R.D., Maximova O.V., Simonov S.V., Yagubskii E.B., 2019, Dalton Trans. **48**.9328-9336

[2] Yemeli E.W.T., Blake G.R., Douvalis A.P., Bakas T., Ekenstein G.O.R.A., Koningsbruggen P.J., 2019, Chem. – Eur. J. **25**. 16766-16776

НОВЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Будников А.В.^{1@}, Наумкин А.В.¹, Пигалева М.А.¹, Громовых Т.И.²,
Садыкова В.С.³, Васильков А.Ю.¹

¹Институт элементоорганических соединений РАН
имени А.Н. Несмеянова, г. Москва, Россия

²Московский политехнический университет, Россия

³Научно-исследовательский институт по изысканию новых
антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе, г. Москва, Россия

@budnikow501@ineos.ac.ru

Бактериальная целлюлоза (БЦ) является уникальным материалом для биомедицинского применения при обработке ран [1]. Однако сама БЦ не обладает антибактериальным действием и поэтому применяют нанесение на ее поверхность наночастиц Ag [2].

В данной работе впервые получены новые гибридные материалы с антибактериальной активностью на основе БЦ и серебра комбинацией методов плазменной обработки и магнетронного распыления. БЦ выращена продуцентом *Gluconacetobacter hansenii* (штамм ГН-1/2008). На рис. 1 показана схема ее модифицирования.

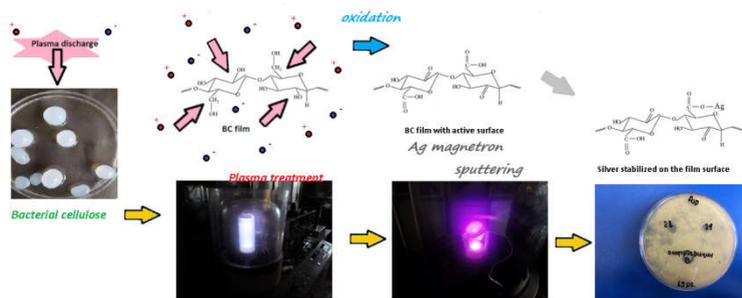


Рис. 1. Схема получения наноматериалов на основе БЦ и Ag.

Полученные материалы исследованы методами сканирующей (СЭМ), просвечивающей (ПЭМ), инфракрасной (ИК) и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопии.

ПЭМ показала наличие наночастиц Ag размером 5-35 нм.

ИК-спектроскопия обнаружила процесс деструкции оксипирановых циклов, распад межмолекулярных связей и

образование карбоксильных групп, связанных с Ag. На спектрах РФЭС зафиксированы пики Ag 3d, соответствующие металлической и ацетатной формам.

В результате окисления БЦ плазмой появляется ацетатная форма серебра, зарегистрированная в виде пика C 1s при 290 эВ, соответствующего группе COOH (Рис. 2).

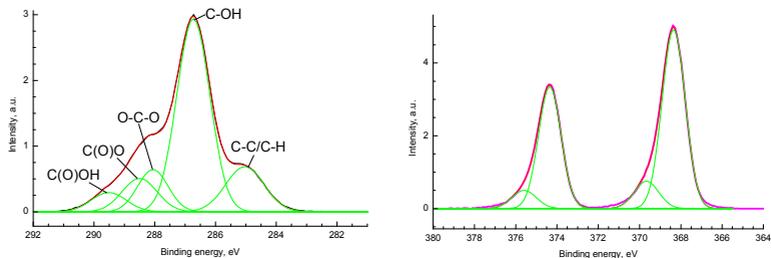


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры БЦ: C 1s после обработки плазмой и Ag 3d после нанесения наночастиц.

Полученные образцы проявили антимикробную активность в отношении штаммов гриба *Aspergillus niger* и бактерии *Bacillus subtilis*: зоны ингибирования 8 и 17 мм соответственно, что делает этот материал перспективным при лечении ран, сопровождающихся кровотечением или ожогами.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-29-06049-мк). 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] Liu, W., Du, H., Zhang, M., Liu, K., Liu, H., Xie, H., et al., 2020, ACS Sustain. Chem. Eng. 8. 20. 7536-7562.

[2] Довнар Р.И., Васильков А.Ю., и др., 2021, Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия медицинских наук. 18. 3. 351-361.

КОМПОЗИЦИОННО-ОДНОРОДНЫЕ ПОЛИАКРИЛАТЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ, СИНТЕЗИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ «ЖИВОЙ» РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ваганов Е.В.^{1,@}, Корельцев М.И.², Перепелицина Е.О.¹,
Курочкин С.А.^{1,3}

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

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

³*МГТУ им. Н.Э. Баумана*

@vaganov@icp.ac.ru

Важнейшей характеристикой любого материала, в том числе и полимерного, является показатель преломления света. Чтобы успешно использовать полимеры в качестве оптически прозрачных материалов необходимо целенаправленно синтезировать высокомолекулярные соединения с заданными показателями преломления в широком диапазоне его значений.

Настоящая работа посвящена разработке метода получения композиционно-однородных полиакрилатов с заданным показателем преломления путем установления зависимости показателя преломления сополимеров от соотношения мономеров при ОПЦ-радикальной полимеризации *n*-бутилакрилата и стирола, которые могут выступать в качестве модифицирующей добавки при получении ударопрочного полиметилметакрилата.

В работе синтезированы сополимеры *n*-бутилакрилата (БА) и стирола (СТ) (95:5 – 85:15 мас.%) в растворе толуола (50 мас.%), методом «живой» радикальной полимеризации в присутствии ОПЦ-агента дибензилтретиокарбоната с расчетной молекулярной массой 50 и 100 кДа в широком интервале конверсии мономеров [1]. Для полученных сополимеров определены показатели преломления рефрактометрическим методом и построены калибровочные зависимости показателя преломления сополимеров БА-СТ от массовой части стирола в мономерной смеси. Показатель преломления близкий к n_D (ПММА) имеют сополимеры БА-СТ полученные из мономерной смеси состава 88:12 мас.% с $M_{теор.} = 50$ кДа. Показано, что на показатель преломления сополимеров оказывает влияние не только соотношение мономерных звеньев в сополимерном продукте, но и третиокарбонильная группа ОПЦ-агента в полимерной цепи (следовательно, молекулярная масса полимерного продукта).

Для подтверждения механизма «живых» цепей в условиях данных экспериментов, синтезировали сополимеры БА-СТ (88:12 мас.%) в широком интервале конверсий с шагом 10%. Полученные сополимеры исследовали методом эксклюзионной хроматографии и определены значения молекулярных масс сополимеров. Зависимости молекулярной массы (M_n) сополимеров БА-СТ от конверсии мономеров имеют линейный характер, то есть происходит линейное увеличение молекулярной массы сополимеров в процессе полимеризации. Таким образом, в условиях данных экспериментов в широком интервале конверсии мономеров реализуется режим «живых» цепей.

Положение тритиокарбонильной группы определяли нагреванием сополимера БА-СТ при $T=80^{\circ}\text{C}$ в толуоле при избытке инициатора [2]. Молекулярная масса (M_n) сополимера уменьшилась с 56.6 до 29.0 кДа, таким образом, сополимеризация БА со СТ в присутствии дибензилтритиокарбоната протекает с образованием всех трех промежуточных интермедиатов и тритиокарбонильная группа находится практически в центре полимерной цепи.

В паре стирол – *n*-бутилакрилат более активным мономером является стирол, что следует из значений констант сополимеризации мономеров ($r_{СТ} = 0.8$, $r_{БА} = 0.2$) [3]. Следовательно, в условиях избытка БА в мономерной смеси образуются градиентные сополимеры, концы макромолекул которых обогащены более активным мономером – стиролом, а центр цепи – менее активным БА.

Использование ОПЦ-процесса дает возможность получать композиционно-однородные сополимеры по сравнению с классической полимеризацией, при которой из-за разности констант сополимеризации образуются композиционно-неоднородные сополимеры, что является важным для применения сополимеров в качестве модифицирующей добавки

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИПХФ РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119041090087-4) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

[1] Vaganov E.V. et al., 2020, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **848**. 012036

[2] Черникова Е.В., Сивцов Е.В., 2017, Высокомолек.соед. **59**. 93-123

[3] Barner-Kowollik C., 2008, Sydney: Verlag GmbH and Co. KGaA, 36-39

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СВМПЭ И В₄С, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ SPS-СПЕКАНИЯ

Васильев Д.С.^{1,@}, Алишин Т.Р.²

¹*Институт структурной макрокинетикии проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова РАН, Черноголовка, Россия*

²*Национальный исследовательский
Томский политехнический университет*

@d.s.vasilyev@mail.ru

Введение. Исследования в области синтеза полимерных композиционных материалов различными методами за последние несколько десятилетий приобрели популярность. Одним из перспективных полимерных матричных материалов является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Добавление твердых частиц наполнителя в матрицу СВМПЭ сопровождается изменением физико-механических свойств и структуры полимера.

Цель работы - изучить влияние температуры спекания и размера частиц наполнителя карбида бора (В₄С) на плотность, твердость и трибологические характеристики композиционного материала.

Материал и методика исследования. В работе использовали порошковый СВМПЭ GUR 2122 (4,5·10⁶ г/моль, размер частиц 5-15 мкм), частицы В₄С со средним размером 0,046; 3; 60; 160 мкм. Доля наполнителя составляла 25, 50, 75 об.%. Механические смеси получали в шаровой мельнице. Консолидацию композиционных образцов осуществляли на установке искрового плазменного спекания SPS-1500А при температурах 145, 180 и 210 °С, скорость нагрева 20 °С/мин., время выдержки 10 мин., давление прессования 40 МПа. В работе использовали пресс форму из карбида ванадия диаметром 10 мм.

Измерения твердости проводили по Шору Д. Трибологические характеристики исследовали по методике «Pin-on-Disk». Нагрузка 5 Н, скорость вращения 0,25 мм/с, диаметр трека 2 мм.

Результаты исследования и их обсуждение. Графики зависимости относительной плотности и твердости образцов с различным объемным содержанием наполнителя размера 3 мкм от температуры спекания представлены на рисунке 1. Увеличение доли наполнителя приводит к снижению относительной плотности образцов, что вызвано закономерным увеличением пористости. Повышение температуры спекания приводит к увеличению

относительной плотности композита с содержанием наполнителя 75 об. % на 3%, в остальных случаях влияние температуры спекания оказалось несущественным.

Добавление частиц V_4C в полимерную матрицу привело к повышению твердости композита. Увеличение содержания наполнителя сопровождается существенным приростом твердости. Повышение температуры спекания не оказало существенного влияния на твердость образцов.

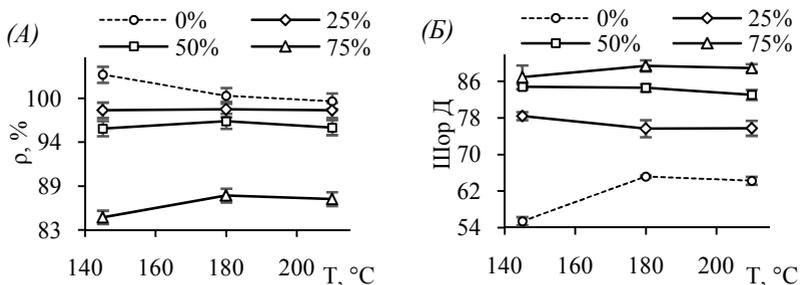


Рис. 1. Зависимости относительной плотности (А) и твердости (Б) образцов с различным содержанием наполнителя от температуры спекания.

Оценка влияния размера частиц наполнителя (0,046; 3; 60; 160 мкм) на относительную плотность и твердость композита проводилась на образцах с содержанием наполнителя 75 об.%, спеченных при температуре 180°C. Результаты показали, что оптимальный размер частиц наполнителя по сочетанию критериев относительной плотности (87,4%) и твердости по Шору Д (88) составляет 3 мкм. При использовании частиц размером 60 и 160 мкм относительная плотность снижается на 13%, твердость снижается на 30,6 и 49,1% соответственно. При использовании наполнителя размером 0,046 мкм плотность и твердость снижается на 19% и твердость на 6,6%.

Трибологические испытания композитов показали, что добавление наполнителя приводит к снижению объемного износа в сравнении с чистым СВМПЭ. Минимальный износ имеет образец с содержанием наполнителя 50 об.%. Снижение износа связано с уменьшением площади контакта между полимерной матрицей и контртелом. Увеличение износа при содержании наполнителя 75% свидетельствует о недостаточно прочной связи между матрицей и наполнителем.

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ

Войтик А.Е.^{1,2@}, Малков Г.В.², Капашаров А.Т.²,

Костин А.Ю.², Кнерельман Е.И.²

¹*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

@alexvoytik@gmail.com

В последние годы большое внимание уделяется получению, изучению свойств и внедрению в производство аэрогелей – гелей, в которых жидкая дисперсионная фаза полностью заменена на газ. Благодаря этому аэрогели обладают довольно низкой плотностью, а также они демонстрируют ряд уникальных свойств, как например, прочность, низкая теплопроводность и т.д. [1]. Аэрогели получают из образцов геля, состоящего из высокомолекулярной фазы и низкомолекулярной фазы-растворителя. Для удаления жидкости из пор геля применяются различные методы сушки, наиболее надежным из которых является сверхкритическая сушка [2]. К текущему моменту была разработана методика получения органических аэрогелей на основе эпоксидных смол [3].

Целью данной работы являлось определение оптимальных условий для улучшения уже выработанной методики получения аэрогелей на основе эпоксидных смол. В работе варьировались различные условия получения гелей - время синтеза, концентрация катализатора полимеризации, концентрация растворителя. После получения гели подвергались сверхкритической сушке в атмосфере CO₂. В результате было определено время отверждения, способствующее получению более лёгких и пористых образцов. Таким же образом были выявлены подходящие для этой цели растворители. Также была выявлена зависимость удельной площади поверхности от концентрации катализатора. Удельную площадь поверхности и распределение пор по размерам определяли с помощью методов БЭТ и ВН.

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0012 Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН, Центра коллективного пользования "Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы".

[1] Liang Wang. Biodegradable aerogels. – Terrassa: Universitat Politècnica de Catalunya, 2015. – 180 c.

[2] Dr. N. Hüsing, Prof. Dr. U. Schubert. Aerogels–Airy Materials: chemistry, structure, and properties // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – Vol. 37. – P. 22-45.

[3] Voytik A.E. Preparation and researching the properties of organic aerogels based on epoxy resins // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* – 2020 – Vol. 848 012097.

СВЕТОРАССЕЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ПОЛИГАЛАКТУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Гасилова Е.Р.^{1,@}, Александрова Г.П.²

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

²Иркутский Институт химии СО РАН, Иркутск

@mrgas@mail.ru

Основная цепь пектинов, состоит из частично метоксилированных звеньев α -D-галактуроновой кислоты, соединенных (1 \rightarrow 4) связями (Рис. 1), и звеньев рамнозы (1-4%). Спиральные конформеры полигалактуроновой кислоты (ПГК) ответственны за широко используемую агрегацию природных анионных гетерополисахаридов пектинов, структура которых осложнена присоединением коротких электронейтральных боковых цепей арабинозы, галактозы и т.д. к звеньям рамнозы. Поэтому исследование агрегации более простого объекта – самой ПГК – необходимый этап в понимании агрегации пектинов.

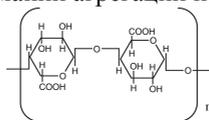


Рис. 1. Химическая структура мономерного звена ПГК.

В настоящей работе методами динамического (ДРС) и статического (СРС) рассеяния света исследованы наночастицы (НЧ) натриевой соли низкометоксилированной полигалактуроновой кислоты (ПГК-Na), полученные осаждением водного раствора ПГК-Na в этаноле. Исследованы угловые и концентрационные зависимости интенсивности рассеянного света I растворов ПГК-Na в воде и буферных растворах с pH 4.0, 6.9 и 9.1. Данные pH лежат выше $pK=3.7$ карбоксилов ПГК, что обуславливает их отрицательный заряд. Радиусы инерции НЧ (≈ 200 нм) были достаточно велики, что сделало возможным анализ внутренней структуры НЧ с помощью зависимостей $I(q)$, где q – волновой вектор. По амплитуде плато $I(q)$ в координатах Хольтцера (Рис. 2) определена молекулярная масса единицы длины цепи M_L в НЧ. M_L НЧ был много больше M_L спиральных участков изолированных макромолекул ПГК (409 Да/нм), что свидетельствовало об образовании пачек спиралей. Уменьшение M_L наночастиц от 5000 до 1600 Да/нм с ростом pH обусловлено

уменьшением степени агрегации спиральных конформеров с увеличением электростатического отталкивания.

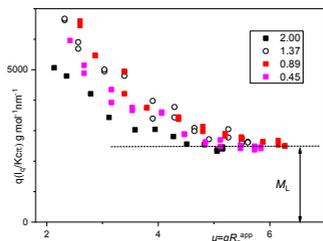


Рис. 2. Угловые зависимости $I(q)$ НЧ в буфере рН 6.9 в координатах Хольцера. Концентрации в г/л обозначены.

Анализ характера разветвленности НЧ проведен с помощью построения зависимостей $I(q)$ в координатах Кратки (Рис. 3). Степень разветвленности уменьшалась с рН.

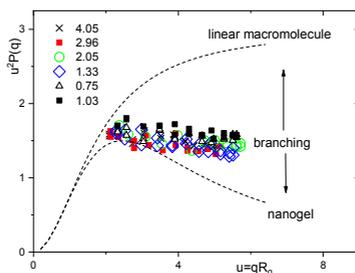


Рис. 3. Зависимости Кратки для водных растворов НЧ ПГК-На. $P(q)$ – форм-фактор. Концентрации в г/л обозначены. Штрих-пунктир – теоретические кривые для линейных макромолекул и наногелей.

Отношение радиусов R_g/R_h , определенных методами СРС и ДРС, менялось от 1.1 (рН 9.1) до 1.7(рН 4).

Совокупность результатов свидетельствует о том, что в НЧ присутствуют пачки агрегатов, разрушение которых с повышением рН, приводящего к повышению электростатического отталкивания, приводило к уменьшению размеров НЧ и изменению их формы от удлиненной до сферически симметричной, а также к понижению степени разветвленности.

ПЕРВИЧНОЕ ЭХО В ГИБКИХ ПОЛИМЕРАХ С ИЗОЛИРОВАННЫМИ ТРЕХСПИНОВЫМИ ГРУППАМИ.

Голубева И.Ю.^{1,2,@}, Кулагина Т.П.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
@ irina.10.98golyb@yandex.ru

В работе предложена теория спада свободной индукции и первичного эха в линейных гибкоцепных полимерах, содержащих изолированные группы дипольно-связанных трех спинов с произвольными константами диполь-дипольного взаимодействия. Новый метод позволит рассчитать первичное эхо после воздействия двух радиочастотных импульсов в широком диапазоне температур.

Предложенная теория позволяет охарактеризовать первичное эхо $A(t, \tau)$ и форму линии $F(\omega)$ в полимерах, содержащих выделенные трехспиновые группы. ССИ в линейных полимерах со свободными концами рассчитывается в модели Андерсона-Веса с соответствующими корреляционными функциями молекулярных движений $k_i(\tau)$:

где ω_{loc} - среднее локальное поле, которое создается спинами, принадлежащими выделенному сегменту, и всеми остальными спинами цепи на каком-то одном спине.

Для цепей с зацеплениями ССИ имеет вид [2]:

$$G_r(t) = G_1(t)G_2(t)G_{3c}(t)$$

В сшитом полимере, содержащем изолированные трехспиновые группы, ССИ выражается следующей формулой:

$$G(t) = G_3(t)G_r(t)$$

где $G_3(t)$ – ССИ в системе трёх спинов $\frac{1}{2}$ [2].

Аналогично выглядит выражение СЭ для всей спиновой системы:

$$A(t, \tau) = A_3(t, \tau)A_r(t, \tau)$$

где $A_r(t, \tau)$ – сигнал первичного эха в полимерах [2], который связан со спадом свободной индукции $G_r(t)$:

$$A_r(t, \tau) = \frac{G_r(t)^2 G_r(\tau)^2}{G_r(t + \tau)}$$

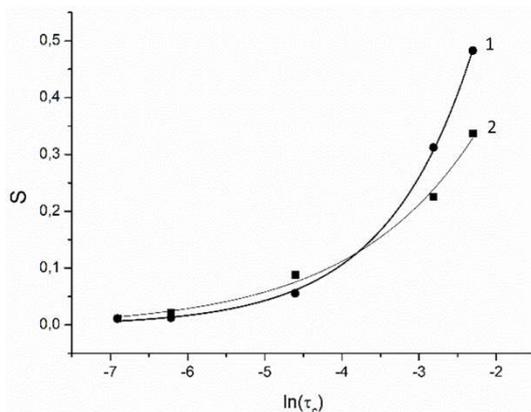


Рис 1. Зависимость интегральной интенсивности сигнала $A(t)$ при одинаковых (1) и различных (2) константах ДДИ при $N_0 = 20$, $\alpha = 0,05$, $\omega_{loc} = 0,01c^{-1}$, $\tau_c = 0,001c$, $r = 0,01$

[1] Kulagina T.P., Marchenkov V.V., Provotorov B.N., 1989, Theory of NMR spectra in polymer networks. High molecular weight compounds. **31(1)**. 381–387

[2] Kulagina T.P., Karnaukh G.E., Kuzina A.N., Smirnov L.P., 2013, Russian Journal of Phys. Chem., B. **7**. 170-176

[3] Kulagina T.P., Karnaukh G.E., Golubeva I.Yu., 2020, Applied Magnetic Resonance. **51(2)**. 155-163

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ В МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРАХ

Гончарова П.С.[@], Борисов С.В., Кочнов А.Б., Ваниев М.А.
Волгоградский государственный технический университет
[@]goncharova_p@mail.ru

Поливинилбутираль (ПВБ) представляет собой оптически прозрачный атмосферо-, свето-, износо- и морозостойкий материал, который хорошо растворим в полярных органических растворителях, а также имеет высокую совместимость с пластификаторами, природными и синтетическими смолами, некоторыми виниловыми полимерами [1]. Нами на основе ПВБ были разработаны растворные композиции, фосфорсодержащего диметакрилата и 2-гидроксипропилметакрилата (ГМПА), радикальная полимеризация которых позволила получать светопрозрачные материалы с повышенной адгезией к силикатным стеклам и огнестойкостью [2].

Для более широкого практического применения этих растворов важно знать особенности их реологического поведения, что предопределило цель данной работы, заключающейся в исследовании вязкостных свойств растворов поливинилбутираля в указанных метакриловых мономерах.

При проведении исследований использовали ПВБ марки В60Н Movital. В качестве метакриловых мономеров применяли ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфонат (ФОМ-II) и 2-гидроксипропилметакрилат (ГПМА).

Исследовали 1–10% растворы поливинилбутираля в метакриловых мономерах различного соотношения в интервале температур 30–80°C.

Специфика течения исследуемых объектов, выражающаяся в наличии предельного напряжения сдвига, объясняется механическими зацеплениями между макромолекулами полимера и развитой системой межмолекулярных взаимодействий. В нашем случае, последние могут быть образованы водородными связями ОН-групп ПВБ с аналогичными группами ГПМА, его карбонильными группами, а также карбонильными и фосфорильной группой молекулы ФОМ-II.

По мере увеличения доли 2-гидроксипропилметакрилата от 10 до 60% масс.коэффициентов вязкости при 30°C снижаются от 195,96 до 5,87 (т.е. более чем в 30 раз). Измерения при более высоких температурах (40-80°C) демонстрируют похожую картину. Однако с

увеличением содержания ГПМА и температуры в обозначенных пределах разница между максимальными и минимальными значениями коэффициентов вязкости существенно уменьшается (в 20, 15, 11, 9 и 8 раз, соответственно). Для исследуемых объектов с уменьшением доли ПВБ от 5 до 1 % масс. наблюдается резкое снижение вязкости, ввиду чего последние уже при 30°C являются наиболее технологичными. В случае растворов с 10 % массовым содержанием поливинилбутирала практическое применение станет возможным при более высоких температурах.

Таким образом, выявлена основная реологическая особенность, проявляющаяся в двухэлементной механической модели, включающей вязкую и пластично-текучую деформации среды. Определены величины коэффициентов вязкости и установлено, что при 30 °С наиболее технологичными являются растворы, с фиксированным соотношением ФОМ-II:ГПМА и содержанием поливинилбутирала менее 10% масс. Сделан вывод о преимущественном влиянии содержания ПВБ на специфику реологического поведения растворов, включающих комбинацию метакрилатных мономеров в виде ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфоната и 2-гидроксипропилметакрилата.

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] Серова, В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров: монография / В. Н. Серова; Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. – 540 с.

[2] Пат. 2551660 РФ, МПК С08F2/48, С08F220/26, С08L29/14, С08L33/14, С08L43/02. Фотополимеризующая композиция / А.Б. Кочнов, С.В. Борисов, М.А. Ваниев, Г.Д. Бахтина, Н.В. Сидоренко, И.А. Новаков; ВолгГТУ. - 2015.

ФОРМИРОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ 5-ГИДРОКСИ-6-НИТРОЗО-1,10-ФЕНАНТРОЛИНА ГИДРОХЛОРИДА

Горшков Е.В.^{1,2,@}, Шилов Г.В.¹, Юрьева Е.А.¹,
Алдошин С.М.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
@e.gor@icp.ac.ru

Многие органические молекулы (в том числе соединения, интересные с точки зрения фармакологии) в кристаллическом виде могут существовать в нескольких формах. При этом полиморфные модификации одной и той же активной молекулы обладают различными свойствами, такими как растворимость, стабильность и биодоступность. Иными словами полиморфизм может стать причиной неэквивалентности разных форм фармацевтической субстанции. Значительное влияние на структуру молекулярных кристаллов и способность к полиморфизму оказывает образующаяся в кристалле система межмолекулярных водородных связей.

В ходе работы нами было обнаружено, что кристаллы гидрохлорида-5-гидрокси-6-нитрозо-1,10-фенантролина (рис. 1а) существуют, как минимум, в двух полиморфных модификациях, отличающихся образующейся сеткой водородных связей и, как следствие, способом упаковки молекул в кристалле (рис. 1б и 1в). Это различие оказывает влияние на физические свойства вещества, в частности на способность удерживать кристаллизационную воду, что иллюстрируется результатами термогравиметрического анализа.

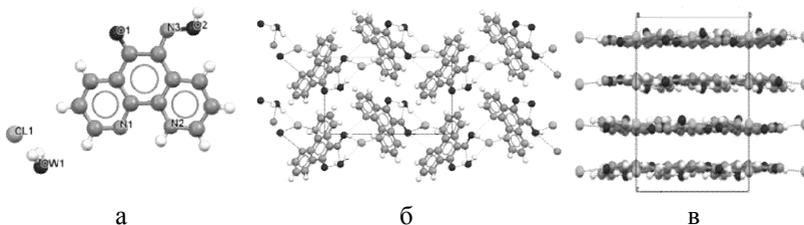


Рис. 1. Молекулярная структура гидрохлорида 5-нитрозо-1,10-фенантролина (а); упаковка молекул в кристалле полиморфа 1(б) и 2(в).

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕЗОПОРИСТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ПОМОЩЬЮ ТРЕХМЕРНОЙ
ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ**

Горшкова А.И.^{1,2,@}, Фадеева Н.В.², Кнерельман Е.И.²,

Давыдова Г.И.², Курмаз С.В.²

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
anhen.gor@mail.ru*

Высокая скорость и технологичность процесса трехмерной радикальной сополимеризации как способа синтеза пористых сетчатых сополимеров N-винилпирролидона (ВП) биомедицинского назначения [1, 2] может быть обеспечена посредством фотополимеризации. Благодаря высокой способности диметакрилата к фотополимеризации удастся получить сополимеры на основе мономера, слабо полимеризующегося под действием УФ-излучения. Это открывает новые возможности для получения полимерных пленок ВП с пористой структурой, представляющих интерес как потенциальные мембраны.

Цель работы – получение пористых сополимеров ВП с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) методом трехмерной фотополимеризации в присутствии заготовок пор – разветвленного сополимера того же мономерного состава, определение их поверхностных характеристик различными методами и исследование их способности адсорбировать из водных растворов краситель – бенгальский розовый (БР).

Разветвленный сополимер ВП-ДМТЭГ с известным мольным составом и молекулярной массой, растворимый в полярных средах, был получен с помощью радикальной сополимеризации, инициированной азо-бис-изобутиронитрилом, в толуоле в условиях передачи цепи. Для получения пленок готовили мономер-полимерные композиции ВП-ДМТЭГ-разветвленный сополимер (20 мас.%) с фотоинициатором - 2,2-диметоки-2-фенилоацетофеноном, которые облучали УФ светом. После отверждения полимерные пленки экстрагировали полярными растворителями, чтобы удалить разветвленный сополимер и непрореагировавшие мономеры. Состав полученных сополимеров контролировали с помощью ИК-спектроскопии.

Методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ анализ) определяли поверхностные характеристики полимерных сеток и распределение пор по размерам. Показано, что изотермы адсорбции-десорбции азота полимерными сетками относятся к IV типу. Кривые распределения пор по размерам указывают на наличие в полимерных сетках, в основном, мезопор с диаметром от 2 до 50 нм. Значение удельной площади поверхности $S_{уд}$ составляет около $6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Дополнительно значение $S_{уд}$ пористых пленок определяли из данных по величине предельной адсорбции гидрофильного красителя – бенгальского розового (БР), его молярного коэффициента экстинкции в воде и эффективного радиуса молекулы по методу [3]. Определенное этим методом значение $S_{уд}$ оказалось равным $14.3 \text{ м}^2/\text{г}$ и превышало значение, найденное методом БЭТ. Эти различия могут быть обусловлены слабым взаимодействием неполярных молекул азота с полярным сополимером.

Построены зависимости адсорбции/десорбции БР от времени на основе значений оптической плотности полосы поглощения БР при длине волны 544 нм. Показано, что процесс десорбции красителя протекает медленно, что может быть связано с сильным межмолекулярным взаимодействием БР с функциональными группами сополимера. Количественной характеристикой сополимера как адсорбента БР служило рассчитанное значение удельной адсорбции.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности фотополимеризации полимерных композиций, содержащих полимерную добавку в качестве макромолекулярного порогена, для получения основе биосовместимого мономера мезопористых полимерных материалов биомедицинского назначения.

Работа выполнена по темам государственного задания АААА-А19-119032690060-9 и АААА-А19-119022690098-3.

1. Kurmaz S.V., et al. 2014. Mendeleev Commun. **24**. 125-127.
2. Курмаз С.В., и др. 2018. Высокомолек. соед. Сер. Б. **60**. 147-155.
3. Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И. 2018. Журн. прикл. химии. **91**. 115-122.

СИНТЕЗ ГРАФТ-СОПОЛИМЕРОВ ЖЕЛАТИНА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ТРИБУТИЛБОРАН – П-ХИНОН

Гущина К.С., Сустаева К.С.[@], Кузнецова Ю.Л.

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
[@]kariandrs2101@yandex.ru

Привитую полимеризацию полиметилметакрилата (ПММА) на желатин осуществляли в две стадии: борирование желатина трибутилбораном (ТББ) (схема 1) [1, 2] и привитая полимеризация ПММА в присутствии динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК) и 2,5-дитрет-бутил-*n*-хинона (2,5-ДТБХ) (схемы 2 и 3).

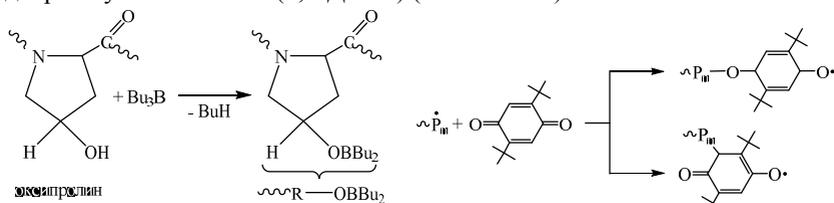


Схема 1

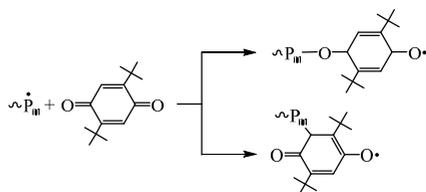


Схема 2

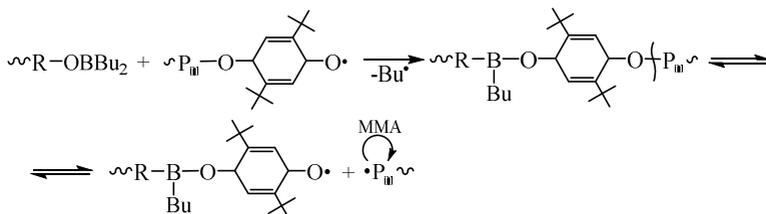
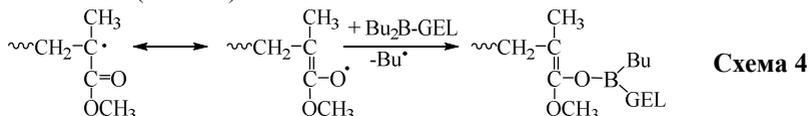


Схема 3

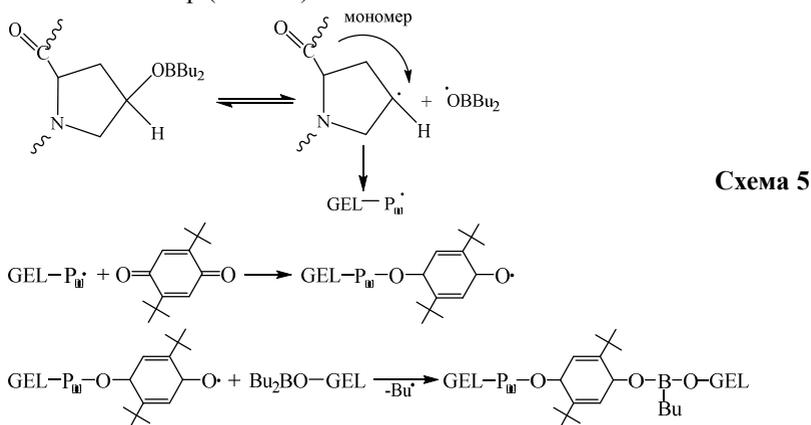
При добавлении в систему хинона образуются встроенные ароматические фрагменты, которые способны инициировать псевдоживую радикальную полимеризацию (схема 3).

Для сравнительного анализа была проведена сополимеризация ПММА и желатина в присутствии других комбинаций инициаторов: ДАК; ДАК и ТББ; ТББ и 2,5-ДТБХ в отсутствии ДАК. Максимальная доля привитого ПММА наблюдается при использовании систем, содержащих ДАК и ТББ одновременно. Установлено, что кривые

ММР полученных продуктов зависят от состава инициатора и разного механизма полимеризации. В присутствии системы ТББ – ДАК, происходит взаимодействие радикала роста ПММА с борированным желатином (схема 4).



В отсутствие радикального инициатора, образование радикалов роста и привитая полимеризация идут на борированном желатине, образуя сшитый полимер (схема 5).



[1] Kuznetsova Yu.L., Morozova E.A., Vavilova A.S., Markin A.V., Smirnova O.N., Zakharycheva N.S., Lyakaev D.V., Semenycheva L.L., 2020, Polym. Sci. D, **13**. 453-459.

[2] Kuznetsova Yu.L., Sustaeва K.S., Vavilova A.S., Markin A.V., Lyakaev D.V., Mitin A.V., Semenycheva L.L., 2020, J. Organomet. Chem., **924**. 121431.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ CuO НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Духова Ю.С.^{1,@}, Евдокимова А.В.²

¹*Ивановский государственный политехнический университет,*

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

Иваново, Россия

@juliaduhova200@mail.ru

Нанотехнологии привлекли большое внимание своей жизненно важной новаторской ролью в манипулировании материалами на атомном и молекулярном уровнях для кардинального изменения свойств продукта. Материалы, уменьшенные до нанометрического масштаба, демонстрируют значительно иные свойства по сравнению с тем, что они демонстрируют в макромасштабе или микроуровне. Небольшие количества наночастиц могут играть жизненно важную роль в развитии свойств материалов. В общем случае размер наночастицы находится в диапазоне от 1 до 60 нм. Нанотехнология включает проектирование, конструирование и использование функциональных структур, по крайней мере, с одним характерным размером, измеряемым в нанометрах. Наночастицы становятся все более и более важными с каждым днем, поскольку они играют полезную роль в самых разных научных областях [1].

Наночастицы оксида меди (CuO) обладают широким спектром применения. По сравнению с обычным порошком оксида меди наночастицы оксида меди проявляют превосходную каталитическую активность и селективность. Они обладают отличной антимикробной активностью в отношении различных штаммов бактерий [2]. CuO используется для удаления красителей, изготовления наночастиц, газовых датчиков, полупроводников, органического катализа, преобразования солнечной энергии, и многое другое.

Целью данного исследования являлось получение наноразмерного порошка оксида меди различными методами, такими как метод простого горения, метод соосаждения, микроволновый (полиольный) синтез и синтез в плазме дугового разряда низкого давления. Также в данной работе проводилось сравнение полученных образцов и исследование размера, кристалличности, формы, микроструктуры, состава и взаимодействия между видами CuO.

[1] Luna I.Z., et al., 2015. Open Access Library Journal, 2: 1409.

[2] Ahamed M., et al. 2014, Synthesis, Journal of Nanomaterials, 3, 33-42.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ / ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА МЕТАЛЛА

Евдокимова А.В.[@], Евдокимова О.Л.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
[@]anastasia.eudokimova@mail.ru

Наноцеллюлозные материалы обладают рядом привлекательных характеристик, таких как биоразлагаемость, устойчивость, отличные механические свойства и прочность, высокая площадь поверхности, низкая плотность, низкое воздействие на окружающую среду, и низкая стоимость.

В последние годы исследования наночастиц металлов и оксидов металлов привлекли большой интерес благодаря их оптическим, электронным, каталитическим и антибактериальным свойствам.

Наноцеллюлоза обладает превосходными механическими и барьерными свойствами, а наноматериалы металлов и оксидов металлов, такие как Ag, ZnO и CuO, Fe₃O₄ обладают антимикробной активностью, УФ-барьерными свойствами и превосходной термостабильностью. С этой целью в последнее время большое внимание в научных кругах и промышленности привлекла синтезированная наноцеллюлоза / нанометаллический (органический / неорганический) наногибрид с многофункциональными свойствами.

Создание новых антибактериальных агентов на основе гибридных органо-неорганических наноматериалов является одним из чрезвычайно перспективных направлений в борьбе с антибиотической резистентностью и нерациональным использованием антибиотических препаратов.

Гибридные материалы с органическим / неорганическим или био–неорганическим характером представляют собой не только новую область фундаментальных исследований, но также, благодаря своим замечательным новым свойствам и многофункциональной природе, гибриды открывают перспективы для многих новых применений в чрезвычайно разнообразных областях.

Настоящая работа направлена на повышение эффективности антибактериальной терапии с помощью разработки новых типов гибридных органо-неорганических наноматериалов, полученных на основе водных суспензий наноцеллюлозы и наночастиц Cu₂O. Проведен комплексный анализ физико-химических, а также

фотокаталитических и адсорбционных свойств полученных наноматериалов. Исследование антибактериальных свойств полученных пленок проведено против грамотрицательных (*E.coli*) и грамположительных (*Bacillus cereus*, *B. thuringiensis* subsp. *israelensis*) бактерий с помощью диффузионных методов. В результате, применение наноцеллюлозы в качестве биоматрицы в сочетании с наночастицами оксидов металлов позволило получить материалы в виде пленочных структур, обладающих новыми, не присущими целлюлозе свойствами, такими как бактерицидными, магнитными, фотокаталитическими.

ВЫСОКОГИДРОФОБНЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМ ЗОЛЕМ

Ерофеев Д.А.[@], Машляковский Л.Н., Хомко Е.В.

*Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт
(Технический Университет), Санкт-Петербург, Россия,
mz.erofeev96@mail.ru*

Высокогидрофобные покрытия (ПК) со значением краевого угла смачивания водой (θ_{H_2O}) свыше 120° находят применения во многих отраслях промышленности, защищая поверхность от обледенения, обрастания, загрязнения, повышая противокоррозионную защиту материалов и т.д. Вследствие того, что гидрофобные свойства ПК определяются свойствами поверхности, необходимо обеспечить создание тонкого поверхностного слоя определенного химического состава, со множеством микро- и наноразмерных топографических элементов.

Для получения ПК с развитой топографией на поверхность не полностью отвержденного полиуретанового ПК, на основе гидроксилсодержащего акрилового сополимера и алифатического полиизоцианата при соотношении OH:NCO групп 1:1.5, наливом наносили кремнийорганические золи. Золи получали методом золь-гель перехода, в качестве прекурсоров использовали тетраэтоксисилан (TEOS) и 3-аминопропилтриэтоксисилан (APTES) в соотношении 3:1, 1:1, 1:3 соответственно и при значении pH 6-7 и 11-12. Полученное ПК сушили при комнатной температуре в течение суток и далее 1ч при 80°C .

Анализ продуктов золь-гель перехода методом ИКС показал, что независимо от соотношения TEOS и APTES при значении pH 11-12 происходит полный гидролиз силанов и конденсация силанольных групп. Однако, при значении pH 6-7 на спектрах присутствуют полосы поглощения Si-OH, этоксильных и метильных групп, что свидетельствует о неполной конденсации силанолов и гидролизе APTES и TEOS.

Методом лазерной дифракции установлено, что размер 70% частиц всех приготовленных золь-гелей при значении pH 11-12 составил не более 1 мкм. Для золь-гелей, полученных в соотношении 1:3 и 3:1, характерно укрупнение размера частиц со временем.

Нанесение на поверхность не полностью отвержденного полиуретанового ПК золь-гелей с уменьшенным содержанием APTES,

полученных при значении pH 11-12, приводит к увеличению статического краевого угла смачивания водой с 90° до 146° и уменьшению значения гистерезиса ПК с 114° до 26° . Методом сканирующей атомно-силовой микроскопии показано, что значение средней (R_a) шероховатости поверхности уменьшается с 115 до 80 нм. Поверхность всех ПК, полученных из золей при значении pH 6-7, смачивалась водой, вследствие наличия силанольных и этоксильных групп на поверхности частиц SiO_2 . Значение R_a поверхности составляло от 0.3 до 0.5 мкм.

Таким образом, модификация поверхности полиуретановых ПК органо-неорганическим золем позволяет получить высокогидрофобные ПК с $\theta_{\text{H}_2\text{O}} 146^\circ$. Изменяя условия получения золя можно регулировать химический состав, а также топографию тонкого поверхностного слоя, что позволяет получить ПК с разной степенью смачивания.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УФ-СТИМУЛИРОВАННОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДНЫХ И ОКСИДНЫХ МАТРИЦ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ

Жаровов Д.А., Шурухина А.В.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия
dmzharovov@gmail.com

Фотоактивные материалы, допированные ионами редкоземельных металлов, представляют большой научный интерес благодаря своим уникальным оптическим свойствам, таким как наличие узких интенсивных полос излучения, как стоксовой, так и антистоксовой люминесценции; большие времена жизни излучательных состояний; фотостабильность. Кроме того, такие материалы представляют большой прикладной интерес в таких областях как оптоэлектроника, солнечная энергетика и медицина.

В проведенных поисковых исследованиях обнаружено влияние УФ-стимулированного дефектообразования на фото- и апконверсионную люминесценцию ионов эрбия и иттербия во фторидных и оксидных матрицах, что подтверждает обнаруженный ранее эффект влияния УФ-облучения на f-f-поглощение ионов эрбия и иттербия, введенных в матрицу c-ZrO₂ [1].

Синтезированы и исследованы люминофоры на основе оксидов: ZrO₂ и La₂O₃, а также люминофоры на основе фторидов: YF₃ и LaF₃, допированные ионами эрбия и парой иттербий-эрбий, а также соответствующие недопированные матрицы, как образцы сравнения.

Для матриц на основе LaF₃ и YF₃ наблюдалось увеличение, а для матриц на основе La₂O₃ и ZrO₂—уменьшение интенсивности люминесценции ионов эрбия в результате УФ-облучения матриц. Предложен возможный механизм влияния фотоокрашивания матриц на интенсивность люминесценции ионов эрбия.

[1] Khabibrakhmanov R., Shurukhina A., Rudakova A. et al., 2020. Chem. Phys. Letters. **742**. 137136

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Жуков А.М.[@], Солодилов В.И.

Федеральный исследовательский центр химической физики

им. Н.Н. Семенова РАН

[@]zhukov765311@yandex.ru

В настоящее время композиционные материалы всё чаще приходят на замену традиционным материалам, благодаря своим высоким механическим характеристикам, сравнительно небольшой стоимости и функциональным свойствам. Например, в медицине за последние 30-40 лет произошла замена металлических элементов инструментов и приспособлений на полимерные. Таким полимером стал полиэтилен высокого давления (ПЭВД). Один из существенных его недостатков – это недостаточная биоцидность. Введение наночастиц в полимерную матрицу способно увеличить биоцидность полимерного материала. Следует отметить, что такие частицы могут дополнительно придавать полимерным матрицам новые функциональные свойства, например магнитные или электропроводящие.

Для решения этой задачи были синтезированы частицы методом термического распада пентакарбонила железа и формиата железа [1,2]. Полученные частицы охарактеризованы с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии. Показано, что средний размер наночастиц составляет $5,3 \pm 0,7$ нм для пентакарбонила железа и $11,5 \pm 0,5$ нм для формиата железа. Показано, что частицы имеют сложный состав. На дифрактограммах для наночастиц из пентакарбонила железа присутствуют рефлексы характерные для Fe_3O_4 (JCPDS 85-1436), Fe_3C (JCPDS 85-1317) и Fe (JCPDS 34-0529), полученных из формиата железа (III) $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$, присутствуют рефлексы характерные для оксида железа (III) Fe_2O_3 (JCPDS 86-0550) и оксиду железа Fe_3O_4 (JCPDS 85-1436). Основываясь на интенсивности дифракционных максимумов можно сказать, что основной компонентой в образце является Fe_3O_4 .

На основе синтезированных частиц и полиэтилена высокого давления получены композиционные материалы. Содержание наночастиц в матрице составляло от 5 до 25%, относительно массы полиэтилена. Методом динамического механического анализа

показано, что модуль упругости ПЭВД, наполненного частицами из пентакарбонила железа в среднем на порядок выше, чем частицами из формиата железа (см. рис. 1).

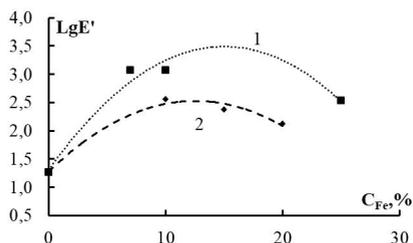


Рис. 1. Зависимость модуля упругости от концентрации наночастиц железа в композиции, полученных из пентакарбонила железа (1) и из формиата железа (2) при частоте нагружения 100 Гц.

При концентрации до ~10-15 мас. % наблюдается увеличение E' относительно немодифицированной матрицы. При введении более 15 % частиц происходит снижение модуля упругости. Такое поведение характерно как для серии экспериментов с формиатом железа, так и для образцов с продуктом синтеза из пентакарбонила железа. Вероятно, этот эффект связан с распределением и агрегацией частиц внутри матрицы.

Магнитное поведение композиций зависит от состава частиц. Состав, в свою очередь, зависит от природы используемого исходного соединения. При использовании формиата железа магнитное поведение частиц характерно для суперпарамагнетиков, а в случае пентакарбонила железа соответствует слабым ферромагнетикам.

Испытание композиционных материалов на биоцидность показало, что металл-полимерные композиции, в сравнении с ненаполненным полиэтиленом, обладают высоким антимикробным действием относительно *грамположительных* и *грамотрицательных* бактерий и патогенных микроскопических грибов.

[1] Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D., 2005, Int. J. Mater. Prod. Technol. **23**. 2–25.

[2] Фионов А.С., Юрков Г.Ю., Колесов В.В., Панкратов Д.А., Овченков Е.А., Кокшаров Ю.А., 2012, Радиотехника и Электроника. **57**. 597-608

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ И
ТЕРПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕН/ПРОПИЛЕН/5-ЭТИЛИДЕН-2-
НОРБОРНЕН НА $\text{Cr}^* \text{TiCl}_2\text{-O-(2,6-}^i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)$ В СОЧЕТАНИИ С
АКТИВАТОРАМИ РАЗНОГО ТИПА**

Жуков С.А.^{1,2, @}, Жарков И.В.², Файнгольд Е.Е.², Панин А.Н.²,
Саратовских С.Л.², Бабкина О.Н.², Бравая Н.М.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
@zhukov_sergeri_a@mail.ru

Этилен-пропиленовые и этилен-пропилен-диеновые сополимеры (синтетические каучуки СКЭП и СКЭПТ) — востребованные эластомеры, используемые во многих отраслях производства: строительных материалов, резинотехнической, автомобильной, кабельной промышленности. Для получения таких сополимеров в промышленности в качестве катализаторов используют соединения ванадия (VCl_4 , $\text{V}(\text{acac})_3$, чаще — VOCl_3), комплексы напряжённой (жёсткой) геометрии и пост-металлоценовые соединения [1]. В настоящее время известно большое количество металлорганических комплексов, применяемых для получения СКЭП и СКЭПТ, однако разработка новых эффективных структур катализаторов и каталитических систем является актуальной задачей.

Пост-металлоценовые полусэндвичевые титановые комплексы с арилоксидными электронодонорными лигандами представляют собой потенциально перспективный класс прекатализаторов для получения СКЭП и СКЭПТ. Подобные комплексы, активированные полиметилалюмоксаном (МАО), позволяют получить полимеры с высокой степенью внедрения циклических и высших α -олефинов в сополимеризации с этиленом [2-3]. Наиболее активный известный катализатор этого класса — $\text{Cr}^* \text{TiCl}_2\text{-O-(2,6-}^i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)$ [2].

Была отработана методика синтеза полусэндвичевого комплекса $\text{Cr}^* \text{TiCl}_2\text{-O-(2,6-}^i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)$. Титановый комплекс, активированный ММАО-12 (модифицированным МАО), впервые протестировали в качестве катализатора сополимеризации этилена с пропиленом и терполимеризации этилен/пропилен/5-этилиден-2-норборнен и показали его эффективность в этих процессах. Проведены сополимеризации этилена с пропиленом и терполимеризации этилен/пропилен/5-этилиден-2-норборнен на каталитических системах на основе $\text{Cr}^* \text{TiCl}_2\text{-O-(2,6-}^i\text{Pr-C}_6\text{H}_3)$ в сочетании с разными активаторами: $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, изобутилалюмоксан, $(2,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{-4-}$

Me-C₆H₂)-O-AlⁱBu₂. Показано, что наиболее высокую активность в сополимеризации этилена с пропиленом проявляют каталитические системы с Rh₃CB(C₆F₅)₄. В терполимеризации же каталитические системы проявили низкую активность. При использовании разных активаторов были синтезированы сополимеры с различающимися составом, теплофизическими и механическими свойствами. Полученные результаты указывают на перспективность применения Cp^{*}TiCl₂-O-(2,6-ⁱPr-C₆H₃) в качестве катализатора для получения этилен-пропиленовых сополимеров.

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

[1] N.M. Bravaya, E.E. Faingol'd, E.R. Badamshina et al., 2020, Polymer Science, Series C. **62** (1), 1–16.

[2] K. Nomura, J. Liu, S. Padmanabhan et al., 2007, J. Mol. Catal. A: Chem. **267**, 1-29.

[3] W. Zhao, K. Nomura, 2016, Catalysts. **6**, 175.

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ И ДЛИННЫХ ГИБКИХ МИЦЕЛЛ

Захаров А.С.[@], Молчанов В.С., Филиппова О.Е.

Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова,

физический факультет

@zaharoff.al.2014@yandex.ru

Гелеподобные коллоидные водные суспензии частиц глины и вязкоупругие растворы червеобразных мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) привлекают внимание исследователей благодаря специфическим реологическим свойствам и способности к восстановлению свойств и структуры после разрушения. Такие системы используют в промышленности как загустители, которые могут повысить вязкость системы на 3-7 порядков выше вязкости воды, и так же могут придавать системе свойства упругого тела при кратковременных воздействиях или при невысоких механических напряжениях. Мицеллярные растворы, например, используют в косметической, лакокрасочной и нефтедобывающей промышленности. Суспензии глины используют в косметической и нефтедобывающей промышленности. Водные растворы ПАВ приобретают вязкоупругие свойства при образовании трехмерной пространственной мицеллярной сетки. Поэтому особый интерес представляют длинные цилиндрические мицеллы, которые называют червеобразными мицеллами или мицеллярными цепями, так как свойства их растворов подобны свойствам полуразбавленных растворов линейных полимерных цепей. Вязкоупругие растворы ПАВ могут обладать высокой вязкостью на 4-7 порядков выше вязкости воды и проявляют свойства упругого тела при кратковременных воздействиях. В последние годы в литературе появились статьи, в которых показано, что мицеллярные цепи могут образовать совместную сетку с неорганическими наночастицами. Последние встраиваются в мицеллярную сетку в качестве многофункциональных сшивок. Одними из типов частиц, способных встраиваться в мицеллярную сетку являются нанопластины глины. При относительно больших концентрациях пластины образуют трехмерную структуру, называемую «карточным домиком». В работе предложено модифицировать суспензии глины добавлением мицелл ПАВ. Свойства таких сеток можно легко контролировать, варьируя длину и количество мицеллярных цепей.

В настоящей работе были разработаны и исследованы двухкомпонентные коллоидные гели, образованные мицеллярными цепями и нанопластинами глины. Последние при концентрациях выше концентрации образования трехмерной пространственной структуры типа «карточный домик» образуют вязкоупругую суспензию с пределом текучести. Обнаружены условия перехода системы из состояния вязкоупругой суспензии в коллоидный гель. Полученные гели обладают высокими модулями упругости за счет взаимодействия мицелл и глины, а также обратимо восстанавливаются после разрушения. Подобные системы ранее не были исследованы в литературе.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 21-73-30013).

ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛЕННОГО НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Захарова Е.В.^{1@}, Мясоедова В.В.²

*¹Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»*

*²Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
@zakharovaelv@yandex.ru*

Разработка новых методов синтеза очень ценных металлов, таких как Ni и Cu, в виде нанопорошков и их межфазного разделения актуальна в научном и практическом плане в связи с возможностью создания с их применением новых полимерных материалов в виде нанокompозитов с заранее заданными свойствами. Гибридный и нанокompозитный материал можно определить как многофазный композитный материал, содержащий по меньшей мере два компонента, с интерфейсом. При выборе полимерных и неорганических компонентов для создания новых нанокompозитов следует применять заранее определенные химические, физические, механические (такие как гибкость и эластичность, прочность, а также термостабильность гибридных и нанокompозитов). Компоненты полимерного нанокompозита разделены на две основные фазы: фазу полимерной матрицы, которая является непрерывной фазой и соответствует компоненту с наибольшим содержанием в составе системы (> 50 масс.%), и дисперсную фазу, также называемую наполнителем, которая представляет собой прерывистую фазу компонента, содержащуюся в относительно меньшем количестве.

В данной работе в виде полимерной матрицы выбран этиленоктеновый сополимер POESolumer 875L ($T_{пл.} = 61^{\circ}\text{C}$). Синтез нанопорошка никеля проводили методом химического осаждения с последующей металлизацией в токе водорода. Для осуществления синтеза были использованы неорганические реактивы: NiSO_4 и KOH . Процесс восстановления проводили со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 280°C с последующей выдержкой в течение 5 минут и снижением скорости на $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры 300°C с выдержкой 1 час. Полимерный нанокompозит никеля был получен методом экструзии в виде стренгов и пленок. Температурные параметры экструзии по зонам представлены в работах [1].

Методы исследования, использованные в данной работе: качественный рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная

микроскопия, синхронный ДСК-ТГ анализ, Фурье ИК-спектроскопия, физико-механические испытания.

Синтезированный нанопорошок никеля, как это следует из результатов сканирующей электронной микроскопии, представляет собой агломераты, состоящие из плотноупакованных частиц сферической формы размером 29 нм. По данным качественного рентгенофазовому анализу было обнаружено две фазы: Ni и NiO, что подтверждает наличия оксида этого металла.

Результаты термогравиметрического анализа свидетельствуют об увеличении термодинамической стабильности при введении в полимерную матрицу 0,5% масс. нанопорошка никеля (температура плавления нанокompозита: 105°C значительно выше с температурой плавления сополимера POESolumer 875L. Эндотермический пик, относящийся к тепловому потоку, возникающему под влиянием нанокompозита, смещен в сторону повышения температуры и более узкий, а экзотермический пик при температуре 250°C более выражен. В то же время, на дифракционной картине присутствуют пики, характерные для полимерного нанокompозита - композиционного полимерного материала, состоящего из матрицы полимера и наполнителя наноникеля.

Показано увеличения физико-механических свойств полученного полимерного нанокompозита POESolumer 875L/наноNi по сравнению с сополимером и ранее изученным композитным материалом “POESolumer 875L/Базальтовые чешуйки различной дисперсности” [2].

[1] Мясоедова В.В., Васильев И.Ю., Грачев А.В., Шахов А.В. Экструзионная переработка композиционного материала вторичный полипропилен/сополимер этилен-октена. Журнал. Все материалы. Энциклопедический справочник, 2020 (в печати)

[2] Vera Myasoedova, Elena Zakharova, Ilja Vasiljev., 2021, Hybrid- and Nanocomposites Based on Thermoelastoplastics Filled in Basalt Scales and nano Metals and Its Oxides, Proceedings of the 32nd DAAAM International Symposium, pp.xxxx-xxxx, B. Katalinic (Ed.), Published by DAAAM International, ISBN 978-3-902734-xx-x, ISSN 1726-9679 (в печати)

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ В ИСКУССТВЕННОМ ФОТОСИНТЕЗЕ

Ильященко В.Ю.^{1,2,@}, Джабиева З.М.², Джабиев Т.С.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

@virineya_lam@mail.ru

Полиядерные комплексы рутения интересны в качестве катализаторов окисления воды в искусственном фотосинтезе (ИФС). Мы изучили кинетику и механизм окисления воды солями $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, катализированного комплексами с неорганическими лигандами $\text{K}_4[\text{Ru}_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\mu\text{-O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{Li}_8\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ (**2**), $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), а также тетраядерного комплекса с полиоксвольфраматными (ПОМ) лигандами $\text{Li}_{10}[\{\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} \cdot (\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Комплексы **1-3** проявляют более высокую активность и стабильность по сравнению с комплексами Ru, содержащими органические лиганды. Скорость образования O_2 высокая, TOF для **1-3** составляют 0.06, 0.12, 0.33 мкмоль \cdot сек⁻¹, число оборотов (TON) **1-3** равны 180, 240, 360 за 2 ч реакции соответственно. Кинетика восстановления **1-3** и реакции окисления воды ионами Ce^{4+} , а также ESI-масс-спектрометрический анализ показали, что комплексы **1-3** представляют собой тетраядерные кластеры $(\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-Ru}^{\text{IV}})_2$, а при повышении концентраций **1-3** до $4 \cdot 10^{-3}$ М - октаядерные катализаторы для восьмиэлектронного окисления $4 \text{H}_2\text{O}$ до молекулы оксозона O_4 .

Наиболее перспективным является комплекс **4**, стабилизацию и высокую активность которого обеспечивают не только ПОМ - лиганды, но и Li^+ противокатион (TON = 475, выход $\text{O}_2\text{Q} = 0.92$, квантовый выход $\Phi = 0.29$) по сравнению с аналогичным комплексом с Rb^+ катионом (180, 0.38, 0.09). Кинетические исследования показали линейную зависимость скорости процесса от [4]. Стехиометрический коэффициент 2 по кислороду свидетельствует об образовании в координационной сфере полиядерного комплекса молекулы O_4 , которая быстро (10^6 с) распадается на две молекулы O_2 . Таким образом, в координационной сфере катализатора в элементарном акте окисляются 4 молекулы воды с выходом восьми протонов в раствор. Второй порядок реакции по концентрации окислителя, а также ESI-масс-спектр раствора Ce указывают на то, что в реакции участвуют 2

тетраядерных комплекса Ce^{4+}_4 . Из экспериментальных данных предложена общая схема реакции окисления воды для тетраядерных кластеров: $2\text{Ce}^{4+}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Ce}^{3+}_4 + 2\text{O}_2 + 8\text{H}^+$.

Работа выполнена в рамках Госзадания № АААА-А19-119071190045-0

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ(1,4-БУТИЛЕНГЛИКОЛЬ)АДИПИНАТА И
4,4'-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА**

Имамутдинова А.М.^{1,2,@}, Горбунова М.А.^{1,2}, Грунин Л.Ю.³,

Иванова М.С.³, Лесничая В.А.², Альянова В.А.², Анохин Д.В.^{1,2}

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

³*Поволжский государственный технологический университет,*

г. Йошкар-Ола, Россия

aginaimautdinova@yandex.ru

Методами ДСК, ИКС и ЯМР изучена кристаллическая структура и супрамолекулярная организация термопластичного полиуретана на основе поли(1,4-бутиленгликоль)адипината в качестве мягкого сегмента и жесткого сегмента на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола. Методом ДСК в изотермическом режиме при 20°C показано достижение максимальной доли кристаллической фазы мягкого сегмента в течение 30 минут, которое связано с быстрым процессом фазового разделения при кристаллизации. Параметр Аврами составляет величину 2.7, что соответствует трехмерному росту сферолитов. Методом ЯМР исследована эволюция подвижности цепи во время кристаллизации из расплава при 20°C, выявляющий кристаллизацию и степень фазового разделения между кристаллическими и аморфными фрагментами. Высокая степень фазового разделения между мягким и жестким сегментом приводит к высокой скорости кристаллизации фрагмента и формированию смешанной фазы поли(1,4-бутиленгликоль)адипинатного сегмента с большей долей альфа кристаллов непосредственно после кристаллизации. В процессе выдержки при комнатной температуре в течение 5 дней после кристаллизации наблюдается формирование стабильных альфа кристаллов полиэфирного сегмента.

Установлено, что наличие кристаллизуемого полиэфирного сегмента и высокой доли упорядоченных жестких фрагментов за счет сетки водородных связей приводит к высоким механическим свойствам и термической стабильности образцов вплоть до 358°C.

При исследовании процессов биологической и гидролитической деградации показано, что образцы стабильны в гидролитической

среде, а инкубация в бактериальной среде в течение 21 при 37°С приводит к морфологическим и структурным изменениям.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2019-0012 (№ гос. регистрации ААА-А19-119032690060-9).

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ТИТАНА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Калугин Л.Е.^{1,@}, Дресвянников А.Ф.¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет
@kleo2712@yandex.ru

В рамках данной работы методом контактного обмена в водном растворе 0,50 М CoCl_2 + 0,50 М NiCl_2 + nM HF проведен синтез интерметаллических соединений состава Co-Ni с использованием дисперсного титана различных марок (ПТМ-1 и ПТК-1) с целью установления влияния размера частиц дисперсного титана на фазовый состав получаемых интерметаллидов.

По данным порошковой рентгеновской дифракции (рис. 1), установлено, что при использовании дисперсного титана марки ПТМ-1 наблюдается формирование интерметаллической фазы CoNi , имеющей ОЦК-решетку и упорядоченной в $B2$ (CsCl) сверхструктуру пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Тогда, как при использовании титана марки ПТК-1, наблюдается образование интерметаллической фазы Co_3Ni , имеющей ГЦК-решетку и упорядоченной в $D0_3$ (AuCu_3) сверхструктуру пространственной группы $Fm\bar{3}m$.

Наличие узких пиков на дифрактограмме подтверждает кристаллическое строение полученных интерметаллических соединений. Методом электронной микроскопии показано, что средний размер наночастиц интерметаллидов составляет 100-200 нм. Примечательно, что только в случае использования титана ПТМ-1 в области углов $2\theta = 43-55^\circ$ фиксируется аморфное гало, свидетельствующее о присутствии очень мелких и рентгеноаморфных наночастиц, предположительно, оксида кобальта.

Образование наночастиц интерметаллических соединений CoNi и Co_3Ni происходит в результате совместного восстановления ионов Co^{2+} и Ni^{2+} на поверхности дисперсного титана (ПТМ-1 и ПТК-1) в ходе процесса контактного обмена. Формирование пористых осадков на поверхности частиц титана протекает с сохранением формы и геометрических размеров исходной матрицы, что свидетельствует об одновременном растворении титана и образовании сферических зародышей интерметаллических фаз кобальта и никеля.

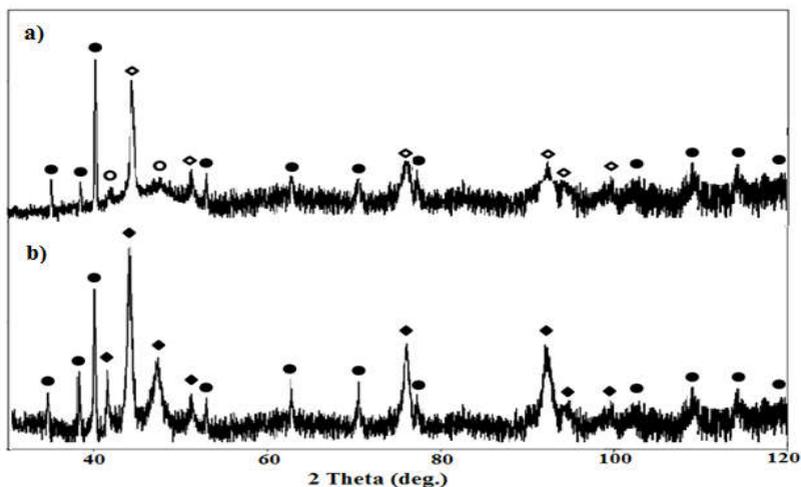


Рисунок 1 – Фазовый состав дисперсных систем, полученных при использовании дисперсного титана: **а)** ПТМ-1 и **б)** ПТК-1; Условные обозначения: ● - Ti; ○ - Co; ◇ - CoNi; ◆ - Co₃Ni

Исследование методом БЭТ образцов, сформированных с использованием дисперсного титана (ПТМ-1 и ПТК-1) показало, что удельная поверхность и общий объем пор систем Ti-CoNi и Ti-Co₃Ni превосходят показатели исходного титана практически в 2,5-3 раза (таблица 1).

Таблица 1. Результаты определения удельной поверхности и общего объема пор образцов Ti-CoNi и Ti-Co₃Ni с применением метода БЭТ

Дисперсный образец	Ti (ПТМ-1)	Ti-CoNi	Ti (ПТК-1)	Ti-Co ₃ Ni
Удельная поверхность, м ² /г	0,845	2,075	0,236	1,438
Общий объем пор, 10 ⁻⁴ см ³ /г	8,26	21,37	5,35	14,83

Это дает возможность заключить, что данные системы являются потенциально перспективными в плане их использования в качестве функциональных материалов различного назначения (материалы с памятью формы, аккумуляторы водорода, катализаторы и пр.).

МИКРОНАПРЯЖЕНИЯ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ W/Gd/W/MgO КАК СРЕДСТВО КОНТРОЛЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

Кашин С.Н.^{1,2@}, Коплак О.В.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

@SN.Kashin@yandex.ru

В многослойных тонкопленочных структурах из-за различных коэффициентов теплового расширения в подложке и чередующихся слоях металлов, неизбежно возникают механические напряжения, которые вызывают сдвиги критических температур магнитного упорядочения и соответственно могут оказывать влияние на величину магнитокалорического эффекта (МКЭ). В работе были использованы многослойные структуры W/Gd/W/MgO, полученные с помощью магнетронного напыления [1]. Изменение ориентации подложки MgO и толщины слоя Gd ($t=100\text{nm}$, 300nm) приводило к уширению дифракционных линий вследствие возникновения внутренних микронапряжений на межфазной границе (рис.1 а).

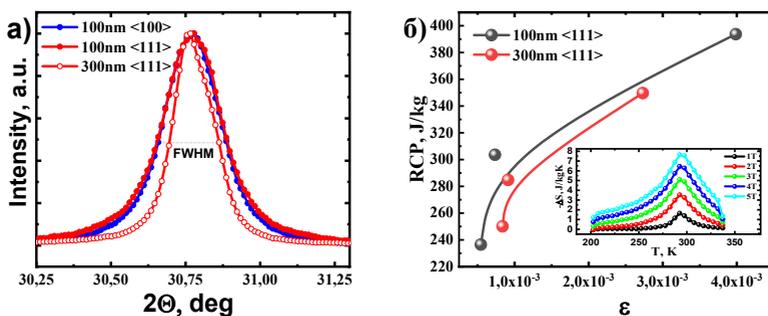


Рис. 1. а) Уширение дифракционных линий в образцах. б) Зависимости охлаждающей мощности (RCP) при изменении значений микронапряжений (ϵ) для образцов с толщиной слоя Gd $t = 100\text{nm}$ и 300nm и ориентацией подложки MgO (111). На вставке зависимость изменение магнитной энтропии ΔS_v зависимости от температуры и магнитного поля для образца с толщиной слоя Gd 300nm .

Максимальные значения МКЭ наблюдаются при фазовых переходах системы порядок-беспорядок, при температуре магнитного фазового перехода. Для гадолиния Gd температура магнитного упорядочения $T_c = 293$ К. При этом характерно, что в случае материалов, демонстрирующих МКЭ в области фазового перехода второго рода, магнитная составляющая S_M вносит основной вклад в изменение энтропии. Магнитный фазовый переход первого рода вызывает увеличение значения МКЭ и энтропии, где кристаллическая решетка и структурная энтропия имеют значительный вклад.

Значение магнитной части энтропии ΔS_M увеличивалось при приложенном магнитном поле $H = 1 - 5$ Т (см рис.1 б вставка). При этом, для образцов с ориентацией подложки (110) толщина слоя фактически не влияет на максимальное значение энтропии. Тогда как для образцов с ориентацией подложки (100) и (111) максимальное ΔS_M изменяется с толщиной слоя Gd. Максимальное значение изменения энтропии соответствует образцу С1, для которого $\Delta S_{max} = 7.74$ Дж/кгК. При этом образец с большей в 3 раза толщиной слоя гадолиния показывал практически одинаковые значения $\Delta S = 7.66$ Дж/кгК как и образец с тонким слоем гадолиния (100 нм), выращенный на подложке с ориентацией MgO (111). Количественной характеристикой магнитокалорического материала служит величина RCP (Relativecoolingpower) - относительная мощность охлаждения или хладоёмкость, которая отражает не только абсолютный максимум МКЭ, но и ширину пика его температурной зависимости. Значение RCP показывает сколько тепла может передаваться между холодным и горячим теплообменником в идеальном цикле охлаждения и определяется произведением максимального изменения энтропии ($-\Delta S_{Mmax}$) и полной ширины пика на половине максимума температурной зависимости изменения энтропии (δT_{FWHM}). Относительная мощность охлаждения RCP в образцах гетероструктур с толщиной слоя Gd $t = 100$ нм и ориентацией MgO (111) достигает 393.7 Дж/кг, что немногим меньше, чем для объемного Gd (~ 400 Дж/кг).

[1] Tadout, M.; Lambert, et al., 2019, Crystals. **9**(6), 278.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ

Кашфразьева Л.И.[@], Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф.

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет*

@Kashfrazieva_Lesea@mail.ru

Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония, характеризующиеся высокой прочностью при статическом изгибе, модулем сдвига и коэффициентом Пуассона, востребованы разными отраслями промышленности. Важным аспектом при создании сложных оксидных систем является присутствие стабилизированной фазы тетрагонального диоксида циркония, что достигается использованием модифицирующих добавок, например, оксида иттрия, церия или оксидов других элементов (РЗЭ, Са, Mg). Фактором, потенциально определяющим свойства многокомпонентного композиционного материала, также является взаимное влияние наноразмерных компонентов, обеспечивающее достижение улучшенных физико-химических и механических свойств [1].

По сравнению с химическими электрохимический метод получения сложных оксидных систем, основанный на анодном растворении алюминия (или титана) в водном растворе в присутствии ионов Cl^- , NO_3^- , Zr^{4+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} и электрогенерированных OH^- - ионов, обладает большим числом факторов управления процесса (плотность анодного тока, катионный и анионный состав электролита, конструктивные особенности электролизера и т.п.), позволяющими вести направленный синтез[2].

Введение в качестве модификаторов ионов Zr^{4+} и Ln^{3+} , имеющих положительный заряд, способствует получению структур с избыточным отрицательным зарядом, что компенсируется возникновением вакансий в кислородной подрешетке и влияет на физические свойства материала [2]. При протекании электрохимических реакций естественная конвекция усиливается за счет изменения концентрации реагентов вблизи поверхности электродов коаксиального электролизера, а также за счет газовыделения и нагрева [3-4], что приводит к конвективной неустойчивости жидкости и возникновению вихревых потоков. Это обеспечивает перенос продуктов реакции по торообразной траектории – от центрального электрода к периферийному. Последнее

позволяет в течение короткого времени доставлять продукты катодной реакции, (OH^- - ионы, радикалы и т.п.) вплоть до поверхности анода и, в тоже время, препятствовать агрегированию формирующихся частиц [2-3].

В результате совокупности процессов ионизации металла анода, взаимодействия гидроксил- ионов с ионами металлов (электрогенерированными и присутствующими в электролите) в объеме электрохимического реактора имеет место формирование первичных частиц высокодисперсных прекурсоров оксидов металлов.

Установлено, что плотность тока и состав электролита существенным образом влияют на размеры, морфологию и фазовый состав прекурсоров сложных оксидных систем; так, например, введение катионов магния в электролит, приводит к появлению в конечном продукте шпинели MgAl_2O_4 , которая способствует стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония.

Введение модифицирующих добавок, например La_2O_3 , Ce_2O_3 и Y_2O_3 , способствует снижению размера зерен сложных оксидных систем за счет увеличения дефектов и вакансий, что в свою очередь позволяет ускорить спекание в процессе формирования керамики в результате опережающего роста пор по сравнению с процессами роста кристаллитов (предполагается рост прочности керамических материалов на 40-50%). Прочность керамики при этом связана с фазовыми переходами на этапе старения, например, $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, сопровождающихся эффектом трансформационного упрочнения.

[1] Chevalier J., Liens A., Reveron H. et.al, 2020, J Am. Ceram. Soc., **103**, 1482-1513

[2] Petrova E.V., Dresvyannikov A.F., Khairullina A.I., 2020, Russian chemical bulletin., **69**, 926-933

[3] Дресвянников А.Ф., Дресвянников Ф.Н., Ситников С.Ю., 2004, Акад. наук. Респ. Татарстан. - Казань: ФЭн, 206

[4] Kreysa G., Ota K., Savinell R.F. (Eds.), 2014, Springer-Verlag. New York, 2169/2197

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
МИКРОГРАНУЛ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И
МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ**

СОСТАВА $\text{Co@Fe}_2\text{O}_3\text{-FeF}_2$

Кириллов В.Е.^{1,@}, Грапенко О.Ю.²

¹*Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

²*Научно-исследовательский институт физики
Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия
@ kirillovladislav@gmail.com*

В течение двух последних десятилетий наночастицы типа ядро-оболочка являются объектом научного и практического интереса, который обусловлен их необычными физическими и химическими свойствами, связанными с высокой долей поверхностных атомов значительно отличающихся по своим характеристикам от объемных атомов. Кроме того, наночастицы типа ядро-оболочка позволяют варьировать их магнитные, электрические и оптические свойства в широких пределах путем изменения состава и строения [1]. Эффективная стабилизация наночастиц по-прежнему остается одной из основных проблем при создании наноматериалов. Агрегация и окисление наночастиц негативно влияет на их уникальные свойства. Во избежание данных эффектов наночастицы локализуют в объеме или на поверхности матриц, среди которых наиболее перспективными являются матрицы на основе полимеров[2].

В представленной работе синтезированы и исследованы композиты на основе биметаллических наночастиц состава $\text{Co@Fe}_2\text{O}_3\text{-FeF}_2$, стабилизированных на поверхности микрогранул политетрафторэтилена. Композиционные материалы были синтезированы методом термодеструкции металлсодержащих соединений. Средний размер наночастиц установлен методом просвечивающей электронной микроскопии и составил 5.2 нм. Учитывая совокупность результатов исследования железо-кобальтсодержащих наночастиц методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, Мессбауровской, рентгеновской эмиссионной и EXAFS-спектроскопии, была предложена модель строения синтезированных наночастиц (рис. 1). В рамках предложенной модели строения наночастиц $\text{Co@Fe}_2\text{O}_3\text{-FeF}_2$ их ядро сформировано металлическим

кобальтом дифторированным по поверхности и окруженное внешней сферической оболочкой из дифторида железа и оксида железа (III).

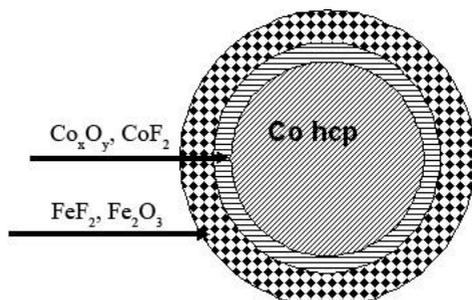


Рисунок 1. Модель строения железо-кобальтсодержащих наночастиц.

Полученные данные согласуются с результатами, описанными в ранних работах, в которых говорится о том, что при образовании наночастиц железа на поверхности микрогранул политетрафторэтилена, образуются наночастицы сложного состава и строения, в том числе за счёт дефторирования блочного политетрафторэтилена атомами железа [3], а при использовании кобальтовых прекурсоров – наночастицы металлического кобальта [4]. Исследования магнитных свойств показали, что материал имеет температуру блокировки 200 К. Установлено, что в температурном диапазоне от 4.2 К до 300 К изученные наночастицы имеют остаточную намагниченность, обусловленную строением наночастиц.

[1] Li Y.-J., Zhang J.-F., Ding S.-Y., Panneerselvam R., Tian Z.-Q., 2017, Chem. Rev. **117**. 5002–5069

[2] Nisar M., Thue P.S., Heck C.A., Geshev J., Lima, Galland G.B., 2020, Polym. Eng. Sci. **60**. 988–995

[3] Kozinkin A.V., Sever O.V., Gubin S.P., Shuvaev A.T., Dubotsev I.A., 1994, Inorg. Mater. **30**. 634–640

[4] Yurkov G.Y., Baranov D.A., Kozinkin A.V., Koksharov Y.A., Nedoseikina T.I., Shvachko O.V., Moxsin S.A., Gubin S.P., 2006, Inorg. Mater. **42**. 1012–1019.

САМООРГАНИЗАЦИЯ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ

Кирилэ Т.Ю.[@], Филиппов А.П.

Институт высокомолекулярных соединений РАН

@tatyana_pux@mail.ru

Проанализировано поведение водных и водно-солевых растворов звездообразных шестилучевых поли-2-этил-2-оксазазолина (ПЭОЗ) и поли-2-изопропил-2-оксазазолина (ПипОЗ) с ядром циклофанового типа (ПФ6). Полимеры получены методом катионной полимеризации с раскрытием цикла. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики исследованных образцов определены методами седиментационно-диффузионного анализа, светорассеяния, вискозиметрии и рефрактометрии в хлороформе: $M_M = 15000$ Да для ПФ6-ПЭОЗ и $M_M = 14000$ Да для ПФ6-ПипОЗ и гидродинамический радиус макромолекул $R_{h-D} = 3.0$ нм и 2.6 нм, соответственно. Процессы самоорганизации в водных и водно-солевых растворах изучались методами статического и динамического светорассеяния и турбидиметрии. В качестве солей были использованы хлорид натрия и N-метилпиридинийтолуолсульфонат. Концентрации солей варьировались с таким расчетом того, чтобы одна молекула соли приходилась на одну макромолекулу, луч или мономерное звено полимерной звезды. Были получены характеристики фазового расслоения, в частности температуры начала и окончания фазового расслоения (Рис. 1).

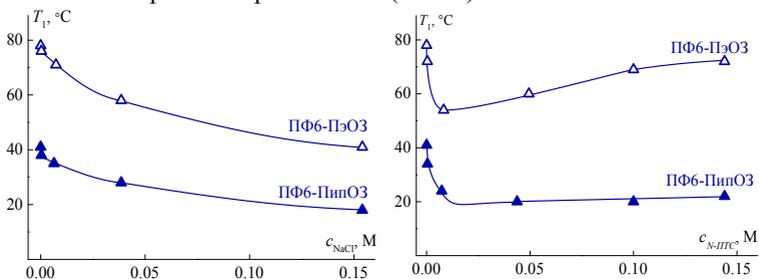


Рис. 1 – Зависимость температур фазового расслоения от концентрации солей NaCl и N-ПТС.

Структура соли влияет на температуры фазового разделения. Для растворов с хлоридом натрия наблюдается монотонное снижение

температуры фазового разделения при увеличении концентрации соли. При добавлении N-ПТС зависимость немонотонна: сначала наблюдается резкое снижение температуры фазового разделения и при достижении концентрации соли приблизительно равной одной молекуле N-ПТС на один луч полимерной звезды зафиксировано наименьшее значение температуры фазового разделения, при дальнейшем увеличении добавки соли температура перехода начинает расти. Такое поведение объясняется тем, что N-ПТС до концентрации соли равной одной макромолекуле на один луч звезды является космотропом, а при дальнейшем повышении концентрации добавки – хаотропом.

ОКИСЛЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ ПРЕПАРАТОМ

Кобер Д.Д.^{1,2,@}, Рубина М.С.¹, Громовых Т.И.²

¹*Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН*

²*Московский политехнический университет
@koberdarya@mail.ru*

Бактериальная целлюлоза (БЦ) представляет собой уникальный биотехнологический продукт, для которого характерны высокая степень чистоты, кристалличность, открытая система пор, отличные гидрофильные свойства и высокие показатели газопроницаемости [1].

Модифицирование БЦ химическими методами позволяют функционализировать поверхность её волокон, с целью получения возможности изменять свойства и применения БЦ. Один из наиболее известных и изученных способов модифицирования и функционализации поверхности БЦ является окисление первичных спиртовых групп до карбоксильных [2].

В настоящей работе были получены образцы БЦ в нескольких формах: гель-пленка, тонкая пленка, высушенная в вакууме, лиофильно-высушенная паста и аэрогель. В результате окисления системой TEMPO/NaClO/NaBr получены образцы окисленной БЦ с содержанием карбоксильных групп в диапазоне от 0,025 до 0,168 ммоль/г. Структура и морфология окисленной БЦ была исследована методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Установлено, что выход продукта окисления и содержание карбоксильных групп зависят от исходной формы БЦ, что связано с разницей надмолекулярной структуры целлюлозы в образцах и доступной площадью для окисления.

Для придания антибактериальных свойств БЦ нуждается в дополнительной функционализации. С этой целью в БЦ вводили антибиотик широкого спектра действия — хлорамфеникол (ХФ). Модифицирование БЦ препаратом осуществляли методом физической адсорбции из фосфатного буфера. В результате серии экспериментов были получены БЦ мембраны с содержанием препарата от 452 до 1469 мкг/мг.

Этап	Описание	Форма БЦ	Содержание ХФ, мкг/мг	Содержание СООН групп, моль/г
I этап	Выращивание БЦ микроорганизмом <i>Glucanacetobacter hansenii</i> методом статического культивирования			
II этап	Получение образцов БЦ в разных формах: гель-пленка, лиофильно-высушенная паста и аэрогель	Аэрогель	917±119	–
		Окисленный аэрогель	712±56	0,025±0,001
III этап	Региселективное окисление БЦ системой TEMPO/NaClO/NaBr	Гель - пленка	-	–
IV этап	Модифицирование БЦ и ее окисленных производных антибиотиком хлорамфениколом	Окисленная гель - пленка	1469±145	0,168±0,008

Рис. 1. Блок-схема получения окисленных производных бактериальной целлюлозы (БЦ) и результаты сорбции хлорамфеникола (ХФ).

Установлено, что введение карбоксильных групп позволяет существенно увеличить загрузку антибиотика в матрицу в случае гель-пленки и тонкой пленки БЦ, высушенной в вакууме. В случае же аэрогеля наблюдается уменьшение величины адсорбции, по-видимому, связанное с изменением пористой архитектуры в процессе окисления (Рис. 1).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

[1] Torres F.G., Arroyo J.J., Troncoso O.P., 2019, *Materials Science and Engineering*. **98**. 1277-1293.

[2] da Silva Perez D., Montanari S., Vignon M.R., 2003, *Biomacromolecules*. **4**. 1417-1425.

**СИНТЕЗ ВОДОДИСПЕРСИОННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ КОВАЛЕНТНО
СВЯЗАННЫЕ НЕПОЛНЫЕ НИТРАТЫ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА**

Лезина Е.А.¹, Карпов С.В.^{2,@}

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

²*Институт проблем химической физики РАН*

@svkarpov@icp.ac.ru

Неуклонный рост населения планеты приводит к необходимости повышения эффективности функционирования агропромышленного комплекса. В свою очередь, устойчивое развитие сельскохозяйственной деятельности невозможно без использования агрохимии. Все это приводит к загрязнению грунтовых вод и, как следствие, необратимому воздействию на биосферу. Одним из путей смягчения этого антропогенного воздействия является создание малотоксичных вододисперсионных биоразлагаемых полимеров, обеспечивающих пролонгированное действие инкапсулированных в них биологически активных соединений.

Хорошо известно, что циклодекстрины, представляющие собой циклические олигомеры глюкозы, способны образовывать супрамолекулярные комплексы включения типа «хозяин-гость». В частности, они могут образовывать комплексы с широким спектром пестицидов, являющихся неотъемлемой частью современного агропромышленного комплекса, включая инсектициды, фунгициды, гербициды, репелленты и гормоны роста.

В рамках настоящей работы были синтезированы водные дисперсии полиуретанов, содержащие в своем составе от 4 до 16% масс. неполного нитрата β -циклодекстрина. Все полученные дисперсии были проанализированы с использованием метода динамического светорассеяния. Полимерные пленки, полученные из соответствующих водных дисперсий полиуретанов, были проанализированы с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТОАКТИВНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПАРАЦЕТАМОЛУ

Магомедов И.С.^{@1}, Мкртчян А., Шарапова М., Бондаренко Л.С.,
Тропская Н.С., Джардималиева Г.И.², Кыдралиева К.А.

¹Московский авиационный институт
(Национальный исследовательский университет)

²Институт проблем химической физики РАН
@euaa2@yandex.ru

Модифицирование активированных углей (АУ) наночастицами магнетита (Fe_3O_4) расширит спектр функциональных свойств АУ с приданием им магнитных свойств. Настоящее исследование направлено на получение модифицированных активированных углей наночастицами магнетита для последующего использования в качестве энтеросорбентов при сильных дисбиозах, вызванных отравлением или неконтролируемым или чрезмерным потреблением лекарственных препаратов, в частности, парацетамола, выбранного в качестве модельного токсиканта, широко используемого при коронавирусной терапии и вызывающего гепатоксическое действие вследствие накопления промежуточных продуктов метаболизма.

Образцы наночастиц магнетита были синтезированы методом соосаждения солей железа (II, III) *in situ* в матрице активированного угля (МАУ) в соотношении АУ/ Fe_3O_4 , равном 3:1 (масс.%). В качестве среды сорбции парацетамола использованы физиологические растворы с различным показателем рН (3.0 и 7.8) в зависимости от среды организма, в которой будет находиться сорбент.

По данным рентгенофазового анализа фаза магнетита при функционализации активированным углем практически не изменилась. Удельная поверхность нативного АУ и композита МАУ согласно модели БЭТ составляет 686 и 416 м²/г соответственно.

Исследование сорбционного потенциала нанокompозита Fe_3O_4 /АУ показало, что рН среды оказывает значительное влияние на сорбцию парацетамола. Так, при рН = 3 сорбционная емкость образцов МАУ и АУ составила 230 и 180 мг/г, а при рН ~ 7.8 она увеличивается и составляет 180 и 130 мг/г соответственно.

Дзета-потенциал образцов АУ и МАУ, определяющий степень и характер взаимодействия между частицами дисперсной системы, изменяется с -10,4 мВ для АУ до -7,6 мВ для МАУ.

Дальнейшее исследование направлено на исследование сорбционной емкости образцов сорбентов по отношению к парацетамолу в модельной жидкости, включающей желчь.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСА



Михейлис А.В.^{1,@}, Плюснин В.Ф.^{1,2}, Гривин В.П.¹
¹Институт химической кинетики и горения СО РАН
²Новосибирский государственный университет

@ mikheyлис@kinetics.nsc.ru

Дитиолатные комплексы ионов переходных металлов часто выступают в качестве компонентов оптических и фотохромных материалов, фотоэлементов и OLED-устройств, фотостабилизаторов и протекторов излучения [1]. Хорошо известно, что многие координационные соединения с дитиолатными лигандами проявляют фотохимическую активность в присутствии акцептора электрона, например, галогенуглеводородов. Однако механизмы протекания таких фотореакций до настоящего момента достоверно не установлены, поскольку большинство исследований проведены лишь стационарными методами (оптическими или ЭПР). Например, ранее считалось, что возбужденные светом молекулы дитиокарбаматного комплекса меди(II) $\text{Cu}(\text{dtc})_2$ диссоциируют с выходом радикалов $(\text{dtc})^*$ в объем растворителя, где последние рекомбинируют до тиурамдисульфида [2]. Однако в наших экспериментах по импульсному фотолизу $\text{Cu}(\text{dtc})_2$ в CCl_4 не зарегистрировано образование радикала dtc^* , имеющего характерную полосу поглощения на 600 нм [3]. Более того, было показано, что механизм фотолиза для данной системы являются более сложным, чем предполагалось ранее. В связи с этим, является актуальным определении фотопроцессов, происходящих с дитиолатными координационными соединениями.

В данной работе с помощью лазерного импульсного фотолиза исследованы фотохимические процессы для ксантогенатного комплекса никеля (II) $(\text{Ni}(\text{S}_2\text{COEt})_2 = \text{Ni}(\text{xan})_2)$, в CCl_4 . При возбуждении комплекса (лазерные импульсы 308 или 266 нм) наблюдается несколько быстрых процессов. В первом из них происходит перенос электрона с лиганда $(\text{xan})^-$ на ион $\text{Ni}(\text{II})$ с образованием радикала в координационной сфере. Далее электрон переносится на молекулу CCl_4 , находящейся во второй координационной сфере. Образующийся анион-радикал $\text{CCl}_4^{*,-}$ за несколько пикосекунд распадается на радикал CCl_3^* (реагирует с таким же радикалом или с растворенным O_2) и ион Cl^- . Последний включается в координационную сферу комплекса, что приводит к

появлению первичного радикальный комплекс $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^*)$ за время лазерного импульса (рис.1). Эта частица исчезает в быстрой реакции с исходным комплексом с образованием димера $\text{ClNi}(\text{xan})(\text{xan}^*)\text{Ni}(\text{xan})_2$ (константа скорости $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

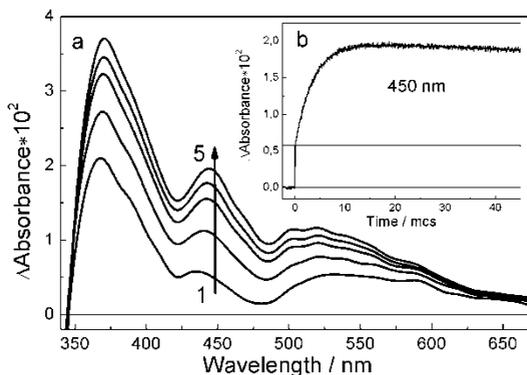


Рисунок 1 = Спектр промежуточного поглощения (a) и кинетика (b) при лазерном импульсном фотолизе (Nd:YAG, 266 nm) $\text{Ni}(\text{xan})_2$ в CCl_4 . 1-5 – спектры через 0, 1.6, 3.9, 6.3 и 13.3 мкс после импульса лазера соответственно.

Димеры в свою очередь исчезают в реакции второго порядка за счет рекомбинации друг с другом в миллисекундном интервале времени с образованием дисульфида и комплекса $\text{Ni}(\text{xan})\text{Cl}$. Комплексы $\text{ClNi}(\text{xan})$ в медленной реакции диспропорционирования превращаются в исходный комплекс $\text{Ni}(\text{xan})_2$ и NiCl_2 . Таким образом, конечными продуктами фотолиза являются дисульфид и NiCl_2 , нерастворимый в CCl_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-03-00708, 20-33-90193)

[1] Hogarth G., 2005, Progress in inorganic chemistry. **53**. 71-561

[2] Jeliaskova B.G., Yordanov N.D., 1993, Inorganica Chim. Acta. **203**. 201–204

[3] Kolomeets A.V., Plyusnin V.F., Grivin V.P., Larionov S.V. Lemmetyinen H., 2011, JPPA Chem. **220**. 164–172

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ЭКСТИНКЦИИ МОНОКСИДА УГЛЕРОДА, АДсорБИРОВАННОГО НА ДИОКСИДЕ ТИТАНА

Михелева А.Ю. @, Буланин К.М., Рудакова А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет,

Санкт-Петербург, Россия

@st063698@student.spbu.ru

Изучена адсорбция монооксида углерода на поверхности TiO_2 (анатаз) при комнатной температуре методами ИК - спектроскопии и волюметрии. Было установлено, что полученные данные соответствуют адсорбции CO на экспоненциально-неоднородной поверхности, на которой присутствуют два типа адсорбционных центров Ti^{4+} , что подтверждается наличием двух полос при 2210 см^{-1} и 2193 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям адсорбированного CO (Рис. 1а). Распределение энергии на такой поверхности может быть хорошо описано изотермой Фрейндлиха [1].

Анализ интегральных интенсивностей полос поглощения для отдельных полос (Рис. 1б) позволяет сделать вывод о том, что адсорбция CO на центрах, соответствующих высокочастотной полосе, приводит к её насыщению при давлениях адсорбата, близких к 2 Торр. В то же время адсорбция CO на более слабых центрах (полоса при 2193 см^{-1}) продолжается при значительно более высоких давлениях.

Рассчитаны коэффициенты экстинкции CO , адсорбированного на каждом типе центров для гетерогенной системы CO/TiO_2 с использованием закона Бугера-Ламберта-Бера. Полученное значение при минимальном покрытии для высокочастотной полосы ($110.6 \text{ км} \cdot \text{моль}^{-1}$) получено в предположении, что оптический путь равен толщине образца TiO_2 . Однако точность применимости такого подхода ограничена несоответствием реального оптического пути толщине исследуемого образца.

Было установлено, что построенная зависимость интегрального коэффициента экстинкции от покрытия имеет тенденцию к спаду, при этом с увеличением покрытия значение коэффициента экстинкции асимптотически приближается к значению для газообразного CO [2] ($65.5 \text{ км} \cdot \text{моль}^{-1}$). Данная зависимость представлена на Рис. 2.

Кроме того, был оценен вклад поля зондирующей световой волны в значение коэффициента экстинкции исследуемых молекул в конденсированной среде. Учет поправки на поле Лоренца позволил

оценить значение коэффициента экстинкции для адсорбированного СО ($81.5 \text{ км} \cdot \text{моль}^{-1}$) из ранее опубликованных данных для газовой фазы [2] ($65.5 \text{ км} \cdot \text{моль}^{-1}$). Полученное значение хорошо согласуется со значением для адсорбированного СО, рассчитанным с помощью закона Бугера-Ламберта-Бера.

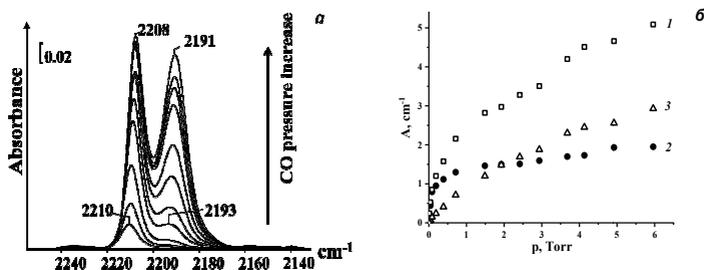


Рис. 1. (а) ИК спектры молекул СО, адсорбированных на поверхности TiO_2 при комнатной температуре в диапазоне давлений адсорбата от 0.04 Торр до 6.00 Торр (покрытие от 0.002 до 0.03). (б) Зависимость интегральных интенсивностей полос поглощения адсорбированных молекул от равновесного давления: 1-для обеих полос, 2-для полосы при 2210 см^{-1} , 3-для полосы при 2193 см^{-1} .

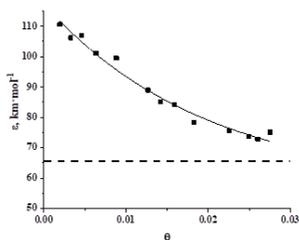


Рис. 2. Зависимость интегрального коэффициента экстинкции адсорбированного СО от покрытия. Штриховой линией указано значение интегрального коэффициента экстинкции СО в газовой фазе при температуре 293 К, равное $65.5 \text{ км} \cdot \text{моль}^{-1}$ [2].

[1] Freundlich H., 1926, Colloid and Capillary Chemistry. London: Methuen CO. 883

[2] Seanor D.A., Amberg C.H, 1965, J. Chem. Phys. 42. 2967-2970

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ D,L-ЛАКТИДА В ПРИСУТСТВИИ СУБСАЛИЦИЛАТА ВИСМУТА: ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ И СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Москвичев С.С.^{1,2,@}, Седуш Н.Г.², Чвалун С.Н.²

¹Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

@ssmoskv03@mail.ru

Полилактиды – это биоразлагаемые полиэфиры, которые нашли широкое применение в производстве имплантатов и различных конструкций для регенеративной медицины. Наиболее распространенным методом синтеза высокомолекулярного полилактида является полимеризация лактида с раскрытием цикла в присутствии 2-этилгексаноата олова (II). Это соединение обладает высокой каталитической активностью [1], однако катализаторы на основе олова обладают заметной цитотоксичностью [2], что ограничивает биомедицинские применения синтезированных полимеров. Потенциальными кандидатами на нетоксичные металлоорганические катализаторы являются соединения висмута (III), поскольку Bi^{3+} является наименее токсичным ионом тяжелых металлов. Особый интерес представляет субсалицилат висмута (BiSS), однако в литературе практически нет данных о кинетике полимеризации D,L-лактида, катализируемой BiSS. Для проведения контролируемого синтеза поли(D,L-лактида) необходимо изучить влияние концентрации катализатора на кинетику реакции и свойства полученных полимеров, что и является целью настоящей работы.

Полимеризацию D,L-лактида в расплаве исследовали при температуре 160°C и концентрации катализатора BiSS 500 и 1000 ppm, кинетические кривые представлены на рис. 1а. Константу скорости реакции k определяли с применением модели обратимой полимеризации [4].

Данные по полимеризации лактида предполагают обратимую реакцию первого порядка по мономеру и инициатору. Для расчета констант скорости при заданной температуре строили зависимости – $\ln(1-\alpha/\alpha_{\max})$ от времени (рис. 1б). Константу скорости рассчитывали по угловому коэффициенту прямой, отнесенного к соответствующей концентрации инициатора: для 1000 ppm – $15,3(\text{ч}\cdot\text{мол.}\% \text{ кат.})^{-1}$, для 500 ppm – $12,4(\text{ч}\cdot\text{мол.}\% \text{ кат.})^{-1}$.

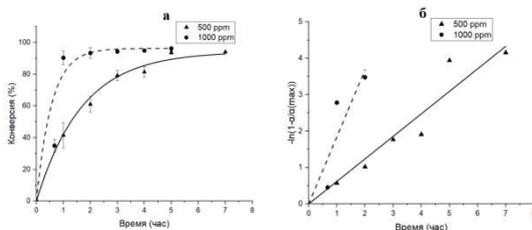


Рис. 1. Кинетические кривые (а) и графики зависимости $-\ln(1-\alpha/\alpha_{\max})$ от времени (б) полимеризации D,L-лактида при 160°C концентрации BiSS 500 ppm и 1000 ppm.

Полимеры, синтезированные при концентрации субсалицилата висмута 1000 ppm, характеризовались молекулярной массой M_n около 25-30 кДа. А при концентрации 500 ppm M_n возрастает практически линейно с увеличением времени полимеризации и достигает наибольшего значения 20 кДа.

Для исследования структуры полученных образцов использовали диффузионно-упорядоченную спектроскопию ЯМР (DOSY), которая позволяет количественно измерить диффузию различных молекулярных объектов. Две группы разных по размеру компонентов хорошо различаются в спектрах выбранных образцов. Поэтому можно предположить, что образцы представляют собой смесь линейных и циклических полимеров.

Таким образом, субсалицилат висмута является биосовместимым катализатором, который проявляет высокую каталитическую активность и позволяет за относительно короткое время синтезировать полилактиды с молекулярной массой до 45 кДа.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта НИЦ «Курчатовский институт» (Приказ №1058 от 02.07.2020).

[1] Sedush N.G., Chvalun S.N. 2015. Eur. Polym. J. 62, 198-203.

[2] Mezzasalma L., Dove A.P., Coulembier O. 2017. Eur. Polym. J., 95, 628.

[3] Suarez M.S., Gonzales-Cansino J., et al. 1999. Med. Res., 30, 55.

[4] Witzke D.R., Narayan R.. 1998. Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. Div. Polym. Chem. 39.86-87.

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛАСТЕРА $[Au_{25}(SCH_3)_{12}]C$ МОЛЕКУЛОЙ H_2O_2 И ЕЕ ДИМЕРОМ

Никитенко Н.Г.^{1,@}, Шестаков А.Ф.^{1,2}

¹*Институт проблем химической физики РАН*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
факультет фундаментальной физико-химической инженерии
@ng_nikitenko@mail.ru*

Известно, что в присутствии H_2O_2 и кластера золота $[Au_{25}(SG)_{18}]$, стабилизированного глутатионовой оболочкой, происходит окисление CH_4 до CH_3OH и CH_3OOH [1]. Механизмы реакций в этой системе не установлены. Нами проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия H_2O_2 и $(H_2O_2)_2$ с кластером золота с целью установления природы механизма образования и структуры кислородсодержащих кластеров золота, способных в дальнейшем окислять метан. В качестве модельного реагирующего кластера рассматривался $[Au_{25}(SCH_3)_{12}]$, который получен удалением 6 внешних лабильных SG-лигандов и заменой оставшихся 12 групп SG на более простые группы SCH_3 . В качестве активного центра выбраны два связанных между собой за счет ауروفильного взаимодействия атома Au «скобки» $[-(SCH_3)-Au-Au-(SCH_3)-]$ на поверхности кластера $[Au_{25}(SCH_3)_{12}]$.

Показано, что форма реагента (одна молекула H_2O_2 или ее димер $(H_2O_2)_2$) влияют на механизм реакции, структуру и энергию образования промежуточных и конечных соединений. Предложены наиболее вероятные кислородсодержащие кластеры, которые могут выступать в качестве активных центров в реакциях активации и окисления метана. Учет энтропийного фактора (расчет энергии Гиббса), а также энергии сольватации заметно изменяет энергетический профиль реакций, особенно на стадии присоединения H_2O_2 или $(H_2O_2)_2$ к $[Au_{25}(SCH_3)_{12}]$, также при этом повышаются общие энергетические затраты на образование активированных комплексов.

Расчеты выполнены в рамках подхода ПВЕ/SBK с помощью программных пакетов «Gaussian 03» и «Природа» с использованием вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН и вычислительного центра ИПХФ РАН.

Работа выполнена по госзаданию, № Госрегистрации АААА-А19-119071190045-0.

[1] Голованова С.А., Садков А.П., Шестаков А.Ф., 2020, Кинетика и катализ, **61**, 664-674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ

Осипов Н.Г.^{1,2,@}, Фараонов М.А.^{1,2}, Конарев Д.В.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

@nikita.mr.osipov@mail.ru

Органические функциональные материалы обладают широким спектром физических свойств и имеют ряд преимуществ по сравнению с неорганическими материалами, такими как экологичность, растворимость в органических растворителях, благодаря чему, облегчается получение пленок и композитов на их основе.

Макрогетероциклические соединения, в частности, фталоцианины, их аналоги и металлокомплексы этих соединений, являются важными компонентами при создании оптических, оптоэлектронных, фотовольтаических и сенсорных устройств. При восстановлении макрогетероциклов на них появляются неспаренные электроны, что приводит к появлению в этих соединениях необычных магнитных или проводящих свойств.

В данной работе исследовано восстановление свободного тетрапиразинопорфиразина. При его восстановлении в различных условиях получена серия солей с различным зарядом на макроцикле [1, 2]. Изучены их оптические свойства, а также получили кристаллические структуры полученных соединений.

Получены анион-радикальная соль $\{\text{cryptand}[2.2.2](\text{K}^+)\}_2(\text{H}_2\text{TPyzPz}^{\bullet-})_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2(\mathbf{1})$, содержащая димеры из макроциклов. В этих димерах наблюдаются сильные магнитные взаимодействия с константой $J/k_B = -140$ К.

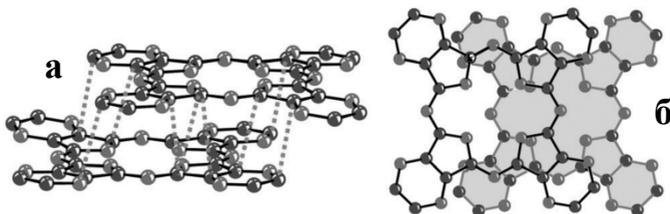


Рис. 1. Димеры образованные анион-радикалами $\text{H}_2\text{TPyzPz}^{\bullet-}$ в соли **1**. Атомы водорода не показаны: (а) вид сбоку (пунктирными линиями указаны взаимодействия атомов в димере); (б) перекрытие макроциклов анион-радикалов в димере.

Синтезирован ряд тетрапираинопофизазинов с различными заместителями. При восстановлении октаметилтетрапираинопофизазина ($H_2Me_8TPyzPz$) и тетра(фенантренопизазино)порфизазина ($H_2T(PhenPyz)Pz$) в виде монокристаллов получены соли $(PPN^+)_2(H_2Me_8TPyzPz^{2-})$ и $\{cryptand[2.2.2](K^+)\}_2(HT(PhenPyz)Pz^-)_2$. Исследована структура соединений, их оптические и магнитные свойства.

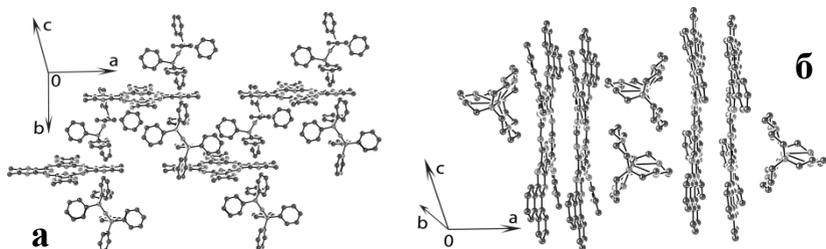


Рис. 2. Кристаллические структуры солей $(PPN^+)_2(H_2Me_8TPyzPz^{2-})$ (а) и $\{cryptand[2.2.2](K^+)\}_2(HT(PhenPyz)Pz^-)_2$ (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (соглашение № 21-73-10207).

[1] Konarev D.V., Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Fatalov A.M., Osipov N.G., Khasanov S.S., Shestakov A.F., Lyubovskaya R.N., 2018, *Chemistry Select.* **3**, 4339–4343

[2] Konarev D.V., Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Osipov N.G., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Lyubovskaya R.N., 2019, *NewJ. Chem.* **43**, 19214–19222

ОЛИГОИЗОЦИАНУРАТЫ ИЗОФОРОНДИЗОЦИАНАТА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИЗОЦИАНАТНЫХ ГРУПП

Панин Е.О.¹, Джалмуханова А.С.², Лодыгина В.В.², Карпов С.В.²

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет

фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия.

Panin.EO@yandex.ru

При синтезе полиуретанов и гибридных композитов, а также для получения водных полиуретановых дисперсий (ВДПУ) в качестве изоцианатсодержащего компонента потенциально могут быть использованы олигоизоцианураты (ОИЦ), являющиеся продуктами реакции циклотримеризации различных диизоцианатов [1, 2].

Известно [3], что полиуретаны, полученные с использованием олигоизоциануратов, обладают повышенной термо- и огнестойкостью, а также устойчивостью к УФ-излучению и гидролизу.

В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы ОИЦ изофорондиизоцианата (ИФДИ) с различной конверсией изоцианатных групп (схема).

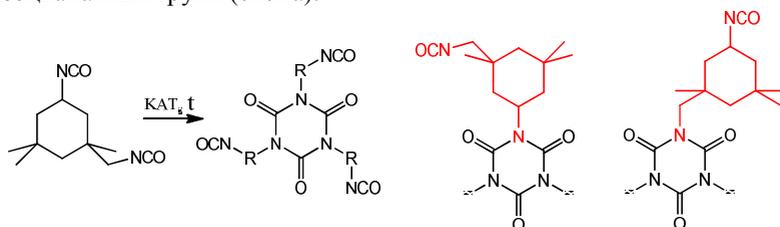


Схема. Реакция циклотримеризации ИФДИ

Методами ИК-спектроскопии и ЯМР установлена селективность алифатической и циклоалифатической NCO-групп ИФДИ в реакции циклотримеризации в присутствии каталитической системы ДАБКО-ОП.

[1] Paul, F., Moulin, S., Piechaczyk, O., Le Floch, P., & Osborn, J. A. (2007). *Journal of the American Chemical Society*, 129(23), 7294–7304.

[2] Nambu, Y., & Endo, T. (1993). *The Journal of Organic Chemistry*, 58(7), 1932–1934.

[3] Zhengjian, Q., Xiangxin, L., Yueming, S., & Zhenyang, L. (2006). *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(8), 953–956.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ag-La-НАНОМАТЕРИАЛОВ

Переяславцев А.Ю.^{1,@}, Наумкин А.В.², Бутенко И.Е.², Васильков А.Ю.²

¹Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики
имени Н.Л. Духова

²Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН
@pereaslavcev@yandex.ru

Наночастицы металлов представляют собой эффективное средство в борьбе с патогенными штаммами микроорганизмов [1].

Были синтезированы функциональные наноконпозиты, обладающие биологической активностью, на основе биосовместимых материалов, содержащих наночастицы Ag, La и Ag-La, с использованием метода металло-парового синтеза (МПС). Синтез осуществлялся в два этапа: получение коллоидных растворов наночастиц и модифицирование ими биосовместимых материалов.



Состав и электронное состояние биметаллического Ag-La наноконпозита были исследованы методом РФЭС с использованием контролируемой дифференциальной зарядки посредством подачи напряжения смещения (U_b) на держатель образцов. В случае Ag такой подход более эффективен, чем регистрация спектров с низкой энергией пропускания или использование модифицированного оже-параметра, что требует большего времени анализа и может приводить к деградации образца. Подача положительного напряжения смещения, наряду со смещением спектров, также увеличивает поток свободных электронов, что способствует компенсации поверхностного заряда и приводит к сужению фотоэлектронных пиков и их смещению в сторону более высоких энергий связи. Фотоэлектронные пики, соответствующие областям с металлической проводимостью, смещаются на величину U_b , а областям с худшей проводимостью - на

меньшую величину. В результате применения данного подхода удалось выявить наличие нескольких фаз в системе наночастиц Ag-La. Доля серебра, связанного с лантаном, составляет около 40%. Около 60% серебра находится в состоянии Ag^0 , о чем свидетельствуют сателлиты с энергетическими интервалами 3.4 эВ относительно основных пиков. Наблюдаемая асимметрия в низкоэнергетической области спектра La 3d, измеренного при $U_b=5$ В, также указывает на образование связи Ag-La.

[1] Vasil'kov A.Y., Dovnar R.I., Smotryn S.M., Iaskevich N.N., Naumkin A.V., 2018, Antibiotics, **7(3)**. 1-18.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА С ВНЕДРЁННЫМ ЭСТРАДИОЛОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ СО₂ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Пестрикова А.А.^{1@}, Рубина М.С.¹, Комягина А.А.², Казарян П.С.²,
Чашин И.А.¹, Николаев А.Ю.¹, Архарова Н.А.³, Пигалёва М.А.²

¹*Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН*

²*Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова,
физический факультет*

³*ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН
@pestrikova@ineos.ac.ru*

В настоящее время научное сообщество показало предпочтительность трансдермальной доставки для ряда лекарственных препаратов, в том числе для эстрадиола, широко используемого в гормональной терапии. Однако, нельзя исключать некоторых проблем, возникающих при создании патчей с эстрадиолом, а именно: низкая биодоступность лекарства и необходимость применять потенциально токсичные реагенты и не биоразлагаемые материалы. В связи с этим представляется перспективным использовать самонейтрализующиеся среды, содержащие СО₂ под высоким давлением, а также биоразлагаемые полимеры для решения обозначенных проблем.

В представленной работе для создания матриц с эстрадиолом был выбран хитозан – полимер, обладающий высокой биосовместимостью и способностью к биodeградации. Полимерные губки на основе хитозана были впервые получены из раствора в угольной кислоте под высоким давлением. Данная среда полностью биосовместима и нетоксична, обладает стерилизующими свойствами и самонейтрализуется после снятия давления. Это позволяет значительно упростить процесс изготовления патчей и повысить чистоту конечного продукта. Полученные полимерные губки являются преимущественно макропористыми объектами со средним размером пор 67 ± 3 мкм и характеризуются прочностью при растяжении 0.05 ± 0.01 МПа и модулем Юнга 1 ± 0.1 МПа.

Механико-прочностные свойства и внутренняя микроструктура полученных пористых матриц была сопоставлена с параметрами аналогичных хитозановых изделий, но полученных в традиционном растворителе для этого полимера - уксусной кислоте.

Для улучшения эксплуатационных свойств полимерной губки был использован биосовместимый сшивающий агент – генипин. Показано, что добавление сшивающего агента генипина в количестве ~2 вес. % к растворам хитозана в угольной кислоте приводит к уменьшению среднего размера пор ~ в 2,5 раза (25 ± 1 мкм) и значительному улучшению прочностных характеристик получаемых материалов по сравнению с исходной губкой [1].

Импregnация эстрадиола в хитозановую матрицу проводилась в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO₂) с сорастворителем – этанолом. Проведение процесса в СК условиях позволяет сохранить неповрежденной пористую структуру губки и добиться равномерного распределения лекарства по всему её объему за счет высокой диффузии и низкой вязкости СК флюида. Показано, что растворение и последующее осаждение эстрадиола в среде СК CO₂ приводит к значительной микронизации препарата, что может значительно улучшить его биодоступность

В работе было исследовано влияние условий импregnации, таких как: температура, давление и время экспозиции на содержание эстрадиола в матрице хитозана. В зависимости от используемых параметров получена серия полимерных губок с содержанием эстрадиола от 10 до 60 мкг/мг. Показано, что увеличение плотности CO₂ и начальной концентрации эстрадиола в реакторе приводит к увеличению содержания препарата в хитозановой матрице и, соответственно, к увеличению эффективности процедуры импregnации.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20–73–10180). Полученные материалы были охарактеризованы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования ИНЭОС РАН (ИК НПВО спектроскопия).

[1] Чашин И.С., Рубина М.С., Архарова Н.А., Пигалева М.А., 2021, Высокомол. соед. А, **63**, 6, 1–10.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА (II) С ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Петин А.В.^{1,2,@}, Юрьева Е.А.¹, Шилов Г.В.¹, Алдошин С.М.¹

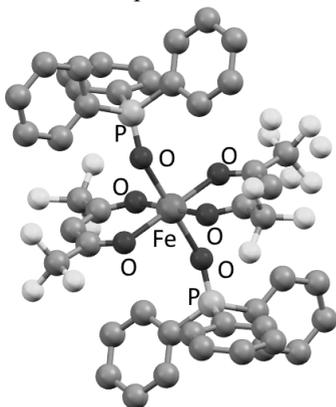
¹ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия.

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

@pvo73a@gmail.com

Моноядерные комплексы железа представляют значительный интерес в качестве моноионных магнитов, поскольку обладают магнитной анизотропией и проявляют медленную релаксацию намагниченности [1]. Однако, изучено не так много моноионных магнитов на основе Fe^{2+} и Fe^{3+} . Также, соединения железа широко известны в качестве систем со спиновыми переходами [2, 3]. Поэтому синтез и исследование таких комплексов является важной задачей.

В работе представлен синтез комплекса $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_2$. Структура соединения установлена методом рентгеноструктурного анализа. Координационный полиэдр атома железа представляет собой



вытянутый октаэдр. Экваториальная плоскость образована четырьмя атомами кислорода hfac лигандов, в аксиальных позициях находятся атомы кислорода, принадлежащие $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$. Проведена УФ-видимая спектроскопия комплекса в растворах и в кристаллическом состоянии.

Молекулярная структура комплекса $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_2$.

[1] Feng M., Tong M.-L., 2018, Chem. Eur. J., **24**, 7574 – 7594.

[2] Nihei M., Shiga T., Maeda Y., Oshio H., 2007, Coord. Chem. Rev., **251**, 2606–2621.

[3] Halcrow A. (ed), Spin-crossover materials – properties and applications, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2013, p. 568.

МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНОКСАЗИНА

Петров В.А.[@], Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,*

Москва, Россия

[@] petrov@ips.ac.ru

Гибридные полимер-металл-углеродные нанокompозиты, обладающие магнитными и электропроводящими свойствами, представляют собой материалы нового поколения.

В настоящей работе впервые получены гибридные электромагнитные наноматериалы на основе полифеноксазина (ПФОА) [1], биметаллических частиц Co-Fe и одностенных (ОУНТ) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Оригинальность предложенного метода заключается в том, что при ИК-нагреве ПФОА в присутствии УНТ и солей $\text{Co}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в инертной атмосфере при 350–600°C в течение 2–10 мин одновременно происходят реакции дегидрирования феноксазиновых звеньев полимера с образованием связей C=N и восстановления металлов за счет выделяющегося водорода с образованием биметаллических частиц Co-Fe. На дифрактограммах нанокompозитов идентифицируются пики отражения биметаллических частиц Co-Fe в области дифракционных углов рассеяния $2\theta = 69.04^\circ, 106.5^\circ$, соответствующие твердому раствору [2]. По данным ПЭМ и СЭМ в нанокompозитах частицы Co-Fe имеют размеры 5–30 нм и 400–1400 нм. По данным атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы (АЭС-ИСП) содержание Co = 4.8–14.5%, а Fe = 7.8–23.5%.

Магнитные характеристики наноматериалов практически не зависят от природы углеродных нанотрубок (рис. 1). Намагниченность насыщения наноматериалов растет с увеличением концентрации как кобальта, так и железа и достигает $M_S = 22.14\text{--}41.82 \text{ emu/g}$ для Co-Fe/ОУНТ/ПФОА и $M_S = 20.93\text{--}44.33 \text{ emu/g}$ для Co-Fe/МУНТ/ПФОА. Для исследованных нанокompозитов значения коэрцитивной силы H_C и остаточной намагниченности M_R отличны от нуля, M_R составляет 0.25–0.91 emu/g и 0.20–0.50 emu/g, а H_C достигает 50–75 Oe и 25–37 Oe, соответственно для Co-Fe/ОУНТ/ПФОА и Co-Fe/МУНТ/ПФОА. Это указывает на вклад крупных (400–1400 нм) ферромагнитных частиц в процессы намагничивания. Образующиеся в ходе синтеза нанокompозитов мелкие наночастицы (5–30 нм) имеют

суперпарамагнитную природу. Это подтверждают значения константы прямоугольности петли гистерезиса $\kappa_n = M_R/M_S$, достигающие 0.009–0.034 для Co-Fe/ОУНТ/ПФОА и 0.010–0.014 для Co-Fe/МУНТ/ПФОА.

Наноматериалы характеризуются слабой частотной зависимостью электропроводности в диапазоне частот 25– 10^6 Гц, что указывает на превышение порога перколяции (рис. 2). В области низких частот электропроводность нанокомпозитов значительно выше ПФОА (9.73×10^{-10} См/см) и составляет 3.16×10^{-2} См/см (Co-Fe/ОУНТ/ПФОА) и 1.41×10^{-1} См/см (Co-Fe/МУНТ/ПФОА). Рост электропроводности наноматериалов происходит за счет присутствия как частиц Co-Fe, так и УНТ. С увеличением содержания УНТ от 3 до 10 % масс. электропроводность наноматериалов возрастает до 5.94×10^{-1} См/см (Co-Fe/ОУНТ/ПФОА) и 7.2×10^{-1} См/см (Co-Fe/МУНТ/ПФОА).

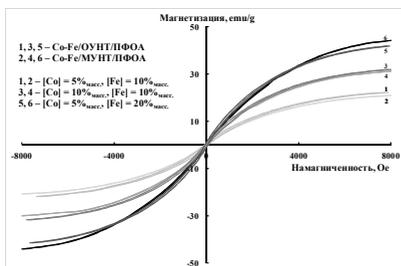


Рис. 1. Намагниченность насыщения нанокомпозитов.

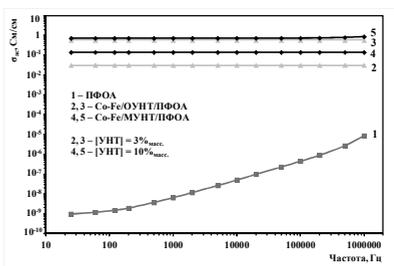


Рис. 2. Частотная зависимость электропроводности.

Наноматериалы Co-Fe/ОУНТ/ПФОА и Co-Fe/МУНТ/ПФОА характеризуются высокой термостабильностью. На воздухе наноматериалы Co-Fe/ОУНТ/ПФОА и Co-Fe/МУНТ/ПФОА теряют половину первоначальной массы при 640 и 563°C, и при 1000°C остаток составляет 25 и 34%, соответственно. В инертной среде в нанокомпозитах наблюдается постепенная потеря массы и при 1000°C остаток составляет 63 и 69%.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

1. Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N., 2011, Rus. Chem. Bull. V. **60**. № 8. 1651-1656.

2. Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., et al., 2017, Polym. Bull. V. **74**. № 8. 3043-3060.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 2,3,4-ТРИС-
(ДОДЕЦИЛОКСИ)БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Пикалов Е.С.², Гурьева Л.Л.¹, Графская К.Н.¹, Анохин Д.В.¹

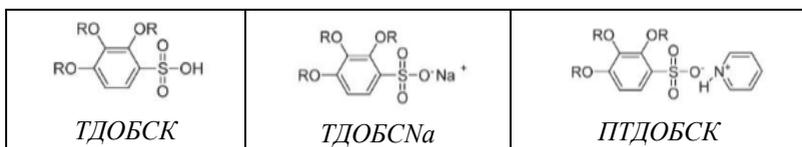
¹*Институт проблем химической физики РАН*

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

@gurieva@icp.ac.ru, picasso99999@gmail.com

Развитие современных высоких технологий требует создания новых функциональных материалов, таких как нанореакторы, системы доставки лекарств и высокорегулярные ион-проводящие мембраны для новых топливных элементов в альтернативной энергетике. Перспективным подходом к созданию материалов с контролируемой морфологией и адаптивными свойствами является самоорганизация клинообразных амфифильных мезогенов в супрамолекулярных ансамбли, способные изменяться при незначительных изменениях внешних воздействий и химического состава.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению новых типов мезогенов и выяснению возможности получения из них самоорганизующихся систем с сеткой гидрофильных каналов заданной морфологии для транспортировки ионов в мембранах. Синтезированы и идентифицированы три производных 1,2,3-трис-(додецилокси)бензола (*ТДОБ*) – несимметричные мезогены 2,3,4-трис-(додецилокси)бензолсульфоновая кислота (*ТДОБСК*), ее натриевая (*ТДОБСNa*) и пиридиновая (*ПТДОБСК*) соли (Рис. 1).



где R: -CH₂-C₁₀H₂₀-CH₃.

Рис. 1. Формулы синтезированных *ТДОБСК*, *ТДОБСNa* и *ПТДОБСК*

В сухом виде данные соединения формируют двумерную гексагональную колончатую структуру. В условиях высокой влажности такие молекулы способны поглощать воду и формируют кубические биконтинуальные, гироидную и алмазную фазы, представляющие собой органические цеолиты. Их главное преимущество заключается в наличии сети непрерывных каналов, которые могут быть использованы для различных практических целей.

Разнообразие структур, формируемых различными молекулами бензолсульфонатов, зависит от соотношения объемов органического аниона и неорганического катиона, в данном случае *H*, *Na*, пиридин.

Термотропные свойства синтезированных мезогенов исследовали методами поляризационной термооптической микроскопии (ПТОМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). *ТДОБСК* и пиридиновая соль имеют один фазовый переход - плавление кристаллической фазы. Натриевая соль при первом нагреве имеет два перехода, указывающие на существование ЖК структуры, и один переход при втором нагреве, что может свидетельствовать о формировании кристаллической фазы из ЖК-фазы при длительной выдержке при комнатной температуре. Результаты ДСК подтверждаются данными ПТОМ.

Микроструктуры тонкой пленки образца *ТДОБСК* свидетельствуют о формировании характерных для смектической ЖК-фазы сферолитов, исчезающих и превращающихся в изотропную фазу либо в оптически неактивную кубическую фазу после отжига. При замещении протона на более массивный органический противоион пиридин на микрофотографиях *ПТДОБСК* наблюдается мелкозернистая структура с низкой оптической активностью, заметно уменьшающейся при отжиге, что указывает на формирование кубической фазы. Тонкие пленки натриевой соли имеют оптически активную, без характерных особенностей текстуру, переходящую в мелкозернистую при отжиге.

Структуру синтезированных мезогенов изучали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) в тонких пленках. Кислота в процессе отжига показывает переход из смектической в гироидную биконтинуальную кубическую фазу, пиридиновая соль - переход смектической фазы в смесь гироидной и централизованной кубических фаз. Натриевая соль не демонстрирует изменения гексагональной колончатой фазы в процессе отжига, т.е., имеет структуру и теплофизическое поведение, отличное от *ТДОБСК* и *ПТДОБСК*.

Таким образом, установлено, что в зависимости от типа противоиона синтезированные мезогены формируют различные супрамолекулярные структуры.

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

УПРАВЛЕНИЕ ОБМЕННЫМ СМЕЩЕНИЕМ В МИКРОПРОВОДАХ PrDyCoFeV

Погорелец Ю.С.^{1,2}@, Коплак О.В.¹

¹Институт проблем химической физики РАН

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

@pogorelets.yuri@gmail.com

Многослойные ферромагнитные микропровода на основе ферримагнитного сплава PrDyFeCoV являются перспективными объектами для развития представлений об источниках обменного смещения в микрообъектах [1, 2]. В работе созданы экспериментальные условия для наблюдения обменного смещения в случаях, когда ферромагнитная фаза α -Fe:1) была в виде включений в ферримагнитной матрице PrDyFeCoV микропровода, 2) была ядром микропровода с PrDyFeCoV оболочкой, 3) выступала в качестве напыленной оболочки на аморфный ферримагнитный PrDyFeCoV микропровод (рис. 1.а).

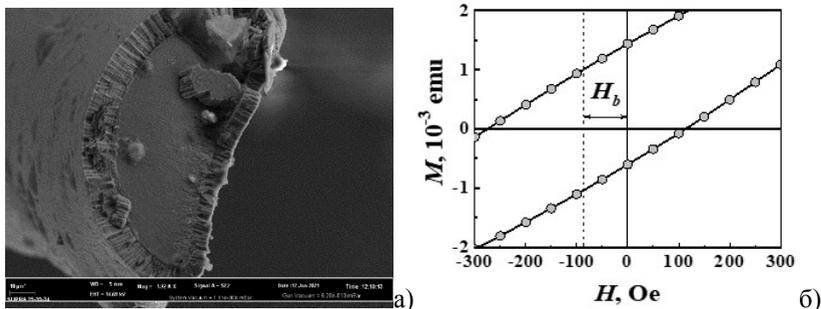


Рис.1.(а) Торцы микропровода PrDyCoFeV с напыленным слоем железа на поверхности (б). Фрагмент магнитного гистерезиса, записанный при 2 К. Стрелкой показана величина обменного смещения.

Обнаружено обменное смещение $H_b = 70$ Oe в аморфно-нанокристаллических микропроводах PrDyCoFeV с напыленным слоем железа на их поверхность, которое отсутствует в тех же микропроводах до напыления. Величина обнаруженного эффекта смещения в микропроводах с напыленным слоем железа близка к

обменному смещению 50 Ое в микропроводах, где включения железа самопроизвольно формировались в ядре микропровода в процессе охлаждения расплава. Причиной смещения петли гистерезиса является обменное взаимодействие на границе между ферромагнитной фазой α -Fe и ферритмагнитными фазами $Dy(CoFe)_2$ или $Dy(CoFe)_4B$, независимо от способа создания интерфейса ферромагнетик–ферритмагнетик.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-32-70025).

[1] Koplak O.V., Morgunov R.B., 2021, Materials Science and Engineering: B.**263**. 114845.

[2] Коплак О.В., Дворецкая Е.В., Королев Д.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Гапанович М.В., Погорелец Ю.С., Моргунов Р.Б., 2021, ФТТ.**63**.1522

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА КИНЕТИКУ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА И СТРУКТУРУ ПОЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕРА

Подвальная Ю.В. @, Тарасов А.Е., Гришчук А.А., Бадамшина Э.Р.

Институт проблем химической физики РАН

@ podvalnaya_yv@icp.ac.ru

Волокна различного назначения на основе полиакрилонитрила (ПАН) нашли широкое применение в современной промышленности. На сегодняшний день основным промышленным способом получения ПАН является метод классической радикальной полимеризации. Стремление к получению продуктов на основе ПАН с более высокими эксплуатационными характеристиками и удешевлению производства приводит к поискам новых методов его синтеза и модификации.

Одним из таких, но малоизученных, методов является анионная полимеризация акрилонитрила (АН) под действием инициаторов, которые не содержат в своём составе металлы, например, третичные амины и их смеси с низшими окисями [1].

Цель данной работы – изучение влияния воды на кинетику анионной полимеризации АН под действием иницирующей системы 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан–этиленоксид в среде диметилсульфоксида а также на строение и свойства получаемого полимера. Количество воды в растворителе варьировали от 0,004 до 0,131 об. %.

Кинетику процесса полимеризации АН исследовали с помощью ИК-спектроскопии, а строение и свойства полученных полимеров – методами ЯМР-спектроскопии и жидкостной хроматографии.

Установлен сложный характер влияния воды на кинетику полимеризации.

Показано, что в ходе полимеризации АН во влажной среде при образуются разветвленные полимеры, причем с ростом содержания воды оценочная степень разветвления достигает значений, характерных для высокоразветвленных полимеров ($DB=0,44$).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 18-03-00612 и № 20-33-90139), в соответствии с Госзаданием № 0089-2019-0008 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

[1] Estrin Y.I., Tarasov A.E., Grishchuk A.A., Chernyak A.V., Badamshina E.R., 2016, RSC Advance. **6**. 106064–106073

СИНТЕЗ 2-АЗИДО-4,6-ДИПРОПАРГИЛАМИНО-1,3,5-ТРИАЗИНА И 2,4-ДИАЗИДО-6-ПРОПАРГИЛАМИНО-1,3,5-ТРИАЗИНА–АВ₂МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Подрезов Г.А.^{1,2,@}, Петров А.О.¹, Малков Г.В.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН*

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

[@]georgepodrezov@gmail.com

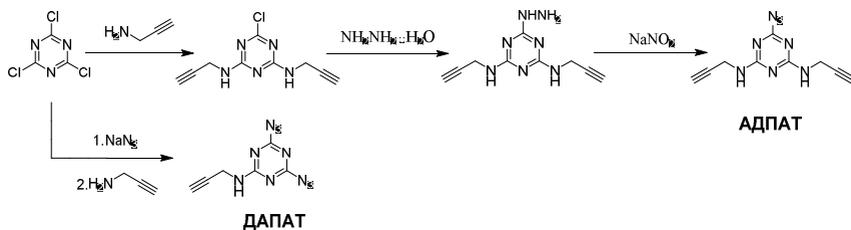
Сверхразветвленные полимеры (СРП) – класс полимеров с трёхмерной прогрессивно разветвлённой структурой, напоминающей структуру дерева. В наши дни растёт интерес к их использованию в различных областях науки: от создания энергоёмких материалов до биохимических исследований. Это связано с рядом специфичных для СРП свойств, отличающих их от полимеров с линейной и разветвленной структурой: хорошая сорбция, растворимость, низкая вязкость растворов и расплавов. Особенно стоит отметить большое количество концевых групп СРП, придающие им высокую реакционную активность и возможность модификации полимера для придания ему необходимых физико-химических свойств и создания сложной структуры типа “ядро-оболочка” [1].

Для синтеза СРП актуальным направлением является использование реакций клик-химии полифункциональных АВ_n (n≥2) мономеров. Это позволяет легко и быстро получать СРП с высокими значениями степени полимеризации массами без процессов гелеобразования. Например, использование азидо-ацетиленовых мономеров типа АВ₂ и синтез СРП по реакции мазид-алкинового циклоприсоединения (реакция Хьюсгена и CuAAC). Основной проблемой использования такого подхода является синтез мономеров, стабильными в ходе синтеза, выделения и хранения [2].

Ранее были получены азидо-пропаргилэфирные мономеры, 2-азидо-4,6-бис(пропаргилокси)-1,3,5-триазин и 2,4-дiazидо-6-пропаргилокси-1,3,5-триазин, синтезированы СРП на их основе с уникальными параметрами и показана перспективность их использования в качестве энергоёмких конденсированных систем [3]. Недостатком мономеров являлась низкая стойкость к произвольной полимеризации, протекающей даже при низкой температуре в условиях хранения. Решением данной проблемы является замена пропаргилэфирных групп на пропаргиламинные группы в структурах

мономеров. Кроме того, изменение в структуре открывает новые пути применения мономеров и СРП на их основе и является развитием данной тематики.

Поэтому целью данной работы является синтез двух АВ₂ мономеров на основе 1,3,5-триазина: 2-азидо-4,6-ди(пропаргиламино)-1,3,5-триазина (АДПАТ) и 2,4-дiazидо-6-пропаргиламино-1,3,5-триазина (ДАПАТ).



[1] Zheng Y., Li S., Weng Z., Gao C., 2015, Chemical Society Reviews. **44** (12), 4091-4130

[2] Neumann S., Biewend M., Rana S., Binder W.H., 2020, Macromolecular rapid communications. **41** (1), 1900359

[3] Malkov G.V., Shastin A.V., Estrin Y.I., Badamshina E.R., Mikhailov Y.M., 2011, Russian Chemical Bulletin. **60** (9), 1940-1943

КАТАЛИЗАТОРЫ РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХОЛИНА

Потапова Н.В.^{1@}, Касаикина О.Т.¹, Березин М.П.², Плащина И.Г.³

¹*Федеральный Исследовательский Центр Химической Физики*

им. Н.Н. Семенова РАН

²*Институт проблем химической физики РАН*

³*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

@pot.natalia2010@yandex.ru

Производные холина, включающие четвертичный аммониевый катион (R_4N^+), играют важную роль в живых организмах, животных и растениях, применяются в лечебном питании и в БАДах. Ранее было установлено, что ацетилхолин (ACh) при диспергировании в углеводородной среде вместе с гидропероксидами (ROOH) подобно катионным поверхностно-активным веществам (кПАВ) образует микроагрегаты ACh-ROOH и ускоряет разложение ROOH с образованием радикалов [1]. Оказалось, что L-карнитин (LCr) и холин (Ch), как и ацетилхолин, образуют смешанные агрегаты с ROOH, в которых наблюдается ускоренный распад ROOH на радикалы. Было показано, что скорости образования радикалов (W_i) в системах гидропероксид третбутила (ГПТБ)-ACh и ГПТБ-LCr в растворе хлорбензола в интервале температур 25–50°C близки по величине и энергия активации составляет ~20 кДж/моль. Мы обратили внимание, что температура 37°C является как бы точкой перелома для данных систем. Поскольку, генерирование радикалов происходит в микроагрегатах, при увеличении температуры возрастает скорость диссоциации микроагрегатов R_4N^+ - ROOH, а это приводит к уменьшению измеряемой W_i . Методом динамического светорассеяния (ДСР) были измерены размеры микроагрегатов для систем ГПТБ-производное холина. ACh и Ch в сочетании с ГПТБ образуют крупные агрегаты ~350 нм, а LCr способен и в отсутствие ROOH образовывать микроагрегаты размером 95 нм.

Катионные ПАВ и ACh, адсорбированные на твердой поверхности, сохраняют способность катализировать радикальный распад ROOH [1, 2]. Каталитическое действие водорастворимых ACh,

Ch и LCr на радикальное разложение ROOH проявляется в совместных с ROOH микроагрегатах, образующихся в гидрофобной органической среде. Путем хемосорбции были получены порошки с иммобилизованными ACh, Ch и LCr на микрокристаллической целлюлозе (Cel) и испытаны как катализаторы радикальной полимеризации стирола при 60°C в присутствии 50мМ гидропероксида кумила (ГПК). Методом изотермической калориметрии было установлено, что ACh и Ch, адсорбированные на целлюлозе, представляют собой гетерогенные катализаторы распада гидропероксида на радикалы, инициирующие полимеризацию. В случае LCr, который в отличие от ACh и Ch является внутренней солью и на разных концах молекулы содержит катион (R_4N^+) и карбоксильный анион-COO-, т.е. не требует внешнего аниона, порошок целлюлозы с хемосорбированным LCr не влияет на скорость полимеризации стирола, содержащего гидропероксид.

[1] Касаикина О.Т., Потапова Н.В., Круговов Д.А., Писаренко Л.М., 2017, Кинетика и катализ. **58**.556

[2] Потапова Н.В., Касаикина О.Т., Березин М.П., Плащина И.Г., 2020, Кинетика и катализ. **61**. 700.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ПОЛИЛАКТИДА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК И КИНЕТИКА ИХ ВЫДЕЛЕНИЯ

Попелеев В.В.^{1,2,@}, Успенский С.А.², Трофимчук Е.С.¹

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова

² ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

@pocleev01@yandex.ru

Было установлено [1], что одноосная деформация пленок полилактида (ПЛ) в водно-этанольных растворах с содержанием этанола более 35 мас.% происходит по механизму классического крейзинга и сопровождается формированием высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры, характеризующейся межфибриллярным расстоянием ~40 нм. На основе пористых матриц ПЛ, сформированных по механизму классического крейзинга, были получены функциональные материалы, содержащие биологически активные препараты, такие как бриллиантовый зеленый (БЗ), которые показывали высокую антимикробную активность, и соединения золота, которые могут быть перспективны в фотон-захватной терапии (ФЗТ), наиболее активно развивающейся области в лучевой терапии.

Важной задачей в данной области является получение композитных материалов и изучение кинетики выделения функциональных добавок из материалов. Целью работы является разработка подходов синтеза и инкапсуляции золотых наноразмерных частиц, а также БЗ в ПЛ матрице и исследование кинетики его высвобождения из пор полилактида.

В работе исследовали возможность получения композитов на основе ПЛ, пористая структура которого формировалась по механизму крейзинга, и наночастиц золота или БЗ. Наночастицы золота получали по реакции восстановления тетрахлороаурата (III) водорода (HAuCl_4) цитратом натрия в водных растворах.

Полученные композиционные материалы были исследованы УФ-видимой спектрофотометрией, просвечивающей электронной микроскопией и др. Определены содержание, размер и характер распределения БЗ и наночастиц золота в матрице полимера.

[1] Trofimchuk E.S., 2018, Polymer Science - Series A. **60**.842-50.

МЕТОДЫ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИНТЕЗЕ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СТЕАРИЛМЕТАКРИЛАТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ

Пронина Ю.С.[@], Павловская М.В., Криуличев И.П., Гришин Д.Ф.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

[@]proninajulia2@gmail.com

Наиболее эффективным методом направленного синтеза полимеров с заданными молекулярно-массовыми свойствами и характеристиками, определяющими пути и направления их практического применения и использования, является контролируемая радикальная полимеризация (КРП) или полимеризация в режиме «живых» цепей. В частности, производство высококачественного дизельного топлива (ДТ) невозможно без применения полимерных присадок, которые при введении в небольших количествах существенно изменяют эксплуатационные характеристики моторного топлива, включая их низкотемпературные свойства и окислительную стабильность. В качестве присадок такого типа в настоящее время широко используются сополимеры на основе высших (алкил)метакрилатов.

Нами с использованием методов КРП по механизму обратимого присоединения-фрагментации (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer, RAFT) и переноса атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) синтезированы статистические сополимеры стеарилметакрилата (СМА) с акрилонитрилом (АН), глицидилметакрилатом (ГМА) и малеиновым ангидридом (МА). Оценено влияние состава и молекулярной массы (ММ) стеарилметакрилатных сополимеров на эффективность их использования как депрессорных присадок к ДТ.

В качестве агентов, контролирующих рост полимерной цепи, использовали 2-цианоизопропилдодецилтретиокарбонат и дибензилтретиокарбонат как RAFT-агенты и комплексы бромида меди (I) с трис[(2-пиридил)метил]амином как катализаторы ATRP-процесса.

Установлено, что введение полярных сомономеров, в частности АН и ГМА в состав молекулы стеарилметакрилатного полимера, приводит к повышению эффективности действия добавок в части улучшения низкотемпературных свойств ДТ (табл.1).

Оценено влияние синтезированных сополимеров на окислительную стабильность ДТ. Показано, что разработанные присадки обладает комплексным действием: они понижают температуру застывания топлива, а также оказывают целенаправленное влияние на температуру предельной фильтруемости ДТ, одновременно повышая его окислительную стабильность.

Таблица 1. Низкотемпературные характеристики дизельного топлива с добавками полистеарилметакрилата (ПСМА) и сополимеров СМА с АН, ГМА и МА. Концентрация вводимых (со)полимеров 1600 ppm.

Добавка (вводимый полимер)	M _n (со)- полиме ра	Состав сополимера, мол. %		Депрессорный эффект		
		СМА	Сомономер	T _{п.} , °C	T _{з.} , °C	T _{ф.} , °C
ПСМА	23300	-	-	1	3	1
Сополимер СМА-АН	23400	29	71	6	16	6
Сополимер СМА-ГМА	24600	38	62	6	17	14
Сополимер СМА-МА	21000	60	40	5	7	5

T_{п.}, T_{з.} и T_{ф.} – температуры помутнения, застывания и предельной фильтруемости дизельного топлива. M_n – среднечисленная ММ.

В результате проведенных исследований разработаны эффективные методы синтеза (со)полимеров на основе стеарилметакрилата, которые представляют несомненный интерес в плане их практического использования в качестве присадок, улучшающих ряд эксплуатационно-потребительских характеристик гидроочищенного дизельного топлива. Проведен сравнительный анализ эффективности процессов RAFT и ATRP в контролируемом синтезе сополимеров на основе высших алкилметакрилатов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150).

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ФТАЛОЦИАНИНОВ И
ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ ОЛОВА (IV) С
АКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

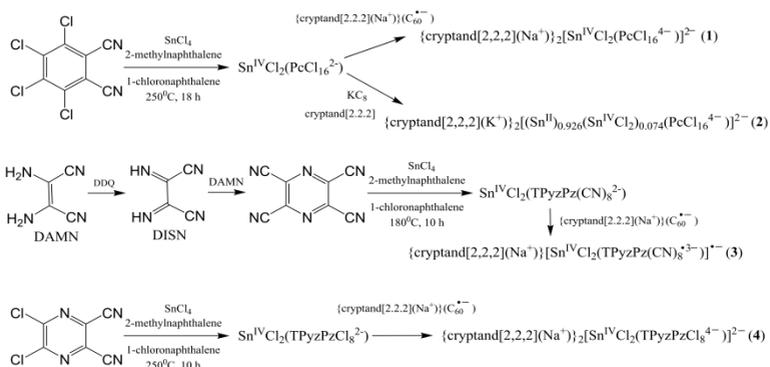
Романенко Н.Р.[@], Фараонов М.А., Конарев Д.В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

[@]nikita.romanov796@mail.ru

Макрогетероциклические соединения (фталоцианины (Pcs), тетрапиразинопорфиразины (TPyzPzs) и др.) и их металлокомплексы используются в качестве красителей, пигментов, а также материалов для оптических, электронных и фотоэлектронных устройств. Окисление или восстановление макроциклов приводит к появлению на них неспаренного электрона, который может участвовать в реализации высокой проводимости или различных магнитных взаимодействиях.

В ходе нашей работы были синтезированы фталоцианины и тетрапиразинопорфиразиныдихлорида олова (IV) с сильными акцепторными заместителями (Cl, CN). Полученные макроциклы восстановлены анион-радикальной солью фуллерена C₆₀ или графитом калия в присутствии криптанда. В виде монокристаллов выделена серия кристаллических анионных солей (1 - 4).



Исследованы кристаллическая структура полученных солей, а также их оптические и магнитные свойства.

Восстановление сопровождается частичным нарушением ароматичности π-систем макроциклов. Это выражается в чередовании

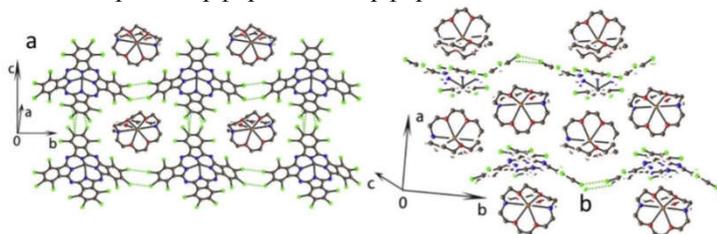
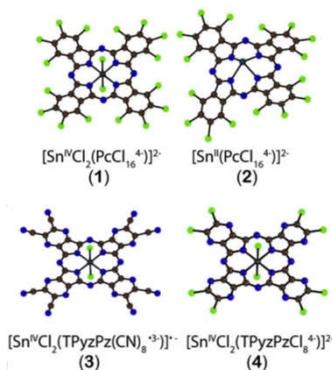
связей C-N_{мезо} (разница между короткими и длинными связями 0.065 – 0.086 Å).

Макроциклы солей **1**, **3** и **4** плоские, атомы олова расположены точно в центре полости макроцикла, в случае соли **2** макроцикл имеет сильное искажение.

На электронных спектрах солей **1-4** наблюдается смещение Q-полос (до 239 нм) в сторону больших энергий, а также появлением новых полос ближней ИК-области, характерных для восстановленных макроциклов.

Полученные соли имеют слоистые структуры, слои из макроциклов разделены слоями катионов. Следует отметить, что структура соли **3** представляет собой первую изученную структуру

октацианотетрапиразинапорфиразиново макроцикла, который обладает сильнейшими акцепторными свойствами среди порфиринов и порфиразинов.



Структура соли **2**. Вид над (а) и вдоль (б) фталоцианиновых слоев.

Исследования магнитных свойств показали, что соли **1**, **2** и **4**, содержащие тетраанионные макроциклы, являются диамагнитными. При этом соль **3** содержит парамагнитный трианион-радикальный макроцикл $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Cl}_2\{\text{TPyzPz}(\text{CN})_8^{3-}\}]^{•-}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 21-73-10207

[1] Faraonov M.A., Romanenko N.R., Kuzmin A.V., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., 2020, *Dyes and Pigments*. **180**. 108429

НОВЫЕ ФОРМЫ БИОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Рубина М.С.^{1@}, Васильков А.Ю.¹, Громовых Т.И.²,
Садыкова В.С.³, Пигалева М.А.^{1,4}

¹*Институт элементоорганических соединений РАН
имени А.Н. Несмеянова*

²*Московский политехнический университет*

³*Научно-исследовательский институт по изысканию новых
антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе*

⁴*МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет
@margorubina@yandex.ru*

Бактериальная целлюлоза (БЦ) – полимер бактериального происхождения, активно используемый для создания перевязочных материалов при лечении ран различной этиологии. Окисленные производные БЦ более универсальны при конструировании новых биоматериалов для ранозаживления, а также имеют более высокую биосовместимость и антибактериальную активность в отличие от не окисленного материала [1].

В работе в результате окисления целлюлозы гипохлоритом натрия в щелочной среде, катализируемое стабильным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-ил)оксидом была получена водная дисперсия новой формы наноцеллюлозы, которую использовали затем для формирования пленки или высушивали лиофильно для получения пористой ваты. В качестве исходного материала для окисления выступала БЦ, выращенная продуцентом *Gluconacetobacterhansenii* GH-1/2008 (ВКПМ, В-10547). На рис. 1 показана схема получения биоматериалов и их морфология.

Согласно АСМ и ПЭМ изображениям фибриллы, образующие пленку и вату, имеют вытянутую “палочкообразную” форму, со средней шириной около 6 нм и длиной от 300 нм до нескольких микрон. Исходная пленка БЦ, использованная для окисления, характеризуется шириной микрофибрилл 30–100 нм и длиной большей, чем несколько микрон, что указывает на значительное укорочение волокон указывает на процесс деполимеризации, который сопровождает окисление [2].

Для дальнейшей функционализации биоматериала, в частности придания противомикробных свойств, пористую вату модифицировали наночастицами серебра, полученными с помощью метода металло-парового синтеза.

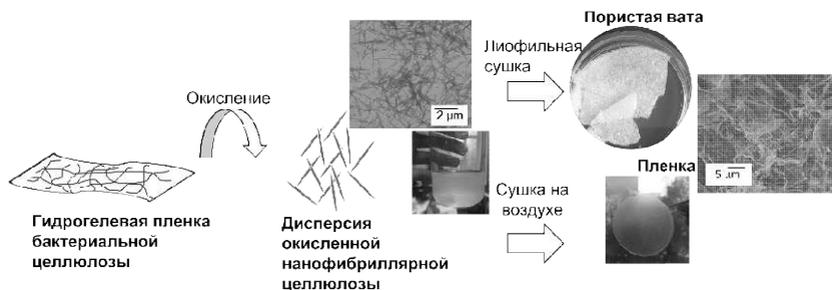


Рис. 1. Схема получения новых форм биоматериалов на основе гелевой пленки бактериальной целлюлозы, синтезированной продуцентом *Gluconacetobacterhansanii* GH-1/2008 (ВКПМ, В-10547).

Метод является чрезвычайно перспективным для получения композитных материалов биомедицинского назначения [3]. Показана противомикробная активность металлокомпозитной пористой ваты против наиболее часто вызывающих инфекции ран микроорганизмов (*C. albicans*, *A. niger*, *S. aureus*, *M. luteus*, *E. coli*, *B. subtilis*).

Пористая вата на основе окисленной наночеллюлозы обладает хорошими гигроскопичными свойствами и легко формуется в заданную форму, что безусловно делает этот материал перспективным для дальнейшего использования в качестве одного из компонентов перевязочных средств при лечении ран, сопровождающихся кровотечением.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №18–29–06049 мк). Исследования методами ИК-спектроскопии проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

[1] Orlando I., Basnett P., Nigmatullin R., Wang W., Knowles J. C., Roy I., 2020, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. **8**. 1–19.

[2] Рубина М.С., Пигалова М.А., Наумкин А.В., Громовых Т.И., 2020, Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. **493**. 143–148.

[3] Vasil'kov A., Rubina M., Naumkin A., Buzin M., Dorovatovskii P., Peters G., Zubavichus Y., 2021, *Gels*. **7**. 82.

**ПЛЕНКИ И ПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ
ХИТОЗАНА И НАНОЧАСТИЦ
СЕРЕБРА С АНТИМИКРОБНЫМ ДЕЙСТВИЕМ**

Рубина М.С.^{1@}, Васильков А.Ю.¹, Садыкова В.С.²

¹*Институт элементоорганических соединений РАН
им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия*

²*Научно-исследовательский институт по изысканию новых
антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия*
@margorubina@yandex.ru

Одним из перспективных полимеров для конструирования раневых покрытий является деацетилированное производное биополимера хитина – хитозан (ХТЗ). Пленки и волокнистые пористые материалы, изготовленные из ХТЗ, могут обеспечивать однородное и плотное покрытие раны, обладают достаточной прочностью, газопроницаемостью и хорошими адгезионными свойствами. Для придания антимикробной активности в биоматериалы на основе ХТЗ включают наночастицы серебра (НЧ Ag)[1]. Одним из эффективных способов получения НЧ металлов, их оксидов и металлокомпозитных материалов является метод металло-парового синтеза (МПС). Ранее было исследовано модифицирование порошкового ХТЗ НЧ биоактивных металлов, синтезируемыми методом МПС [2].

В настоящей работе с использованием развитых ранее подходов получены новые металлокомпозитные раневые покрытия на основе ХТЗ и наночастиц серебра (НЧAg). Покрытия были получены в двух различных формах: пленки и пористые мембраны. Формирование биоматериалов проводили с помощью традиционного подхода с использованием кислых растворов ХТЗ по “сухому способу”, удаляя растворитель в выбранных режимах: либо сушкой на воздухе с нагревом для получения пленок, либо лиофильной сушкой с предварительной заморозкой раствора для получения пористых мембран. Для получения металлокомпозитной пленки НЧ Ag вводили в порошковый ХТЗ и, затем из него формировали пленочные покрытия. Металлокомпозитную пористую мембрану получали модифицированием НЧ Агуже готовой пористой матрицы.

В результате описанного синтетического подхода получены металлокомпозитные покрытия на основе ХТЗ с концентрацией серебра, установленной методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой от 2 до 50 мкг/мг.

Состав, структура и морфология металла в композитах были исследованы комплексом методов: рентгеновской дифракционной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), сканирующей силовой микроскопии (ССМ). На рис.1 показана микроструктура пленок и пористых мембран ХТЗ, модифицированных НЧ Ag.

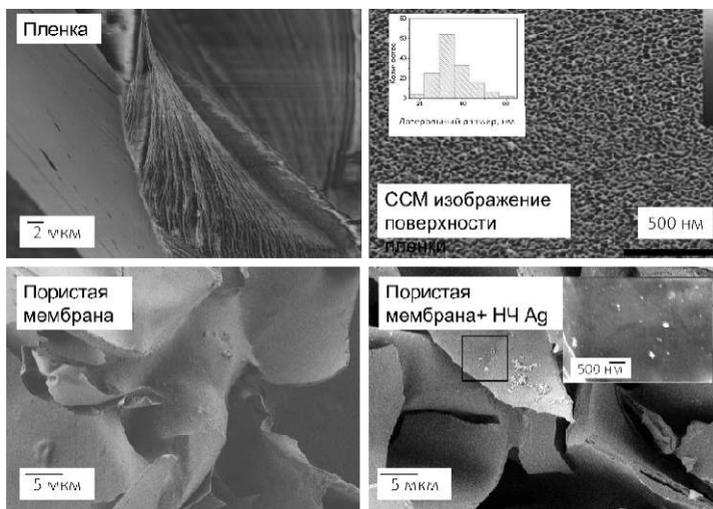


Рис. 1. Микроструктура и морфология пленок и пористых мембран на основе хитозана и наночастиц серебра.

Исследованы термические, механические и барьерные свойства мембран и пленок, а также их противомикробная активность против наиболее часто вызывающих инфекции ран микроорганизмов (*C. albicans*, *A. niger*, *S. aureus*, *M. luteus*, *E. coli*, *B. subtilis*).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

[1] Shao J., Wang B., Li J., Jansen J., Walboomers X.F., Yang F., 2019, *Materials Science & Engineering C*. **98**.1053–1063.

[2] Rubina M.S., Elmanovich I.V., Shulenina A.V., Peters G.S., Svetogorov R.D., Egorov A.V., Naumkin A.V., Vasilkov A.Yu., 2020, *Polymer testing*. **86**. 106481.

РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДЫ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ И ВИДИМОГО СВЕТА

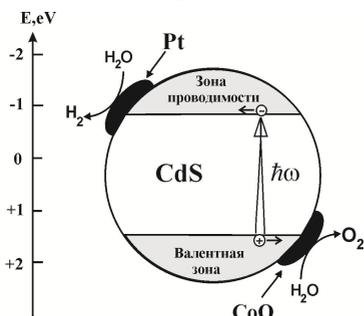
Савиных Т.А.[@], Джабиева З.М., Авдеева Л.В., Джабиев Т.С.

Институт проблем химической физики РАН

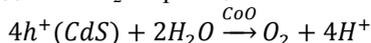
[@]tfil@icp.ac.ru

В настоящее время все более острой становится проблема загрязнения окружающей среды отходами производства различных предприятий. Это сказывается на увеличении концентрации CO₂ в атмосфере, что вызывает парниковый эффект на поверхности Земли. Во всем мире идет поиск альтернативных экологически чистых источников энергии. Такой альтернативой является солнечная энергия (СЭ). Поэтому использование СЭ относится к наиболее важным глобальным проблемам человечества [1]. Одним из путей создания искусственного преобразователя световой энергии в энергию химического топлива является фотокаталитическое разложение воды на H₂, который является одним из перспективных энергоносителей, и O₂ в присутствии полупроводниковых (ПП) материалов.

Изучено одновременное образование H₂ и O₂ на модифицированных суспензиях окисно-титановых ПП: Pt/TiO₂ (E_g = 3 эВ), Ru/SrTiO₃ (E_g = 3.2 эВ) при облучении УФ светом и на ПП CoO/CdS:Pt (E_g=2.4 эВ) при облучении квантами видимого света (λ>420нм). Показано, что широкозонные ПП требуют присутствия катализатора формирования H₂, а O₂ получается через OH[•]-радикалы, которые рекомбинируют в H₂O₂ [2] с последующим образованием O₂ без катализатора. Квантовый выход равен 1.3%. При облучении



водной суспензии CoO/CdS:Pt видимым светом образуется стехиометрическое количество H₂ и O₂. Из схемы видно, что фотогенерированные электроны восстанавливают протоны среды на Pt островках, а дырки окисляют кобальт до Co³⁺ и Co⁴⁺, которые выделяют O₂ по реакции:



Квантовый выход фоторазложения воды равен 1.4%. При нанесении на поверхность CdS только Pt H₂ и O₂ не образуются, но в присутствии донора электрона K₄Fe(CN)₆ наблюдается интенсивное выделение H₂ с одновременным окислением K₄Fe(CN)₆. На первой

стадии под действием видимого света на Pt/CdS вода восстанавливается в H_2 в присутствии $K_4Fe(CN)_6$ с одновременным окислением его (ПП-модель ФС-1 фотосинтеза). На второй стадии под действием видимого света вода окисляется на поверхности ПП в O_2 в присутствии акцептора электрона $K_3Fe(CN)_6$ (ПП-модель ФС II фотосинтеза). Таким образом, утилизация СЭ в виде химического топлива осуществляется в двухступенчатом процессе с использованием обратимой редокс-системы – $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$. Эту систему можно назвать двухстадийной ПП-моделью кислородного фотосинтеза, позволяющей разлагать H_2O на H_2 и O_2 под действием видимого света.

Работа выполнена в рамках Госзадания № АААА-А19-119071190045-0

[1] Семенов Н.Н. Преобразование солнечной энергии. Сб. статей. 1981, Черноголовка. 188 с

[2] Somorjai G.A., 1984, Chem. Soc. Rev. **13**. 321-349

ПОВЫШЕНИЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ И РЕМОНТЕ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

Серов А.В. @

МГТУ им. Н.Э. Баумана

@ av_serov@vk.com

Проблема изнашивание деталей машин является актуальной. Повышать износостойкость, а, следовательно, и ресурс деталей можно созданием на поверхности деталей износостойких покрытий (рис. 1), наносить которые можно различными методами.



Рис. 1. Направления повышения технико-экономических показателей машиностроительного производства

Поскольку в современном обществе повышаются требования к экономичности и экологичности в том числе и ремонтного производства, перспективным является использование машиностроительных отходов при упрочнении деталей машин [1].

Одним из способов восстановления и упрочнения деталей машин является электроконтактная приварка (ЭКП) износостойких сплавов [2], особенность данного способа является то что процесс осуществляется без расплавления основного и присадочного материалов, то есть в твёрдом состоянии, и имеет ряд преимуществ,

основными из которых являются меньшая энергоёмкость и высокая производительность процесса, возможность получения покрытий из различных металлов и сплавов на их основе, незначительное термическое влияние на материал детали, высокие механические свойства соединений, отсутствие выгорания легирующих элементов и благоприятные санитарно-производственные условия работы оператора [3].

В связи с этим была разработана технология получения функциональных покрытий из отработанных ножовочных полотен, для упрочнения и восстановления деталей машин с одновременной утилизацией отходов машиностроения без использования трудоёмких подготовительных операций и вредных выбросов, которые образуются при металлургических методах утилизации отходов [4].

В ходе проведения испытаний выявлено, что ЭКП покрытия из ножовочных полотен из стали марки 11P3AM3Ф2 на основу из стали марки Ст3 по разработанной технологии практически не приводит к снижению предела прочности при растяжении, но пластичность детали значительно снижается [5].

Данные исследований макротвёрдости показали, что максимальная твердость в зоне упрочнения металла может достигать 67,0 HRC, но при этом происходит снижение твёрдости в зонах отпуска до 48 HRC. Микротвердость колебалась в районе HV = 595...904 [5].

Относительная износостойкость покрытия, полученные ЭКП ножовочных полотен из стали 11P3AM3Ф2 - в 7,3 раза выше, чем у стали 45 с твёрдостью 48 HRN15 [5].

[1] Латыпов Р.А., Серов А.В., Серов Н.В., Игнаткин И.Ю., 2021, *Металлург.* **5.** 81-87.

[2] Бурак П.И., Серов А.В., 2010, *Труды ГОСНИТИ.* **105.** 176-179.

[3] Бурак П.И., Серов А.В., 2012, *Ремонт. Восстановление. Модернизация.* **8.** 15-20.

[4] Серов Н.В., Серов А.В., Бурак П.И., 2015, *Труды ГОСНИТИ.* **121.** 287-290.

[5] Латыпов Р.А., Серов А.В., Серов Н.В., Игнаткин И.Ю., 2021, *Металлург.* **6.** 87-92.

АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЩЕТКИ С ПОЛИФЛУОРЕНОВОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ.

Симонова М.А.^{1,@}, Непомнящая М.И.², Зеленцов М.Д.²,

Филиппов А.П.¹, Илгач Д.М.¹, Каскевич К.И.¹, Якиманский А.В.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений

Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики,

Санкт-Петербург, Россия

@ mariasimonova1983@mail.ru

Цель настоящей работы – определение молекулярно-гидродинамических и структурно-конформационных свойств привитых сополимеров с полифлуореновой (ПФ) основной и боковыми цепями поли-трет-бутилметакрилата (ПТБМА) или полиметакриловой кислоты (ПМАК). Образцы различались длиной боковых цепей.

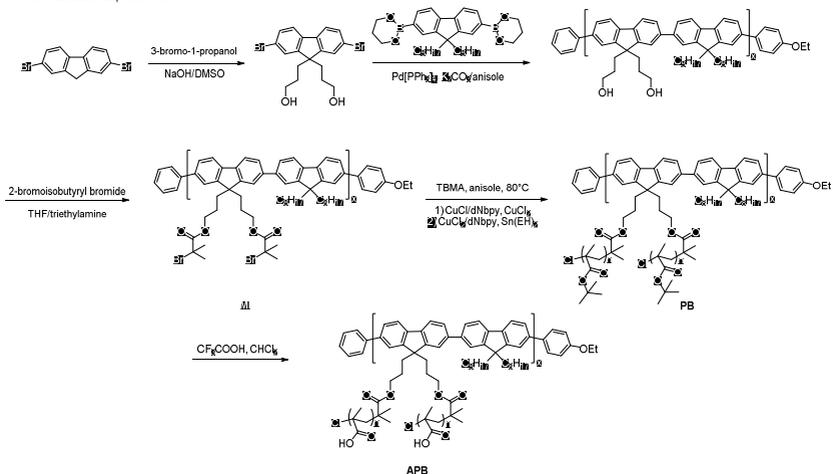


Рисунок 1. Схема синтеза ПФ-ПМАК щеток.

В качестве методов исследования были выбраны статическое, динамическое рассеяние света, рефрактометрия и вискозиметрия. Растворителями являлись хлороформ и ТГФ (для щеток с боковыми

цепями поли-трет-бутилметакрилата и ПФ макроинициаторов на основе которых получены полимеры), а также этанол и метанол для молекулярных щеток с боковыми цепями полиметакриловой кислоты.

Для всех исследуемых полимеров метод динамического рассеяния света зафиксировал существование одного типа растворенных частиц. То есть в хлороформе боковые цепи ПтБМА хорошо экранируют основную ПФ цепь и в растворе существуют только макромолекулы. В этом случае молекулярную массу определяли по методу Дебая.

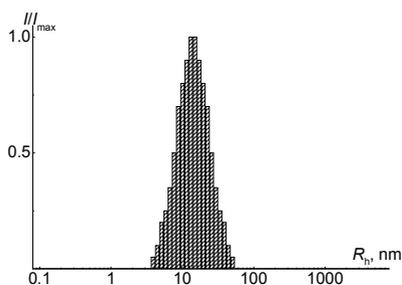


Рис. 2. Распределение по гидродинамическим размерам для растворов ПФ-ПМАК в этаноле при $c = 0.005 \text{ г/см}^3$

В случае ПМАК боковых цепей в этаноле образуются мономолекулярные мицеллы. То есть при переходе от хлороформа к этанолу/метанолу, то есть при переходе от щеток с боковыми поли-трет-бутилметакрилатными боковыми цепями к щеткам с боковыми цепями полиметакриловой кислоты параметр, характеризующий форму мицелл для всех полимеров был больше двух. Это позволяет предположить, что форма мицеллоподобных агрегатов была вытянутой.

Работа поддержана министерством науки и высшего образования Российской Федерации (грант 14. W03.31.0022) Мегагрант Правительства Российской Федерации.

**КОНФОРМАЦИЯ И ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ ЩЕТОК С
ОЛИГООКСИАЛКИЛЕНОВЫМИ БЛОК-
СОПОЛИМЕРНЫМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ
В ОРГАНИЧЕСКИХ И ВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Симонова М.А.^{1,@}, Непомнящая М.И.², Филиппов А.П.¹

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна Высшая школа технологии и энергетики,*

Санкт-Петербург, Россия

@ mariasimonova1983@mail.ru

Амфифильные гребнеобразные гомо- и сополимеры на основе метокси(олигоэтиленгликоль-блок-олигопропиленгликоль) метакрилатов представляют интерес благодаря возможности варьирования их характеристик в растворах (температур фазовых переходов, гидродинамических размеров рассеивающих частиц) путем изменения длины гидрофильных олигоэтиленгликолевых и гидрофобных олигопропиленгликолевых блоков. В растворах такие полимеры образуют традиционную структуру ядро- оболочка, либо оболочка мицеллы будет состоять из петель, что приводит к изменению гидродинамических характеристик полимеров.

Методами статического и динамического рассеяния света, вискозиметрии, турбодиметрии и рефрактометрии исследованы образцы сополимеров молекулярных полиметакрилатных щеток с олигоэтиленгликоль)-блок-олигополипропиленгликольными боковыми цепями, различающиеся составом боковых цепей (длиной гидрофобного пропиленгликолевого блока). Его длина варьировалась от 3 до 10 звеньев.

Растворителями являлись хлороформ и ТГФ, ацетонитрил и вода. Определены молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики полимеров, конформация, а также изучена термочувствительность их растворов в широких диапазонах концентраций, температур и состава сополимеров. Выбор ТГФ и ацетонитрила в качестве растворителя позволил получить для всех полимеров молекулярно-дисперсные растворы. В хлороформе и воде метод динамического рассеяния света зафиксировал существование

мицеллоподобных структур (агрегатов). В ацетонитриле конформация образцов близка к звездообразной.

Степень полимеризации трех образцов около 20.

В ТГФ и ацетонитриле макромолекулы характеризуются высокой внутримолекулярной и плотностью, а форма напоминает звездообразную с ядром из основной цепи и блок-сополимерными лучами. В воде зафиксировано существование мицеллоподобных агрегатов. Установлено, что в водных растворах молекулярные щетки проявляют термочувствительность. С увеличением концентрации растворов и длины гидрофобного блока температуры фазовых переходов уменьшаются. Для растворов всех исследованных полимеров зафиксированы обратимые переходы при нагревании/охлаждении. По истечении времени система полимер-растворитель приходит к первоначальным характеристикам

Температуры начала и завершения интервала фазового расслоения увеличиваются с уменьшением концентрации растворов. Отметим, что размеры агрегатов, образующихся при температуре начала интервала фазового расслоения, увеличиваются с ростом концентрации раствора. Определенные зависимости имеют вид, типичный для термочувствительных полимеров.

Температуры фазового расслоения также зависели и от длины гидрофобного блока сополимеров, они уменьшались с его увеличением в составе сополимера. А размеры агрегатов, определенные при T_1 в этом случае, росли.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00161)

НАНОКАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МУЛЬТИСЛОЁВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОРИСТЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Симонова А.А.¹, Сыбачин А.В.²

¹*МГУ им. М. В. Ломоносова, факультет наук о материалах,*

²*МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*
anasimkasim@mail.ru

Разработка систем для адресной доставки лекарств – одна из важных задач современной биомедицины. Одними из наиболее эффективных носителей для таких систем являются нанокapsулы, способные доставлять заданное количество биологически активного вещества в заданный участок организма и обладающие контролируемой скоростью высвобождения.

В этой работе в качестве основы таких капсул использовались полые пористые наночастицы диоксида кремния SiO₂ диаметром 65 нм, их пористая структура обеспечивает транспорт низкомолекулярных веществ как внутрь наночастицы, так и в обратном направлении. Поэтому для изолирования инкапсулированного содержимого были сформированы на поверхности нанокapsулы полимерные мультислои. Такие структуры были созданы путем последовательной адсорбции полимерных молекул из водных растворов на поверхность ядра. Их взаимодействие имеет электростатическую природу.

В качестве поликатионов были использованы биоразлагаемые полипептиды полилизин и короткоцепной полигистидин. Было обнаружено, что при добавлении короткоцепного полигистидина к наночастицам SiO₂ не удастся получить индивидуальные нанокapsулы – образуется исключительно агрегаты. При использовании полилизина оказалось возможным получить индивидуальные нанокapsулы размером 80-90 нм. На следующем этапе была произведена модификация комплексов SiO₂-поликатионполианионами – гиалуроновой кислотой и полиглутаминовой кислотой. Было выявлено, что при добавлении гиалуроновой кислоты молекулярной массы 10-40 тыс., были получены индивидуальные частицы диаметром 100-150 нм. При использовании полиглутаминовой кислоты вместо гиалуроновой эти значения оказались схожими. При этом в отличие от

первого эксперимента во втором образовании агрегатов сводилось к минимуму.

Для изучения процессов загрузки и высвобождения лекарств из нанокапсул была исследована кинетика вытекания низкомолекулярных соединений на примере красителя родамина 6Б методом флуориметрии.

На основании полученных результатов были оценены перспективы использования синтезированных нанокапсул в фармакологии.

**ПОДВИЖНОСТЬ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И
МОЛЕКУЛ ВОДЫ В МЕМБРАНАХ НАФИОН ПО ДАННЫМ
СПИНОВОЙ РЕЛАКСАЦИИ И ЯМР С ИМПУЛЬСНЫМ
ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

Слесаренко Н.А.^{1@}, Черняк А.В.^{1,2}, Волков В.И.^{1,2}

¹*Институт проблем химической физики РАН*

²*Научный центр РАН в Черноголовке*

@wownik007@mail.ru

Перенос ионов в сульфокатионообменных мембранах контролируется наноструктурой ионогенных каналов и особенностями гидратации катионов. Для выявления механизма переноса необходимо исследовать ионное взаимодействие, подвижность молекул воды и катионов в различных пространственных масштабах. ЯМР спектроскопия широко применяется для исследования структуры и динамики сложных молекулярных систем.

Были установлены особенности подвижности и самодиффузии воды и катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ в мембране Нафион методами спиновой релаксации и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) на ядрах 1H , 7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs .

Для измерения коэффициентов самодиффузии применяли стандартную импульсную последовательность «стимулированного эхо». Погрешность измерения коэффициента самодиффузии не более 10%. Времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 ядерной релаксации были измерены используя 180° - τ - 90° и Карр-Парселл-Мейбум-Гилл (90° - τ - $n180^\circ$) импульсные последовательности, соответственно.

ЯМР-спектры на ядрах 1H , 7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs , принадлежащие молекулам воды и катионам Li^+ , Na^+ , Cs^+ , представляют собой синглетные линии, ширина которых довольно мала даже при температуре ниже $0^\circ C$, что указывает на высокую подвижность воды и катионов при низкой температуре.

Из температурных зависимостей химического сдвига 1H молекул воды рассчитаны числа гидратации h катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ в мембране Нафион 117 [1,2]. Числа гидратаций h катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ при относительной влажности RH=75% составили 3.3 ± 0.4 , 3.3 ± 0.4 , 0.5 ± 0.2 , соответственно.

Были измерены коэффициенты самодиффузии молекул воды и, впервые, катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ . Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии аппроксимируются уравнением

Аррениуса. Рассчитанные по данным ЯМР релаксации, из соотношения Эйнштейна, коэффициенты самодиффузии $D = l^2/6\tau_{cp}$ (где l и τ_{cp} - средняя длина и время скачка молекул) отличаются от измеренных методом ЯМР ИГМП величин не более чем в 2 раза для ионных форм Li^+ и Na^+ . Таким образом, можно сделать вывод, что макроскопический транспорт воды контролируется локальным перемещением молекул по непрерывной сетки водородных связей, которая образуется при довольно высоком количестве молекул воды приходящихся на сульфогруппу λ (λ составляет 6.4 в форме Li^+ и 5.1 в форме Na^+ при RH=75%). Для ионной формы Cs^+ измеренный коэффициент самодиффузии воды на порядок меньше расчетного. Содержание воды $\lambda=0.5$ при RH=75% в ионной форме Cs^+ . Одной молекулы воды на две сульфогруппы недостаточно для образования непрерывной сети водородных связей. В данном случае спиновая релаксация обусловлена модуляцией магнитных диполь - дипольных взаимодействий вращением молекул воды, которое более быстрое по сравнению с трансляционными скачками молекул.

Изданных по ЯМР релаксации ядер $^7Li, ^{23}Na, ^{133}Cs$ определены времена корреляции трансляционных скачков катионов Li^+, Na^+, Cs^+ .

Показано, что катионы лития и натрия, энергия гидратации которых выше энергии водородных связей молекул воды, перемешаются вместе с молекулами воды. Катион цезия, обладающий низкой гидратационной энергией, передвигается в результате скачков между соседними сульфогруппами.

ЯМР-измерения выполнены на оборудовании аналитического центра Института проблем химической физики РАН и Научного центра РАН в Черноголовке при поддержке Госзадания Института проблем химической физики РАН (государственная регистрация No 0089-2019-0010/AAAA-A19-119071190044-3).

[1] Volkov V.I., Chernyak A.V., Avilova IA., Slesarenko N.A., Melnikova D.L. Skirda V.D., 2021, Membranes. **11**. 385

[2] Volkov V.I., Chernyak A.V., Gnezdilov O.I., Skirda V.D., 2021, Solid State Ionics. **364**. 115627

**САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ
МЕТАЛЛОСОПОЛИМЕРЫ АКРИЛАМИДА И
АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Сорин Е.С.^{1,2,@}, Баймуратова Р.К.², Лесничая В.А.²,

Джардималиева Г.И.²

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет фундаментальной физико-химической инженерии,*

Москва, Россия

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

@sorin_es@mail.ru

Металлополимеры (МП) или металлосодержащие полимерные материалы в настоящее время продемонстрировали большой потенциал как к самовосстановлению, так и к использованию в качестве материалов с памятью формы благодаря универсальной архитектуре и свойствам [1]. За последние несколько десятилетий наиболее широко применяемыми МП с самовосстанавливающимися свойствами являются сополимеры, содержащие металлокомплексы с донорными фрагментами типа фенола, карбоновой кислоты, пиридина, азола, гистидина и уретана [2]. С этой точки зрения для супрамолекулярной самоорганизации интересными хелатирующими лигандами являются 4'-функционализированные терпиридины, которые хорошо себя в электрохимии, фотоэлектрохимии, а также в противораковой химиотерапии.

Впервые с использованием синтезированного триопного хелатирующего лиганда 4-фенил-2,2': 6', 2'' -терпиридина был получен и охарактеризован бифункциональный металлосодержащий мономер акрилата кобальта.

Сополимеры различного соотношения были синтезированы свободнорадикальной полимеризацией водного раствора предшественника синтезированного впервые бифункционального металлохелатного мономера акрилата кобальта связанного с 4-фенил-2,2':6',2''-терпиридином (Со Acrylate Тру, МСМ) с виниловыми мономерами, такими как акриловая кислота (АА) и акриламид (АМ). Для сформированных образцов пленок сополимеров был проведен спектроскопический анализ методом нарушенного полного внутреннего отражения (ATR/НПВО) в диапазоне волновых чисел от 7000 см⁻¹ до 360 см⁻¹, ДСК и ТГА анализы в атмосфере азота с варьированием скорости нагрева, а также осуществлена

характеризация с помощью УФ спектроскопии. Полученные системы рассматриваются в качестве перспективных систем с потенциальными возможностями к самовосстановлению. В рамках этого утверждения оценка эффективности заживления была проведена путем сравнения значения прочности на разрыв зажившего образца (σ_h) с исходным (σ_0). Процесс заживления ускорился, используя 0.1 М раствор HCl. Испытания проводились на серии из минимум 5 образцов.

Согласно предварительным исследованиям наблюдалось уменьшение восстанавливающихся свойств с уменьшением содержания акриламида, возможно, обусловленное недостаточным количеством амидных групп для формирования водородных связей через поверхность раздела с концевыми карбоксильными группами, которые протонируются при низком значении pH. Увеличение акриловой кислоты приводит к низкой стабильности комплексов и очень динамичному поведению, приводящему к ухудшению механических свойств (ползучести под нагрузкой).

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.В. Иванову и к.ф.-м.н. Г.В. Шилову за помощь в работе и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена по теме государственного задания, № государственной регистрации AAA-A19-119032690060-9 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

[1] Dzhardimalieva G.I., Yadav B.C., Singh S. & Uflyand I.E., Dalton Trans., 2020, **49**, 3042-3087

[2] Okesola B.O. and Smith D.K., Chem. Soc. Rev., 2016, **45**, 4226–4251. 19

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ КАТИОНА Ca С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Шергин Я.В.

Санкт-Петербургский государственный университет
st054872@student.spbu.ru

Адсорбционные свойства катионов в цеолитах сильно отличаются от свойств оксидов тех же элементов. Для объяснения этого эффекта были исследованы ИК-спектры CO, адсорбированного на CaO при воздействии различных газообразных кислот [1]. Было показано, что переход окружающих ионов O²⁻ в карбонатные, сульфитные или сульфатные ионы приводит к смещению полосы валентных колебаний молекулы C-O, связанной с катионом Ca²⁺, приближаясь к величине, характерной для кальциевых цеолитов. В цеолитах была продемонстрирована адсорбция двух или даже трех молекул CO на одном и том же катионе. В спектрах CO, адсорбированного на никелевых цеолитах, соединения моно-, ди- и трикарбонилы отображают на спектрах одну, две или три хорошо разрешенных полосы, которые определенным образом смещаются при замещении атома углерода на изотоп ¹³C [2]. Однако для CO, адсорбированного на цеолите CaY [3], адсорбция двух молекул на одном и том же катионе, проявляющаяся в смещении полосы CO по мере покрытия, не приводит к ее расщеплению на два максимума, как ожидалось для дикарбонила. При соотношении полос в спектрах адсорбированных смесей ¹²CO-¹³CO возникают некоторые трудности, в частности, при повышенных температурах, когда в спектрах выявляется изомерия связывания - адсорбция, при которой часть молекул связывается через атом O.

Для лучшего понимания экспериментальных результатов был произведен расчет с помощью метода ТФП для молекул CO, взаимодействующих с катионом Ca в кластерах, моделирующих либо фрагмент каркаса цеолита, либо оксид, чистый и модифицированный ионами CO³⁻, а также для взаимодействия со свободным Ca²⁺. Рассчитанные значения частот колебаний умножались на масштабирующие множители, различающиеся для молекул связанными через атом C или O. Помимо частот рассчитывалась интенсивность полосы колебания молекулы C-O.

Анализ полученных результатов хорошо согласуется с экспериментальными данными. С увеличением анионного окружения

вокруг иона Ca^{2+} частота колебания молекулы CO увеличивается. Наибольшее значение было получено для CO со свободным катионом Ca^{2+} , в модели, недоступной для эксперимента.

Согласно [4], увеличение частоты валентных колебаний CO сопровождается уменьшением интенсивности соответствующей полосы поглощения, что было подтверждено расчетами.

Для дикарбонильного комплекса в кальциевом цеолите, по сравнению с дикарбонилоникелевым, расщепление полосы CO невелико из-за более слабого взаимодействия между молекулами. Вторая полоса колебания CO совпадает с полосой монокарбонила.

С помощью расчетов цеолитов с разными катионами было показано, что энергия переворота для случая с кальцием наименьшая, что позволяет наблюдать изомерию связывания в экспериментах. Также было показано, что частота связанной молекулы CO с катионом кальция выше частоты колебания свободной молекулы CO примерно на то же значения, на сколько колебание связанной молекулы ОС ниже, чем у свободной.

Работа поддержана РФФИ и СИТМА, грант № 18-53-34004. Автор благодарит А.А. Цыганенко и И.В. Крауклис за содействие, а также вычислительный центр СПбГУ за предоставленные вычислительные машины.

[1]. Voronina K.V., Tsyganenko A.A. 2-nd Memorial Symp. "Molecular Photonics" St. Petersburg, 2009. abstr. p. 163.

[2]. Belykh R., Mauge F., Tsyganenko A. 2019. Applied Catalysis A. **583**. 117140.

[3]. Tsyganenko A., Storozhev P., Otero C. 2004. Areán. Kinet. Catal., **45**. 530.

[4]. Kondratieva E.V., Manoilova O.V., Tsyganenko A.A. 2008. Kinet. Catal. **49**. 451.

УВЕЛИЧЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТВОРОВ МИЦЕЛЛ С ПОМОЩЬЮ ПРИРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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

¹*Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова*
@kamilotik99@mail.ru

Как известно, поверхностно-активные вещества (ПАВ) имеют широкое применение в самых разных областях: моющие и чистящие средства, в пищевой промышленности в качестве эмульгаторов, в лакокрасочных изделиях, в медицине, косметологии, нефтедобычи и т.д. Поэтому их изучение активно ведётся уже многие годы.

При достаточной концентрации молекул ПАВ в растворе они самоорганизуются в мицеллы. Путем добавления низкомолекулярной соли можно получать цилиндрические мицеллы ионных ПАВ. Такие длинные цилиндрические (червеобразные) мицеллы, переплетаясь, образуют трёхмерную сетку в растворе, придавая ему вязкоупругие свойства, которые характеризуются такими параметрами, как модуль упругости, высокая вязкость при нулевой скорости сдвига, время релаксации порядка нескольких минут [1]. Данные характеристики варьируются в зависимости от концентрации соли, ПАВ, pH среды, температуры [2].

Существуют различные способы увеличения вязкоупругих свойств мицеллярных растворов, и одним из них является добавление в систему наночастиц, которые выступают в качестве сшивок. В литературе изучено влияние сферических наночастиц [3], например, оксида кремния и магнитных частиц. В данной работе мы исследуем совместные системы мицеллярных цепей катионного ПАВ ЭГАХ и природных нанотрубок глины галлуазит.

Галлуазит - это легкодоступный нетоксичный материал, который представляет собой трубки наноразмеров. За счет того, что внутренняя и внешняя поверхности галлуазита различны, а соответственно и их физические свойства, их применяют в качестве наноконтейнеров с пролонгированным выходом [4]. Таким образом, добавление нанотрубок в раствор червеобразных мицелл ПАВ может не только улучшить вязкоупругие характеристики систем, но и привнести в систему новые свойства.

В результате проведенных экспериментов показано, что нанотрубки образуют устойчивые суспензии с мицеллами ПАВ и

увеличивают вязкоупругие характеристики сеток на порядки. Изучены изменения свойств и структуры совместных систем. Впервые было показано, что, варьируя заряд на поверхности нанотрубок, можно управлять силой взаимодействия в системе и менять ее свойства.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 21-73-30013).

[1] Khatory A., Kern F., Lequeux F., 1993, *Langmuir*. **9**. 933-939

[2] Молчанов В.С., Пашкина Ю.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р., 2005, *Кол. Жур.* **67(5)**. 1-4

[3] Philippova O.E., Molchanov V.S., 2019, *Cur. Opin. Colloid Interface Sci.* **43**. 52–62

[4] Lvov Y., Abdullayev E., 2013, *Prog. Polym. Sci.* **38**. 1690–1719

ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂

Эльманович И.В.^{1,2,3@}, Зефиоров В.В.^{1,2}, Галлямов М.О.^{1,2}

¹*Институт элементоорганических соединений*

им. А.Н. Несмеянова РАН

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет*

³*Федеральный исследовательский центр химической физики*

им. Н.Н. Семенова РАН

@elmanovich@polly.phys.msu.ru

Оксиды металлов в форме диспергированных наноразмерных частиц или монолитных пористых структур представляют несомненный интерес для широкого спектра применений, таких как синтез материалов для электрокаталитических приложений, разработка новых эффективных сенсоров или сорбентов. В этом отношении аэрогели оксидов металлов обеспечивают уникальное сочетание чрезвычайно низкой плотности и большой площади поверхности. В настоящем докладе представлены результаты исследований нового подхода к получению наночастиц и аэрогелей оксидов металлов.

В рассматриваемом подходе нуклеация и рост наночастиц оксидов металлов происходит в результате термической деструкции металлоорганических прекурсоров соответствующих металлов в обогащенном кислородом сверхкритическом (ск) CO₂. В работе показано, что в описанном процессе удастся получить относительно монодисперсные наночастицы оксидов металлов (в частности, оксидов марганца), которые могут быть использованы в качестве катализаторов реакции восстановления кислорода в щелочной среде [1].

Отдельный интерес представляет случай использования в качестве прекурсоров карбониллов металлов. В работе показано, что термическая деструкция соответствующих карбониллов в обогащенном кислородом ск CO₂ приводит к стабилизированному росту наночастиц оксидов металлов, которые образуют в ск растворе агломераты, а в некоторых случаях и монолитные аэрогелеподобные структуры. Важно отметить, что традиционных подход к получению аэрогелей оксидов металлов предполагает многостадийный и многокомпонентный синтез, тогда как термоокисление карбониллов металлов приводит к формированию материала с уникально низкой плотностью (до 3

мг/см³) в одностадийном one-pot процессе. В докладе также представлены данные, полученные для карбониллов марганца, железа, вольфрама и кобальта [2, 3]. Для карбонила марганца исследована также зависимость удельной поверхности и морфологии материала от температуры синтеза [4].

Авторы благодарны поддержке Российского научного фонда (РНФ), грант № 21-13-00143.

[1] Zefirov V.V., Elmanovich I.V. et al., 2018, *J Mater Sci*, **53**, 9449-9462.

[2] Zefirov V.V., Elmanovich I.V. et al., 2019, *J Sol-Gel Sci Technol*, **92**, 116-123.

[3] Elmanovich I.V., Zefirov V.V. et al., 2021, *J Nanopart Res*, **23**, 95.

[4] Elmanovich I.V., Zefirov V.V., 2021, *INEOS OPEN*, **4**, 112-116.

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Юдина А.В.^{1,@}, Баймуратова Г.Р.¹, Низамов А.А.², Сазонов О.О.²,
Ярмоленко О.В.¹, Давлетбаева И.М.²

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический университет

@ gvinok@yandex.ru

Электролиты являются важным компонентом литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), так как обеспечивают ионный контакт между катодом и анодом. В целях усовершенствования ЛИА, в частности повышения их безопасности и срока службы, целесообразна замена жидкого электролита, представляющего собой раствор соли лития в органическом растворителе, на полимерный гель-электролит (ПГЭ).

В данной работе были исследованы полиуретановые иономеры (ПИ), получаемые с использованием разветвленных аминоэфиров ортофосфорной кислоты [1] в качестве матрицы для получения гель-полимерных электролитов.

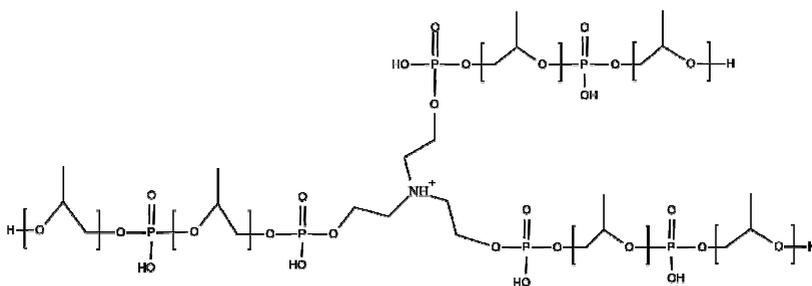


Рис.1. Аминоэфир ортофосфорной кислоты

С помощью спектроскопии электрохимического импеданса было показано, что наибольшей проводимостью обладает состав [триэтаноламин] : [H₃PO₄] : [поли-пропиленгликоль с ММ=1000] : [фталевый ангидрид] = 1 : 6 : 6 : 0.2.

Ионная проводимость образцов ПГЭ данного состава после выдерживания их в растворе 1М LiBF₄ в гамма-бутиролактоне увеличилась с $5.3 \cdot 10^{-5}$ до $2.0 \cdot 10^{-3}$ См/см при комнатной температуре. Верхний предел окна электрохимической стабильности ПГЭ, измеренный вольтамперометрическим методом в ячейке нержавеющая сталь//литий, составил 5.3 В отн. Li⁺/Li. Число переноса по катиону Li⁺, измеренное методом хроноамперометрии в ячейках Li/ПГЭ/Li равнялось 0.12.

Были собраны прототипы аккумуляторов Li/ПГЭ/LiOTAP, где на катоде протекает электрохимическая реакция, показанная на рис. 2 [2]. Испытания аккумуляторов в течение первых 5 циклов при скорости тока C/10 в диапазоне потенциалов 0.7–3.5 В приведены на рис. 3. Таким образом, данный ПГЭ является перспективным электролитом для литий-органических аккумуляторов.

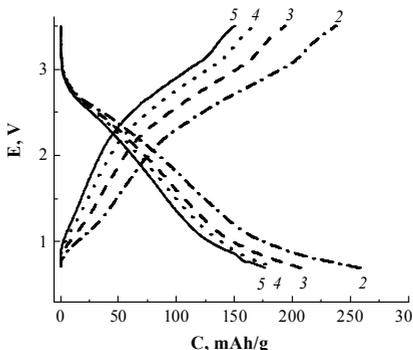
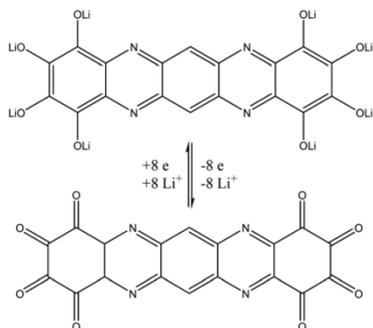


Рис. 2. Электрохимическое восстановление и окисление LiOTAP

Рис. 3. Профили заряда-разряда прототипа аккумулятора Li/ПГЭ/LiOTAP

Работа выполнена при поддержке Государственного задания №AAAA-A19-119071190044-3.

- [1] Davletbaeva I.M., et al., 2019, RSC Adv. **9**. 18599-18608.
 [2] Slesarenko A.A., et al., 2019, J. Power Sources, **435**, 226724.

*Химическая физика
в науках о жизни*

БИОФИЗИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА МЕТАНОТРОФЫ

Авдеева Л.В.

Институт проблем химической физики РАН

tuman@cat.icp.ac.ru

Биологическим фильтром на пути эмиссии метана в атмосферу являются метанооксиляющие микроорганизмы, которые утилизируют около 15% выделяемого с поверхности Земли метана. В связи с важной функцией метанотрофов в глобальном круговороте углерода изучение влияния техногенных загрязнителей окружающей среды на метанотрофы является актуальной задачей. Основываясь на этом, данное исследование направлено на изучение биофизического воздействия катионов ТМ (Cu(II), Fe(II), Ni(II), Zn(II)) на динамику обменных процессов метанооксиляющих бактерий *Methylococcus capsulatus* (M).

В работе были исследованы клетки *Methylococcus capsulatus* (M) выращенные на метане. Активность клеток определяли по скорости окисления пропилена в пропиленоксид методом газожидкостной хроматографии. Кинетика накопления пропиленоксида под действием ТМ коррелирует со снижением поглощения кислорода и не изменяется со временем. Следует отметить, что по данным полярографического определения молекулярного кислорода нативные клетки *M. capsulatus* (M) очень слабо поглощают кислород из раствора. Это поглощение обусловлено окислением эндогенных субстратов. В то же время, мембраны *M. capsulatus* (M) в присутствии NADH поглощают кислород со скоростью, значительно превосходящей скорость эндогенного поглощения кислорода. Однако в присутствии метана или пропилена поглощение кислорода резко увеличивается. Это увеличение хорошо коррелирует с определением скорости окисления пропилена. Под действием ТМ мембраны *M. capsulatus* (M) слабо поглощают кислород и в присутствии NADH. Увеличение времени воздействия ТМ на мембраны *M. capsulatus* (M) до 5 часов не приводит к статистически достоверно значимому снижению скорости накопления пропиленоксида. Таким образом, биофизическое воздействие ТМ на мембраны *M. capsulatus* (M), по-видимому, связано в основном с ингибированием транспорта субстратов в клетку, либо с прямым взаимодействием ТМ с компонентами дыхательной цепи и ингибированием дыхания.

ОБРАЗОВАНИЕ H_2 И O_2 ПРИ ФОТОЛИЗЕ ВОДЫ НА СУСПЕНЗИЯХ TiO_2 И $SrTiO_3$

Авдеева Л.В., Джабиева З.М., Савиных Т.А., Джабиев Т.С.[@]

Институт проблем химической физики РАН

[@]dzhabiev@icp.ac.ru

В связи с ростом потребления энергии и ограниченностью ее источников на Земле в начале семидесятых годов прошлого века Н.Н. Семёнов пришел к выводу, что “быстрое исчерпание ресурсов топлива и опасность увеличения CO_2 в атмосфере настоятельно ставят перед человечеством проблему создания принципиально новой базы мировой энергетики. Поэтому использование солнечной энергии относится к наиболее важным глобальным проблемам человечества” [1]. Большую часть преобразователей СЭ составляют полупроводниковые (ПП) устройства.

В данной работе изучены фотокаталитические полуреакции восстановления воды донорами электронов H_2S и $Na_2S \cdot 9H_2O$ на $SrTiO_3$ с образованием H_2 и окисления воды акцепторами электронов $AgNO_3$ и $K_3Fe(CN)_6$ с образованием O_2 , а также реакция разложения воды на TiO_2 и $SrTiO_3$ с целью создания искусственного преобразователя световой энергии в энергию химического топлива.

Изучение реакции восстановления H_2O в H_2 при облучении водной суспензии $SrTiO_3$ УФ светом ($\lambda = 248$ нм) в присутствии доноров электронов H_2S и $Na_2S \cdot 9H_2O$ при pH 13 показывает, что на процесс формирования H_2 не влияет Pt катализатор, поскольку в присутствии SH^- - ппз смещается в катодную область на -0.4 В, т.е. сам электрод выступает в его роли и способствует рекомбинации 2 фотогенерированных атомов H в H_2 . Квантовый выход равен 30%. В отсутствие SH^- выделение H_2 возможно только с Pt катализатором, поскольку нет смещения ппз и для снятия водородного перенапряжения необходима Pt. При окислении H_2O в O_2 при облучении суспензии TiO_2 и $SrTiO_3$ УФ светом в присутствии акцепторов электронов K_2PtCl_6 и $Ru(OH)Cl_3$ окислители расходуются необратимо, и т.о. можно получать металлические покрытия на поверхности ПП. В модифицированной системе Pt: $SrTiO_3$ /Co (2% вес.) необратимый окислитель $AgNO_3$ реагирует с электронами эффективнее и образуется стехиометрическое количество O_2 , чем обратимый акцептор $K_3Fe(CN)_6$ (всего 12% O_2).

Исследование полной реакции образования H_2 и O_2 при фотолизе воды на суспензии $\text{Rh}:\text{SrTiO}_3$ в присутствии $0.1 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ увеличивается скорость выделения H_2 и сокращается время появления O_2

Предложен следующий механизм фотопроцесса:

1. $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ – образование H_2 на катализаторе Rh.

2. $\text{OH}^\cdot + \text{h}^+ \rightarrow \text{OH}^\cdot$ – одноэлектронное окисление H_2O до OH^\cdot -радикала;

3. $\text{OH}^\cdot + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ – рекомбинация двух радикалов с образованием H_2O_2 ;

4. а) $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ – диспропорционирование пероксида водорода;

б) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ – окисление пероксида водорода.

Работа выполнена в рамках Госзадания № АААА-А19-119071190045-0

[1] Семенов Н.Н. Молодежь и будущее. М.: Вектор – ТиС, 2010. 260 с.

ВЛИЯНИЕ НИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С N-ЭТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ НА АКТИВАЦИЮ NRF2-ЗАВИСИМЫХ ПРОЦЕССОВ В ОПУХОЛЕВЫХ КЛЕТКАХ

Амозова В.И.^{1,@}, Ступина Т.С.¹, Терентьев А.А.^{1,2,3},
Санина Н.А.^{1,2,3}, Балакина А.А.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН*

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

³*Московский государственный областной университет*

@amozovavi@gmail.com

В настоящее время неинфекционные заболевания, в частности онкологические, являются основным препятствием для увеличения продолжительности жизни [1]. Поэтому, поиск соединений, влияющих на различные биохимические процессы в опухолевых клетках, остается актуальной задачей. Подобным соединением является нитрозильный комплекс железа с N-этилтиомочевинной, который обладает окислительно-восстановительным потенциалом за счет входящих в его состав ионов железа и NO-донорной активностью.

В связи с этим целью исследования является изучение влияния нитрозильного комплекса железа с N-этилтиомочевинной на активацию процессов, связанных с ответом антиоксидантной системы и гибелью опухолевых клеток.

Исследование проводилось на клетках линий M-HeLa (аденокарцинома шейки матки человека), HepG2 (гепатоцеллюлярная карцинома человека) и A-172 (глиобластома человека). С помощью окрашивания клеток флуоресцентным красителем DAF-FM DA был определен уровень внутриклеточного оксида азота (NO) в норме и после воздействия на клетки исследуемого соединения в диапазоне концентраций от 12,5 до 400 мкМ. Показано значительное повышение уровня внутриклеточного NO в опухолевых клетках всех исследуемых культур в первые 5 минут воздействия соединения, что может быть связано с NO-донирующей способностью самого комплекса. Наиболее выраженное изменение уровня NO происходит в клетках линии A-172. Значительное увеличение концентрации внутриклеточного NO может являться причиной возникновения окислительного стресса, приводящего к гибели клетки [2]. Для изучения влияния комплекса на изменение уровня активных форм кислорода (АФК) был использован флуоресцентный краситель DCFH DA. Показано, что увеличение количества АФК в клетках происходило постепенно и достигло

максимума через 30 минут воздействия, что может свидетельствовать об ответной реакции клеток на повышение уровня NO.

Опухолевый супрессор p53, являясь транскрипционным фактором, участвует в клеточном ответе на действие генотоксических соединений, в том числе в условиях окислительного стресса [3]. С помощью флуоресцентной микроскопии было установлено увеличение количества транскрипционного фактора p53 и его транслокация в ядро клетки. Выявленная повышенная экспрессия генов-мишеней p53 – *P21* и *NOXA* может свидетельствовать об индукции p53-зависимого пути клеточной гибели. Nrf2 – фактор транскрипции, отвечающий за активацию ряда генов антиоксидантной системы и определяющий защитную реакцию клеток на индуцированный окислительный стресс [4]. Методом флуоресцентной микроскопии было показано увеличение количества Nrf2 и его транслокация в ядро клетки. Активация транскрипционного фактора была подтверждена ПЦР в режиме реального времени, показавшей увеличение экспрессии его генов-мишеней *SOD2*, *TXN* и *HMOX1*. На всех клеточных линиях отмечается значительное увеличение экспрессии гена *HMOX1* белка гемоксигеназы-1, активация которого происходит в ответ на повышение уровня NO [5].

Таким образом, действие нитрозильного комплекса железа с N-этилтиомочевинной на опухолевые клетки сопровождается активацией процессов клеточной гибели и выраженным ответом антиоксидантной системы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, № АААА-А19-119071890015-5, № АААА-А19-119071890015-6

[1] Sung H., Ferlay J., Siegel R.L., et. al., 2021, CA: A Cancer Journal for Clinicians. **71**. 209-249.

[2] Khan F.H., Dervan E., Bhattacharyya D.D., et. al., 2020, Int J Mol Sci. **21 (24)**. 9393

[3] Liu X., Fan L., Lu C., et. al., 2020, Review Oxid Med Cell Longev. **28; 2020**. 6039769

[4] Bellezza I., Giambanco I., Minelli A., Donato R., 2018, Biochim Biophys Acta Mol Cell Res. **1865 (5)**.721-733.

[5] Koike A., Minamiguch I. Fujimori K., Amano F., 2015, Biological and Pharmaceutical Bulletin. **38**. 7-16.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЫ С МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ CoFe_2O_4 С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Астанина П.Н.^{1,2}, Ходос И.И.³, Аносов А.А.⁴, Коплак О.В.²

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²ИИХФ РАН, г. Черноголовка, Россия

³ИПТМ РАН, г. Черноголовка, Россия

⁴ПГМУ им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

p_astanina@mail.ru

Магнитные наночастицы (МНЧ) находят широкое практическое применение в медицине: в терапии рака, для доставки лекарств, в качестве контрастного вещества в МРТ, для маркировки клеток и т.д. Однако открытым остается вопрос взаимодействия наночастиц с биологическим объектом – липидной мембраной, посредством которой происходит обмен между клеткой и внешней средой. Структура азолектиновой липидной мембраны при взаимодействии с наночастицами CoFe_2O_4 в работе исследована методами электронной и зондовой микроскопии (рис. 1 и рис. 2).

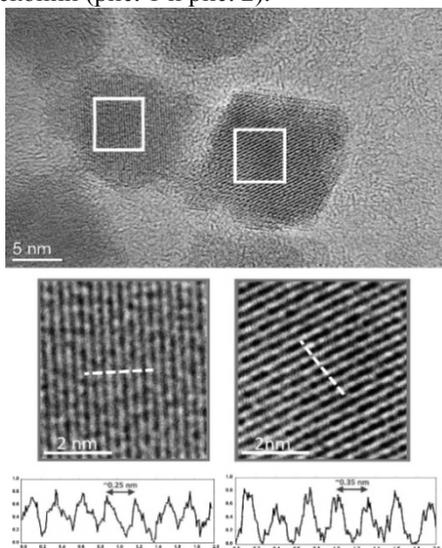


Рис. 1. Электронное изображение наночастиц CoFe_2O_4 и соответствующие профили рядов упаковки.

Проведен анализ морфологии частиц, наличие дефектов структуры и стабильности МНЧ в биологической среде. Наночастицы CoFe_2O_4 имели правильную кубическую форму и кристаллическую структуру. При помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) изучены тип и параметры кристаллической решетки липидов в присутствии МНЧ (рис. 2).

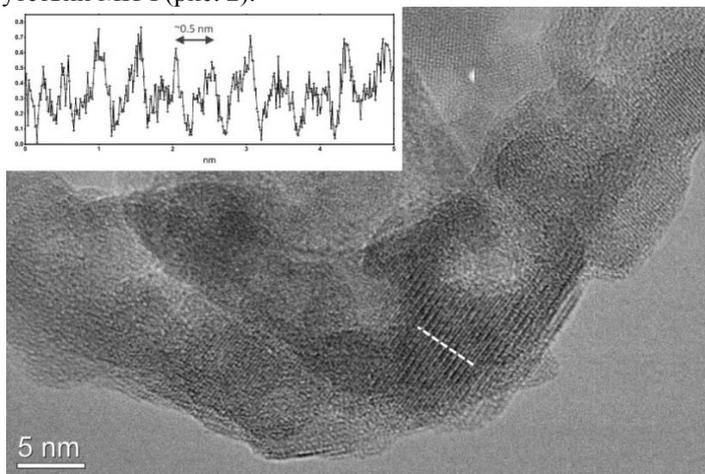


Рис. 2. ПЭМ изображение липидной мембраны с МНЧ.

Электронно-микроскопический профиль соответствует рядам кристаллической структуры липидов. МНЧ вызывают в липидной мембране локальную структурную реорганизацию, что было также доказано методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ИК спектров.

Изменение параметров кристаллической решетки наночастиц свидетельствуют о наличии сил связи между частицами и липидом и последующем изменении расстояний от атомов МНЧ до ближайших соседей. Эти результаты предполагают, что липидные бислои могут деформироваться для размещения больших гидрофобных наночастиц относительно толщины бислоя, и могут дать представление о взаимодействиях наночастиц/биомембраны и конструкции многофункциональных липосомных носителей.

Работа выполнена в рамках тематической карты Института проблем химической физики АААА-А19-119092390079-8.

ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА FeEDDS И ЕГО ЭФФЕКТИВНОСТЬ В ГЕНЕРАЦИИ •ОН РАДИКАЛА

Беликов Ю.А.^{1,2,@}, Снытникова О.А.³, Поздняков И.П.^{1,2}

¹Институт химической кинетики и горения

им. В.В. Воеводского СО РАН

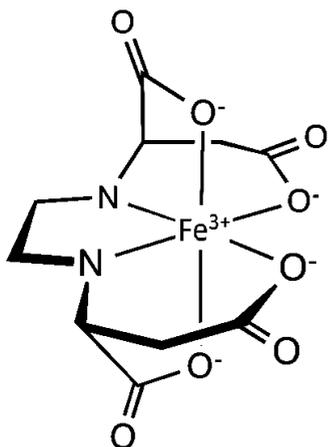
²Новосибирский государственный университет

³Международный томографический центр СО РАН

@y.belikov@g.nsu.ru

Поликарбоксилатные комплексы Fe(III) в системах фото-Фентона исследуются как перспективные агенты для очистки сточных вод. Они демонстрируют высокие квантовые выходы фотолиза и эффективную генерацию •ОН радикалов под действием УФ излучения. Гидроксильные радикалы способны к неселективному окислению широкого класса устойчивых органических загрязнителей.

В качестве лигандов могут выступать известная многим этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) или её структурный изомер – этилендиаминдисукуциновая кислота (EDDS). Преимущество последней, в отличие от EDTA, заключается в том, что она способна перерабатываться в окружающей среде некоторыми бактериями. Однако для использования комплекса Fe(III) с EDDS в экологических целях недостаточно данных о механизме его фотолиза и эффективности генерации •ОН радикалов при его возбуждении. В докладе будут представлены



результаты по изучению эффективности фотолиза комплекса FeEDDS и генерации •ОН радикалов при варьировании экспериментальных условий.

С применением методов стационарного и лазерного импульсного фотолиза в комбинации со спектрофотометрическими и хроматографическими методами были получены следующие результаты:

- 1) Зафиксировано поглощение первичного интермедиата, радикального комплекса $[\text{Fe(II)}\dots\text{EDDS}\bullet]$ ($\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ нм}$), возникающего в процессе внутрисферного переноса электрона с лиганда на ион железа.
- 2) Показано, что квантовый выход фотолиза комплекса зависит от начальных концентрации железа, растворенного кислорода и кислотности среды и достигает величины ~ 0.7 в оптимальных условиях при нейтральных pH раствора.
- 3) Показано, что квантовый выход OH радикала при фотолизе комплекса зависит от начальных концентрации железа, лиганда и кислотности среды и достигает величины ~ 0.1 в оптимальных условиях при нейтральных pH раствора.

Полученные данные важны для понимания фундаментальной фотохимии координационных соединений железа с полидентатными карбоновыми кислотами и могут послужить основой использования комплекса FeEDDS в экологических целях для очистки сточных вод без опасности вторичного загрязнения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-43-00004).

**ИЗУЧЕНИЕ ФОТОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ 1,4-ДИАЗЕПИНОПОРФИРАЗИНОВ
A₃B ТИПА *IN VITRO***

Бондаренко С.Д.^{1,2@}, Балакина А.А.¹, Тараканов П.А.^{1,4},
Мищенко Д.В.^{1,2,3}

¹*Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*

³*Научно-образовательный центр Московского государственного
областного университета в Черноголовке, г. Мытищи, Россия*

⁴*Институт физиологически активных веществ РАН,
г. Черноголовка, Россия*

@bonds90@gmail.com

Объединение различных областей науки необходимо для решения наиболее значимых задач, стоящих перед человечеством. Одна из таких – поиск и усовершенствование способов лечения тяжелых заболеваний, в том числе онкологических. При удалении злокачественных новообразований необходимо использовать методы, позволяющие селективно устранять лишь опухолевые клетки, не затрагивая клетки здоровых тканей и органов. К сожалению, существующие подходы, включая радиотерапию и химиотерапию, не обладают подобной селективностью. Поэтому одним из приоритетных направлений экспериментальных исследований является создание эффективных и щадящих методов, к которым, несомненно, можно отнести фотодинамическую терапию (ФДТ) злокачественных опухолей, поиск перспективных сенсibilizаторов для которой является первостепенной задачей.

Целью работы было изучение фотодинамических свойств соединений на основе порфиразинов с аннелированными 1,4-дiazепиновыми гетероциклами в качестве потенциальных фотосенсibilizаторов для ФДТ.

В работе использовали водные и в сорастворении с поливинилпирролидоном растворы 1,4-дiazепинопорфиразинов A₃B типа. Облучение проводили при длине волны 670 нм с использованием лазерной установки АЛХТ-ЭЛОМЕД.

Квантовый выход синглетного кислорода определяли по его взаимодействию с «химической ловушкой» – 1,3-дифенилизобензофураном (DPBF) с образованием продукта

о-дibenzoилбензола. Краситель фталоцианин цинка использовали в качестве внутреннего стандарта. Фотодинамическое действие водных растворов 1,4-дiazепинопорфиразинов оценивали по цитотоксическому воздействию на культуру клеток аденокарциномы шейки матки человека М-HeLa с помощью МТТ-теста, а также увеличению внутриклеточного содержания активных форм кислорода и способности к фотоиндуцированию перекисного окисления липидов (ПОЛ) по ТБК-тесту.

Были определены квантовые выходы генерации синглетного кислорода и показано, что способность генерировать синглетный кислород зависит от изменения заместителей в 1,4-дiazепиновом гетероцикле. Установлено, что цитотоксическое действие 1,4-дiazепинопорфиразинов на опухолевые клетки сопровождается увеличением концентрации активных форм кислорода и интенсификацией процессов перекисного окисления липидов. Установлен дозозависимый характер цитотоксического действия исследуемых соединений при облучении видимым светом в максимуме поглощения. Без облучения соединения не проявили цитотоксического действия в исследуемых концентрациях.

Таким образом, изученные 1,4-дiazепинопорфиразины можно рекомендовать для дальнейшего исследования в качестве перспективных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, № АААА-А19-119071890015-5, № АААА-А19-119071890015-6, АААА-А19-119112590105-7.

ИССЛЕДОВАНИЕ IN VITRO КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ФОСФОЕНОЛПИРОВОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ И ТЕТРАНITРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА – ДОНОРА NO

Вахтёрва Я.В.^{1,2, @}, Психа Б.Л.¹, Санина Н.А.¹, Саратовских Е.А.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН*

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

@vahterova_yana@mail.ru

Оксид азота (II) (NO) важен для регуляции нормального сосудистого тонуса, приводит к изменению активности сократительных белков гладкомышечной клетки, их расслаблению и усилению кровотока. Макрофаги и другие клетки иммунной системы производят NO с целью убийства вторгающихся в организм патогенных микроорганизмов, а также с целью уничтожения образующихся в самом организме злокачественных клеток. Это свойство определяет существенную роль NO в биологии рака. Отсюда вытекают огромные потенциальные возможности доноров NO как лекарственных препаратов. К их числу относятся нитрозильные комплексы железа, в частности, - тетранитрозильный комплекс с тиосульфатом (ТНКЖ) [1].

Раковые клетки обладают ускоренным темпом гликолиза по сравнению со здоровыми [2], и для нахождения путей его торможения возникает интерес к гликолитическим ферментам и его субстратам. NO инактивирует глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназу, блокируя этим гликолитический синтез аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) и митохондриальное дыхание. Фосфоенолпировиноградная кислота (ФЕП) является мощным ингибитором гексокиназы, фосфоглюкоизомеразы, фосфофруктокиназы и альдолазы. Последняя стадия гликолиза (перенос фосфорного остатка от ФЕП к АДФ с образованием АТФ и пировиноградной кислоты) катализируется пируваткиназой (ПК). ПК сопрягает энергетический метаболизм и синтетические процессы, тем самым регулирует клеточную пролиферацию, споруляцию и гибель клеток.

Цель настоящей работы - исследование кинетики реакции ФЕП, являющейся субстратом для пируваткиназы, в отношении комплекса железа ТНКЖ – донора NO.

Электронные УФ-спектры, «UV-VIS Spectrometer Lambda EZ 210» (PerkinElmer, США).

Масс спектры, LCMS 20-20 (Shimadzu, Япония), без разделения на колонке, электроспрей (ESI), Q, от 50 до 2000 m/z . Разрешение 0.6. Напряжение 1,2 кВ. Ацетонитрил/вода, 50% на 50%. Впрыск 0.1-10 мкл, 25⁰С. Отнесение по отрицательно заряженным ионам. Соотношения ФЕП:ТНКЖ 1:1; 2:1; 3:1; 5:1 и 1:2; 1:3; 1:5.

На ХМ спектре ФЕП наблюдаются три доминирующих пика молекулярных ионов (M^{+}) мономерной формы $m/z = 167,35$; димерной формы ФЕП $m/z = 335,10$; димерной формы ФЕП, связанной с молекулой воды $m/z = 357,0$. До начала эксперимента интенсивность пика димерной несвязанной формы ФЕП почти в 1,4 раза больше, чем мономерной или димерной связанной форм. Во времени это соотношение не изменяется.

По изменению концентрации ФЕП во времени при протекании реакции ФЕП+ТНКЖ для соотношения ТНКЖ:ФЕП 1:5, 1:3, 1:2 установили, что реакция имеет сложный многостадийный характер.

При введении ТНКЖ в раствор ФЕП происходит взаимодействие между мономерной формой ФЕП и ТНКЖ - быстрая стадия. Равновесие в системе ФЕП мономер \leftrightarrow димер смещается в сторону образования мономерной формы (лимитирующая стадия). Наблюдается снижение скорости реакции. По мере разложения димерных форм концентрация мономера возрастает. В результате взаимодействия мономера ФЕП и ТНКЖ происходит уменьшение концентрации ФЕП, до полного исчерпания ТНКЖ.

Заключение. В настоящем исследовании установлено, что ТНКЖ взаимодействует с фосфоенолпировиноградной кислотой, являющейся субстратом одного из ферментов гликолиза - пируваткиназы. Реакция имеет сложный многостадийный характер и протекает во времени. Полученный результат показывает одно из потенциально возможных направлений для ингибирования онкологического процесса.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Работа выполнена по теме Гос. задания АААА-А19-119071890015-6.

[1] Санина Н.А., Руднева Т.Н., Сулименков И.В., Коновалова Н.П., Сашенкова Т.Е., Алдошин С.М., 2009, Коорд. химия. **53** (1). 164-171.

[2] Warburg O.H. 1969. Würzburg: Konrad Tritsch. 3-51.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

Гордеев В.В.[@], Михайлов Д.М., Белецкий С.О., Кондаков С.Э.

МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

[@]vv@kinet.chem.msu.ru

В настоящее время отсутствуют стандартные подходы, которые бы позволяли оперативно и точно производить индивидуальные фармацевтические препараты. Развитие аддитивных технологий уже начало оказывать свое влияние на консервативную фармацевтическую отрасль – в 2016 году в США было одобрено FDA первое и единственное на данный момент аддитивное производство фармацевтических препаратов [1]. Подобное состояние отрасли обусловлено как регулятивными, так и технологическими аспектами. Основными техническими проблемами при этом являются:

- Взаимодействие биологически активных веществ в одной таблетке;
- Отсутствие агрессивного воздействия на вещества в процессе производства (например, нагрева, характерного для 3D-принтинга);
- Скорость работы (широко исследуемые в данный момент подходы требуют достаточно большого времени для производства одной дозировки);
- Совместимость технологии с большим количеством биологически активных веществ (универсальность).

Нами был предложен и испытан подход к производству персональных препаратов на основе струйной печати, позволяющий эффективно решать описанные проблемы [2].

В разработанном прототипе используется печатающая головка от струйного принтера на четыре канала для подачи «чернил», ориентированную на печать в палитре СМУК. В нашем случае вместо чернил используются водные растворы биологически активных веществ, каждый из которых для наглядности подкрашивался пищевым красителем одного цвета. Один из каналов при этом занят раствором с черным красителем, не содержащим активных веществ –

он необходим для маркировки. Печать данными реагентами велась на пищевой рисовой бумаге, применяемой в кондитерском производстве (далее – «носитель»). Управление дозировкой осуществлялось с помощью графического редактора CorelDraw. Лист А4 делился на фрагменты, залитые определенным цветом. Каждый из фрагментов являлся самостоятельной готовой к применению лекарственной формой. Используемый цвет показывал из какого канала струйной головки велось дозирование. Изменение количества точек на дюйм позволяло гибко и точно управлять количеством вещества, наносимого на каждый из фрагментов носителя.

Предложенный подход отличается следующими преимуществами:

- Компактность и доступность оборудования;
- Высокая точность дозировки;
- Высокая скорость работы;
- Возможность печати на одном листе целого персонального лекарственного курса с маркировкой каждой дозировки (например, маркировка может содержать дату приема / наименование вещества / дозировку);
- Возможность одновременного сочетания в одной дозировке разных веществ без их соприкосновения до приема человеком (при струйной печати капли дозируемых веществ размещаются отдельно друг от друга и не соприкасаются).

Полученные результаты говорят о возможности практического применения данного подхода для создания технологии индивидуального дозирования фармацевтических препаратов, например в условиях высокотехнологичного аптечного производства. Для создания данной технологии требуется переход от лабораторного образца устройства к опытно-промышленному образцу и дополнительные исследования по точности дозировки и сохранности наносимых веществ, а также отработке режимов нанесения различных фармацевтических субстанций и вспомогательных веществ.

[1] US9908293B2 от 03.06.2018

[2] US10898447B2 от 26.01.2021

НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СБОРА, ТРАНСПОРТИРОВКИ И ХРАНЕНИЯ СУХИХ ПЯТЕН БИОМАТЕРИАЛА. ТЕХНОЛОГИЯ DBS

Гордеев В.В.[@], Овчинников А.В., Белецкий С.О., Кондаков С.Э.
МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
[@]vv@kinet.chem.msu.ru

Во всем мире сейчас наблюдается всплеск интереса к технологии DBS (dry blood spots) позволяющей осуществлять транспортировку биоматериала от места забора до лаборатории без холодной цепи. Достаточно сказать что на технологии DBS основаны скрининг новорожденных, мониторинг распространения особо опасных заболеваний (СПИД, ЭБОЛА и др.) по программам ООН в Африке и Южной Америке и с 2021 года допинговый контроль WADA. Обычно в качестве материала на который производится нанесение биообразца используется высокочистый целлюлозный материал (бумага). Благодаря специфической сорбции биоматериала на бумаге наблюдается изменение состава и количества биоматериала (не более 70% от нанесенного) при его смыве.

Ранее нами были предложены новые подходы и материал к получению сухих пятен крови (DBS) для целей дистанционной ветеринарной диагностики. В основе подхода лежало применение нового форм-фактора DBS мембраны и применение нетканого стекловолоконного материала с низкой сорбцией. Испытания данного подхода показали его высокую эффективность, точность проводимых с его использованием исследований и практически полный переход биологического материала в раствор (95-97%) по сравнению с распространенным в данной сфере материалом – целлюлозой. К сожалению, в РФ производство такого типа материалов отсутствует. В развитии данной технологии мы разработали технологию получения нового материала на основе базальтового волокна, доступного в Российской Федерации. Для получения сорбционных мембран разной плотности из базальтового волокна (75, 100, 125 и 150 г/м³) использовалась классическая технология «влажного формования» (wet-laid) с рядом модификаций с учетом специфики материала. Проведенные исследования показали для разных мембран полноту смыва от 96,84 до 99,63% без изменения состава смываемого биоматериала, что существенно превышает значения для аналогов из целлюлозы.

СОРБЦИОННЫЕ И ДЕТОКСИЦИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПО ОТНОШЕНИЮ К ЦИПРОФЛОКСАЦИНУ

Дзеранов А.А.^{1,@}, Марочко Т.П.¹, Бондаренко Л.С.¹, Джардималиева Г.И.², Кузнецова С.Д.³, Змеев Д.А.³, Учанов П.В.⁴, Кыдралиева К.А.¹

¹Московский авиационный институт

²Институт проблем химической физики РАН

³Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

⁴Институт экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН

@ arturdzeranov99@gmail.com

В настоящее время в загрязнение окружающей среды вносят свой вклад новые виды экотоксикантов – фармацевтические препараты, в частности, антибиотики класса фторхинолонов, широко применяющиеся в медицине и ветеринарии [1]. Настоящее исследование посвящено разработке нанокпозиционных сорбентов на основе наночастиц (НЧ) магнетита (Fe_3O_4), модифицированных аминоорганоциланами (тетраэтоксисиланом, ТЭОС и 3-аминопропилтриэтоксисиланом, АПТЭС), и оценке их сорбционных и детоксицирующих свойств по отношению к ципрофлоксацину. Выбор наночастиц Fe_3O_4 обусловлен относительной простотой синтеза и высокими по сравнению с другими оксидами железа магнитными характеристиками. Использование органоциланов в качестве модификаторов позволяет получать системы ядро-оболочка с ковалентными связями на поверхности Fe_3O_4 [2], что приводит к усилению не только защитных свойств поверхности НЧ, с одной стороны, но и функционализации Fe_3O_4 за счет терминальных аминогрупп, с другой.

Исследование микроструктуры и фазового состояния наночастиц Fe_3O_4 /ТЭОС/АПТЭС методом рентгенофазового анализа показало, что модификация ТЭОС и АПТЭС наночастиц магнетита приводит к снижению содержания стехиометрического Fe_3O_4 до 67,3 и 42,4% соответственно.

Исследование текстурных характеристик Fe_3O_4 /ТЭОС/АПТЭС методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) показало, что модификация ТЭОС и АПТЭС приводит увеличению площади удельной поверхности с 63,8 м²/г до 119 м²/г.

При изучении механизма стабилизации НЧ алкоксисиланами методом инфракрасной спектроскопии было выявлено наличие полос поглощения для следующих связей:

- Fe-O-Si связей (692 см^{-1} , 583 см^{-1}) [3], свидетельствующих о возникновении связей между поверхностью ТЭОС и Fe_3O_4 ,
- Si-O-Si связей (1056 см^{-1}) [3], свидетельствующих о неполной полимеризации ТЭОС и АПТЭС,
- NH_2 - (790 см^{-1} , 1633 см^{-1} , 3424 см^{-1}) [4] или OH-групп (1633 см^{-1} , 3424 см^{-1}) [3], практически полностью находящихся внутри кремниевого каркаса.

Согласно данным спектрофотометрии в УФ- и видимом спектре, на сорбцию наночастицами Fe_3O_4 /ТЭОС/АПТЭС ципрофлоксацина влияет присутствие гуминовых кислот (ГК) в качестве растворенного органического вещества и значение pH. Так, концентрация сорбированного СР снижается с 49% до 8% при увеличении pH с 6 до 8 за счет электростатического отталкивания между отрицательно заряженными СОО-группами СР и OH-группами Fe_3O_4 /ТЭОС/АПТЭС (изоэлектрическая точка СР при $\text{pH}=7.4$ [5], наночастиц при $\text{pH}=4$). Добавление ГК приводит к увеличению концентрации сорбированного СР с ~18% до ~64% за счет вклада функциональных групп гуминовых веществ.

Оценка детоксицирующей способности образца Fe_3O_4 /ТЭОС/АПТЭС показала, что введение сорбента в систему увеличивает жизнеспособность инфузорий *Parameciumcaudatum* по сравнению с контролем за счет снижения концентрации ципрофлоксацина, что коррелирует с результатами спектрофотометрии. При этом, присутствие ГК незначительно снижает жизнеспособность *P. caudatum*.

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

- [1] Wang P., He Y.L., Huang C.H., 2010, Water Res. **44**. 5989-5998
- [2] Lu C.W., Hung Y., Hsiao J.K., 2007, Nano Lett. **7**. 149-156
- [3] Bini R.A., Marques R.F.C., Santos F.J., 2012, J. M. Magn. Mat. **324**. 534-539
- [4] Еуров Д.А., 2015, ФТТ. **10**. 2031-2036
- [5] Ross D., Riley C., 1990, Int. J. Pharm. **63**. 237-250

ДИФФУЗИЯ ПРОИЗВОДНОГО ФУЛЛЕРЕНА В МОДЕЛЬНЫХ БИОСИСТЕМАХ ПО ДАННЫМ ЯМР С ИМПУЛЬСНЫМ ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Долгих Е.А.^{1,2,@}, Жиленков А.В.², Авилова И.А.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

²Институт проблем химической физики РАН

@dea22@bk.ru

Водорастворимые производные фуллерена находят широкое применение в разработке новых лекарственных препаратов. У активного соединения, прикрепленного к неполярному шару фуллерена, увеличивается растворимость в воде, для него облегчается пассивный транспорт через мембрану. Многие соединения аминокислот и пептидов на основе фуллерена проявляют противовирусные, антибактериальные, антиапоптотические, нейропротекторные, противоопухолевые, иммуномодулирующие свойства [1]. В разработке новых лекарственных препаратов важно понимать поведение частиц в водных растворах и биологических клетках.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля было исследовано водорастворимое производное фуллерена C₆₀ (ВПФ) с присоединенными остатками пролина в суспензиях эритроцитов и теней эритроцитов. Установлено, что в образце присутствует 3 вида частиц, характеризуемых коэффициентами самодиффузии (КСД) $(7.0 \pm 1.0) \times 10^{-10}$, $(2.3 \pm 0.5) \times 10^{-11}$ и $(7.4 \pm 1) \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. Первые две величины близки к КСД водорастворимого производного фуллерена C₆₀ в водном растворе $(5.8 \pm 0.2) \times 10^{-10}$ и $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ [2], а последняя – к значению латеральной диффузии липидов в бислое мембраны ($\approx 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$) [3]. Также отмечено, что при увеличении концентрации ВПФ в суспензии эритроцитов – 4×10^{-3} , 2×10^{-2} и $5 \times 10^{-1} \text{ М}$ – относительные доли связанных с мембраной молекул составили 0.05, 0.10 и 0.12 соответственно.

Из-за особенностей приготовления теней эритроцитов, в образце присутствовало большое количество воды, которое зависело значения КСД водорастворимого производного фуллерена C₆₀ в водной фазе, но не повлияло на значение КСД, характеризующее подвижность молекул соединения в тенях эритроцитов, равное $(2.4 \pm 0.5) \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в суспензиях эритроцитов и теней эритроцитов молекулы ВПФ находятся в изолированном и ассоциированном виде в водной фазе, а также связаны с эритроцитарной мембраной. При этом значение КСД ассоциированных молекул в водной фазе суспензии эритроцитов меньше, чем в чистом водном растворе, предположительно ввиду пространственного ограничения эритроцитами.

[1] Anilkumar P. et al., 2011, *Cur. Med. Chem.*, **18**, 2045-59

[2] Chernyak A.V. et al., 2016, *Appl. Magn. Reson.* **47**. № 8, 859

[3] Avilova I.A. et al., 2018, *BBA – Biomembranes*. **1860 (8)**. 1537-

43

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСА СОСТАВА $[\text{Fe}_2(\text{SC}_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4]$ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Загайнова Е.А.^{1,@}, Емельянова Н.С.², Санина Н.А.²

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

²Институт проблем химической физики РАН

@zagaynova_evg@mail.ru

Поиск и исследование новых серосодержащих нитрозильных комплексов железа является важной фундаментальной задачей [1]. Поэтому данная работа посвящена изучению электронного строения комплекса состава $[\text{Fe}_2(\text{SC}_2\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{NO})_4]$ (рис. 1) методами квантовой химии.

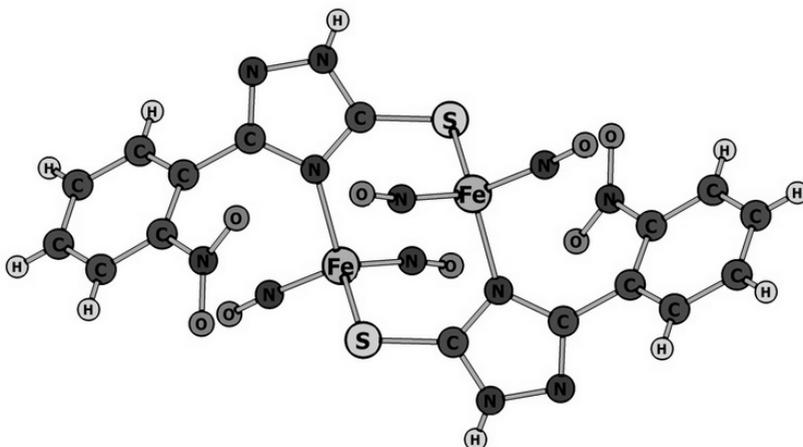


Рис. 1. Оптимизированная геометрия комплекса

Квантово-химические расчеты проводились в программе Gaussian 09 (версия D) [2] с полной оптимизацией геометрии и отсутствием мнимых частот в оптимизированных структурах. В процессе выполнения работы был сделан подбор адекватного метода вычислений: были сопоставлены основные геометрические параметры, полученные с использованием ряда гибридных и локальных функционалов метода DFT и функционала HFметода ab-initio. Также было проверено влияние добавления поляризационных и диффузных функций на основные параметры оптимизированной геометрии. Поскольку соединение является водонерастворимым, комплекс был

рассмотрен в растворе DMSO для изучения его геометрии. Использовалась вычислительная процедура NBO, реализованная в программе Gaussian 09, чтобы рассмотреть характеристики связей, играющих ключевую роль в образовании этого комплекса. Также производился расчет волновых функций и топологических характеристик распределения электронной плотности методами теории QTAIM программным пакетом AIMALL [3].

Получены следующие важные результаты: мета-гибридный метод DFTTPSSh – наиболее подходящий метод для оптимизации геометрии комплекса; добавление диффузных и поляризационных функций к базису 6-31G* не вносит улучшений в оптимизированные параметры, поэтому этот базис — наиболее подходящий. В растворе DMSO происходит «выравнивание» Fe(NO)₂ фрагментов комплекса, что связано с наличием в кристалле межмолекулярных взаимодействий. По результатам NBOи QTAIM методов можно сказать, что самыми слабыми связями в комплексе являются входящие в состав μ -S-C-N мостика Fe-S и Fe-N связи, которые являются координационными взаимодействиями закрытых оболочек, а связь Fe-NO относится к «промежуточным» связям.

Работа выполнена по теме государственного задания (Рег.№ АААА-А19-119071890015-6).

[1] Руднева Т.Н., 2007, Синтез, исследование строения и NO-донорной активности нитрозильных комплексов железа с 2-меркаптотриазолами, стр. 60-61;

[2] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E. et al (2013) Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT;

[3] AIMALL (Version 15.05.18), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, (2015) (aim.tkgristmill.com).

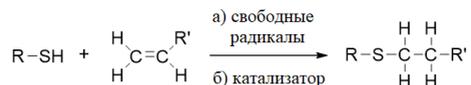
ТИОЛ-ЕН РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ПРИРОДНЫХ ТИОЛОВ. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ

Зинатуллина К.М.^{1,@}, Касаикина О.Т.¹, Орехова А.В.¹, Храмеева Н.П.²

¹ *Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН*

² *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
@ karinazinat11@gmail.com*

Пероксид водорода является основной биологически активной формой кислорода, образуется как побочный продукт в дыхательной цепи, фотосинтезе и других метаболических реакциях. H_2O_2 передает клеточные сигналы, способствует окислительному сворачиванию экспортируемых белков, а в избытке может нанести вред клеткам и тканям [1, 2]. Утилизация H_2O_2 происходит в реакциях с переходными металлами, селенопротеинами и отдельными тиоловыми белками, при этом основными мишенями являются глутатионпероксидазы и пероксиредоксины. Тем не менее, в литературе главным биоантиоксидантом в живых организмах считается глутатион (GSH), эндогенный тиол, трипептид γ -Glu-Cys-Gly, который присутствует во всех клетках и тканях в высокой концентрации 0,1–10 мМ. Редокс пара GSH / GSSG и H_2O_2 занимают центральное место в определении окислительно-восстановительного гомеостаза и передаче внутриклеточных сигналов. GSH активно взаимодействует с радикалами и восстанавливает гидропероксиды. Непосредственное взаимодействие GSH и H_2O_2 протекает стехиометрически по брутто-уравнению: $2GSH + H_2O_2 \rightarrow GSSG + 2H_2O$. В работах [3, 4] было показано, что механизм реакции GSH с H_2O_2 в деионизированной воде (без ферментов) включает в себя образование комплексов и радикалов, скорость образования которых (W_i) невелика, $\sim 1\%$ от скорости расходования GSH (W_{GSH}), но радикалы могут инициировать тиол-ен реакции с ненасыщенными соединениями:



Нами детально исследованы кинетика и механизм тиол-ен реакции на примере взаимодействия глутатиона с ненасыщенным

фенольным антиоксидантом ресвератролом (RVT) в присутствии H_2O_2 в деионизированной воде. RVT в этой реакции расходуется по радикально-цепному механизму; скорость расходования RVT описывается уравнением: $W_{RVT} = W_i + a[RVT]W_i^{0,5}$. Установлено сильное влияние pH на скорости реакций глутатиона при взаимодействии с H_2O_2 и на тиол-ен реакцию GSH с RVT в присутствии H_2O_2 : при $pH \geq 7$ изменяется механизм взаимодействия GSH с H_2O_2 – не образуются радикалы, соответственно, не расходуется RVT, и в диапазоне физиологических pH 6,8–7,4 скорость реакции GSH с H_2O_2 описывается экспоненциальной зависимостью $\lg W_{TSH} = \text{const} + pH$.

Исследование влияния биологически значимых катионов на редокс-пару GSH– H_2O_2 показало, что в присутствии нейромедиатора ацетилхолина (ACh^+) увеличиваются скорости расходования GSH и выход радикалов в реакции с H_2O_2 . Ионы K^+ увеличивают скорость окисления GSH пероксидом водорода, но при этом уменьшают выход радикалов в этой реакции. Степень влияния катионов на скорость инициирования радикалов (W_i) в реакции GSH с H_2O_2 в воде уменьшается в ряду $ACh^+ > Na^+ > \text{вода} > K^+$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (проект № 0082-2018-0006) и при поддержке гранта РФФИ № 20-03-00753.

[1] Winterbourn C.C., 2017, Antioxidants and Redox Signaling. **29(6)**. 541–551

[1] Sies H. 2014, J. Biol.Chem. **289(13)**. 8735-8731.

[2] Зинатуллина К.М., Касаикина О.Т., Мотякин М.В., Ионова И.С., Дегтярев Е.Н., Храмева Н.П., 2020, Изв. АН. Сер.хим. **10**. 1865.

[3] Зинатуллина К.М., Касаикина О.Т., Храмева Н.П., Индейкина М.И., Кононихин А.С., 2021, Кин Кат. **62(2)**. 198–207.

АМПЕРОМЕТРИЯ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА ПРОТИВОГЛИОМНОГО АГЕНТА – ДОНОРА ОКСИДА АЗОТА (NO)

Конюхова А.С.^{1,@}, Санина Н.А.^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

²Институт проблем химической физики РАН

@askonyukhova@gmail.com

Практическое применение доноров NO семейства низкомолекулярных нитрозильных комплексов железа (НКЖ), тетраэдрически координированного функциональными серосодержащими лигандами и NO группами, требует детального исследования механизмов процессов их разложения в физиологических условиях. В настоящей работе в качестве объекта исследования был выбран НКЖ с N-этилтиомочевинной (**1**), который продемонстрировал уникальную противоопухолевую активность на модели глиобластомы человека A-172 [1], и детально изучены кинетические закономерностей его гидролиза, как основной реакции метаболизма **1** *in vivo*. Исследована NO-донорная активность **1** в воде и в 1% водных растворах ДМСО в аэробных и анаэробных условиях при T=25⁰C в широком диапазоне рН методом амперометрии. Установлено, что максимальное количество NO, генерируемое комплексом **1** в нейтральной среде составляет ~18-20 нМ, и уменьшается до ~12-17 нМ при наличии в воде кислорода. Уменьшение и увеличение рН среды существенно влияет на кинетику генерации NO: наблюдаются “колокол”-образные зависимости генерации NO. По данным электромасс-спектрометрического анализа аэробного раствора комплекса **1** установлено, что примерно через 3 минуты после его приготовления, в спектре положительной моды, в основном, присутствуют ионы [L(C₃N₂H₆)-H]⁺, где L=N-этилтиомочевина, а в спектре отрицательной моды наблюдается образование высокомолекулярных ионов, содержащих в своем составе NO группы, отвечающих за пролонгированную генерацию NO.

[1] Sanina N., Shmatko N., Stupina T., Balakina A., Terent'ev A., 2017, *Molecules*. **22**. 1426

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гран № 20-03-00183 А).

**ВЛИЯНИЕ НИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С
ТИОМОЧЕВИНОЙ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫМИ НА АКТИВНОСТЬ
ФОСФОДИЭСТЕРАЗЫ ЦИКЛИЧЕСКОГО
ГУАНОЗИНМОНОФOSФАТА**

Кормухина А.Ю.^{1,@}, Татьянаенко Л.В.², Покидова О.В.²,
Котельников А.И.^{1,2}, Санина Н.А.^{1,2,3}

¹*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

³*Научно-образовательный центр «Медицинская химия»*

Московского государственного областного университета

@ alex.kormukhina2015@yandex.ru

Нитрозильные комплексы железа с функциональными серосодержащими лигандами(НКЖ) представляют большой интерес для изучения, так как имеют ряд преимуществ перед другими экзогенными донорами NO (монооксид азота), а именно: i) наличие двух важных фармакологических фрагментов; ii) действие при низких концентрационных дозах iii) самопроизвольная генерация NO в водных растворах, не требующая дополнительной активации; и т.д. Вследствие этого НКЖ являются перспективными соединениями для создания на их основе лекарств для терапии социально-значимых болезней, связанных с нарушением обмена NO [1].

Согласно литературным данным, NO играет ключевую роль в процессе релаксации кровеносных сосудов. NO связывается с гемом фермента гуанилатциклазы, который катализирует синтез циклической формы гуанозинмонофосфата (цГМФ), что через каскад биологических реакций приводит к вазодилатации. При этом фермент фосфодиэстераза (ФДЭ) расщепляет фосфоэфирную связь в циклических нуклеотидах (цГМФицАМФ), что приводит к снижению их внутриклеточной концентрации. Таким образом, использование в клинической практике препаратов, способных эффективно ингибировать действие ФДЭ и активировать ГЦ, должно приводить к более выраженному терапевтическому эффекту.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния катионных НКЖ с N-этилтиомочевинными лигандами

$[C_3N_2H_8SFe(NO)_2Cl][Fe(NO)_2(C_3N_2H_8S)_2]^+Cl^-$ (комплекс **1**) [2] и тиомочевинными лигандами $[Fe(SC(NH_2)_2)_2(NO)_2]Cl \cdot H_2O$ (комплекс **2**) [3] на ферментативные функции ФДЭ.

Согласно схеме 1, активность фосфодиэстеразы циклического гуанозинмонофосфата (ФДЭцГМФ) удобно определять по количеству неорганического фосфата, образующегося в результате ферментативной реакции ГМФ под действием 5'-нуклеотидазы [4].

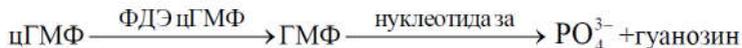


Схема 1. Накопление неорганического фосфата в результате ферментативной реакции гидролиза цГМФ.

Показано, что при концентрациях 0.1 mM, 0.01 mM и 0.001 mM комплекс **1** ингибирует действие фермента на $82 \pm 8\%$, $28 \pm 3\%$, $15 \pm 2\%$, соответственно, а комплекс **2** на $87 \pm 9\%$, $23 \pm 2\%$, $40 \pm 4\%$ при аналогичных условиях, соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют об эффективном ингибировании ФДЭ данными комплексами, что представляет практический интерес для их дальнейшего изучения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00316), синтез комплексов выполнен по теме государственного задания АААА-А19-119071890015-6.

[1] Алдошин С.М., Санина Н.А., Давыдов М.И., Чазов Е.И., 2016, Вестник Российской академии наук. **86**. 495

[2] Sanina N.A., Aldoshin S.M., Shmatko N.Y., Korchagin D.V., 2014, Inorg. Chem. Commun. **49**. 44–7

[3] Sanina N.A., Shmatko N.Y., Korchagin D.V., Shilov G.V., 2016, J. Coord. Chem. **69**. 812–25

[4] Либинзон Р.Е., Щеколдина Т.Г., Батолкина О.Е., Ягнятнская А.М., 1977, Вопросы медицинской химии. **23**. 526–30

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИЛОВОГО ПОЛЯ СЕРАНИТРОЗИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

Крапивин В.Б.¹, Лужков В.Б.^{1,2,@}

¹Институт проблем химической физики РАН

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

@vbl@icp.ac.ru

Динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ) являются природными носителями монооксида азота в тканях живых организмов. В образовании негемовых железонитрозильных комплексов принимают участие биомолекулы, содержащие свободную SH-группу, такие как альбумин, глутатион и цистеин. Синтетические ДНКЖ с серасодержащими лигандами являются перспективными лекарственными препаратами, биологическая активность которых связана со способностью переноски и высвобождения NO \cdot . Преимуществами ДНКЖ перед другими классами доноров монооксида азота являются эффективное действие при низких концентрациях, низкий барьер высвобождения NO \cdot и возможное синергическое действие серасодержащих лигандов.

Известно, что при попадании в кровь ДНКЖ взаимодействуют с транспортными белками плазмы, в первую очередь с альбумином. Для определения устойчивости конфигурации комплексов в разных сайтах связывания на поверхности протеина могут быть использованы расчеты методами силового поля и молекулярной динамики (МД). Целью данной работы является определение параметров силового поля для тионитрозильных комплексов железа на примере соединения $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$ (1).

В качестве основы был использован набор параметров GAFF 2. Силовые константы и равновесные значения параметров, описывающих связи, валентные и торсионные углы, содержащие атом железа, были получены по данным квантово-химических расчетов в теории функционала плотности (DFT). Расчеты выполнялись с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31+G(d,p).

В силовом поле GAFF потенциальная энергия внутримолекулярных взаимодействий описывается уравнением

$$E = \sum_{\text{bond}} \frac{K_l}{2} (l - l_0)^2 + \sum_{\text{angles}} \frac{K_\theta}{2} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dihed}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\varphi - \gamma)]$$

Результаты сканирования связи Fe-S представлены на рис. 1 (а). Зависимость энергии от межатомного расстояния аппроксимировалась

функцией Морзе, а константа K_l определялась через разложение потенциала Морзе в ряд Тейлора. Константы K_θ и V_n также были определены.

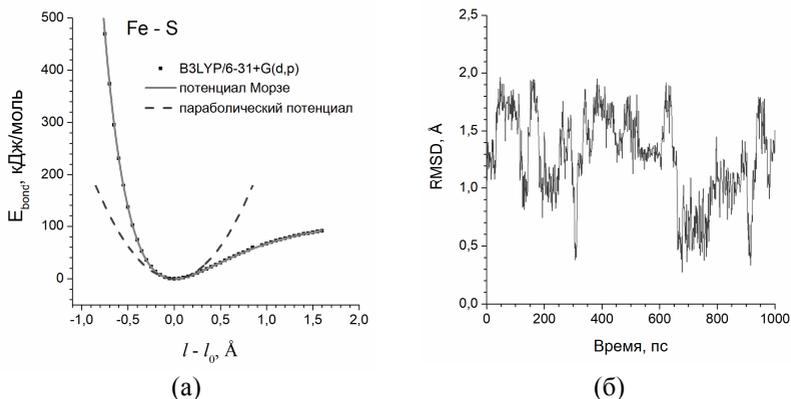


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии от расстояния для связи Fe-S (а) и среднееквадратичное отклонение комплекса **1** от стартовой структуры на траектории 1000 пс по данным МД моделирования (б).

Расчеты показывают, что значение константы связи Fe-N близко к константе связи P-O в фосфатной группе, в то время как константа связи Fe-S в ~ 3 раза меньше. Полученные результаты позволяют проводить молекулярно-динамическое моделирование ДНКЖ с серасодержащими лигандами.

Результат МД моделирования комплекса **1** в окружении молекул воды TIP3Pc использованием полученных параметров представлен на рис. 1 (б). Показан график среднееквадратичного отклонения координат атомов от стартовой структуры из расчетов DFT. Скачки RMSD отвечают конформационным переходам, связанным с вращением вокруг связи Fe-S. Метод силового поля предсказывает наличие 4 устойчивых конформаций, 2 из которых характеризуются наибольшей заселенностью на траектории 1000 пс. Данный результат в целом согласуется с квантово-химическими расчетами комплекса **1**.

Работа выполнена в рамках госзадания по тем.карте АААА-А19-119071890015-6.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИНИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ ТИОФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОДЕ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Крапивин В.Б.¹, Лужков В.Б.^{1,2,@}, Санина Н.А.^{1,2}

¹*Институт проблем химической физики РАН*

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

@vbl@icp.ac.ru

Монооксид азота (NO·) является сигнальной молекулой, участвующей в передаче нервных импульсов, регуляции сердечно-сосудистой системы, иммунной защите и апоптозе. Динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ), наряду с нитрозотиолами, являются устойчивыми переносчиками NO· в живых организмах. Образование таких комплексов приводит к стабилизации монооксида азота и защите клеток от его разрушительного действия. В связи с этим дизайн новых синтетических ДНКЖ является перспективным направлением создания лекарственных препаратов, обладающих NO-донорной активностью.

Донорная активность ДНКЖ зависит как от структуры комплекса, так и от свойств окружающей среды. Известно, что моноядерные серанитрозильные комплексы диссоциируют в водном растворе, причем наиболее вероятным процессом в этом случае является отщепление серасодержащего лиганда [1].

На сегодняшний день синтезирован и исследован ряд комплексов железа(II) с лигандами на основе тиомочевины и ее производных. В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты с целью определить общие закономерности механизма отщепления серасодержащих лигандов в бескислородной водной среде. В качестве объекта исследования выбран ДНКЖ с тиоформальдегидным лигандом $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SCH}_2)_2]^+$ (**1**), являющийся наиболее простым в ряду подобных соединений. Расчеты проводились в теории функционала плотности с использованием функционала TPSSH и континуумной модели растворителя SMD.

Общая схема гидролиза представлена на рис. 1. Наиболее вероятным процессом является присоединение молекулы воды к комплексу **1** в одно из двух возможных положений с образованием предреакционных интермедиатов **2a** и **2b**. Затем происходит отщепление SCH_2 с низким барьером и образование продукта **3**. Отщепление второго лиганда происходит по аналогичному механизму.

Относительные энергии продуктов 1-й и 2-й ступеней гидролиза составляют -19,2 и -27,9 кДж/моль соответственно, а барьеры диссоциации лежат в диапазоне 1-4 кДж/моль.

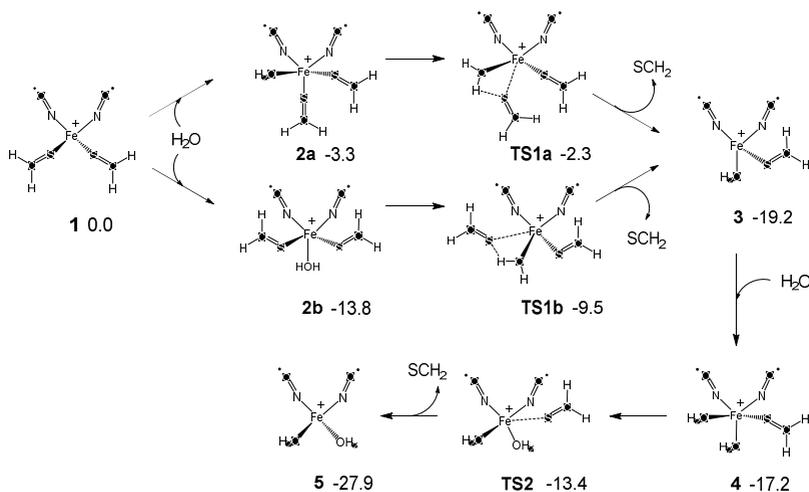


Рис. 1. Схема отщепления тиоформальдегида по ассоциативному механизму для комплекса **1** в водном растворе. Показаны относительные энергии (кДж/моль), рассчитанные методом TPSSH/def2-TZVP.

Были рассчитаны константы кислотности комплексов **2a**, **2b** и **3**. Значения pK_a оказались близкими к 14, что говорит об устойчивости аквакомплексов в нейтральном водном растворе.

Отщепление NO при сохранении связей железо-лиганд, а также димеризация с образованием биядерного тетранитрозильного комплекса, содержащего мостиковые атомы серы, оказались энергетически невыгодными процессами.

Работа выполнена в рамках госзадания по тем.карте АААА-А19-119071890015-6.

[1] Емельянова Н.С., Шатко Н.Ю., Санина Н.А., Алдошин С.М., 2017, Изв. АН. Сер.хим., **10**, 1842-46.

**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ИНГИБИРОВАНИЯ ПЕНИЦИЛЛИН-
СВЯЗЫВАЮЩЕГО БЕЛКА 2 ИЗ ШТАММОВ FA19 И 35/02
NISSERIA GONORRHOEAЕ ЦЕФТРИАКСОНОМ**

Кривицкая А.В.^{1,@}, Хренова М.Г.^{1,2}

¹ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, Россия

²МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

@al_krivickaya@mail.ru

Пенициллин-связывающие белки (РВР2) катализируют последние стадии образования пептидогликана клеточной стенки бактерий. Из-за внешнего сходства субстрата РВР2 с антибиотиками, содержащими β-лактамное кольцо, последние способны ингибировать действие РВР2 и тем самым вызывать гибель бактерий [1].

В последние годы в клинической практике участились случаи выявления резистентности РВР2 из штаммов возбудителя гонореи *Nisseria gonorrhoeae* к цефалоспориновым антибиотикам расширенного спектра. За возникновение резистентности отвечают мутации в гене *penA*, кодирующем РВР2 *N. gonorrhoeae*. Известны дикий штамм FA19, не проявляющий устойчивости, и штамм 35/02, обладающий рядом мутаций, которые позволяют ему быть высоко устойчивым к действию антибиотиков цефалоспоринового ряда [2]. Точного механизма реакции ингибирования РВР2 на данный момент не установлено для обоих штаммов, также как и не выявлено определенных факторов, влияющих на возникновение резистентности к цефалоспоринам.

В работе выполнено молекулярное моделирование механизма реакции ингибирования РВР2 из штаммов FA19 и 35/02 антибиотиком цефалоспоринового ряда цефтриаксоном. С помощью метода зонтичной выборки построены энергетические профили каждой стадии [3]. Найдены сходства и различия в протекании реакции, а также указаны факторы, которые предположительно могут быть одной из причин возникновения резистентности. Рассчитаны молекулярно-динамические траектории фермент-субстратных комплексов, позволяющие проанализировать состояния активных центров и выявить наличие реакционных структур.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-74-10056.

[1] Sauvage E. et al., 2008, FEMS Microbiol. Rev. **32**. 234-258

[2] Tomberg J. et al., 2017, Biochem. **56**. 1140-1150

[3] Kumar S. et al., 1992, J. Comput. Chem. **13**. 1011-1021

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ В РАСТВОРЕ

Кубенко В.Г.[@], Ревегук З.В., Кононов А.И.

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

[@]varvara.kubenko@mail.ru

Люминесцирующие кластеры серебра на олигонуклеотидных матрицах являются перспективными объектами для использования в биоимиджинге [1] и сенсорике *in vivo* [2]. Однако при помещении комплексов ДНК и серебра (ДНК-Ag) в живые системы, люминесценция пропадает, поэтому необходимо проверить влияние на стабильность следующих факторов: выгорание из-за облучения, температура, pH среды. Исследуемыми объектами были комплексы ДНК1-Ag (CCACCCCTCCCGTTTT) и ДНК2-Ag (TCCCCACCCA CCCCCGC CCC) (рис. 1).

Для оценки влияния выгорания на стабильность два комплекса кластеров облучали в спектрофлуориметре. С каждым измерением интенсивность люминесценции уменьшается не более, чем на 1% в случае ДНК1-Ag и не более, чем на 2% в случае ДНК2-Ag. Падение интенсивности, скорее всего, связано с разрушением флуорофоров. В целом комплексы показали высокую фотостабильность. Для выявления температурной зависимости были исследованы кластеры на основе ДНК1. Исследование показало, что комплекс ДНК1-Ag остается стабильным при воздействии низкой температуры до 60°C. При более высоких температурах кластеры начинают разрушаться. Для определения влияния pH среды к кластерам добавляли раствор гидроксида натрия (NaOH) и азотистой кислоты (HNO₃). Комплексы оказались чувствительны к изменению pH среды: при отклонении от нейтрального значения pH интенсивность пика люминесценции уменьшается.

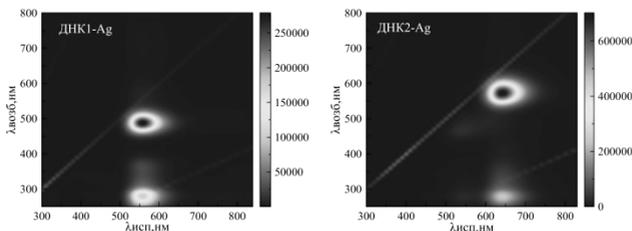


Рис. 1. 3D спектры люминесценции ДНК1-Ag (слева) и ДНК2-Ag (справа)

- [1] Palmal, S. & Jana, N. R. Gold nanoclusters with enhanced tunable fluorescence as bioimaging probes: Gold nanoclusters with enhanced tunable fluorescence. *WIREs Nanomed Nanobiotechnol* 6, 102–110 (2014).
- [2] Guo, W., Yuan, J. & Wang, E. Oligonucleotide-stabilized Ag nanoclusters as novel fluorescence probes for the highly selective and sensitive detection of the Hg²⁺ ion. *Chem. Commun.* 3395 (2009).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЛУТАТИОНА С ДИНИТРОЗИЛЬНЫМ КОМПЛЕКСОМ ЖЕЛЕЗА С N,N'- ДИМЕТИЛТИОМОЧЕВИНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Кусьяпкулова А.Б.^{1,2,@}, Покидова О.В.², Куликов А.В.^{1,2}, Санина Н.А.^{1,2,3}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

²Институт проблем химической физики РАН

³Научно-образовательный центр «Медицинская химия»

Московского государственного областного университета

@kusyapkulova.albina@yandex.ru

За последние годы надежно установлено, что железо-серные нитрозильные комплексы считаются относительно стабильной формой существования NO в организме [1]. Их синтетические аналоги, динитрозильные комплексы (ДНКЖ), имеют ряд преимуществ перед другими классами экзогенных доноров NO. К таким преимуществам относится наличие в структуре не только групп NO, но и функциональных тиолигандов. ДНКЖ эффективны при низких терапевтических дозах и не требуют активации для генерации NO. В данной работе мы исследовали комплекс $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2)_2(\text{NO})_2]\text{BF}_4$ [2] из семейства ДНКЖ, перспективный для лечения социально значимых заболеваний. Комплекс снижает жизнеспособность и тормозит пролиферацию клеток множественной миеломы [3]. Изучение механизмов разложения и трансформации ДНКЖ - важный этап исследований с точки зрения дальнейшего использования этого класса соединений. Особое внимание следует обратить на возможные реакции обмена тиоловых лигандов ДНКЖ на биологически важные тиолы *in vivo*. GSH был выбран в качестве одного из этих внутриклеточных тиолов. Это самый распространенный небелковый тиол в живых организмах, выполняющий множество функций [4].

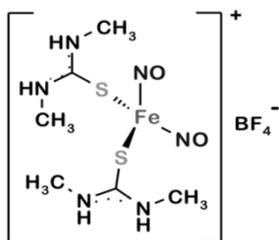


Рисунок 1. Структура ДНКЖ $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2)_2(\text{NO})_2]\text{BF}_4$.

Целью данной работы является изучение взаимодействия восстановленного глутатиона с нитрозильным комплексом с N, N'-диметилтиомочевинными лигандами.

В ходе работы было изучено разложение ДНКЖ в водном буферном растворе и в присутствии GSH методами УФ-видимой спектроскопии, реакции Грисса и ЭПР-спектроскопии. В системе с GSH в спектре поглощения появляются два максимума при 312 и 363 нм, которые отсутствуют в спектре исходного комплекса, а сигнал ЭПР с $g = 2.03$ исчезает. Это указывает на образование биядерного комплекса с GS-лигандами, который является более стабильным соединением, чем исходный ДНКЖ.

Работа выполнена за счет гранта президента (№ МК-1634.2021.1.3.) и по теме Государственного задания, № гос. регистрации № АААА-А19-119071890015-6.

[1] Vanin A.F., 1991, FEBS Letters. **289**. 1–3.

[2] Shmatko N.Yu, Korchagin D.V., Shilov G.V., et.al., 2017, Polyhedron. **137**. 72–80.

[3] Akentieva N.P., Sanina N.A., Prichodchenko T.R., Gizatullin A.R, Shkondina N.I, Shushanov S.S., Stupina T.S., Aldoshin S.M., 2019, Dokl. Biochem. Biophys. **486**. 238–242.

[4] Kalinina E.V., Chernov N.N., Novichkova M.D., 2014, Biochemistry. **79**. 1562-1583.

**ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
КОМПЛЕКСОВ ЦЕФАЛОСПОРИНОВ С МЕТАЛЛО- β -
ЛАКТАМАЗОЙ L1 НА ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
БАКТЕРИАЛЬНОГО ФЕРМЕНТА**

Левина Е.О.^{1,2,@}, Хренова М.Г.^{1,2,3}, Астахов А.А.⁴, Цирельсон В.Г.⁴

¹ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия

³МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия

⁴РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

@levina.eo@phystech.edu

В связи с растущим числом случаев антибиотикорезистентности в клинической практике, возникает необходимость в создании новых соединений с заданной фармацевтической активностью. Одним из препятствий на пути рационального дизайна лекарственных средств является недостаточное понимание влияния перестройки химических связей в активных центрах ферментов на каталитические свойства различных субстратов. Комбинация методов квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ) и квантово-топологического анализа электронной плотности активных центров вдоль реакционного пути позволяет преодолеть имеющиеся трудности. Мы показали это на примере реакции гидролиза антибиотиков цефалоспоринового ряда бактериальным ферментом металло- β -лактамазой L1 (L1 M β L) [1] и выявили факторы, ответственные за различную гидролитическую активность L1 M β L в отношении родственных соединений.

В данной работе исследован процесс гидролиза десяти цефалоспоринов L1 M β L. Каталитические константы (k_{cat}) рассмотренных субстратов находились в диапазоне 1,1 – 80 с⁻¹. Квантово-топологический анализ проводился для активных центров (КМ подсистем), соответствующих стационарным точкам на ППЭ, рассчитанных методом КМ/ММ. Анализировалась электронная плотность КМ-подсистем, вычисленная при явном учете эффектов окружения ММ-подсистем. КМ подсистема описывалась на уровне теории PBE0-D3/6-31G**^{*}; ММ часть моделировалась с использованием параметров силового поля AMBER. Взаимодействие КМ и ММ подсистем описывалось в рамках электронного внедрения.

Механизм гидролиза цефалоспоринов L1 M β L состоит из трех последовательных стадий. Сначала происходит нуклеофильная атака

ОН⁻ иона, приводящая к разрыву С-N связи β-лактамного кольца, после чего осуществляется перенос протона на атом N через каталитический аспаратат (лимитирующая стадия) [2]. Дескрипторы электронной плотности в критической точке внутримолекулярной водородной связи N-H...O в молекуле цефалоспорина в переходном состоянии лимитирующей стадии реакции продемонстрировали наличие значительной корреляции с константами скоростей. Это позволяет считать данное взаимодействие ключевым для гидролитической активности L1 MβL в отношении цефалоспоринов [1, 3].

Анализ индексов делокализации электронов и распределения плотности дырки Ферми в фрагменте N-H...O указывают на значительную роль электронного обмена в реакции цефалоспоринов с L1 MβL. Обменная корреляция обуславливает различную локализацию неподеленной электронной пары атома N в частично гидролизованных цефалоспоринов, что, в свою очередь, влияет на скорость реакции. Для субстратов с низкими константами скоростей характерны большая делокализация неподеленной пары атома N в направлении фрагмента Н-О в переходном состоянии, чем для субстратов с высокими значениями k_{cat} . Поскольку в частично гидролизованном субстрате неподеленная пара атома N сопряжена со связью С=C шестичленного кольца цефалоспоринов, особенности делокализации электронов в данном фрагменте также оказываются связанными со скоростью гидролиза субстратов. Для быстро гидролизующихся соединений связь С-С имеет большую кратность и в большей степени напоминает С=C связь в полностью гидролизованных цефалоспоринов, чем для медленно гидролизующихся антибиотиков. Анализ тензора делокализации электронов и функции линейного отклика подтверждают, что большая делокализация электронной пары в направлении связи С=C также приводит к более медленному гидролизу цефалоспориновых антибиотиков.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-74-10056).

[1] Levina E.O., Khrenova M.G., Astakhov A.A., Tsirelson V.G. 2020, RSC Adv. **10**. 8664-8676

[2] Khrenova M.G., Nemukhin A.V. 2018, J Phys Chem. **112**. 1378-1386

[3] Khrenova M. G., Krivitskaya A. V., Tsirelson V. G. 2019, New J. Chem. **43**. 7329-7338

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА РАСПАД НИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С N-ЭТИЛТИОМОЧЕВИННЫМИ ЛИГАНДАМИ

Марьина А.В.^{1,2,@}, Покидова О.В.², Емельянова Н.С.^{1,2}, Санина Н.А.^{1,2,3}

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

²Институт проблем химической физики РАН

³Научно-образовательный центр “Медицинская химия”

Московского государственного областного университета

@shuremana@yandex.ru

Монооксид азота (NO) является одной из важнейших молекул, влияющих на различные физиологические и биохимические процессы в организме человека. В современной медицине широко распространены лекарственные препараты на основе экзогенных доноров NO, действие которых направлено на высвобождение этой молекулы в свободном виде. Однако данные препараты имеют существенные недостатки, связанные с необходимостью их дополнительной активации, а так же развитием эффекта толерантности. Поэтому важным направлением в области медицины и биохимии является поиск и исследование соединений, которые будут эффективно осуществлять доставку NO и иметь минимум недостатков.

Одними из перспективных соединений-экзогенных доноров NO являются нитрозильные комплексы железа (НКЖ) с функциональными серосодержащими лигандами, которые самопроизвольно генерируют NO в процессе гидролиза. Известно, что данные комплексы способны реагировать с кислородом, который может встраиваться по различным связям в структуру комплекса. Следовательно, возможно несколько путей реакции, которые будут приводить к образованию целого ряда продуктов [1].

В данной работе был исследован моноядерный катионный комплекс с N-этилтиомочевинными лигандами (ЕТМ) $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_2\text{H}_5))_2(\text{NO})_2]^+\text{Cl}^- \cdot [\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_2\text{H}_5))\text{Cl}(\text{NO})_2]^0$, синтезированный в лаборатории структурной химии ИПХФ РАН [2]. Данный комплекс обладает высокой избирательной токсичностью по отношению к клеткам глиобластомы A-172 [3].

Целью настоящей работы является изучение влияния кислорода на процесс трансформации ЕТМ. Исследования по распаду комплекса проводили в аэробных и анаэробных условиях. Было показано, что в спектрах в аэробных условиях в области 280-370 нм наблюдается

нарастание широкого плеча, которое отсутствует в анаэробных условиях, что говорит об образовании продуктов при взаимодействии комплекса с кислородом.

Также, была сравнена NO-донорная активность комплекса в анаэробных и аэробных условиях с помощью селективного сенсорного электрода и реакции Грисса (по кинетике накопления нитрит-ионов). Установлено, что на воздухе комплекс быстрее и эффективнее донирует NO. Для оценки влияния кислорода с помощью квантово-химического метода была предложена модель взаимодействия комплекса с кислородом и рассчитаны возможные продукты реакции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00316) и по теме Государственного задания, № гос. регистрации № АААА-А19-119071890015-6.

[1] Emel'yanova N.S., Pokidova O.V., 2021, *Inorg. Chimica Acta*. **522**. 120361

[2] Sanina N.A., Shmatko N.Y., 2016, *J. of Coord. Chem.* **69**.812–825

[3] Sanina N.A., Shmatko N.Y., 2017, *Molecules*. **22**.1426

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ БЕЛКОВ СЫВОРОТКИ КРОВИ ЗДОРОВЫХ ДОНОРОВ И БОЛЬНЫХ МНОЖЕСТВЕННОЙ МИЕЛОМОЙ

Михайлец Э.С.^{1@}, Чернышев Д.А.¹, Плотникова Л.В.¹,

Гарифуллин А.Д.², Кувшинов А.Ю.², Волошин С.В.², Поляничко А.М.¹

¹*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия*

²*ФГБУ РосНИИГТ ФМБА, г. Санкт-Петербург, Россия*

@elinamikhaillets@mail.ru

Множественная миелома (ММ) - онкологическое заболевание крови, для которого характерно скопление злокачественных В-лимфоцитов в костном мозге и крови, которые продуцируют и секретируют моноклональный иммуноглобулин (М-протеин). Принимая во внимание тот факт, что основными белками сыворотки крови являются альбумины и иммуноглобулины, а также то, что вторичная структура иммуноглобулинов представлена в основном β -структурами, можно предположить, что характерная для данного заболевания гиперпродукция иммуноглобулинов приводит к изменению соотношения между различными типами вторичных структур в сыворотке крови. Поэтому анализ вторичной структуры белков сыворотки крови даёт нам возможность выявить диспропорцию в соотношении белков различного типа, которая отвечает данному заболеванию. Одним из потенциально возможных методов диагностики ММ является метод инфракрасной спектроскопии, который является одним из самых чувствительных методов изучения особенностей вторичной структуры белка.

В работе исследовались образцы сыворотки крови здоровых доноров и больных множественной миеломой, предоставленные гематологической клиникой Российского научно-исследовательского института гематологии и трансфузиологии (г. Санкт-Петербург, Россия), где осуществлялось получение образцов сыворотки, а также их первичный анализ. Исследования образцов проводились в растворах D₂O в разборных кюветах из BaF₂ с длиной оптического пути 50 мкм. Измерения проводились на Фурье спектрометре Tenor27 (Bruker). Регистрация спектров проводилась с разрешением 2 см⁻¹ при количестве накоплений равным 128. Первичная обработка и анализ спектров проводилась с использованием ПО, поставляемого с прибором.

В полученных спектрах поглощения особый интерес представляет полоса Амид I ($1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$), которая является суперпозицией колебаний пептидных связей, находящихся в различных конформациях. Составляющие эту полосу колебания несут в себе информацию о наличии в белке спиральных участков, β -структур различного типа и неупорядоченных фрагментов. Для разложения полосы Амид I на составляющие проводился анализ спектра второй производной по методике, описанной ранее [1]. Вклад каждого типа вторичной структуры белка оценивался, как доля площади под соответствующим контуром в общей площади полосы Амид I. Анализ полученных данных показал уменьшение на 10-12% доли α -спиральных участков и увеличение на 5-8% содержания β -структур у пациентов с ММ по сравнению со здоровыми донорами [2, 3]. Было также установлено значение порогового соотношения α -спиральных участков к β -структурам, которое составило $0,81 \pm 0,02$. Основываясь на результатах данного исследования, можно сделать вывод, что метод ИК-спектроскопии показывает довольно многообещающие результаты при выявлении множественной миеломы.

Работа была выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ («Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины фармакологии и наноэлектроники», «Криогенный отдел»)

- [1] Поляничко А.М., Романов Н.М., Старкова Т.Ю., Костылева Е.И., Чихиржина Е.В., 2014, Анализ вторичной структуры линкерного гистона H1 по спектрам инфракрасного поглощения. Цитология, **56** (4), 316-322.
- [2] Тельная Е.А., Плотникова Л.В., Гарифуллин А.Д., Кувшинов А.Ю., Волошин С.В., Поляничко А.М., 2020, Инфракрасная спектроскопия сыворотки крови больных онкогематологическими заболеваниями. Биофизика, **65** (6), 1154-1160.
- [3] Чихиржина Е.В., Гарифуллин А.Д., Кувшинов А. Ю., Плотникова Л.В., Поляничко А.М., Тельная Е.А., Волошин С.В., 2020, Анализ вторичной структуры белков сыворотки крови больных множественной миеломой. Вестник СПбГУ. Медицина. **14** (4), 394-398.

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНА С
ФОСФОРИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

Михина П.А.^{1,2,@}, Мищенко Д.В.^{1,3}, Тараканов П.А.^{1,4},

Баулин В.Е.⁴, Гольдшлегер Н.Ф.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН*

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

³*Московский государственный областной университет*

⁴*Институт физиологически активных веществ РАН*

@mikhina.pb@gmail.com

Фталоцианины и их супрамолекулярные агрегаты находят применение во многих сферах, включая медицину, в том числе используются в фотодинамической терапии (ФДТ). [1] В основе ФДТ лежат три основных компонента: фотосенсибилизатор (ФС), накапливающийся в опухоли, свет и кислород. ФС накапливается в опухоли. При облучении светом с длиной волны близкой к максимуму его полосы поглощения, происходит образование активных форм кислорода (АФК), которые оказывают цитотоксическое действие на опухолевые клетки, ведущие к их разрушению. [2]

Для генерации АФК (преимущественно $^1\text{O}_2$) необходимо мономерное состояние фталоцианина и отсутствие агрегации в биологических средах. Одна из возможностей предотвращения агрегации ФС в водных условиях – использование ПАВ. [3]

В текущей работе рассмотрены свойства фталоцианината цинка с заместителями в макроцикле, содержащими окси(алкокси)фосфорильные группы в фосфатном буфере и растворе ПАВ. Фотохимические свойства фталоцианината цинка изучали в присутствии тушителей синглетного кислорода, а именно 1,3-дифенилизобензофурана (DPBF) и 9,10-бис(дигидроксифосфинилметил) антрацена (AnthX₂) в растворе DMSO и микрогетерогенной водной среде на основе катионного ПАВ – дecilтрибромидфенилфосфония (СТРВ). Спектры поглощения во времени регистрировали с помощью спектрофотометра Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies Baysan Leras Free, Малайзия) с интерфейсом для компьютерной записи спектров и термостатированного держателя кюветы, а также с многофункциональным спектрофотометром TECANSPARK 10M (Tecan, Швейцария) в темноте при 24,3°C. Исследуемые растворы облучали лазером АЛХТ-ЭЛОМЕД (Россия) (λ

= 670 нм, оптической мощностью излучения 0,3 Вт) в непрерывном режиме от 1 до 50 секунд.

Результаты исследования показывают, что фталоцианинат цинка IV с фосфорильными группами в заместителях макроцикла обладает ключевыми свойствами: супрамолекулярная сборка в растворе, высокий квантовый выход синглетного кислорода $\Phi(\Delta IV)$ в DMSO и микрогетерогенной среде на основе катионного цетилтрибромидфенилфосфония, низкая цитотоксичность. Соединение IV является перспективным фотосенсибилизатором и требует дальнейшего изучения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки № АААА-А19-119071890015-6 и АААА-А19-119112590105-7

[1] Гельфонд М.Л., 2007, Фотодинамическая терапия в онкологии, **8**

[2] Гамаюнов С.В., Шахова Н.М., Денисенко А.Н., 2014, «Фотодинамическая терапия – преимущества новой методики и особенности организации службы». **56**. 101 – 104

[3] Goldshleger N.F., Shestakov A.F., Ovsyannikova, 2008, Formation and functioning of electroactive coatings based on fullerenes and their derivatives. The role of non-covalent interactions. **77**. 815–835

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМЫ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ GFP-ПОДОБНЫХ БЕЛКОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Мулашкин Ф.Д.^{1,@}, Захарова Т.М.,¹ Хренова М.Г.^{1,2}

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, Россия

@fedor.mulashkin@gmail.com

Семейство GFP-подобных белков играет важную роль в визуализации процессов *in vivo*: локализация и взаимодействие белков, измерения внутриклеточных концентраций ионов, отображение экспрессии генов и т. д.

В данной работе исследуется возможность построения форм полос поглощения с помощью методов машинного обучения для белков mNeonGreen, SHardonay, Citrine, mTFP1, PhiYFP, eGFP, YFP, eYFP, lanYFP и Venus. В предыдущих исследованиях по данной тематике было показано, что энергия вертикального электронного перехода прямо пропорциональна вариации дипольного момента при возбуждении молекулы (DMV), поэтому данный параметр был выбран в качестве прогнозируемого в методах машинного обучения.

Тренировочный набор данных нейросети для каждого белка был построен из вариации дипольного момента системы в 400 точках молекулярно-динамической (МД) траектории с потенциалами квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ) при длине всей траектории равной 10 000 пс (10 000 точек с шагом 1 фс) и геометрических параметров квантово-механической части в трех различных вариантах: все геометрические параметры (длины связей, углы, двугранные углы), длины связей и двугранные углы и только длины связей.

По результатам исследования систем, состоящих из хромофоров белков и их ближайшего аминокислотного окружения, были получены полосы поглощения для всех исследуемых белков.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-13-01051).

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ФОСФОТРИЭСТЕРАЗЫ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ С КМ/ММ ПОТЕНЦИАЛАМИ

Мулашкина Т.И.^{1,@}, Кулакова А.М.¹, Хренова М.Г.^{1,2}

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
г. Москва, Россия*

²*Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ “Фундаментальные основы
биотехнологии” РАН, г. Москва, Россия*

@arxipova.t.i@gmail.com

Фосфотриэстеразы известны своей способностью гидролизовать органофосфаты, что используется для ликвидации загрязнений от огнезащитных средств, которые являются канцерогенными. В данной работе исследован гидролиз органофосфатов как с активированной уходящей группой (дибутил-4-нитро-фенилфосфат), так и с инактивированной уходящей группой (дибутилфенилфосфат) фосфотриэстеразой из бактерии *Pseudomonas diminuta* (Pd-РТЕ).

Для изучения реакционной способности фосфотриэстеразы использовались подходы молекулярной динамики с КМ/ММ потенциалами (КМ/ММ-МД) с добавлением смещающего потенциала методом *umbrella sampling*. Методом квантовой механики описывались активный центр фосфотриэстеразы, который включает d-металлы, гидроксид-анион, His55, His57, карбоксилированный Lys169, His201, His230, His254, Asp301, и органосфосфат. В расчетах квантовой части использовали неограниченный метод теории функционала плотности: функционал РВЕ0 с дисперсионной поправкой D3 и базис 6-31G**. Для описания молекулярно-механической части использовалось силовое поле CHARMM. Процесс гидролиза описывается двумя стадиями: образование интермедиата и получение комплекса фермент-продукт. Для описания данных стадий в качестве коллективных переменных были выбраны расстояния от фосфора до кислорода гидроксид-аниона (P-O_H) и до кислорода уходящей группы (P-O₃), соответственно.

Данные полученные в ходе КМ/ММ-МД *umbrella sampling* моделирования обрабатывали методами анализа взвешанных гистограмм (WHAM) и зонтичного интегрирования (UI), что позволило получить профили энергии Гиббса реакций гидролиза. Их анализ показал, что гидролиз дибутил-4-нитро-фенилфосфата происходит с невысокими барьерами, тогда как гидролиз дибутилфенилфосфата не осуществим. Таким образом, показана

неспособность Pd-РТЕ гидролизовать органофосфаты с инактивированной уходящей группой.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-33-70001).

МОРФОМЕТРИЯ И МАГНИТНЫЙ ТАРГЕТИНГ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК

Нагайникова А.А.^{1,@}, Балакина А.А.², Мищенко Д.В.², Коплак О.В.²

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

@Anasnasiia@inbox.ru

Несмотря на стремительный интерес к использованию магнитных наночастиц в медицине, все еще наблюдается огромный разрыв между результатами *in vitro* и *in vivo*. Неразрешенной также является проблема относительно внутреннего эффекта наночастиц на отдельные клетки. Решающим фактором выступает форма клеток, поскольку поглощение и токсичность одних и тех же наночастиц сильно зависит от формы клеток [1]. Новым подходом в магнитной терапии является использование наночастиц сложной (не сферической) формы, например кубической (рис. 1а).

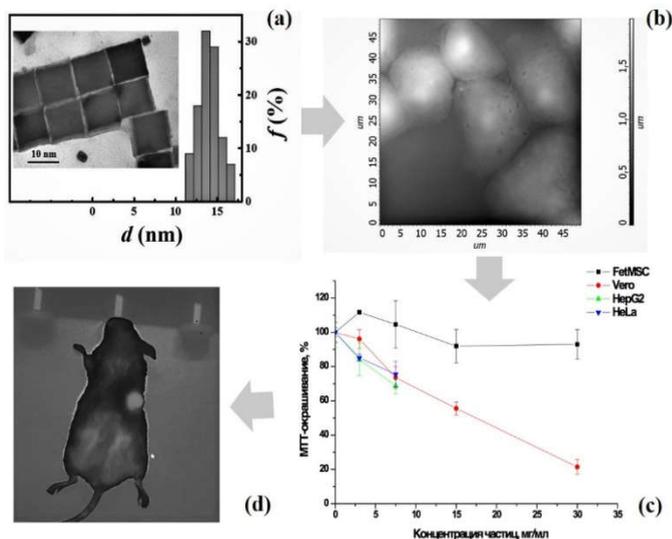


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение магнитных наночастиц CoFe_2O_4 и их распределение по размерам (а), магнитомеченные клетки HeLa (b), цитотоксичность магнитных наночастиц (с), магнитный таргетинг и *in vivo* визуализация распределения наночастиц (d).

В нашей работе методом атомно-силовой микроскопии получены данные о морфологии поверхности клеток Hela до и после введения магнитных наночастиц (рис. 1b). В нашем случае использовались магнитные наночастицы феррита кобальта CoFe_2O_4 , кубической формы, которые имели узкое распределение по размерам. Частицы демонстрировали узкую петлю гистерезиса при комнатной температуре и могли быть легко функционализированы флюоресцентной меткой. Прослежена динамика изменения топологии поверхности клетки во времени от живой до мертвой путем измерения морфологии в жидкости (питательной среде). Прослежено образование дефектов мембране клетки вследствие проникновения магнитных наночастиц разного диаметра. Установлено, что МНЧ малого диаметра практически не оставляют дефектов на поверхности клеток, в то время как «большие» (≈ 200 нм) наночастицы приводят к образованию почти микронных дырок в поверхности мембраны клетки.

Были проведены эксперименты по изучению цитотоксичности магнитных частиц, которые выявили хорошую выживаемость для нормальных клеток (рис. 1c). Использовались линии нормальных клеток FetMSC, Vero и линии опухолевых клеток HepG2, HeLa. Продолжительность культивирования клеток с частицами – 72 ч. Значение МТТ-окрашивания упало практически в 5 раз для опухолевых клеток с увеличением концентрации частиц.

Эксперименты *in vivo* показали, что область с внутривенно введенными флуоресцентными частицами отчетливо видна в красном и синем канале флуоресцентного изображения (рис. 1d). Магнитные наночастицы локализовались в месте укола и сопровождалась интенсивным свечением. На жизнеспособность мыши введение МНЧ не повлияло. Таким образом, магнитные наночастицы CoFe_2O_4 диаметром 14 нм, функционализированные флуоресцентными метками и демонстрирующие хорошую биосовместимость могут быть применимы для клинического использования.

[1] F. Farvadi, M.H. Ghahremani, F. Hashemi, M. Reza Hormozi-Nezhad, M. Raoufi, S. Zanganeh, F. Atyabi, R. Dinarvand, M. Mahmoudi, Journal of Colloid and Interface Science, 531, 245-252, (2018).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВАНТОВОГО ВЫХОДА ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

Новиков М.В.^{1,2,@}, Тютерева Ю.Е.^{1,2}, Снытникова О.А.³,
Поздняков И.П.^{1,2}

¹*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН*

²*Новосибирский государственный университет*

³*Международный томографический центр СО РАН*

@m.novikov1@g.nsu.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 •ОН радикалов под действием УФ излучения [2]. Однако информации об квантовых выходах •ОН радикалов ($\phi_{\text{ОН}}$) при возбуждении таких систем крайне мало. В тоже время, величина $\phi_{\text{ОН}}$ является одним из основных параметров для применения любой фотосистемы в AOPs. В данной работе представлены подход к определению значений $\phi_{\text{ОН}}$ при УФ фотолизе оксалатных комплексов железа, наиболее часто используемых в работах по экологической фотохимии.

Подход основан на применении стационарного фотолиза гидроксокомплекса FeOH^{2+} в качестве системы сравнения с хорошо известным значением $\phi_{\text{ОН}}$ и бензола в качестве селективной ловушки •ОН радикалов. Количество образующегося гидроксильного радикала определяли хроматографическим методом по выходу фенола, основного продукта окисления бензола данным радикалом. Впервые были определены $\phi_{\text{ОН}}$ для наиболее популярной Fe(III)-оксалатной фотосистемы в широком диапазоне исходных параметров (рН, концентрация оксалата и ионов Fe(III)). Показано что $\phi_{\text{ОН}}$ слабо меняется при варьировании этих параметров в широких пределах (рН от 3.2 до 6.5, концентрация ионов железа и оксалат-ионов от 0.03 до 0.25 мМ и от 0.4 до 10 мМ, соответственно) и достигает величины 0.25 в оптимальных условиях. Полученные данные важны для разработки методов водоочистки с использованием природных комплексов трехвалентного железа с простыми карбоновыми кислотами.

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *N*-ЭТИЛТИОМОЧЕВИННОГО НИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С АЛЬБУМИНОМ И ГЛУТАТИОНОМ

Покидова О.В.^{1,@}, Кормухина А.Ю.², Емельянова Н.С.^{1,2},
Куликов А.В.^{1,2}, Котельников А.И.^{1,2}, Санина Н.А.^{1,2,3}

¹*Институт проблем химической физики РАН*

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

³*Научно-образовательный центр «Медицинская химия»*

Московского государственного областного университета

@rov@icp.ac.ru

Нитрозильные комплексы железа (НКЖ) играют важную роль в процессах транспорта и хранения NO – полифункционального агента биорегуляции разнообразных физиологических процессов. Одним из перспективных представителей их синтетических аналогов, низкомолекулярных НКЖ с функциональными серосодержащими лигандами, является *N*-этилтиомочевинный комплекс $[\text{Fe}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_8\text{S})\text{Cl}(\text{NO})_2]^0$ $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_8\text{S})_2]^+\text{Cl}^-$ (комплекс 1) [1], показавший высокую цитотоксическую активность по отношению к клеткам глиобластомы (линии А-172) [2] и обладающий терапевтическим потенциалом для лечения сердечно-сосудистых заболеваний [3]. Предполагается, что, попадая в кровяное русло, НКЖ и их продукты распада могут взаимодействовать с Fe-и SH-содержащими белками, а также низкомолекулярными тиолами. С этой точки зрения, целью настоящей работы явилось изучение возможных путей трансформации комплекса в модельных системах с бычьим сывороточным альбумином (BSA) и восстановленным глутатионом (GSH).

С помощью УФ- и ЭПР-спектроскопии, амперометрии, флуоресценции, реакции Грисса и квантово-химического моделирования был проанализирован распад комплекса 1 в буфере и его взаимодействие с BSA и GSH. Установлено, что в водных растворах комплекса 1 происходит координация растворителя, отщепление NO-групп, Cl⁻ и тиолигандов. При этом катионная часть более стабильна, чем нейтральная. В смеси с BSA образуется белок-связанный продукт Fe(Cys34)(His39)(NO)₂ и, кроме того, исходный комплекс адсорбируется на поверхности белка, что приводит к его пролонгированному действию в качестве NO-донора. Константа связывания комплекса 1 с BSA: $K=4.9 \cdot 10^5 \text{M}^{-1}$. В системе с GSH

происходит замещение исходных лигандов комплекса 1 на GSH, сопровождающееся димеризацией. Образующийся продукт-биядерный комплекс GS⁻-лигандами Fe₂(GS⁻)₂(NO)₄.

Таким образом, GSH и BSA могут активно взаимодействовать с НКЖ и модулировать его свойства как потенциального препарата в процессе его биотрансформации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00316), синтез комплексов выполнен по теме государственного задания АААА-А19-119071890015-6.

- [1] Sanina N.A., et al., 2016, J. Coord. Chem. **69**. 812–25.
- [2] Sanina N.A., et al., 2017, Molecules. **22**.14.
- [3] Akentieva N.P., et al., 2019, Front. Pharmacol. **10**. 1277.

РОЛЬ ЗАРЯДОВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ В ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЦИТОХРОМОМ С И ЦИТОХРОМС-ОКСИДАЗОЙ

Полетаева Д.А.^{1,@}, Котельникова Р.А.¹, Файнгольд И.И.¹,

Краевая О.А.¹, Трошин П.А.¹, Котельников А.И.^{1,2}

¹*Институт проблем химической физики РАН*

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

@dapol@icp.ac.ru

Различные классы производных фуллеренов являются перспективными с точки зрения их использования в биомедицинской практике. Известно, что водорастворимые производные, состоящие из гидрофобного углеродного каркаса, несущего ряд гидрофильных солюбилизирующих групп, обладают широким спектром биологической активности [1].

Дыхательная цепь митохондрий представляет собой сложную многокомпонентную структуру, которая катализирует перенос электронов от NADH на молекулярный кислород в процессе окислительного фосфорилирования. На конечном этапе функционирования дыхательной цепи электрон переносится с комплекса III на комплекс IV (цитохромс-оксидазу) с участием цитохромас, что приводит к образованию градиента концентрации протонов на внутренней мембране митохондрий.

Полизамещенные производные фуллеренов (ППФ) с анионными или катионными аддендами могут проникать через клеточную и митохондриальную мембраны и селективно связываться с цитохромом С или цитохромс-оксидазой за счет комбинации гидрофобных и электростатических взаимодействий.

В настоящей работе проведено исследование влияния положительных зарядов цитохромас на реакции переноса электрона с его участием и способности шести водорастворимых катионных и анионных полизамещенных производных фуллеренов влиять на каталитическую активность цитохромс-оксидазы в митохондриях головного мозга крыс.

Было показано, что анионные ППФ могут связываться с цитохромом С, что может играть важную роль в процессе его выхода из мембран митохондрий или влиять на способность цитозольного цитохромас запускать процесс апоптоза. При этом катионное ППФ взаимодействует преимущественно с Cu-содержащим центром

цитохромс-оксидазы, конкурируя с цитохромомс за места связывания. В результате этого может происходить нарушение функционирования цепи переноса электронов, что приводит, с одной стороны, к снижению синтеза АТФ, а с другой стороны, к генерации супероксид анион-радикалов и других активных форм кислорода.

Таким образом, способность анионных производных фуллеренов специфически связываться с цитохромомс может быть одним из механизмов их цитопротекторного действия. Взаимодействие катионных производных фуллеренов с цитохромс оксидазой может существенно влиять на функционирование дыхательной цепи митохондрий, оказывая цитотоксическое действие.

Работа выполнена по теме государственного задания АААА-А19-119071890015-6.

[1] Goodarzi S., et. al., 2017, *Materials Today*.**20(8)**.460–480.

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНОГО ПИРИДОКСИНА В6НО

Приходченко Т.Р.^{1, @}, Балакина А.А.¹, Мумятова В.А.¹, Ступина Т.С.¹

Амозова В.И.¹, Неганова М.Е.², Мищенко Д.В.^{1,3,4}

¹*Институт проблем химической физики РАН,*

²*Институт физиологически активных веществ РАН,*

³*Московский государственный областной университет,*

⁴*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

@ t_prikhodchenko@list.ru

Максимальная эффективность химиотерапии онкологических заболеваний достигается при использовании высоких доз противоопухолевых средств, например таких как антрациклиновые антибиотики (доксорубин) и комплексы платины (цисплатин). Однако высокие дозы противоопухолевых препаратов могут вызывать серьезные побочные токсические эффекты, приводящие к поражению нормальных органов и тканей. Известно, что развитие злокачественных новообразований сопровождается активацией генерации активных форм кислорода (АФК) и интенсификацией процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ). В связи этим, актуален поиск соединений для адъювантной химиотерапии опухолей с антиоксидантной активностью и низкой токсичностью. Целью данной работы было изучение цитотоксических и антиоксидантных свойств нового гибридного соединения В6НО.

Для биологических исследований использовали культуры нормальных (*Vero*) и опухолевых клеток (*HepG2*), а также гомогенат головного мозга крыс. Культивирование клеток проводили по стандартной методике при температуре 37°C в атмосфере 5% CO₂. Животные содержались в стандартных условиях питомника вивария ИПХФ РАН. Внутриклеточное накопление АФК в условиях индукции окислительного стресса трет-бутилгидроксипероксидом определяли с помощью флуоресцентного красителя DCFH-DA. Для определения уровня внутриклеточного накопления NO использовали краситель DAF-FM DA. Исследование цитотоксичности проводили с помощью теста МТТ. Хелатирующую активность железа определяли по способности конкурировать с феррозином за связывание с ионами Fe²⁺. Способность соединений влиять на процесс самопроизвольного и

инициированного ПОЛ оценивали по изменению накопления малонового диальдегида. ПОЛ индуцировали в гомогенате головного мозга крысы с помощью реакции Фентона в присутствии ионов Fe^{2+}

Было показано, что B6NO проявляет антиоксидантные свойства в диапазоне концентраций от 5 до 80 мкМ, снижая при этом содержание АФК до контрольного уровня в нормальных клетках *Vero*, тогда как на опухолевые клетки *HepG2* этот эффект был значительно слабее, что может свидетельствовать о селективном действии этих антиоксидантов, кроме того, гибридное соединение B6NO проявляет антиоксидантные свойства при более низких концентрациях по сравнению с лекарственным препаратом витамином B6. Было показано, что B6NO хелатирует ионы железа на 94%, а витамин B6 в эквимоларной концентрации связывает ионы двухвалентного железа не более чем на 10%. Также показано, гибридное соединение B6NO ингибирует процессы индуцированного ПОЛ более эффективно, чем витамин B6. Было выявлено, что все исследуемые соединения вызывают внутриклеточное накопление оксида азота как в нормальных, так и в опухолевых клетках. В сочетании с противоопухолевыми препаратами доксорубицином и цисплатином B6NO не влиял на его цитотоксичность в отношении нормальных клеток и увеличивал или не снижал цитотоксичность в экспериментах на опухолевых клетках.

Было показано, что новое гибридное соединение B6NO является малотоксичным, проявляет антиоксидантные свойства за счет ингибирования реакции Фентона, а также снижает уровень внутриклеточного накопления АФК в условиях индукции окислительного стресса. Модификация витамина B6 нитрояблочной кислотой усиливает его антиоксидантные и NO-донорные свойства. Эти результаты указывают на высокий потенциал B6NO как перспективного антиоксидантного соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, тем. карта № АААА-А19-119092390041-5.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ КАТЕХОЛАМИНОВ В ВОДНО-ЛИПИДНОЙ И ВОДНОЙ СРЕДАХ

Рябкова В.А.^{1,@}, Тихонов И.В.¹

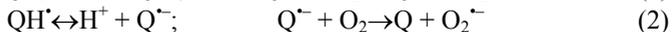
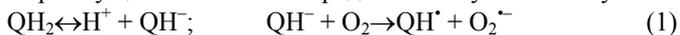
¹Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

@valeriya_ryabkova@mail.ru

Катехоламины (QH₂) являются производными пирокатехина, вследствие чего можно ожидать у них наличие антиоксидантных свойств. Нами исследована антиоксидантная активность катехоламинов (дофамина, ДОФА, норадреналина, адреналина) при 310 Кв двух модельных системах – при окислении метиллинолеата (ЛН) в мицеллах и тетрагидрофурана (ТГФ) в водном растворе.

Установлено, что все катехоламины не уменьшают скорость окисления ЛН при физиологическом значении рН 7,4, т.е. не проявляют ингибирующего действия. Ингибирование возможно только в присутствии фермента супероксиддисмутазы (СОД) в области низких концентраций (~10⁻⁵ М) катехоламинов. При более высоких [QH₂] происходит увеличение скорости окисления, т.е. они проявляют некоторое прооксидантное действие. Константы ингибирования лежат в диапазоне (3–5)·10³ М⁻¹·с⁻¹, а значения коэффициента ингибирования *f* – в диапазоне 2,9–4,7. Высокие значения *f* по сравнению с теоретическим (*f* = 2) объясняются циклизацией образующихся из QH₂ орто-хинонов с регенерацией ОН-групп.

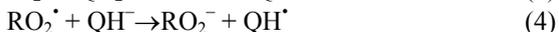
При снижении рН среды ингибирование окисления ЛН происходит в отсутствие СОД: с увеличением концентрации катехоламина происходит однозначное снижение скорости окисления (рис. 1а). Отсутствие антиоксидантных свойств у катехоламинов при рН 7,4 объясняется образованием радикалов O₂⁻ в побочных реакциях, протекающих преимущественно по ион-радикальному механизму:



В присутствии СОД происходит дисмутация супероксидных радикалов. При снижении рН уменьшается доля диссоциированных форм (QH⁻ и Q^{·-}), как следствие, снижается вклад побочных реакций. Этим объясняется наличие антиоксидантных свойств у катехоламинов при окислении ЛН в мицеллах в присутствии СОД при рН 7,4 и в отсутствие СОД при низких значениях рН.

Окисление ЛН в мицеллах протекает в мультифазной системе, в которой ингибирование возможно как внутри мицеллы посредством реакции (3), так и в водной среде посредством реакций радикального

отрыва (3) и переноса электрона (4). В качестве радикалов $RO_2\cdot$ в данных реакциях могут выступать: при ингибировании внутри мицеллы – пероксидные радикалы субстрата $LO_2\cdot$; при ингибировании в водной среде – радикалы $HO_2\cdot$, $O_2^{\cdot-}$, радикалы инициатора $gO_2\cdot$, $LO_2\cdot$ (реакция на поверхности мицеллы).



Исследовать отдельно реакции, протекающие в водной фазе, возможно с использованием модели окисления водорастворимого субстрата (ТГФ) в водном растворе. Нами установлено, что катехоламины проявляют ингибирующее действие при невысоких концентрациях ($<10^{-4}M$) даже в отсутствие СОД, при более высоких $[QH_2]$ степень ингибирования снижается. Влияние pH на антиоксидантную активность катехоламинов неоднозначно: при незначительном снижении pH до 6,8 происходит усиление ингибирующего действия, особенно в области высоких $[QH_2]$. Дальнейшее снижение pH приводит к уменьшению антиоксидантной активности (рис. 1б). По видимому, при снижении pH действуют два противоположных фактора: уменьшение доли ионизированной формы Q^- приводит к снижению доли побочной реакции (2), в то время как уменьшение доли QH^- приводит к снижению как побочной реакции (1), так и основной реакции ингибирования (4).

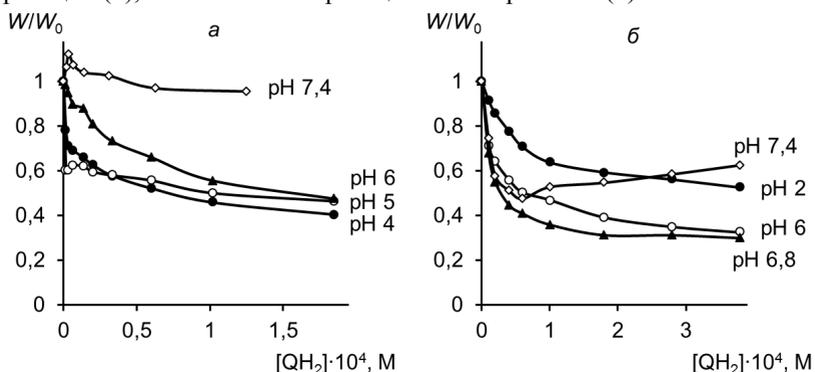


Рис. 1. Зависимость скорости окисления ЛН (0,01 М) в мицеллах (а) и ТГФ (2,48 М) в водном растворе (б) от концентрации дофамина при различных pH. $W_i(M \cdot c^{-1})$: $3,8 \cdot 10^{-9}$ (а), $4,6 \cdot 10^{-8}$ (б).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-13-00148.

ДИАДЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ФОТОТЕРАНОСТИКИ

Сизов Л.Р.^{1,@}, Ревина Д.В.^{1,2}, Рыбкин А.Ю.¹, Козлов А.В.¹,
Горячев Н.С.^{1,2}, Котельников А.И.^{1,2}

¹*Институт проблем химической физики РАН*

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

@Leo.Sizoff@yandex.ru

В настоящий момент активно развивается метод фототераностики– комбинации фотодинамической терапии (ФДТ), эффективного неинвазивного метода лечения онкологических заболеваний и метода флуоресцентной диагностики. Основную роль в данном методе играет препарат-фотосенсибилизатор (ФС), который при возбуждении светом генерирует высокотоксичные активные формы кислорода. Комбинацией локального облучения опухоли и избирательного накопления ФС достигается высокая селективность действия ФДТ, а наличие выраженного сигнала флуоресценции позволяет четко определять локализацию и границы опухоли. Сейчас во всем мире ведется активный поиск эффективных препаратов для фототераностики. Одним из способов создания высокоэффективных ФС является создание структур фуллерен-краситель.

Активная работа по созданию структур фуллерен-краситель ведется как в области фотовольтаики, так и для применения их в фотодинамической терапии рака [1]. Однако опубликовано весьма небольшое количество работ, в которых было бы описано создание диад фуллерена с красителем, имеющим выраженное поглощение в ближней инфракрасной (ИК) области спектра [2]. Данная область спектра привлекательна с точки зрения применения подобных структур в биомедицинских приложениях – фотодинамической терапии и флуоресцентной диагностики, т.к. в этой области спектра живые ткани обладают наибольшей прозрачностью.

Нами был синтезирован ряд ковалентно-связанных структур, в которых производное фуллерена C₆₀ (PCBM или другое монозамещенное производное) было соединено линкером с различными цианиновыми красителями, обладающими выраженным поглощением в красной и ближней ИК областях спектра. Примененные в работе методы синтеза, основанные на принципах «клик-химии», могут быть широко использованы для присоединения цианиновых красителей к производным фуллерена, имеющих

карбоксильную группу. Для полученных диад получили высокий выход целевого продукта (до 60%), ранее в работах с аналогичными соединениями достигали лишь 40% [2].

Кроме того, для данных структур не замечено сильного тушения интенсивности флуоресценции красителя фуллереном, что часто может существенно затруднять использование метода флуоресцентной диагностики для анализа биологической активности производных фуллерена. Диады фуллерен-краситель подобного типа могут быть интересны с точки зрения создания средств для клеточной визуализации и флуоресцентной диагностики различных структур на основе фуллеренов и оценке их биологической активности.

Исследования выполнены в рамках госзадания (номер госрегистрации А19-119112590105-7), при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-74-00107) и гранта Президента (МК-4079.2021.1.4).

[1] Rybkin A. Y., 2020, Dye. and Pigm. **180**. 108411

[2] Bouit P-A., 2010, Events. Chem. A Eur. J. **16**.9638

КАРДИОПРОТЕКТОРНОЕ ДЕЙСТВИЕ 2-ЭТИЛ-3-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛПИРИДИНА 2-НИТРОКСИСУКЦИНАТА НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ИШЕМИЧЕСКОЙ БОЛЕЗНИ СЕРДЦА

Смолина А.В.,^{1,@} Файнгольд И.И.¹, Солдатов Ю.В.¹, Полетаева Д.А.¹,
Макарцева Л.А.¹, Арешидзе Д.А.^{1,2}, Балакина А.А.¹, Мищенко Д.В.¹,
Котельникова Р.А.¹

¹*Институт проблем химической физики РАН*

²*Научно-исследовательский институт морфологии человека*

имени академика А.П. Авцына

@ansmolina@gmail.com

Ишемическая болезнь сердца (ИБС), характеризующаяся нарушением кровоснабжения миокарда вследствие поражения коронарных артерий сердца, лидирует среди причин смерти от сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ), являясь одной из ведущих медицинских проблем XXI века. Практически любое ССЗ связано с возникновением дисбаланса между образованием активных форм кислорода (АФК) и азота (АФА). Причиной ишемического повреждения является как прямое окислительное повреждение, так и неблагоприятная окислительно-восстановительная регуляция передачи сигналов посредством киназы и кальция, воспаление, ремоделирование сердца и др. [1].

Применяемые в клинике для терапии ССЗ органические нитраты у многих пациентов вызывают эффект привыкания, у других – побочные эффекты, требующие отмены этих препаратов. Поиск новых NO-доноров, воздействующих одновременно на несколько ключевых мишеней и процессов, связанных с развитием ИБС, является актуальной задачей.

В работе исследуется новое соединение 2-этил-3-гидрокси-6-метилпиридина 2-нитроксисукцинат (соединение I), сочетающее вазодилатирующие свойства органического нитрата и антиоксидантные свойства.

Для проведения исследований было осуществлено моделирование ИБС на мышцах C57B1/6J. С помощью подробного гистологического исследования препаратов миокарда животных с ИБС установлено, что внутрижелудочное введение соединения I снижает интенсивность ишемического повреждения миокарда мышцей (в том

числе уменьшает количество ишемизированных кардиомиоцитов). При терапии животных соединением I в дозе 10 мг/кг гистологическая картина миокарда соответствует норме. При анализе биохимических параметров крови мышей с экспериментальной ИБС выявлена нормализация соотношения концентраций сывороточных ферментов аланинаминотрансферазы (АСТ) и аспартатаминотрансферазы (АЛТ) при внутрижелудочном введении соединения I в дозах 5 и 10 мг/кг, что свидетельствует о его высоком терапевтическом эффекте. Исследуемое соединение оказывает комплексное биохимическое воздействие: подавляет развитие окислительного стресса в органах мышей с экспериментальной моделью ИБС, проявляет свойства ингибитора MAO-A, что необходимо для восстановления кардиомиоцитов после развития ИБС. Представленные результаты позволяют рекомендовать 2-этил-3-гидрокси-6-метилпиридина 2-нитроксисукцинат для более глубоких исследований в качестве терапевтически перспективной субстанции с кардиопротекторной активностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А19-119071890015-6.

[1] Daiber A., Andreadou I., Oelze M., Davidson S.M., Hausenloy D.J. 2021, *Free Radic. Biol. Med.* **163**, 325–343.

КИНЕТИКА ГЕМОЛИЗА ЭРИТРОЦИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИНИЦИАТОРОВ ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ

Соколова Е.М.^{1, @}, Дубенская Н.А.², Психа Б.Л.¹, Нешев Н.И.¹

¹Институт проблем химической физики РАН

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

@ sem89@icp.ac.ru

В рамках научного направления, берущего свое начало с пионерских работ Б.Н. Тарусова и Н.М. Эмануэля в 50-х годах прошлого века, получивших впоследствии широкое развитие в исследованиях Е.Б. Бурлаковой были многократно подтверждены фармакологические перспективы природных и синтетических ингибиторов пероксидного окисления липидов (ПОЛ) – биоантиоксидантов [1]. В связи с этим не теряя своей актуальности и практической значимости развитие биологических моделей, на которых осуществляется эффективное тестирование данных соединений на антиоксидантную активность. Эффективность разрабатываемой модели в первую очередь определяется качеством инициирования ПОЛ в биологическом субстрате. Это позволит эффективно дифференцировать антиоксидантную составляющую в действии химических соединений на биологический объект.

Работа посвящена исследованию пероксидного гемолиза эритроцитов под действием двух инициаторов пероксидного окисления липидов, 2,2'-Азобис (2-амидинопропан) дигидрохлорид (AAPH), относящийся к классу диазосоединений, и *трет*-бутилгидропероксид (t-BuOOH), из класса органических пероксидов.

AAPH в водной среде подвергается мономолекулярному терморазложению, которое эффективно протекает уже при 30-40°C, с образованием двух алкильных радикалов и выделением молекулярного азота. В кислородной среде алкильные радикалы вступают в быструю реакцию с кислородом с образованием пероксильных радикалов, которые снаружи атакуют двойные связи мембранных липидов, иницируя ПОЛ в мембране. Напротив, t-BuOOH легко проникает внутрь клетки, запуская в ней каскад сложных, до конца не изученных, реакций с участием гемоглобина в которых образуются радикальные продукты, включая оксоферрил-порфирин-катион-радикал (porphyrin⁺-Fe^{IV}=O), иницирующие процесс ПОЛ в мембране.

В широком диапазоне концентраций была исследована кинетика гемолиза 0,2%-ной суспензии эритроцитов мыши под действием AAPH и t-BuOOH. Оба соединения вызывали

концентрационнозависимый гемолитический эффект. Гемолитическую активность ААРН и t-BuOOH характеризовали величиной периода индукции гемолиза. В случае ААРН период индукции гемолиза зависел от начальной концентрации инициатора линейно, тогда как аналогичная зависимость для t-BuOOH была существенно нелинейной и хорошо аппроксимировалась биэкспоненциальной функцией вида $y = A_1 e^{-k_1 C} + A_2 e^{k_2 C} + y_0$, где k_1 и k_2 равны $2 \cdot 10^{-2}$ и $65 \cdot 10^{-2}$, соответственно. Такой характер зависимости может указывать на присутствие в системе двух различных факторов или процессов, влияющих на осмотическое равновесие клетки противоположным образом, что может приводить к уменьшению гемолитического отклика системы на воздействие с ростом концентрации инициатора. С этим согласуется более ранний выход гемолитических кривых на плато при самых высоких концентрациях t-BuOOH ($2 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-4}$). Это означает, что система приходит в равновесное состояние по осмотическому давлению и гемолиз прекращается.

Определение уровней образования ТБК-реактивных продуктов в мембранах эритроцитов свидетельствует об активации ПОЛ под действием ААРН и t-BuOOH. При этом в случае ААРН уровень ТБК-реактивных продуктов нарастал линейно с ростом концентрации, что соотносится с линейным снижением периода индукции гемолиза. В то же время накопление ТБК-реактивных продуктов в случае действия на эритроциты t-BuOOH при высоких концентрациях выходит на плато, что также соотносится с выходом на стационарный уровень зависимости величины периода индукции гемолиза от концентрации t-BuOOH.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что оба изученных нами соединения способны активировать пероксидное окисление липидов эритроцитарной мембраны. При этом линейное изменение периода индукции гемолиза соотносится с линейным накоплением ТБК-реактивных продуктов в мембране подтверждает представления об ААРН как о мономолекулярном генераторе пероксидных радикалов в водной среде. Одновременно, полученные данные подтверждают существенно более сложный характер процессов, протекающих при иницировании ПОЛ под действием t-BuOOH. С учетом вышесказанного можно сделать вывод, что на практике в качестве инициатора пероксидного гемолиза эритроцитов предпочтительнее использовать ААРН.

[1] Бурлакова Е. Б., 1985, Успехи химии. **54**. 1540 – 1556

**НИТРОЗИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА С
ТИОСЕМИКАРБАЗОНАМИ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ АГЕНТЫ:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА**

Старостина А.А.^{1,2,@}, Шилов Г.В.², Балакина А.А.²,
Черняк А.В.², Санина Н.А.^{1,2}

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

²*Институт проблем химической физики РАН*

@starostinarina@gmail.com

Нитрозильные комплексы железа (НКЖ) с серосодержащими лигандами - перспективный класс доноров оксида азота для применения в медицинской практике [1]. Поиск новых семейств S-лигандов представляет интерес для синтеза новых НКЖс противоопухолевой, антибактериальной и др. активностью. В настоящей работе синтезирован ряд новых органических S,N-лигандов – тиосемикарбазонов, исследованы их строение и свойства методами РСА, ЯМР и ИК спектроскопии. На примере 2-(4-метилбензилиден)-N-фенилгидразин-1-карботиоамида впервые показана возможность получения моно- и динитрозильного НКЖ реакцией обмена тиосульфатных лигандов в анионе $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_2]^-$ на тиосемикарбазоновые с выходом 62%. Новые комплексы изучены методами элементного анализа, ИК, ЯГР, ЭПР спектроскопии и амперометрии. Установлено, что динитрозильный комплекс обладает выраженным цитотоксическим действием: значения IC_{50} (мкМ) составляют 50,24 (глиобластома человека А-172); 35,33 (аденокарцинома шейки матки человека, клон М-HeLa) и 63,44 (гепатоклеточная карцинома человека HepG2). Мононитрозильный комплекс проявил наименьшую токсичность по отношению к нормальным клеткам Vero ($\text{IC}_{50} > 300$ мкМ) и выраженное цитотоксическое действие только в отношении клеток А172 ($\text{IC}_{50} = 150$ мкМ). Лиганд проявил незначительное цитотоксическое действие на всех исследуемых культурах.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием АААА-А19-119071890015-6.

[1] Алдошин С.М., Санина Н.А., 2015, «Фундаментальные науки – медицине: Биофизические медицинские технологии». 1. 72-102.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ИК ПОГЛОЩЕНИЯ БОЛЬНЫХ МНОЖЕСТВЕННОЙ МИЕЛОМОЙ И ЗДОРОВЫХ ДОНОРОВ

Чернышев Д.А.^{1,@}, Михайлец Э.С.¹, Тельная Е.А.¹, Плотникова Л.В.¹,
Гарифуллин А.Д.², Кувшинов А.Ю.², Волошин С.В.², Поляничко А.М.¹

¹*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия*

²*ФГБУ РосНИИГТ ФМБА России, г. Санкт-Петербург, Россия*

@lfybbk1399123@gmail.com

В настоящее время диагностика рака - одна из важнейших задач медицины. Множественная миелома (ММ) - одно из самых распространенных и с трудом поддающихся диагностике заболеваний. ММ характеризуется образованием кластеров злокачественных плазматических клеток в костном мозге, которые продуцируют и секретируют моноклональные иммуноглобулины (М-белки) или их фрагменты [1]. Из-за повышенного образования злокачественными клетками иммуноглобулинов в крови меняется соотношение содержания иммуноглобулинов к другим белковым структурам. Эти изменения могут быть зарегистрированы с помощью инфракрасной спектроскопии, которая оказалась очень многообещающим методом диагностики рака [2].

В данной работе были зарегистрированы спектры сыворотки крови больных ММ и здоровых доноров. Исследования образцов проводились в растворах D₂O в разборных кюветах из BaF₂ с длиной оптического пути 50 мкм по известной методике [3]. Измерения проводились на Фурье спектрометре Tenor27 (Bruker) с разрешением 2 см⁻¹ со 128 накоплениями. Первичная обработка и анализ спектров проводилась с использованием ПО, поставляемого с прибором.

Полученные спектры сыворотки крови чётко демонстрируют разницу между здоровыми донорами и пациентами с ММ в областях Амид I (1700-1600 см⁻¹), полосе поглощения боковых цепей (1600-1525 см⁻¹) и Амид II' (1500-1400 см⁻¹). Эти полосы интересны нам тем, что они содержат информацию о белковом составе сыворотки крови, который различается у больных ММ пациентов и здоровых доноров. ИК-спектры сыворотки сравнивали с точки зрения положения и интенсивности полос поглощения, а также минимумов между ними. Анализ спектров показал, что каждый пациент с ММ имеет в спектрах отличия от доноров. Хотя требуются дальнейшие исследования, полученные в данной работе результаты показывают, что

предлагаемый подход является весьма перспективным для диагностики ММ.

Работа была выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ («Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины фармакологии и наноэлектроники», «Криогенный отдел»).

- [1] Rajkumar S. V., 2016, Mayo Clinic Proceedings. **91**. 101-19
- [2] Плотникова Л.В., 2017, Вестник СПбГУ. **4**. 34-40
- [3] Telnaya E. A. 2020, Biophysics. **65**. 981-6

СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ЗОЛОТЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ С ПОМОЩЬЮ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

Чуйко Я.В.[@], Ревегук З.В., Кононов А. И., Буглак А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет, Кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров
[@]mareckawert@gmail.com

Тирозин - важное соединение в человеческом организме. Существует ряд патологий, связанных с нарушением его метаболизма: тирозинемия, алкаптонурия, витилиго и др. Поэтому важно уметь обнаруживать эту аминокислоту в биологических жидкостях, а также определять ее концентрацию. Нашей целью было разработать новый метод детекции с использованием люминесцентных металлических нанокластеров (НК). Тирозин (Тур), диоксифенилаланин (ДОФА) и триптофан (Трп) были выбраны в качестве соединений с аналогичной химической структурой для оценки селективности метода.

Протокол синтеза НК был следующим: аминокислоты растворяли в воде ($C = 2,25 \text{ mM}$) при $\text{pH}=1$ (с помощью HNO_3), затем добавляли AgNO_3 ($1,25 \text{ mM}$) или HAuCl_4 ($1,25 \text{ mM}$); образцы помещали в термостат при 37°C . Спектры поглощения и люминесценции записывали через 24 ч [1].

Обнаружено, что люминесцирующие золотые кластеры образуются при $\text{pH}=1$ на тирозине, триптофане и ДОФА. На рис. 1 показаны спектры поглощения (слева) и спектры люминесценции (справа) комплексов тирозина с серебром и золотом. Обнаружена одна люминесцирующая фракция комплексов тирозина с нанокластерами золота с максимумами возбуждения/испускания 360/470 нм (справа). Напротив, с наноструктурами серебра люминесценция не наблюдается.

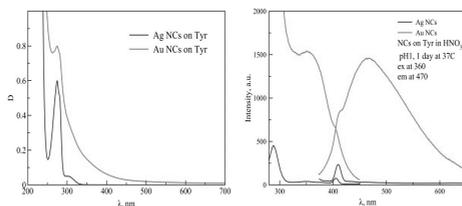


Рис. 1. Спектры поглощения (слева) и спектры люминесценции (справа) комплексов тирозина с серебром и золотом.

На рис. 2 представлены 2D-спектры люминесценции ДОФА (справа) и его комплекса с золотом (слева). Комплекс имеет максимум возбуждения/испускания на длине волны 330/450 нм. Также триптофан стабилизирует люминесцентную фракцию кластеров золота с максимумами возбуждения / испускания при 320/410 нм, 330/500 нм и 370/500 нм (рис. 3). Люминесцентных структур серебра не наблюдалось.

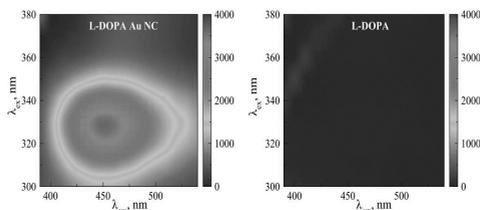


Рис. 2. Двумерные спектры люминесценции ДОФА (справ) и его комплекса с золотом (слева).

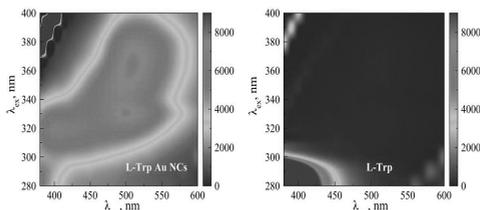


Рис. 3. Двумерные спектры люминесценции триптофана (справа) и его комплекса с золотом (слева).

Люминесценция нанокластеров золота, синтезированных на тирозине, ДОФА и триптофане, отличается параметрами возбуждения/испускания, что предполагает возможность селективного обнаружения аминокислот.

[1] Xiaoming Yang, Yawen Luo, Yan Zhuo, Yuanjiao Feng, Shanshan Zhu, Novel synthesis of gold nanoclusters templated with l-tyrosine for selective analyzing tyrosinase, *Analytica Chimica Acta*, 840, 87-92, 2014.

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ КОМПЛЕКСА 2-ПРОПИЛФЕНОЛА С Т4 ЛИЗОЦИМОМ (L99A/M102Q) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Юзабчук Д.А.^{1,@}, Книга А.Е.^{1,2}, Поляков И.В.^{1,2}, Немухин А.В.^{1,2}

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²Институт Биохимической Физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
г. Москва, Россия

@dmitry.yuzabchuk@gmail.com

В работе [1] было проведено исследование ряда органических соединений связанных в полости Т4 лизоцима (L99A/M102Q). В качестве исследуемых органических соединений были выбраны производные фенола и пирокатехина, которые являются двумя известными и изученными лигандами данного фермента. Для оценки стабильности изучаемых комплексов проводились расчеты алхимических абсолютных значений свободной энергии.

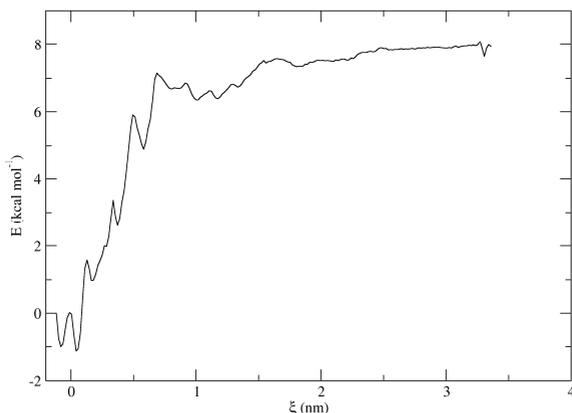


Рис 1. Профиль потенциала усреднённой силы вдоль координаты реакции диссоциации комплекса 2-пропилфенола с Т4 лизоцимом (L99A/M102Q)

В рамках данного исследования, была проведена оценка свободной энергии связывания 2-пропилфенола с Т4 лизоцимом (L99A/M102Q) (PDB ID: 3НТВ) методом молекулярной динамики. Вычисления проводились с помощью пакета программ для

моделирования физико-химических процессов GROMACS [2]. В результате моделирования процесса диссоциации комплекса и удаления лиганда из сайта связывания с ферментом, был получен энергетический профиль данного процесса и значение изменения свободной энергии диссоциации комплекса 2-пропилфенола с белком. Изменение свободной энергии процесса было рассчитано методом зонтичной выборки и равнялось -9,2 ккал/моль, в то время как в работе [1] экспериментальное значение свободной энергии составило -5,33 ккал/моль.

[1] Boyce S.E., Mobley D.L., Rocklin G.J., Graves A.P., Dill, K.A., Shoichet B.K., 2009, *J. Mol. Biol.* **394** (4). 747-763

[2] Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Pall S., Smith J.C., Hess B., Lindah E., 2015, *SoftwareX*. **1-2**. 19-25

*Химическая физика
процессов и технологий,
определяющих развитие
современной цивилизации*

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПЗИТОВ НА ОСНОВЕ СФЕРИЧЕСКОЙ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

Бутенко И.Е.^{1,2,@}, Садыкова В.С.², Громовых Т.И.³, Васильков А.Ю.¹

¹*Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

²*Научно-исследовательский институт по изысканию новых
антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе*

³*Московский политехнический университет
@solmaersgold@gmail.com*

Бактериальная целлюлоза – полимер, синтезируемый бактериями, представляет собой химически чистый внеклеточный продукт. Целлюлоза, синтезируемая бактериями, не проявляет токсичных свойств и не загрязняет окружающую среду, так как подвергается быстрому разложению. Для получения бактериальной целлюлозы используют два метода культивирования целлюлозо-синтезирующих бактерий – стационарный и глубинный. При стационарном способе получают пленки, в условиях глубинного культивирования бактериальная целлюлоза синтезируется в виде сфер с различным диаметром. Основным недостатком стационарного способа культивирования является высокая стоимость производства из-за использования ручного труда. Наиболее подходящим для промышленного производства является глубинный способ, осуществляемый в ферментерах. Он может быть максимально автоматизирован и, соответственно, исключает ручной труд.

Сам полимер не обладает антимикробными свойствами, необходимыми для применения в медицине. Благодаря большой площади поверхности и наличия гидроксильных групп бактериальная целлюлоза имеет большую адсорбционную емкость, и она может быть использована для получения композитов. Получение нанокompозитов полимера с наноразмерным металлом представляет большой интерес у научных исследователей за счет таких свойств наночастиц, как антибактериальная активность и высокая реакционная способность [1].

В результате глубинного культивирования были получены пеллеты бактериальной целлюлозы (Рис. 1.), на которые, после удаления остатков питательной среды и штамма-продуцента, были нанесены наночастицы металла (Рис. 2.). Наночастицы были получены методом металлопарового синтеза в виде органозоля.

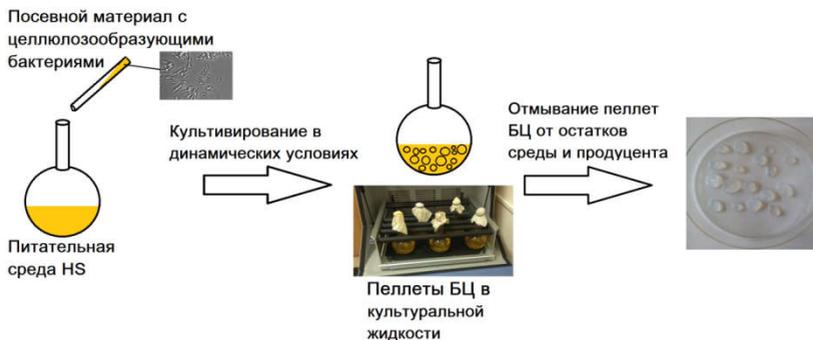


Рис. 1. Схема биосинтеза сферической бактериальной целлюлозы.

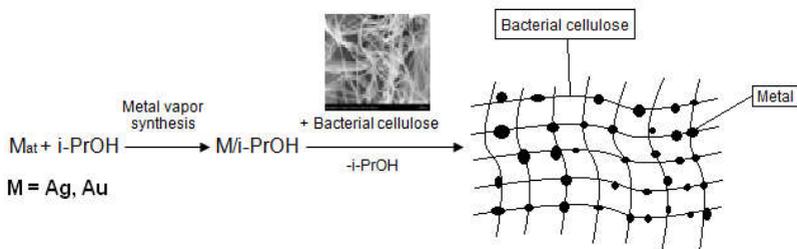


Рис. 2. Схема получения нанокompозитов на основе бактериальной целлюлозы с наночастицами металла.

Полученный нанокompозит испытали на наличие антимикробной активности, также материал был охарактеризован методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18–29–06049 мк). Исследования методами ИК-спектроскопии проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

[1] Gromovych T.I., 2019, Inter. Jour. of Nanotech. 16. 408-420

ТЕМПЕРАТУРА КОМПЕНСАЦИИ В НАНОСТРУКТУРАХ

GdFeCo/Ir/GdFeCo

Губанов Е.С.^{1,2,@}, Коплак О.В.¹, Бахметьев М.В.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

²МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

@george85051@gmail.com

Сплав GdFeCo, состоящий из редкоземельных и переходных металлов, является хорошим кандидатом для применения в спинтронических запоминающих устройствах. При этом имеет значение температура, при которой протитонаправленные магнитные моменты подрешеток ферромагнетика равны по модулю, что приводит к нулевой спонтанной намагниченности – температуре компенсации. В работе исследованы многослойные наноструктуры GdFeCo/Ir/GdFeCo с толщиной слоя $t_{\text{GdFeCo}} = 5$ нм и $t_{\text{Ir}} = 0.6$ нм, полученные методом магнетронного напыления (вставка рис. 1).

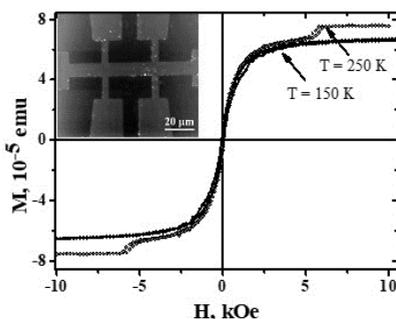


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса при температурах 150 К и 250 К. На вставке АСМ изображение наноструктуры GdFeCo/Ir/GdFeCo.

Взаимодействие между двумя ферромагнитными слоями, разделенные немагнитным слоем иридия, обуславливают тип петли гистерезиса (рис. 1). Температурная зависимость параметров петель гистерезиса в гетероструктурах определяется изменением магнитной структуры ферромагнитных слоев GdFeCo.

Работа выполнена в рамках тематической карты Института проблем химической физики РАН АААА-А19-119092390079-8.

**Трибология на основе самоорганизации как
фундаментальная база интенсификации
"Эффекта Ребиндера" и решения "вечной
проблемы трения" в экономике**

Кострюков А.А.^{1,2,3}, Щедрин А.В.^{1,3,@}, Чихачёва Н.Ю.³

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

²АО "Демидовский машиностроительный завод"

³МОО "Академия проблем качества", Москва, Россия

@ a9067782295@gmail.com

Как свидетельствует научная и промышленная статистика - ежегодные мировые потери от трения и износа составляют затраты, сопоставимые с внутренним валовым продуктом промышленно развитых стран. Дополнительно, трение и износ - основные причины преждевременного снятия оборудования и инструмента с эксплуатации, включая крупные техногенные аварии с большим количеством человеческих жертв и увечий (авария на Саяно-Шушенской ГЭС). Специалистами МГТУ им. Н.Э. Баумана, А.О. "ДМЗ" и МОО "АПК» с применением алгоритмических процедур "искусственного технологического интеллекта" и фундаментального направления "трибология на основе самоорганизации» системно синтезированы природоподобные способы интенсификации "эффекта Ребиндера" при эксплуатации узлов трения и механической обработке металлов. Данные принципиально новые научные направления и решения "вечных проблем трения и износа" базируются на фундаментальных научных открытиях выдающегося российского ученого профессора Дмитрия Николаевича Гаркунова (24.11.1919-28.05.2021 г.): "эффект безызносности при трении" и "водородный износ металлов" (дипломы на научные открытия СССР №№ 41, 378, патент РФ на изобретение открытого доступа № 2277579). В частности, супер интенсификация "эффекта Ребиндера" и непрерывное образование в очаге деформации ("третьем теле") мощной защитной ("сервоитной") пленки осуществляется за счет совместного использования регулярной микрогеометрии - регулярного микрорельефа (РМР) поверхности контактирующих тел и различных технологий применения штатных смазочных материалов с добавкой многофункциональной металлоплакирующей присадки под торговой маркой "ВАЛЕНА" (выпускается ООО "МОТОР-ЛАЙФ", г. Санкт-Петербург), реализующей "эффект безызносности при трении" и защиту от опасного вида "водородного износа металлов".

Как показали выполненные лабораторные исследования и промышленное внедрение - это позволяет достичь следующих технико-экономических показателей: снижение энергопотребления при пластическом контакте до 72%; повышение долговечности ответственных узлов трения гражданской техники и вооружения до 2-х раз; снижение вредных автомобильных выхлопов в атмосферу ("углеродная проблема") до 5-и раз; повышение коэффициента полезного действия до 80%; снижение саморазогрева штатной смазки до 35%; снижение расхода горюче-смазочных материалов до 23% (масел до 35%); безразборное восстановление узлов трения за счет непрерывного образования в контакте защитной пленки толщиной до 2 мкм. Выполненные разработки защищены патентами РФ на изобретения №№ 2063861, 2261781, 2475348, 2560475, 2560477, 2593062, 2647057, 2380201 и др., а также удостоены следующих наград: Премия Правительства РФ в области науки и техники; Премия Президента РФ в области образования; Золотая медаль Международного Совета по трибологии, учрежденная Королевой Великобритании Елизаветой Второй. В настоящее время данные триботехнологии в виде присадки "ВАЛЕНА" активно поставляются в страны Евросоюза и в перспективе позволят решить "вечную проблему трения и износа" в экономике и экологии РФ, обладающей крайне изношенными основными фондами и входящей в период широкой полосы техногенных аварий и катастроф.

Дополнительно, применительно к механической обработке металлов выявлено новое феноменальное явление - существенное увеличение энергосилового эффекта с ростом степени деформации обрабатываемой заготовки детали. Это объясняется тем, что при регуляризации микрогеометрии поверхности обрабатываемой заготовки в ней формируются развитые дислокационные структуры, существенно ускоряющие химические реакции с поверхностно-активными компонентами штатных смазочных материалов с оптимальным содержанием многофункциональной инновационной присадки "ВАЛЕНА".

[1] Гаркунов Д.Н., Мельников Э.Л., Бабель В.Г., Щедрин А.В., Чихачёва Н.Ю. и др. Трибология на основе самоорганизации. Германия: LAMBERT.2015. 245 с.

ЖЕЛЕЗООКСИДНЫЕ ПИГМЕНТЫ, СЕДИМЕНТАЦИЯ, ДИСПЕРГИРОВАНИЕ, МАСЛОЕМКОСТЬ, УКРЫВИСТОСТЬ, СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО ПИГМЕНТА

Кудрявцев Я.В.[@], Терешко А.Е.

Ярославский государственный технический университет

[@]yarr.kudr@yandex.ru

Железооксидными пигментами называют пигменты, окраска которых обусловлена присутствием в них одного из оксидов железа. Железооксидные пигменты обладают высокой укрывистостью и интенсивностью, они стойки к действию света, солей, слабых кислот и щелочей, непрозрачны для ультрафиолетовых лучей и придают красочной пленке значительную механическую прочность и непроницаемость для влаги (красные пигменты обладают термостойкостью). Их смеси с цинковым кроном и свинцовым суриком стойки к коррозии. [1, 2]

Объектом исследования данной работы являются гранулированный оксид железа и железная руда – отходы металлургического производства.

Первостепенным вопросом для начала исследований гранулированного оксида железа и руды стал вопрос возможности их диспергирования. Для этого были изучены процессы диспергирования такого оксида железа и руды в водной и масляной фазе с помощью ультразвукового диспергатора и при помощи бисерной мельницы, а также изучено диспергирование механическим (сухим) способом. Для измельченных оксида железа и руды проведены исследования пигментных свойств. Методом седиментационного анализа получены кривые распределения частиц по раз мера и определен наивероятнейший размер частиц.

В результате проведенных исследований установлено, что гранулированный оксид железа и железная руда имеют достаточно низкую диспергируемость. Большинство проведенных методов показали, что обеспечить достаточную диспергируемость возможно только при высоких затратах энергии и длительности процесса сухого размла. Диспергирование в водной и масляной среде оказалось недостаточно эффективным даже при использовании диспергирующих добавок. Вследствие чего не удалось добиться хорошего значения маслоемкости, которое могло бы обеспечить высокую критическую объемную концентрацию пигмента в композиционном материале или

покрытии. Так же полученный пигмент имеет удовлетворительную красящую способность и низкую чистоту тона по сравнению с красным железоксидным пигментом, полученным традиционным способом.

Исходя из результатов исследования было принято решение использовать такие отходы металлургического производства в качестве сырья для синтеза железоксидных пигментов вместо металлического железа. Таким образом, на основе гранулированного оксида железа и железной руды нами синтезированы желтый железоксидный пигмент и пигмент вишневого цвета. Данные исследования особенно актуальны в условиях дефицита металлического железа для производства железоксидных пигментов.

- [1] Беленький Е.Ф., Рискин И.В. «Химия и технология пигментов»: [изд. 4-е] / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин : Изд-во «Химия», 1974. – 369 с.
- [2] Индейкин Е.А. «Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы»: [учеб.пособ. для вузов] / Е.А. Индейкин, П.И. Ермилов, И.А. Толмачев: Изд-во «Химия», 1987.

1 - полая цилиндрическая заготовка; 2 - однозубая дорн-прошивка; 3 - обойма; 4 - регулярный микрорельеф воздействующих поверхностей деформирующего элемента дорна-прошивки; 5 - смазочная полость; 6 - запас технологической смазки, где

$D_{з.н.}$ - наружный диаметр полой цилиндрической заготовки, мм;

$D_{з.в.}$ - диаметр отверстия полой цилиндрической заготовки, мм;

$D_{л.}$ - диаметр деформирующего элемента дорна по калибрующей ленточке, мм; i_{ϕ} - абсолютная фактическая деформация отверстия полой цилиндрической заготовки.

Как показали исследования на образцах из дюралюминия Д1Т, при дорновании с противодавлением металлоплакирующих смазок сила дорнования уменьшается на 32%. Это связано с ускорением проникновения поверхностно-активных компонентов металлоплакирующей смазки в развитые упорядоченные дислокационные структуры и физические поля деформируемого слоя, создаваемые при внедрении в него выступов регулярного микрорельефа.

[1] Щедрин А.В. и др., 2016, Сборка в машиностроении, приборостроении. **9**. 30-35

[2] Щедрин А.В. и др., 2020, Упрочняющие технологии и покрытия. **16 (11)**. 504-509

[3] Щедрин А.В., и др., 2019, Упрочняющие технологии и покрытия. **15 (11)**. 501 – 505

[4] Щедрин А.В., и др., 2020, Ремонт. Восстановление. Модернизация. **2**. 21 – 26.

[5] Щедрин А.В., и др., 2020, Ремонт. Восстановление. Модернизация. **1**. 23 – 28

[6] Щедрин А.В., и др., 2019, Упрочняющие технологии и покрытия. **15(8)**. 342 – 347

[7] Щедрин А.В., и др., 2017, Упрочняющие технологии и покрытия. **13(3)**. 119-122

КИНЕТИКА ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛЛИНОЛЕАТА В МИЦЕЛЛАХ TRITON X-100 В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРОВ

Молодочкина С.В.^{1,@}, Лошадкин Д.В.², Плисс Е.М.¹

¹Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,

²Ярославский государственный технический университет, Россия

@molodochkina95@mail.ru

Цепное окисление полиненасыщенных жирных кислот и их эфиров в мицеллах имеет ряд отличий от гомогенных систем:

1) стадии продолжения и обрыва цепей могут происходить как внутри мицелл, так и в объеме растворителя;

2) зависимость скорости окисления от скорости инициирования имеет переменный характер;

3) поверхностно-активные вещества (ПАВ), формирующие мицеллы, могут вовлекаться в процесс цепного окисления;

4) на кинетику окисления влияет локализация инициатора в органической или водной фазах [1, 2].

Окисление метиллинолеата в мицеллах Triton X-100 проводили с использованием водорастворимого инициатора ААРН в деионизованной воде при 37°C. В качестве ингибиторов использовали 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, дифениламин и глутатион. Для измерения концентрации O₂ применяли кислородный монитор YSI-5300A. Моделирование проводили при помощи программы «Kinetics of 2012», Version 2.0, 2021. Оценена вероятность встречи ингибитора в мицелле со свободным радикалом при разной концентрации реагирующих частиц и варьировании скорости инициирования.

В докладе представлены новые результаты, учитывающие эту феноменологию, а также показано, как распределение ингибитора между водной и органической фазой влияет на кинетический анализ процесса. Эти особенности необходимо учитывать при тестировании антиоксидантов при окислении биологических мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РНФ № 20-13-00148.

[1]. Loshadkin, D., Pliss, E., Kasaikina, O., J. Appl. Chem. 2020. 93. 1083. 1088.

[2]. Pliss E., Soloviev M., Loshadkin D., Molodochkina S., Kasaikina O. Chem. Phys. Lipids. 2021. 237. 1.

АЛГОРИТМЫ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА В ПРОГНОЗИРОВАНИИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ТРИБОСОПРЯЖЕНИЙ

Полякова А.В.^{1@}, Забавина А.А.¹, Климочкин К.О.¹, Балахонцева Н.А.¹
¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
[@]avpolyakova@bmstu.ru

Индуктивное обучение искусственного интеллекта предполагает достижение возможности решения задач на основании частичного опыта и верного обобщения информации, ставшей доступной в результате первичного решения задачи. Вторым немаловажным результатом обучения искусственного интеллекта решению прикладных задач является предсказание характеристик исследованных объектов в рассматриваемом множестве.

Предметной областью изучения была выбрана долговечность фрикционных накладок сцеплений автомобилей. Оценка долговечности складывалась из данных стендовых испытаний и показателей нагруженности трибосопряжения накладок.

Долговечность в данном случае напрямую связана с интенсивностью изнашивания поверхностей трибосопряжения накладок, определённой по результатам стендовых испытаний и обозначенная в расчетах как энергетическая величина. Такой подход продиктован необходимостью проведения не просто сравнительных исследований долговечности, как это могло быть в оценке линейного износа, а исследований, направленных на получение полной характеристики исследуемого материала трибосопряжения на основе данных о работе, совершенной силами трения. Главной трудностью таких исследований является необходимость учета условий эксплуатации, выраженных в распределении пробега в условиях постоянной смены температур и измерения износостойкости поверхностей деталей трибосопряжения в каждую минуту цикла работы. Итоговая износостойкость материала фрикционных накладок зависит от конструктивных элементов сцепления, материала накладок и температуры.

Алгоритмы машинного обучения позволили при однократном решении задачи определения пробега автомобиля обобщить полученные опытные данные и произвести с высокой скоростью и качеством расчетов решение аналогичных повторно встречающихся задач в условиях изменения единственной величины, например, температуры, а также провести решение других похожих задач, в

которых изменяемой величиной выступила не только температура, но и количество включений сцепления на 1 км пути.

Таким образом построенный прогноз работы фрикционных накладок сцепления основывался на ежеминутной оценке температуры трибоспряжения, изменяющейся интенсивности изнашивания материалов трибоспряжения и условий эксплуатации автомобиля. Условия эксплуатации, выраженные в том числе количеством включений сцепления на 1 км пути, в классическом подходе трудно учесть при прогнозировании результатов оценки долговечности.

По результатам проведенного машинного обучения индуктивным методом была получена высокая точность прогнозирования долговечности фрикционных накладок сцепления за счет увеличения качества расчетов, их скорости и точности. Это объясняется тем, что алгоритмы работы искусственного интеллекта позволили точно выявить распределение величины пробега автомобиля в различных условиях эксплуатации, начиная с перемещения по шоссе и заканчивая движением по горной дороге повышенной трудности, и получить расчетные зависимости для определения полной загрузки автомобиля.

[1] Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчета на трение и износ. М.: Машиностроение. 1977. 526 с.

[2] Бабкин, Э.А. Принципы и алгоритмы искусственного интеллекта: Монография / Э.А. Бабкин, О.Р. Козырев, И.В. Куркина. – Н. Новгород: Нижегород. гос. техн. ун-т. 2006. 132 с.

[3] Боровская Е.В. Основы искусственного интеллекта: учебное пособие / Е.В. Боровская, Н.А. Давыдова. 4-е изд., электрон. М.: Лаборатория знаний, 2020. 130 с.

[4] Галушкин А.И. Теория нейронных сетей. — М.: Издательское предприятие редакции журнала «Радиотехника», 2000.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ КИСЛОГО РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Романюк Н.А.[@], Лоза С.А., Коржов А.Н., Ковальчук Н.О.,

Смышляев Н.А., Молоков И.Н., Селиверстов А.В.

Кубанский государственный университет

@romanyuknazar@mail.ru

Концепция малоотходного производства была разработана для уменьшения экологической нагрузки на окружающую среду и рационального использования природных ресурсов [1]. Мембранные технологии, в частности, электродиализ, успешно применяются в так называемых технологиях с нулевым сбросом (ZLD), обеспечивая наиболее полное использование в производстве сырья, а также минимизацию количеств жидких отходов [2].

Электродиализ – это метод мембранной переработки веществ, реализуемый в аппаратах электродиализаторах, состоящих из катионо- и анионообменных мембран [3]. При электродиализе ионы растворенного вещества приводятся в движение внешним электрическим полем (отрицательно заряженные частицы движутся к аноду, положительно заряженные к катоду). При этом происходит перенос веществ из одной камеры, называемой камерой обессоливания, и их накопление в другой (камера концентрирования). Разделение компонентов при электродиализе происходит из-за разной подвижности ионов.

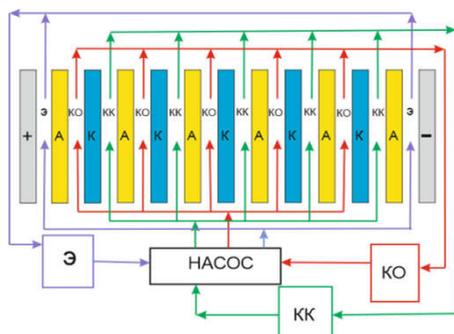


Рис. 1. Схема лабораторного электродиализатора
А – анионообменная мембрана; К – катионообменная мембрана;
Э - электродная камера; КО – камера обессоливания; КК – камера концентрирования

Был выполнен электродиализ 0,5 л модельного раствора содержащего, 1,59 моль/л H_2SO_4 , 0,92 моль/л Fe^{2+} и 0,33 моль/л Cu^{2+} при плотности тока 2 А/дм².

Опыты проводились на электродиализаторе, рисунок 1. Электродиализатор имеет размеры рабочей области мембран (5x20) см², расстояние между мембранами 0,1 см, состоит из 6 чередующихся мембран марки МА-41 и 5 мембран МК-40, образуя 5 камер обессоливания и 5 камер концентрирования.

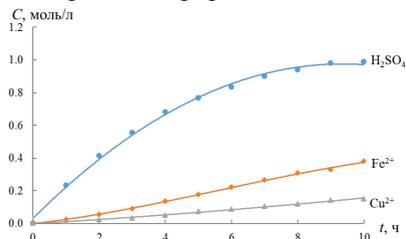


Рис. 2. Изменение концентрации компонентов в камере концентрирования

Анализ данных рисунка 2 показывает, что концентрация серной кислоты в камере концентрирования линейно возрастает с течением времени примерно до 6 ч, затем рост замедляется и концентрация выходит на плато в районе 8 ч и составляет 0,98 моль/л. Содержание серной кислоты в камере обессоливания также не изменяется после 8 ч. При этом, начиная с 4-6 ч возрастает концентрация ионов металлов в камере концентрирования. При этом содержание металлов в концентрате составляет Fe^{2+} 0,38 моль/л и Cu^{2+} 0,15 моль/л, что примерно в 2 раза меньше, чем в исходном растворе.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что время электродиализного разделения не должно превышать 6-8 ч, когда суммарная концентрация металлов в концентрате достаточно мала (около 0,24 моль/л), а содержание кислоты в концентрате достаточно для его возврата обратно в производственный цикл.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод» в рамках научного проекта № МФИ-П-20.1/15.

- [1] Yaqub M., Lee, W., 2019, Scien. Total Environ. **681**. 551-563
- [2] Scarazzato T. et al., 2017, J. Cleaner Production. **168**. 1590-1602
- [3] Шапошник В.А., 1999, Соровский обр. жур. **2**. 71–77.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ДИЗАЙН БИОЛОГИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НЕЙРОСЕТЕВОГО МАТЕРИАЛА

Савинцева Л.А.[@], Игнатов С.К.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

[@]savintsevaliana@yandex.ru

Возможность создания искусственных материалов, обладающих характеристиками нервной ткани, является актуальной проблемой науки о материалах и вычислительной техники. Возникает вопрос о возможности создания нейроморфного материала на основе межмолекулярного электронного переноса и транспорта. Такой материал как вычислительная система (искусственная нейронная сеть, ИНС) позволил бы добиться высокой плотности вычислительных элементов, их трехмерной организации и высокой вычислительной эффективности.

Для функционирования в качестве ИНС молекулы материала должны обладать высокой способностью к межмолекулярной передаче заряда и выполнению базовых логических операций. Целью настоящей работы является поиск материалов, способных к проявлению нейроморфных свойств. Поскольку в природе известны молекулы, участвующие в процессах электронного переноса, в данной работе мы рассматриваем известные органические полупроводники, относящихся к классу дициановинилолиготиофенов, а также ряд биомиметических структур, являющихся производными порфиринов и хинонов.

С этой целью проведен расчет геометрической и электронной структуры рассматриваемых молекул методами DFT (B3LYP/6-311+G(d,p) и M06-2X/cc-pVTZ). На этой основе выполнена параметризация силового поля OPLS-AA для их олигомеров, и методом молекулярной динамики моделировалась упаковка аморфного материала из этих олигомеров. В полученном фрагменте материала проводился расчет параметров электронного переноса в рамках модели ZINDO. Установлены структуры мономеров, которые могут являться наиболее перспективными с точки зрения переноса заряда. В моделируемых материалах вычислены парные элементы связи и скорости переноса для каждой пары молекул, оценены подвижности носителей заряда и траектории переноса заряда. Работа выполнена при поддержке РФФИ (20-03-00282, 18-43-520012).

СИНТЕЗ ЧЕРНОГО ТЕРМОСТОЙКОГО ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО ПИГМЕНТА

Севастьянов К.А.[@], Индейкин Е.А

Ярославский государственный технический университет,

Ярославль, Россия,

@kirill.a99s@gmail.com

Для окраски изделий из керамики и фарфора, изготовления финиш и покрытий по металлам легкоплавкими стекловидными эмалями и глазурами, для окраски энергетического, химического оборудования, обшивки реакторов и др. требуются пигменты, стойкие при температуре обжига изделий от 800 до 1400°С. Так же термостойкими пигментами окрашиваются некоторые виды пластмасс.

Термостойкие пигменты и наполнители сохраняют свои физико-химические свойства при горячем отверждении покрытий и в процессе длительной эксплуатации покрытий при повышенной температуре, не оказывают каталитического действия, ускоряющего термоокислительное разрушение покрытий.

Главными фигурирующими объектами являются желтый железоксидный пигмент или гетит – гидратированный оксид железа в альфа форме кристаллической модификации [1]. Технический пиролюзит, который по своей химической природе пиролюзит является минералом группы диоксида марганца. И продукт пиролиза рисовой шелухисоединение углерода с аморфным диоксидом кремния. Содержание углерода в нем доходит до 68%. Внешне представляет серый или темно-серый порошок, состоящий из чешуйчатых частичек.

Природные и синтетические смешанные оксиды железа (II) и (III) (Fe_3O_4), содержащие не менее 17-18% (масс.) оксида железа (II) (FeO), по структуре являются шпинелями и применяются как черные пигменты. Черный синтетический железоксидный пигмент применяется в грунтовых составах и покровных эмалях, воднодисперсионных и известковых красках. Особенно рекомендуется для покрытий, эксплуатируемых в условиях абразивных и кавитационных воздействий [2]. Так же преимуществом черного железоксидного пигмента перед остальными черными пигментами является низкое светопоглощение в инфракрасной области спектра, что позволяет получать покрытия, которые значительно меньше нагреваются на солнце.

Отсюда целью исследовательской работы является разработка технологии синтеза термостойкого черного железооксидного пигмента.

Был опробован ряд технологий получения черного железооксидного пигмента, и черного железооксидного пигмента с повышенной термостойкостью. Исследовались пигментные свойства полученных образцов и их термостойкость. Синтез на основе желтого железооксидного пигмента, пиролюзита и пиролизата рисовой шелухи в муфельной печи, дал наилучший результат в виде черного железооксидного пигмента, который после измельчения имеет следующие свойства: термостойкость более 1150°C, маслосъемность 15 г/100г, укрывистость 25 г/м², цветовые координаты L* = 32,1, a* = -1,4, b* = -1,76, чернота M = 49,3, относительная красящая способность 22,3% по техническому углероду марки FW 200, рН водной суспензии 7,7, сопротивление диспергированию 0,67 минуты, содержание железа в пересчете на Fe₂O₃ 58,2%, содержание водорастворимых солей 0,39%, степень перетира по прибору «Клин» 65 мкм.

В итоге была разработана технология получения черного железооксидного пигмента с повышенной стойкостью к окислению и была предложена принципиальная схема производства данного пигмента.

[1] Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. — 624 с.

[2] Ермилов П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: Учебное пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. — Л.: Химия, 1987. — 240 с.

ОБЕССОЛИВАНИЕ МОРСКОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА.

Селиверстов А.В.[@], Романюк Н.А., Лоза С.А.
ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет.
[@]selton_642@mail.ru

В настоящее время в некоторых регионах остро ощущается проблема нехватки питьевой воды. Для некоторых стран она даже является импортным продуктом [1]. Вследствие этого была поставлена задача разработки экономически эффективного метода для получения пресной воды из морской.

В качестве модельного раствора была выбрана вода Чёрного моря для проведения исследования. Методом выпаривания мы определили массу солей в 100 мл. морской воды и пересчитали в концентрацию. Она составила 22,33 г/л.

Была собрана электродиализная ячейка, состоящая из двух электродных камер (ЭК), пяти камер концентрирования (КК) и пяти камер обессоливания (КО). Для сбора использовались предварительно подготовленные отечественные мембраны МК-40, МА-41 и электроды из платинированного титана. В электродных камерах циркулировал раствор хлорида натрия объемом 4 литра с концентрацией 0,2 моль/л. Был использован поглотитель хлора для ЭК в виде тиосульфата натрия. Скорость протока 13 л/ч задавалась перистальтическим насосом.

Было проведено три опыта с объёмом 1 л при напряжении 5 В, 3 л при 10 В и 5 л при 20 В (данные объёмы пропускались через КО и КК). После 5 часов циркуляции раствора в ячейке, концентрация солей составляла не более 0,6 г/л, то есть степень обессоливания составила 97 %.

При разборе ячейки на одной из мембран в камере концентрирования был обнаружен осадок.

В дальнейшем планируется усовершенствование метода и изменение условий проведения опреснения, для того, чтобы предотвратить выпадение осадка на мембране, а также использование гибридной мембранной схемы.

[1] Петухова, Е. О., 2018, Вестник ПНИПУ.9. № 2.141-51

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ФЕРРОМАГНИТНЫХ МИКРОПРОВОДАХ PrDyFeCoB

Сидоров В.Л.^{1,2,@}, Коплак О.В.², Куницына Е.И.²

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

@bobik_132@mail.ru

Круг потенциальных применений магнитных микропроводов обширен и включает магнитную запись, логические переключатели, сенсорные датчики, магнитные пинцеты для манипулирования магнитомеченными клетками и т.д. При этом микропровода как ферромагнетики способны проявлять магнитокалорический эффект (МКЭ), описывающий свойство магнитных материалов нагреваться или охлаждаться при изменении величины прикладываемого внешнего магнитного поля. При наложении магнитного поля в адиабатических условиях подсистема магнитных моментов изменяет свою энтропию, что приводит к изменению энтропии кристаллической решетки, и наблюдается повышение/понижение температуры образца. На данном эффекте основывается метод адиабатического охлаждения, основное применение которому - обеспечить достижение температур ниже температуры жидкого гелия. В свою очередь, использование микропроводов PrDyFeCoB, в состав которых входят редкоземельные металлы с большим магнитным моментом, предполагает достижение большей эффективности охлаждения. Наличие спин-переориентационного перехода, сопровождающегося резким уменьшением намагниченности в микропроводах PrDyFeCoB, выглядит очень многообещающим для магнитокалорических приложений, близких к комнатной температуре.

С использованием СКВИД-магнетометра MPMS 5XL Quantum Design при полях 0-1 Тл в температурном интервале 100-300 К с шагом 5 К были получены изотермы намагниченности, которые затем нормировались на массу образца (Рис.1(a)). Изменение магнитной энтропии при изотермическом (ΔS) изменении температуры может быть записано следующим образом с учетом уравнений Максвелла [1]:

$$\Delta S_M(T)_{\Delta H} = \int_{H_2}^{H_1} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1).$$

Учитывая дискретность измерения изотерм намагниченности с шагом по температуре и полю, величину МКЭ можно вычислить по следующей формуле:

$$\Delta S_M(T, H) = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{\Delta T_i} \cdot \Delta H_i \quad (2),$$

где M - магнитный момент, ΔH - изменение магнитного поля между двумя соседними точками на изотермической кривой, ΔT - изменение температуры между двумя соседними изотермическими кривыми (шаг), $M_{i+1} - M_i$ - разность магнитных моментов двух соседних кривых $M(H)$ при одинаковом поле. Температурные зависимости энтропии демонстрирует два максимума, инвертированные по знаку (Рис.1(б)) и характеризующие прямой и обратный МКЭ.

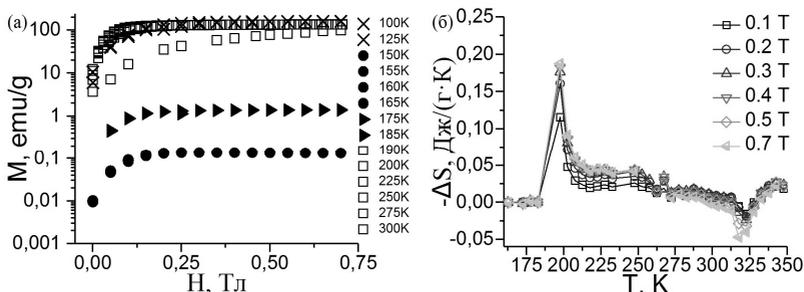


Рис.1. (а) - изотермы намагниченности, (б) - зависимость магнитной составляющей энтропии от температуры для различных значений поля.

При ферромагнитном упорядочении увеличение внешнего магнитного поля увеличивает количество параллельных магнитных моментов, уменьшая магнитную часть энтропии, что, в свою очередь, приводит к увеличению энтропии кристаллической решетки и нагреву материала (прямой МСЕ). При ферромагнитном упорядочении увеличение магнитного поля магнитная энтропия одной из подрешеток увеличивается, а другая не изменяется. В адиабатических условиях это приводит к уменьшению энтропии кристаллической решетки, то есть к охлаждению магнита (обратный МКЭ).

[1] Koplak O.V., 2020, Phys. Solid St. 62. 1333–1337
 [2] Raghu Ram N., Prakash M., Naresh U., 2018, J. Supercond. Nov. Magn. 31. 1971-1979

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРА-ИММИТАТА ШАХТНОЙ ВОДЫ

Троицкий В.А.[@], Скударнова А.С., Бутыльский Д.Ю.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия
[@]troiczki.1999@mail.ru

Мембранные технологии охватывают огромный спектр приложений и являются одними из наиболее экологичных методов очистки, разделения и концентрирования растворов. Интерес к разделению и концентрированию многокомпонентных растворов обусловлен, в частности, возможностью переработки природных вод с целью извлечения редких и редкоземельных металлов. Однако осадкообразование на поверхности мембран является основным фактором, ограничивающим области применения таких мембранных методов как фильтрация и электродиализ.

В данной работе проведено исследование осадкообразования на поверхности анионообменной мембраны во время электродиализной переработки раствора-иммитата шахтной воды.

Следует отметить, что причиной осадкообразования являются анионообменные мембраны, которые активно поставляют OH^- ионы в камеры концентрирования электродиализатора в результате протекания каталитической реакции диссоциации воды. В самом простом случае механизм осадкообразования сводится к взаимодействиям ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} с ионами OH^- , а также с ионами CO_3^{2-} , доля которых преобладает в щелочной среде.

Установлено, что при переработке раствора, содержащего Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , имитирующего состав шахтных вод, осадок выпадает на поверхности анионообменной мембраны со стороны камеры концентрирования. Методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что в структуре осадка преобладает гидроксид магния и карбонат кальция, имеющий характерную кубическую форму (рис. 1).

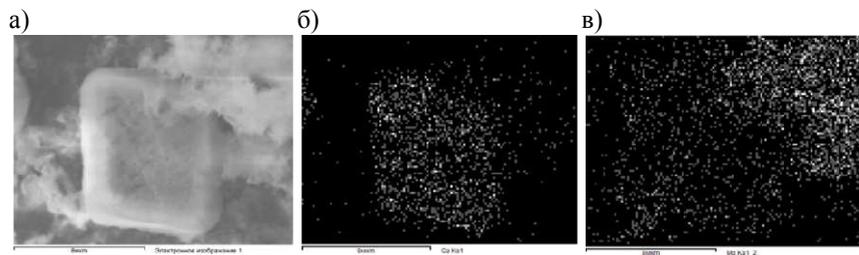


Рис. 1. СЭМ изображение осадка на поверхности анионообменной мембраны (а), а также визуализация локализации кальция (б) и магния (в) в структуре осадка

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-79-00145.

СИСТЕМНОЕ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ХИМИКО-ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОЧАГЕ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ МАТЕРИАЛОВ

Щедрин А.В.^{1,2,@}, Чихачёва Н.Ю.², Щёлокова П.Ю.¹,

Никифоров И.А.¹, Хованская В.В.¹

¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

² МОО «Академия проблем качества», Москва, Россия

@a9067782295@gmail.com

При реализации методов механической обработки (резание лезвийным инструментом, холодное пластическое деформирование) в очаге деформации («третьем теле») возникают значительные контактные нагрузки, которые могут привести к адгезионному взаимодействию шероховатых поверхностей заготовки и инструмента. С применением алгоритмических процедур «Искусственного технологического интеллекта» и фундаментального направления «Трибология на основе самоорганизации» системно синтезированы способы интенсивного управления химико-физическими процессами в очаге деформации: регулярный микрорельеф (РМР) воздействующих поверхностей рабочих элементов инструмента и обрабатываемой поверхности заготовки детали; различные технологии применения инновационных металлоплакирующих смазок, реализующих «эффект безызносности при трении» и защиту от опасного вида «водородного износа металлов» (рис.1, 2)



Рис. 1. Деформирующий элемент для дорнования отверстий по патенту РФ № 2560477 с РМР поверхности и износостойким покрытием.



Рис. 2. Деформирующая фильера с РМР поверхности рабочего канала, полностью покрытая «сервовитной» плёнкой после волочения в среде металлоплакирующей смазки (патент РФ №2647057).

Это позволяет сформировать в очаге деформации упорядоченные физические поля, интенсифицирующие пластифицирование – уменьшение поверхностной энергии деформируемого слоя («эффект Ребиндера»).

В результате силы обработки могут быть уменьшены до 25..72%, до двух раз повышается качество и производительность изготовления деталей из труднообрабатываемых материалов.

[1] Щедрин А.В. и др., 2014, Упрочняющие технологии и покрытия. **2**. 11-17

[2] Щедрин А.В., Козлов А.Ю., 2014, Упрочняющие технологии и покрытия. **3**. 8-12

[3] Щедрин А.В. и др., 2014, Трение и смазка в машинах и механизмах. **10**. 3-7

[4] Щедрин А.В. и др., 2018, Упрочняющие технологии и покрытия. **14 (7)**. 291-296

[5] Щедрин А.В. и др., 2017, Упрочняющие технологии и покрытия. **13 (4)**. 162-168

[6] Щедрин А.В. и др., 2017, Упрочняющие технологии и покрытия. **13 (11)**. 495

[7] Shchedrin A.V. et al., 2020, Russian Engineering Research. **40 (5)**. 407-412

ISBN 978-5-6044508-6-4



9 785604 450864