## СОДЕРЖАНИЕ

## Том 500, 2021

#### химия

Синтез меченного дейтерием <i>N</i> -метил- <i>D</i> -аспартата	
В. П. Шевченко, Л. А. Андреева, И. Ю. Нагаев, Н. Ф. Мясоедов	5
Водорастворимые металлополимерные нанокомпозиты ванадия	
Д. О. Рузанов, Г. В. Горкуша, Е. Б. Чеснокова, О. В. Назарова, М. А. Безрукова, Е. Ф. Панарин	8
Активность гидроксипроизводных халконов в отношении супероксид анион-радикала	
М. А. Половинкина, В. П. Осипова, А. Д. Осипова, Н. Т. Берберова, А. В. Великородов, Г. Г. Матишов	13
Исследование антиоксидантной активности новых соединений с 1,3-тиазин-2-дионовым и пирролидиновым фрагментами	
В. П. Осипова, М. А. Половинкина, М. Н. Коляда, А. Д. Осипова, Н. Т. Берберова, А. В. Великородов	18
Образование спироциклических четвертичных аммониевых солей <i>n</i> -бензил-1,5-диметил-3,7- диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола при его взаимодействии с терминальными дибромалканами	
А. И. Далингер, А. В. Чураков, С. З. Вацадзе	22
LaCo <sub>1/3</sub> Sb <sub>5/3</sub> O <sub>6</sub> – новый оксидный катализатор окисления СО	
С. В. Голодухина, Л. С. Разворотнева, А. В. Егорышева, О. Г. Эллерт, В. К. Иванов	29
Хлорирование сульфониевых производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона с карбоксилсодержащими заместителями	
А. В. Голубев, А. С. Кубасов, А. Ю. Быков, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов	35
Нитрование алкенов и оксиранов под действием оксида азота (IV) в среде жидкого и сверхкритического диоксида углерода	
Р. Е. Иванов, М. Н. Жарков, С. Г. Злотин	40
Твердый раствор (Mg,Ni)Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> со структурой шпинели	
М. Н. Смирнова, М. А. Копьева, Г. Е. Никифорова, Г. Д. Нипан, А. Д. Япрынцев, К. В. Петрова, Н. А. Короткова	44
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	

Исследование электрофизических свойств компактов углеродные нановолокна/терморасширенный графит *Н. И. Лапекин, А. А. Шестаков, А. Е. Брестер, М. В. Попов, А. Г. Баннов* 50

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Конденсированные продукты сгорания борсодержащих твердых топлив

А. В. Федорычев, Ю. М. Милёхин, С. А. Рашковский

Влияние низких температур и влаги на прочностные свойства углепластика	
М. Г. Петров, М. П. Лебедев, О. В. Старцев, М. М. Копырин	62
Влияние поверхностной модификации наночастиц на механические свойства высокосшитых эпоксидных нанокомпозитов: мезоскопическое моделирование	
М. Д. Малышев, Д. В. Гусева, П. В. Комаров	69
Сульфированные пленки полифенилхиноксалина. Получение, свойства	
М. И. Бузин, Е. Г. Булычева, Н. М. Беломоина, Г. Г. Никифорова, И. О. Волков, А. Н. Щеголихин, С. А. Бедин	75
Высокотемпературная теплопроводность ортованадата тулия	
О. Н. Кондратьева, Г. Е. Никифорова, М. Н. Смирнова, А. В. Хорошилов, К. В. Петрова, В. М. Гуревич	80
Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$	
А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Тюрин, К. С. Гавричев	84

# CONTENTS

#### Том 500, 2021

#### CHEMISTRY

CHEMICAL TECHNOLOGY	
M. N. Smirnova, M. A. Kop'eva, G. E. Nikiforova, G. D. Nipan, A. D. Yapryntsev, K. V. Petrova, N. A. Korotkova	44
(Mg,Ni)Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Solid Solution with Spinel Structure	
R. E. Ivanov, M. N. Zharkov, S. G. Zlotin	40
Nitration of Alkenes and Oxiranes with Nitrogen Oxide (IV) in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide Media	
A. V. Golubev, A. S. Kubasov, A. Yu. Bykov, K. Yu. Zhizhin, N. T. Kuznetsov	35
Chlorination of Sulfonium Derivatives of <i>closo</i> -Decaborate Anion with Carboxyl-Containing Substituents	
S. V. Golodukhina, L. S. Razvorotneva, A. V. Egorysheva, O. G. Ellert, V. K. Ivanov	29
$LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6 - a$ New Oxide Catalyst for co Oxidation	
A. I. Dalinger, A. V. Churakov, S. Z. Vatsadze	22
Formation of Spirocyclic Quaternary Ammonium Salts of <i>n</i> -Benzyl-1,5-dimethyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ol Due to Its Interaction with Terminal Dibromoalkanes	
V. P. Osipova, M. A. Polovinkina, M. N. Kolyada, A. D. Osipova, N. T. Berberova, A. V. Velikorodov	18
Study of the Antioxidant Activity of New Compounds with 1,3-Thiazine-2-dione and Pyrrolidine Fragments	
M. A. Polovinkina, V. P. Osipova, A. D. Osipova, N. T. Berberova, A. V. Velikorodov, G. G. Matishov	13
Activity of New Hydroxy Derivatives of Chalcones in Relation of Superoxide Anion Radical	
D. O. Ruzanov, G. V. Gorkusha, E. B. Chesnokova, O. V. Nazarova, M. A. Bezrukova, Ye. F. Panarin	8
Water-Soluble Vanadium Metallopolymer Nanocomposites	
V. P. Shevchenko, L. A. Andreeva, I. Yu. Nagaev, N. F. Myasoedov	5
Synthesis of Deuterium-Labeled N-Methyl-D-Aspartate	

Electrical Properties of Compacted Carbon Nanofibers/Thermally Expanded Graphite Systems

## PHYSICAL CHEMISTRY

Condensed Combustion Products of Boron-Containing Solid Propellants

A. V. Fedorychev, Yu. M. Milyokhin, S. A. Rashkovskiy

50

Influence of Low Temperatures and Moisture on the Strength Properties of Carbon Fiber Reinforced Plastic	
M. G. Petrov, M. P. Lebedev, O. V. Startsev, M. M. Kopyrin	62
Effect of Nanoparticles Surface Modification on Mechanical Properties of Highly Crosslinked Epoxy Nanocomposites: Mesoscopic Simulations	
M. D. Malyshev, D. V. Guseva, P. V. Komarov	69
Sulfonated Films of Polyphenylquinoxaline. Preparation, Properties	
M. I. Buzin, E. G. Bulycheva, N. M. Belomoina, G. G. Nikiforova, I. O. Volkov, A. N. Shchegolikhin, S. A. Bedin	75
High-Temperature Thermal Conductivity of Thulium Orthovanadate	
O. N. Kondrat'eva, M. N. Smirnova, G. E. Nikiforova, A. V. Khoroshilov, K. V. Petrov, V. M. Gurevich	80
Heat Capacity and Themodynamic Functions of the Solid Solution $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$	
A. V. Guskov, P. G. Gagarin, V. N. Guskov, A. V. Tyurin, K. S. Gavrichev	84

\_\_\_\_\_ ХИМИЯ \_\_\_\_

УДК 546.100.02.3:547.15/17

## СИНТЕЗ МЕЧЕННОГО ДЕЙТЕРИЕМ *N*-МЕТИЛ-*D*-АСПАРТАТА

© 2021 г. В. П. Шевченко<sup>1,\*</sup>, Л. А. Андреева<sup>1</sup>, И. Ю. Нагаев<sup>1</sup>, академик РАН Н. Ф. Мясоедов<sup>1</sup>

Поступило 11.07.2021 г. После доработки 13.09.2021 г. Принято к публикации 16.09.2021 г.

Изучено влияние температуры, соотношения катализатор—NMDA и времени проведения реакции на эффективность включения дейтерия в NMDA. Установлено, что при температурах выше 180°C изменение включения метки в NMDA меняется незначительно. Та же закономерность наблюдается при изменении времени реакции. Увеличение времени от 5 до 15 мин увеличивает включение дейтерия на 2–3%. Найдены условия реакции, при которых все атомы протия замещались на дейтерий более чем в трети молекул NMDA. Изменяя соотношение дейтерий—NMDA, оказалось возможным менять содержание дейтерия в веществе. При проведении реакции с газообразным дейтерием с препаративным количеством NMDA в среднем в молекулу аминокислоты включалось 2.76 атома дейтерия.

*Ключевые слова: N*-метил-*D*-аспартат (NMDA), дейтерий, синтез, меченые соединения **DOI:** 10.31857/S2686953521050174

Известно, что правильное функционирование ионных каналов положительно влияет на когнитивные характеристики работы мозга. Нарушение же функционирования ионных каналов может привести к различным патологиям, среди которых болезнь Паркинсона, паралич, эпилепсия [1]. Для оценки процессов, возникающих при работе ионных каналов, используется меченный изотопами водорода *N*-метил-*D*-аспартат (NMDA), который является лигандом ионотропного рецептора глутамата [2–4].

Введение дейтерия в аминокислоты возможно различными методами [5–7]. При использовании изотопного обмена при нагревании без использования растворителя, как правило, удается получить соединения с наибольшим содержанием изотопа водорода [8, 9]. Преимуществом твердофазного введения изотопов водорода в аминокислоты является то, что не происходит изомеризации оптически активных центров в молекулах этих соединений [9].

Включение дейтерия в *N*-метил-*D*-аспартат контролировали масс-спектрометрическим методом на приборе LCQ Advantage MAX (Термоэлектрон, США) с ионизацией электрораспылением, детектированием масс-спектров в отрицательно заряженных ионах и прямым вводом раствора образца с концентрацией 10 мкг мл<sup>-1</sup> в метаноле.

Целью данной работы было получение NMDA, содержащего несколько атомов дейтерия на молекулу.

Для решения этой задачи NMDA наносили на оксид алюминия (1:40 масс.), и смешивали с катализатором 5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при соотношении катализатор-NMDA от 4 до 6 (масс.). Степень замены протия на дейтерий в NMDA повышалась при росте температуры (табл. 1). Использование родиевых катализаторов, приготовленных на том же носителе, что и носитель, на который наносят вещество, прием, хорошо отработанный, и обеспечивающий высокий изотопный обмен. В этом случае происходит перетекание (спилловер) активированных на катализаторе изотопов водорода на носитель, а затем на носитель с веществом [5]. Эффективность изотопного обмена определяется возможностью активированных частиц дейтерия взаимодействовать со всеми С-Н-фрагментами аминокислоты. Только в этом случае возможно образование переходного состояния <sup>2</sup>H-C-H с последующим полным замещением атомов протия на дейтерий. Если в реакцию вступают только некоторые из С-Н-фрагментов, замещение происходит лишь частично. Ответ на вопрос, насколько полно происходит замещение, дали проведенные эксперименты.

Согласно полученным данным (табл. 1), при температурах не выше 180°С замена всех атомов протия на дейтерий в NMDA происходит равномерно, несколько ниже количество изотопомеров

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт молекулярной генетики Национального исследовательского центра "Курчатовский институт" (НИЦ "Курчатовский институт" — ИМГ), 123182 Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: nagaev@img.ras.ru

	Количество	Условия реакции, <i>T</i> (°С)/ <i>t</i> (мин)							
	атомов дейтерия	180/15	190/5	190/10	190/15	200/15			
	в изотопомере		Содержание <sup>2</sup> Н, %						
	<sup>2</sup> H <sub>0</sub>	7.9	5.5	4.2	4.8	2.4			
UH UH	${}^{2}H_{1}$	7.7	4.1	4.2	3.7	3.0			
	${}^{2}H_{2}$	13.8	6.0	4.8	5.7	7.4			
HN CH <sub>3</sub>	<sup>2</sup> H <sub>3</sub>	12.8	7.4	7.8	6.6	7.5			
NMDA	$^{2}H_{4}$	16.3	14.6	17.3	14.2	15.8			
	${}^{2}H_{5}$	26.1	28.9	30.8	29.2	27.9			
	<sup>2</sup> H <sub>6</sub>	13.5	33.2	31.4	35.3	36.0			
	$\Sigma^2 \mathrm{H}^a$	3.65	4.43	4.49	4.54	4.59			
Выход, %		90	85	81	76	52			

Таблица 1. Влияние на эффективность изотопного обмена условий проведения реакции (в реакцию брали 1 мг NMDA)

 $^{a}\Sigma^{2}$ H – среднее количество атомов дейтерия на молекулу NMDA.

с нулевым (ни один атом протия не замещен на дейтерий) и одним атомом дейтерия (около 8%) и двукратное преимущество изотопомера с пятью атомами дейтерия (около 26%). И лишь в 13–14% молекул NMDA произошло полное замещение атомов протия на дейтерий. При температурах выше 180°С количество включенного дейтерия увеличивается, что, по-видимому, связано с изменением агрегатного состояния этой аминокислоты (температура плавления NMDA 189–190°С). В результате этого включение дейтерия возрастает за счет уменьшения изотопомеров с нулевым и одним атомом дейтерия (около 3-5%) и значительного роста изотопного обмена всех 6 атомов протия в NMDA (около 30-35%).

Дальнейшее варьирование температурой и временем проведения реакции показывало увеличение включения дейтерия только на 2–3%.

Максимальное количество включенного дейтерия – до 4.5 атомов – было достигнуто при значительном избытке газообразного дейтерия. Проведено исследование, целью которого было выяснить, при каких условиях, варьируя соотношение дейтерий–NMDA, можно получить заданное количество включенных атомов дейтерия в NMDA. Изменять соотношение дейтерий–NMDA можно или проводя реакцию при разных давлениях дейтерия в ампуле, или изменяя количество NMDA. Влияние уменьшения давления газообразного дейтерия, при неизменном количестве вещества, нанесенного на катализатор, изучалось в работе [10]. При уменьшении давления в 8 раз включение дейтерия в 4-фенил-бензоат натрия падало с 8 до 6 атомов. В настоящей работе при необходимости получения большего количества дейтерированного NMDA увеличивали количество вещества, нанесенного на катализатор, при неизменном объеме и давлении газообразного дейтерия. В реакциях использовали смеси, содержащие от 1 до 20 мг NMDA. В ходе эксперимента при использовании ампулы объемом 60 мл при давлении дейтерия 400 гПа для включения дейтерия порядка 3 атомов необходимо использовать до 10 мг NMDA. При этих соотношениях, при установлении термодинамического равновесия между газообразным дейтерием и NMDA, мольная доля дейтерия равна 0.634. Исходя из данных табл. 1, ожидаемое количество дейтерия в молекуле NMDA будет в диапазоне 2.8-2.9. Это означает, что получено хорошее совпадение с экспериментальными данными и что изотопные эффекты в условиях реакции незначимы.

При проведении препаративного введения газообразного дейтерия (190°С, соотношение катализатор : NMDA :  $Al_2O_3 = 5.5 : 1 : 40$  (масс.), время реакции 10 мин, давление 400 гПа) образовывался препарат со средним количеством атомов дейтерия 2.76 на молекулу NMDA.

Аналитическую ВЭЖХ проводили на колонке Reprosil-pur 120 sil (Dr. Maisch, Германия),  $4 \times 150$  мм, размер частиц 3 мкм, в системе 75% метанол—25% NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (2.5 мМ, pH 2.8), скорость подачи элюента 1 мл мин<sup>-1</sup>, детектирование по УФ-поглощению при 200 нм. Время удерживания NMDA — 2.91 мин. Препаративное разделение проводили в той же системе на колонке Reprosilpur 120 diol (Dr. Maisch, Германия), 8 × 150 мм, размер частиц 5 мкм, скорость подачи элюента 2 мл мин<sup>-1</sup>.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы. В предложенных условиях спилловер активированных на металле-катализаторе частиц дейтерия происходит эффективно, и происходит их взаимодействие, как на поверхности носителя, так и в пуле молекул NMDA. Изменение агрегатного состояния NMDA способствует увеличению количества изотопомеров с бо́льшим содержанием дейтерия. Содержание дейтерия в молекулах NMDA можно менять изменением соотношения вещество-дейтерий. Достижением проведенных исследований является получение высокомеченного NMDA, в котором все атомы протия удалось заместить на дейтерий у трети молекул вещества.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работу проводили при поддержке темы НИОКТР, госрегистрация № АААА-А19-119022590101-1.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Egebjerg J., Kukekov V., Heinemann S.F.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1994. V. 91. № 22. P. 10270–10274. https://doi.org/10.1073/pnas.91.22.10270

- Дамбинова С.А., Каменская М.А. Молекулярные механизмы передачи импульса в мембранах нейронов. Ионные каналы, рецепторы. В кн.: Ашмарин И.П., Стукалов П.В. (ред.). Нейрохимия. М.: Изд. Института биомедицинской химии РАМН, 1996. С. 246–295.
- 3. Сергеев П.В., Шимановский Н.Д., Петров В.И. Рецепторы. Волгоград: Семь ветров, 1999. С. 346-423.
- 4. *Bennett J.A., Dingledine R.* // Neuron. 1995. V. 14. № 2. P. 373–384. https://doi.org/10.1016/0896-6273(95)90293-7
- 5. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. Меченные тритием липофильные соединения. Москва: Наука, 2003. 246 с.
- Toth G., Mallareddy J.R., Toth F., Lipkowski A.W., Tourwe D. // Arkivoc. 2012. V. 2012. № 5. P. 163–174. https://doi.org/10.3998/ark.5550190.0013
- Rees A.T. // J. Labelled Compd. Radiopharm. 2004. V. 47. № 5. P. 318–319. https://doi.org/10.1002/jlcr.819
- Shevchenko V.P., Nagaev I.Yu., Myasoedov N.F. // J. Labelled Compd. Radiopharm. 2010. V. 53. № 11–12. P. 693–703. https://doi.org/10.1002/jlcr.1828
- 9. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. // Усп. хим. 2003. Т. 72. № 5. С. 471-497.
- Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 4. С. 366– 372.

### SYNTHESIS OF DEUTERIUM-LABELED N-METHYL-D-ASPARTATE

V. P. Shevchenko<sup>a,#</sup>, L. A. Andreeva<sup>a</sup>, I. Yu. Nagaev<sup>a</sup>, and Academician of the RAS N. F. Myasoedov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Molecular Genetics of National Research Centre "Kurchatov Institute" (NRC "Kurchatov Institute" – IMG), Moscow, Russian Federation

*<sup>#</sup>E-mail: nagaev@img.ras.ru* 

The effect of temperature, catalyst–NMDA ratio, and reaction time on the efficiency of deuterium incorporation into NMDA has been studied. It was found that at temperatures above  $180^{\circ}$ C, incorporation of the label in NMDA changes insignificantly. The same pattern is observed when the reaction time changes. Increasing the time from 5 to 15 min increases the incorporation of deuterium by 2-3%. Under the selected conditions, according to mass spectrometric data, all protium atoms were replaced by deuterium in more than one third of NMDA molecules. By changing the deuterium–NMDA ratio, it turned out to be possible to change the deuterium content in the substance. When carrying out the reaction of a preparative amount of NMDA with deuterium gas, an average of 2.76 deuterium atoms were included in the amino acid molecule.

Keywords: N-methyl-D-aspartate (NMDA), deuterium, synthesis, labeled compounds

УДК 541.64: 546.881

# ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ВАНАДИЯ

© 2021 г. Д. О. Рузанов<sup>1,2,\*</sup>, Г. В. Горкуша<sup>1</sup>, Е. Б. Чеснокова<sup>1,2</sup>, О. В. Назарова<sup>2</sup>, М. А. Безрукова<sup>2</sup>, член-корреспондент РАН Е. Ф. Панарин<sup>2</sup>

Поступило 31.05.2021 г. После доработки 12.09.2021 г. Принято к публикации 20.09.2021 г.

Разработаны методы синтеза новых водорастворимых металлополимерных нанокомпозитов цитратного комплекса ванадия на основе сополимеров винилфосфоновой кислоты с акриламидом или 2-диметиламиноэтилметакрилатом. Показано, что в кислой среде комплекс ванадия связывается с сополимером, а в нейтральной происходит диссоциация нанокомпозита с выделением свободного комплекса. При молярном избытке комплекса ванадия происходит образование внутримолекулярных сшивок, что приводит к компактизации макромолекул.

*Ключевые слова:* металлополимерные нанокомпозиты, комплексы ванадия, водорастворимые полимеры, сополимеры винилфосфоновой кислоты

DOI: 10.31857/S2686953521050162

Металлополимеры являются интенсивно исследуемым классом полимеров. Интерес к ним обусловлен уникальным сочетанием в одной макромолекуле свойств органических и неорганических компонентов, что обеспечивает им широкий спектр разнообразных свойств. На их основе созданы высокоэффективные катализаторы, сенсорные системы, электрооптические устройства и др. [1]. Они являются объектом изучения в медицинской и фармацевтической химии. Среди них найдены вещества, проявляющие антимикробную, противовирусную, противоопухолевую активность, разрабатываются препараты для фотодинамической терапии, радиотерапии и средства неинвазивной биовизуализации, полимерные транспортные системы с целевым транспортом и регулируемым выделением лекарственного вещества [2, 3].

В настоящее время синтезировано и описано большое число металлополимеров, в структуру которых включено около 30 различных металлов. Наибольшее число исследований касается нескольких элементов: Ag, Au, Fe, Pt, Pd. При этом

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский Государственный

- технологический институт (технический
- университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия

публикаций, посвященных полимерам, содержащим ванадий, имеется только ограниченное количество. Синтез ванадийсодержащих полимеров, в частности, водорастворимых, изучение их структуры и свойств представляет несомненный научный и практический интерес. Ванадийсодержащие соединения, согласно литературным данным, используются при лечении сахарного диабета, онкологических заболеваний, для кардиозащиты, они используются для борьбы с вирусами, бактериями и паразитами [4–6]. При этом требуются ультрамалые концентрации ванадия  $C = 1 \times$  $\times 10^{-7}$  M, сравнимые с его концентрацией в тка-

нях млекопитающих. Ионы ванадия VO<sup>2+</sup> и VO<sub>2</sub><sup>+</sup> образуют стабильные соединения в биологических средах при физиологическом значении pH 7, причем в организме человека ванадий находится только в виде комплексных или координационных соединений с комплементарными молекулярными хелаторами или лигандами.

Ванадиевый анион подобен фосфатному аниону и может взаимодействовать с различными физиологическими рецепторами, которые в противном случае функционализированы фосфатом. Установлено, что ванадийорганические комплексы (2-е поколение медицинских препаратов) обладают более высокой биоэффективностью, чем простые неорганические соли ванадия (1-е поколение) как *in vitro*, так и *in vivo* [7, 8].

Целью данной работы являются разработка методов синтеза новых водорастворимых наноком-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,

<sup>199004</sup> Санкт-Петербург, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: daniilruzanov@yandex.ru



Исходная форма комплекса, полностью связанная и неактивная рH ≥ 7



[2-]

Η

Активная форма при рН ≤ 7, стрелкой указано место присоединения рецептора

Рис. 1. Структурная формула цитратного комплекса ванадия и схема перехода в активное состояние.

позитов на основе ванадиевых комплексов и сополимеров винилфосфоновой кислоты (ВФК) с 2-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ) и акриламидом (АА); установление их состава и строения.

Комплекс ванадия тетракалий бис[(µ2-цитрато)оксованадий (IV)] тетрагидрат  $K_4[(VO)_2(C_6H_4O_7)_2]$ . ·4H<sub>2</sub>O в настоящей работе был получен по модифицированной нами методике [9]. К водному раствору V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.6 г, 3.33 ммоль) добавляли твердый КОН (0.81 г, 14.4 ммоль), полученную смесь нагревали до 90°С. После гомогенизации в реакционную массу добавляли моногидрат лимонной кислоты (2.41 г, 11.5 ммоль), раствор охлаждали до комнатной температуры и подщелачивали 12 мл 1 М КОН до рН ≈ 5.5, затем добавляли 50 мл этанола. После выдерживания при 2-4°С в течение недели из раствора выпадали кристаллы синего цвета, которые отфильтровывали, промывали спиртом и сушили на воздухе. Выход 97%. УФспектр (H<sub>2</sub>O):  $\lambda = 300$  нм.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что комплекс состоит из биядерного аниона  $[(VO)_2(C_6H_4O_7)_2]^{4-}$ , четырех внешнесферных катионов калия и четырех сольватных молекул воды. Структура комплексных катионов представляет собой два катиона оксованадия (IV), связанных между собой двумя остатками лимонной кислоты. Причем каждый остаток лимонной кислоты в нейтральной или слабощелочной средах тридентатно связывает попарно фрагменты V=O (рис. 1).

Сополимеры ВФК получали методом свободно-радикальной сополимеризации в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере аргона при 60°С в течение 24 ч. Сополимеризацию ВФК с ДМАЭМ проводили в водном растворе, инициатор – 2,2'-азобис-(2-метилпропионамидин) дигидрохлорид, а сополимеризацию ВФК с АА в растворе метанола, инициатор – 2,2'-азобис-изобутиронитрил. Соотношение мономеров составляло 75:25 мол. %, концентрация мономеров 20 мас. %, инициатора – 2 мас. % от суммы масс мономеров. Для очистки от низкомолекулярных примесей сополимеры подвергали диализу в воде. Использовали диализные мембраны Spectra/Por 7 фирмы Spectrum Laboratories, Inc. (США), позволяющие отделять вещества с молекулярной массой ниже 1000. Затем полимеры выделяли методом лиофильной сушки. Выход составил 80%. Состав и структуру сополимеров устанавливали на основании данных <sup>1</sup>Н и <sup>31</sup>Р ЯМР-спектроскопии. Спектры снимали в растворе D<sub>2</sub>O на спектрометре Bruker Avance 400 (Германия). В качестве внешнего стандарта при определении состава использо-2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолин вали (МЭФХ). Молекулярные массы ( $M_{SD}$ ) определяли методом седиментации и диффузии. Сополимер ВФК : ДМАЭМ содержал 9 мол. % звеньев кислоты, его  $M_{\rm SD} = 303 \times 10^3$ , а сополимер ВФК : AA – 12 мол. % звеньев ВФК,  $M_{SD} = 40 \times 10^3$ .

Синтез нанокомпозитов проводили в слабокислом водном растворе (pH 6) при 60°С в течение 24 ч в запаянных продутых аргоном ампулах. Мольное соотношение ион-комплекс : звено ВФК в сополимере составляло от 1:4 до 10:1. Очистку от низкомолекулярных примесей также проводили методом диализа против воды. Нанокомпозиты выделяли методом лиофильной сушки. В результате получены водорастворимые нанокомпозиты голубого цвета.

Исследование полученных композитов ограничено небольшим числом методов ввиду наличия парамагнитных ванадиевых центров V(IV). Однако результаты ИК-спектрометрии, УΦспектроскопии и элементного анализа достовер-



**Рис. 2.** ИК-спектр нанокомпозита с ванадиевым комплексом ВФК : АА (V–ВФК : АА) и спектр исходного ВФК : АА. Отнесения приведены для основных линий.

но указывают на сохраняющийся остов биядерного ванадиевого комплекса с присоединением к полимеру по фосфатной группе в композите. На УФ-спектре присутствует пик с максимумом 280 нм, что указывает на присутствие в продукте устойчивых металлоцентров V<sup>4+</sup>=О [10]. Сопоставление ИК-спектров исходных полимеров и всех конечных нанокомпозитов показало в последних отсутствие пиков, соответствующих O=P-OH (1170 см<sup>-1</sup>), и появление характерных пиков, соответствующих колебаниям группы Р-О-V (1050 см<sup>-1</sup>). При этом сохраняются полосы, соответствующие колебаниям групп V=O (940-960 см<sup>-1</sup>). Р=О (1140 см<sup>-1</sup>), очень интенсивная полоса, соответствующая C=O (1650 см<sup>-1</sup>) [11] (рис. 2).

Нанокомпозиты в эквимолярных соотношениях полимер/комплекс, а также полимер/избыток комплекса исследовали гидродинамическими методами в водном растворе с 0.1 М NaCl.

Характеристическую вязкость [η] образцов измеряли по стандартной методике капиллярным вискозиметром Оствальда при температуре 21°С.

Коэффициенты поступательной диффузии *D* определяли методом дисперсии границы раствор—растворитель на поляризационном диффузометре Цветкова [12, 13] при температуре 24°C.

Коэффициенты седиментации *s* макромолекул измерены на ультрацентрифуге фирмы МОМ 3180 (Венгрия), оборудованной поляризационноинтерферометрической приставкой [12, 13], при скорости вращения ротора  $40 \times 10^3$  об. мин<sup>-1</sup> при температуре 24°С. Рабочий интервал концентраций составлял 0.85–0.04 г дл<sup>-1</sup>, что соответствует области разбавленных растворов, в которой межмолекулярными взаимодействиями можно пренебречь.

В случае эквимолярного соотношения комплекс ванадия/полимер гидродинамические параметры оставались практически равными исхолному полимеру. Однако введение избытка комплекса ванадия в состав сополимера вызывало слабую опалесценцию раствора, которая визуально ослабевала при его разбавлении. По сравнению с исходным сополимером (ВФК : АА) размеры молекулярных комплексов с ванадием имеют меньшие размеры, что проявилось в снижении значения характеристической вязкости от 0.38 до 0.35 дл г<sup>-1</sup> и уменьшении гидродинамического радиуса от 5.2 до 4.3 нм, однако этот процесс практически не сопровождался изменением молекулярной массы. Изменившийся инкремент показателя преломления для металлополимерного комплекса подтвердил появление в составе сополимера компонента с другим показателем преломления. Таким образом, можно предположить, что в комплексах с ванадием реализуются внутримолекулярные взаимодействия, приводящие к уменьшению общих размеров макромолекул (рис. 3).

На основании проведенного анализа можно предположить, что полученные нанокомпозиты имеют строение с чередующимися линейным и



Рис. 3. Предполагаемое строение полимерного нанокомпозита с внутримолекулярной сшивкой при избытке комплекса ванадия.

сшитым внутримолекулярным связыванием (рис. 3). Причем возможен внутренний переход протона по цепи к азотсодержащему радикалу, что позволяет сохранять постоянный pH около 7, образуя, по сути, в растворе буферную систему, что указывает на безопасность применения этих нанокомпозитов в биологических системах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноразмерные соединения ванадия, связанные с водорастворимыми полимерами, могут полезно дополнять ряд биомиметических синтетических веществ биологического и биокаталитического действия. Результаты исследования подтверждают предположение, что образование полимерного комплекса с Р–О–V-связью может быть устойчивым в водной и физиологической средах, что обеспечит пролонгированное действие биологически активных нанокомпозитов ванадия при борьбе с вирусами, бактериями, при лечении диабета и т.д.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Помогайло А.А., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. М.: Наука, 2015. 494 с.
- 2. *Miller K.P., Wang L., Benicewicz B.C., Decho A.W.* // Chem Soc. Rev. 2015. V. 44. № 21. P. 7787–7807. https://doi.org/10.1039/c5cs00041f
- 3. *Yan Y., Zhang J., Ren L., Tang C.* // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. № 19. P. 5232–5263. https://doi.org/10.1039/c6cs00026f
- Kalita D., Sarman S., Das S.P., Islam N.S., Baishya D., Patowary A., Baruah S. // React. Funct. Polym. 2008. V. 68. P. 876–890. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.12.008
- 5. Shechter Y., Karlish S.J.D. // Nature. 1980. V. 284. P. 556.
- https://doi.org/10.1038/284556a0 6. Battell M.L., Yuen V.G., McNeill J.H. // Pharmacol.
- Commun. 1992. V. 1. P. 291.
- Bhattacharyya S., Tracey A.S. // J. Inorg. Biochem. 2001. V. 85. № 1. P. 9–13. https://doi.org/10.1016/s0162-0134(00)00229-4
- Marzban L., McNeill J.H. // The J. Trace Elem. Exp. Med. 2003. V. 16. № 4. P. 253–267. https://doi.org/10.1002/jtra.10034
- 9. Tsaramyrsi M., Kaliva M., Salifoglou A., Raptopoulou C.P., Terzis A., Tangoulis V., Giapintzakis J. // Inorg. Chem.

2001. V. 40. P. 5772–5779. https://doi.org/10.1021/ic01027n

- Mannar R.M., Kumar A., Bhat A.R., Azam A., Bader C., Rehder D. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 1260–1269. https://doi.org/10.1021/ic050811
- 11. Driss H., Bannani F., Thouvenot R., Debbabi M. // J. de la Soc. Chim. de Tunisie. 2010. V. 12. P. 173–178.
- 12. *Tsvetkov V.N.* Rigid-Chain Polymers. Consult. Bureau. Plenum. N.Y. London, 1989. 502 p.
- 13. *Tsvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkel S.Ya.* Structure of macromolecules in solutions. National Lending Library for Sci. and Technol., Boston Spa, Yorkshire, England, 1979. 750 p.

## WATER-SOLUBLE VANADIUM METALLOPOLYMER NANOCOMPOSITES

D. O. Ruzanov<sup>*a,b,#*</sup>, G. V. Gorkusha<sup>*b*</sup>, E. B. Chesnokova<sup>*a,b*</sup>, O. V. Nazarova<sup>*b*</sup>, M. A. Bezrukova<sup>*b*</sup>, and Corresponding Member of the RAS Ye. F. Panarin<sup>*b*</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), 190013, St. Petersburg, Russian Federation <sup>b</sup> Institute of High Molecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, 199004 St. Petersburg, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: daniilruzanov@yandex.ru

Synthesis methods were developed for new water-soluble metal-polymer nanocomposites of citrate complex of vanadium based on copolymers of vinylphosphonic acid with acrylamide or 2-dimethylaminoethyl methacrylate. It has been shown that in an acidic medium, the vanadium complex binds to the copolymer, and in a neutral one, the nanocomposites dissociate with the release of the free complex. With a molar excess of the vanadium complex, intramolecular crosslinkings occurs, which leads to the compaction of macromolecules.

*Keyword:* metal-polymer nanocomposites, vanadium complexes, water soluble polymers, vinylphosphonic acid copolymers

— ХИМИЯ —

УДК 547-31/-39+542.978+542.87+547.56+547.814.5

## АКТИВНОСТЬ ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ ХАЛКОНОВ В ОТНОШЕНИИ СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛА

© 2021 г. М. А. Половинкина<sup>1</sup>, В. П. Осипова<sup>1,\*</sup>, А. Д. Осипова<sup>2</sup>, Н. Т. Берберова<sup>2</sup>, А. В. Великородов<sup>3</sup>, академик РАН Г. Г. Матишов<sup>1</sup>

Поступило 29.05.2021 г. После доработки 23.08.2021 г. Принято к публикации 26.08.2021 г.

Проведено исследование поглощающей активности новых гидроксипроизводных халконов в отно-

шении супероксид анион-радикала ( $O_2^{-}$ ), генерированного электрохимически, в ферментативной системе ксантин/ксантиноксидаза при восстановлении нитросинего тетразолия, а также в процессе неферментативного хиноидного окисления адреналина в щелочной среде. Впервые установлена

антирадикальная активность новых гидроксипроизводных халконов в отношении О2-. Взаимодей-

ствие с электрохимически генерированным  $O_2^{--}$  и высокая антирадикальная активность в условиях аутоокисления адреналина в щелочной среде установлены для халкона, содержащего 2,6-ди-*трет*-бутилфенольный фрагмент. Наибольшую поглощающую активность в ферментативной системе ксантин/ксантиноксидаза и СОД-протекторную активность проявил халкон с двумя неэкранированными ОН-группами. Ингибирующая активность гидроксипроизводных халконов в отношении

 $O_2^{-}$  согласуется с результатами прогноза *in silico* и свидетельствует об их способности снижать вероятность развития окислительного стресса. Установлена корреляция между способностью исследованных халконов утилизировать супероксид анион-радикал и ингибирующей активностью в модельных системах пероксидного окисления олеиновой кислоты и липидов печени тиляпии.

*Ключевые слова:* гидроксипроизводные хроменов, пространственно-затрудненный фенольный фрагмент, антиоксидантная активность, супероксид анион-радикал **DOI:** 10.31857/S2686953521050150

Несбалансированные биохимические нарушения, возникающие в биологических системах, приводят к образованию активных форм кислорода (АФК), которые провоцируют развитие многих патологических состояний [1]. Одной из активных форм кислорода в живых организмах является супероксид анион-радикал (надпероксид-анион,  $O_2^-$ ), образующийся в процессе одноэлектронного восстановления  $O_2$  [2]. Роль  $O_2^-$  в организме двойственна: в нормальных условиях он участвует в клеточной активности контроли-

Южный научный центр Российской академии наук,

344006 Ростов-на-Дону, Россия

руемым образом, в избытке же он способен повреждать биологические молекулы, в том числе нуклеиновые кислоты, липиды, белки, вызывая острые и хронические нарушения метаболических путей [3].

Существует естественная эндогенная защитная антиоксидантная система, например: супероксиддисмутаза (СОД), супероксидредуктаза, –

которая эффективно удаляет  $O_2^-$  и другие АФК. При сбое обмена веществ или под воздействием внешних факторов эндогенная клеточная защита не справляется с последствиями окислительного стресса [4]. Природные и синтетически полученные соединения, которые могут быстро утилизи-

ровать O<sub>2</sub><sup>-</sup>, являются перспективными антиоксидантами, поскольку могут снижать токсическое действие AФK за счет обрыва свободно-радикальных процессов, что является важным при профилактике и лечении патологических состояний.

С целью снижения риска проявления нежелательных побочных эффектов предпочтение отда-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Астраханский государственный технический

университет, 414056 Астрахань, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Астраханский государственный университет,

<sup>414056</sup> Астрахань, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: osipova\_vp@mail.ru



**Рис. 1.** Структурные формулы соединений: 1 - 3 - [(E) - 3 - (2, 4 - дигидроксифенил) - 2 - пропеноил] - 2*H*-хромен-2-он, <math>2 - 3 - [(E) - 3 - (4 - гидроксифенил) - 2 - пропеноил] - 2*H*-хромен-2-он, <math>3 -метил- $N - (4 - {(E) - 3 - [3, 5 - ди(mpem - бутил) - 4 - гидроксифенил] - 2 - пропеноил] - 2$ *H*-хромен-2-он, <math>3 -метил- $N - (4 - {(E) - 3 - [3, 5 - ди(mpem - бутил) - 4 - гидроксифенил] - 2 - пропеноил] - 2 - пропеноил]$ 

ется соединениям, которые встречаются в продуктах растительного происхождения, например, флавоноидам, и обладают широким спектром биологической активности, в том числе антиоксидантными свойствами [5, 6]. В то же время многие антиоксиданты природного происхождения, флавоноиды в том числе, имеют ряд недостатков, таких как малая растворимость, недостаточная биодоступность при пероральном приеме, низкая системная абсорбшия, высокая скорость их выведения из организма, а также образование токсичных метаболитов [7, 8]. Кроме того, ранее было установлено, что флавоноиды могут проявлять прооксидантные свойства при применении их в высоких концентрациях [9]. Все вышеперечисленное ограничивает применение антиоксидантов растительного происхождения в терапевтических целях и способствует созданию новых высокоэффективных и безопасных фармакологически активных соединений, содержащих различные биомиметические редокс-активные и фармакофорные группы, различающиеся по механизму антиоксидантного действия.

Ранее были синтезированы новые гидроксипроизводные халконов 1-3 (рис. 1), для которых с высокой вероятностью была предсказана *in silico* способность выступать в качестве антиоксидантов, ловушек свободных радикалов, кислорода и оксида азота [10].

В работе исследована поглощающая актив-

ность данных халконов 1-3 в отношении  $O_2^{-}$ , генерированного электрохимически, в ферментативной системе ксантин/ксантиноксидаза, а также в процессе неферментативного хиноидного окисления адреналина в щелочной среде.

Антиоксидантное действие потенциальных ингибиторов окислительных процессов во многом обусловлено активностью по отношению к различным видам АФК. Супероксид анион-ради-

кал  $O_2^{-}$  образуется в процессе одноэлектронного восстановления кислорода, поэтому для исследования возможности взаимодействия потенциальных антиоксидантов с данной АФК удобно применять электрохимические методы исследования. Преимуществами электрохимического метода являются высокая чувствительность, скорость и воспроизводимость показателей, но прежде всего отсутствие побочных продуктов, так как апротонный растворитель способствует стабилизации ра-

дикала и препятствует дисмутации  $O_2^{-}$ , что обеспечивает гораздо более точное измерение способности улавливания активных радикалов [11].

Электровосстановление кислорода на Pt-электроде в ацетонитриле приводит к образованию

 $O_2^{-}$ , фиксируемого на циклической вольтамперограмме (ЦВА) (CH<sub>3</sub>CN, Pt, 0.1 M <sup>*n*</sup>Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, *C* = = 5 мM, Ag/AgCl, *v* = 0.2 B c<sup>-1</sup>) [12]. В присутствии гидроксипроизводных халконов **1** и **2** не отмечено изменений на ЦВА, что свидетельствует об отсутствии их активности в отношении элек-

трохимически генерированного  $O_2^{\cdot-}$ , несмотря на наличие в структурах систем переноса атомов водорода и электронов – ОН-групп.

Взаимодействие соединения **3** с  $O_2^{\cdot-}$  приводит к исчезновению обратимости стадии восстановления  $O_2$  (рис. 2).

Уменьшение высоты анодного пика окисления супероксид анион-радикала и увеличение высоты катодного пика указывают на необрати-

мое взаимодействие соединения **3** с  $O_2^{-}$ . На обратной ветви ЦВА появляется новый анодный пик при потенциале +0.05 В, что, предположительно, объясняется образованием соответствую-

щего фенолят-аниона при отрыве  $O_2^{\cdot-}$  атома водорода от ОН-группы халкона **3**, как показано на схеме 1.

Полученные результаты свидетельствуют об

активности соединения **3** в отношении  $O_2^{-}$ , генерированного электрохимически, что объясняется наличием пространственно-затрудненного фенольного фрагмента, способствующего образованию стабильного интермедиата.

Изучена ингибирующая активность соедине-

ний 1-3 в отношении  $O_2^-$ , генерированного в ферментативной системе ксантин/ксантиноксидаза при восстановлении нитросинего тетразолия (НСТ-тест) до формазана синего цвета, с максимальным поглощением при 560 нм. Количество восстановленного нитросинего тетразолия прямо

пропорционально количеству  $O_2^{\cdot-}$ , продуцируемого в модельной системе, поэтому снижение концентрации восстановленного формазана свидетельствует об антирадикальной активности соединения.

Установлена незначительная ингибирующая

активность халконов 1-3 в отношении  $O_2^{-}$ , образующегося в ферментативной системе. Высокая

способность утилизировать  $O_2^{-}$  в HCT-тесте выявлена для соединения 1 (41.3 ± 0.09% ингибирования), отличительной особенностью которого является наличие двух гидроксильных групп, в отличие от соединений 2 и 3, активность которых составила 28.4 ± 0.04 и 29.5 ± 0.06% соответственно (рис. 3).

Учитывая то, что в данной модельной системе, в зависимости от pH среды, возможно автоокисление флавоноидов, а также то, что образующийся формазан плохо растворим в воде [13], полученные показатели не дают правильного представления о способности исследуемых соединений утилизиро-

вать О<sub>2</sub><sup>-</sup>. Поэтому в работе исследована активность гидроксипроизводных халконов в отноше-

нии  $O_2^{-}$ , полученного в модельной системе аутоокисления адреналина в щелочной среде (pH 10.65) до адренохрома, регистрируемого при  $\lambda = 347$  нм [14]. Особенностью этого метода является то, что продуктами хиноидного окисления адреналина

являются не только  $O_2^{-}$ , но и радикалы карбонатбикарбонатных анионов и  $CO_2$ , следовательно, в целом можно судить об антирадикальной активности халконов. Кроме того, модельная система хиноидного окисления адреналина позволяет оценить способность биопрепаратов (супернатант гомогената печени русского осетра) ингибировать гене-

рацию  $O_2^{-}$ , т.е. определить протекторную активность соединений в отношении супероксиддисмутазы (СОД).

В условиях аутоокисления адреналина все халконы ингибируют образование  $O_2^{\cdot-}$ , соединения **1** и **3** – на 33.9 и 38.8% соответственно. Наимень-



**Рис. 2.** ЦВА восстановления  $O_2^{-1}$  без (кривая *I*) и в присутствии соединения **3** (кривая *2*) (CH<sub>3</sub>CN, Pt, 0.1 M <sup>*n*</sup>Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, *C* = 5 мM, Ag/AgCl, *v* = 0.2 B c<sup>-1</sup>).

шей активностью в неферментативной системе обладает соединение **2** (13.0% ингибирования), что, возможно, объясняется наличием одной неэкранированной ОН-группы в структуре халкона. Добавление супернатанта гомогената печени русского осетра в щелочной бикарбонатный буфер приводит к снижению скорости аутоокисления адреналина, что свидетельствует об утилиза-

ции  $O_2^{-}$  цитозольной СОД. Наибольшая СОДпротекторная активность биопрепарата установлена для производного халкона **1** (76.4 ± 0.01% ингибирования), соединения **2** и **3** ингибируют процесс образования адренохрома на 38.6 ± 0.01 и 49.9 ± 0.03% соответственно.

Полученные результаты по способности гидроксипроизводных халконов **1–3** утилизировать супероксид анион-радикал коррелируют с данными о наибольшем ингибирующем действии халкона **1** в модельной системе неферментативного пероксидного окисления олеиновой кислоты и соединения **3** в модельной системе длитель-





**Рис. 3.** Поглощающая активность соединений 1-3 в отношении  $O_2^{-7}$ , генерированного в ферментативной системе ксантин/ксантиноксидаза, в процессе хиноидного окисления адреналина в щелочной среде в присутствии гомогената печени русского осетра (СОД-протекторная активность) и без биопрепарата (аутоокисление адреналина). Представлены средние значения, полученные в независимых опытах при 5 параллельных измерениях в каждом эксперименте, относительно контроля; отличия от контрольной экспериментальной группы p < 0.05.

но протекающего процесса окисления липидов печени тиляпии [10].

Таким образом, в опытах *in vitro* показано, что производные халконов **1–3** проявляют свойства первичных антиоксидантов, антирадикальные свойства которых объясняются возможностью выступать донорами электронов и/или атомов водорода. Поглощающая активность соединений в отношении  $O_2^{-}$ , генерированного в различных модельных системах, согласуется с данными прогноза *in silico* [10]. Наибольшая ингибирующая активность в ферментативной системе ксантин/ксантиноксидаза и СОД-протекторная активность выявлена для халкона **1**, в структуре которого содержатся две неэкранированные OH-группы. Взаимодействие с электрохимически ге-

нерированным О<sub>2</sub><sup>--</sup> установлено только для халкона 3, который демонстрирует высокую антирадикальную активность и в условиях аутоокисления адреналина в щелочной среде, что объясняется присутствием 2,6-ди-трет-бутилфенольного фрагмента, способствующего образованию стабильного ароксильного радикала. Учитывая, что соединения 1-3 хорошо растворимы в этаноле и ДМСО, а также то, что для них in silico спрогнозирована низкая потенциальная токсичность (4 класс), дальнейшие экспериментальные исследования по изучению биологической активности и острой токсичности данных халконов in vivo позволят выявить эффективные и безопасные фармакологически активные соединения.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00006а (электрохимические исследования, НСТ-тест, аутоокисление адреналина); в рамках госзадания, рег. № 01201354245 (СОД-протекторная активность биопрепарата).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lambeth J.D. // Free Radic. Biol. Med. 2007. V. 43. P. 332–347. https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2007.03.027
- Zabik N.L., Anwar S., Ziu I., Martic-Milne S. // Electrochim. Acta. 2019. V. 296. № 10. P. 174–180. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.051
- 3. *Phaniendra A., Jestadi D.B., Periyasamy L.* // Indian J. Clin. Biochem. 2015. V. 30. № 1. P. 11–26. https://doi.org/10.1007/s12291-014-0446-0
- 4. *Hayyan M., Hashim M.A., Al Nashef I.M.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 5. P. 3029–3085. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00407
- Adelusi T.I., Akinbolaji G.R., Yin X., Ayinde K.S., Olaoba O.T. // Eur. J. Pharmacol. 2021. V. 891. № 15. P. 173695. https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2020.173695
- Janković T., Turković N., Kotur-Stevuljević J., Vujić Z., Ivković B. // Chem.-Biol. Interactions. 2020. V. 324. P. 109084. https://doi.org/10.1016/j.cbi.2020.109084
- 7. Zengin G., Aktumsek A., Guler G.O., Cakmak Y.S., Yildiztugay E. // Rec. Nat. Prod. 2011. V. 5. P. 123–132.
- Zhao Zh., Cui X., Ma X., Wang Z. // Acta Biochim. Biophys. Sin. 2020. V. 52. № 11. P. 1265–1273. https://doi.org/10.1093/abbs/gmaa124

17

- Procházková D., Boušová I., Wilhelmová N. // Fitoterapia. 2011. V. 82. № 4. P. 513–523. https://doi.org/10.1093/abbs/gmaa124
- 10. Osipova V.P., Polovinkina M.A., Telekova L.R., Velikorodov A.V., Stepkina N.N., Berberova N.T. // Russ. Chem. Bull. International Edition. 2020. V. 69. № 3. P. 504– 509.

https://doi.org/10.1007/s11172-020-2790-y

- 11. *Magalhães L.M., Segundo M.A., Reis S., Lima J. //* Anal. Chim. Acta. 2008. V. 613. № 1. P. 1–19. https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.047
- Osipova V, Polovinkina M., Osipova A., Gracheva Yu., Okhlobystin A. // Turk. J. Chem. 2019. V. 43. P. 1336– 1349. https://doi.org/10.3906/kim-1904-40
- Zagrean-Tuza C., Dorneanu S., Mot A.C. // Free Radical Biol. Med. 2020. V. 146. P. 189–197. https://doi.org/10.1016/i.freeradbiomed.2019.11.006
- Polovinkina M.A., Kolyada M.N., Osipova V.P., Berberova N.T., Chukicheva I.Y., Shumova O.A., Kutchin A.V. // Dokl. Chem. 2019. V. 484. № 5. P. 568–571. https://doi.org/10.31857/S0869-56524845568-571

## ACTIVITY OF NEW HYDROXY DERIVATIVES OF CHALCONES IN RELATION OF SUPEROXIDE ANION RADICAL

M. A. Polovinkina<sup>*a*</sup>, V. P. Osipova<sup>*a*,#</sup>, A. D. Osipova<sup>*b*</sup>, N. T. Berberova<sup>*b*</sup>, A. V. Velikorodov<sup>*c*</sup>, and Academician of the RAS G. G. Matishov<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup> Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of the Sciences, 344006 Rostov-on-Don, Russian Federation

<sup>b</sup> Astrakhan State Technical University, 414056 Astrakhan, Russian Federation <sup>c</sup> Astrakhan State University, 414056 Astrakhan, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: osipova vp@mail.ru

The study of the absorbing activity of new hydroxy derivatives of chalcones with respect to the generated electro-

chemically superoxide anion radical  $(O_2^{-})$  in the xanthine/xanthine oxidase enzymatic system during the reduction of nitro blue tetrazolium, as well as in the process of nonenzymatic quinoid oxidation of adrenaline in an alkaline medium has been carried out. The antiradical activity of new hydroxy derivatives of chalcones

with respect to  $O_2^{\cdot-}$  was established for the first time. Interaction with electrochemically generated  $O_2^{\cdot-}$  and high antiradical activity under conditions of autooxidation of adrenaline in an alkaline medium was established for chalcone with 2,6-di-*tert*-butylphenol fragment. The highest absorbing activity in the xan-thine/xanthine oxidase enzymatic system and SOD-protective activity is exhibited by chalcone with two un-

screened OH groups. The inhibitory activity of hydroxy derivatives of chalcones with respect to  $O_2^{-}$  is consistent with the results of *in silico* prediction and indicates their ability to reduce the likelihood of oxidative stress. A correlation has been established between the ability of the studied chalcones to utilize the superoxide anion radical and the inhibitory activity in model systems of peroxidation of oleic acid and tilapia liver lipids.

*Keywords:* hydroxy-derivatives of chromens, sterically-hindered phenolic fragment, antioxidant activity, superoxide anion radical

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 500, с. 18-21

—— ХИМИЯ ——

УДК 547-31/-39+542.978+547.56+547.57+547.822.3+547.732

## ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С 1,3-ТИАЗИН-2-ДИОНОВЫМ И ПИРРОЛИДИНОВЫМ ФРАГМЕНТАМИ<sup>§</sup>

© 2021 г. В. П. Осипова<sup>1,\*</sup>, М. А. Половинкина<sup>1</sup>, М. Н. Коляда<sup>1</sup>, А. Д. Осипова<sup>2</sup>, Н. Т. Берберова<sup>2</sup>, А. В. Великородов<sup>3</sup>

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 18.10.2021 г. Поступило 16.07.2021 г. После доработки 27.09.2021 г. Принято к публикации 20.10.2021 г.

В модельной системе аутоокисления адреналина в щелочной среде, в ДФПГ-, HCT-, CUPRAC-тестах исследована антиоксидантная активность новых соединений с 1,3-тиазин-2-дионовым и пирролидиновым фрагментами в сравнении с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенолом. В ряду исследуемых соединений выявлен лидер, обладающий умеренной антирадикальной активностью в отношении ДФПГ-радикала, препятствующий накоплению токсичных продуктов хиноидного окисления адреналина и являющийся более эффективным одноэлектронным Cu<sup>2+</sup>-восстанавливающим агентом, по сравнению с известными антиоксидантами – тролоксом и 2,6-ди-*трет*-бутил-4меркаптофенолом.

*Ключевые слова:* 1,3-тиазин-2-дионовый фрагмент, пирролидин, ДФПГ-тест, CUPRAC-тест, HCTтест, антиоксидантная активность, адреналин, ксантиноксидаза, супероксид анион-радикал **DOI:** 10.31857/S2686953521050137

Многофакторная природа различных патологий, сопряженных с развитием окислительного стресса, обусловливает актуальность целенаправленного поиска новых эффективных полифункциональных терапевтических препаратов, в том числе ингибиторов окислительных процессов [1–3]. Перспективным классом терапевтических средств с антиоксидантной активностью являются азот-, серосодержащие гетероциклы, в том числе производные 1,3-тиазина [4–6], а также пирролидина [7–9], который в последнее время рассматривается в качестве универсального каркаса для создания новых биологически активных соединений. Среди производных данных гетероциклов выявлены соединения, обладающие широким спектром биоактивности, в том числе антиоксидантным действием.

Сочетание в структуре молекулы нескольких фармакофорных фрагментов, обладающих различным механизмом антиоксидантного действия, увеличивает вероятность возникновения внутримолекулярного синергического эффекта их антиокислительной активности. В качестве таких фармакофоров могут рассматриваться производные гидразинкарбоксамида, карбаматов. Ранее было установлено, что присутствие в структуре соединения гидразинкарбоксамидной группы в сочетании с другими фармакофорами наряду с антиоксидантной активностью обеспечивает проявление соединениями и других видов активности (антиглекирующей, антибактериальной, противосудорожной, противотуберкулезной, противоопухолевой) [10–12]. Выявление антиоксидантных свойств карбаматов, обладающих ингибирующей активностью в отношении таких ферментов, как холинэстеразы и моноаминоксидазы, важно с точки зрения создания мультитаргетных препаратов, действующих одновременно на несколько молекулярных мишеней, участвующих в патогенезе многих нейродегенеративных заболеваний [13, 14].

В связи с этим в работе изучена антиоксидантная активность новых гетероциклических соеди-

<sup>§</sup> Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые РАН"

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, 344006 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Астраханский государственный технический университет, 414056 Астрахань, Россия

*упиверситет, 414050 Астрахинь, 1 оссия* 

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Астраханский государственный университет, 414056 Астрахань, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: osipova\_vp@mail.ru



**Рис. 1.** Структурные формулы соединений: 1 - 5-ацетил-4-гидрокси-2H-1,3-тиазин-2,6(3H)-дион, 2 - 2-[(E)-1-(4-гидрокси-2,6-дисксо-3,6-дигидро-2H-1,3-тиазин-5-ил)этилиден]-1-гидразинкарбоксамид, 3 - метил-N-(4-{4-[4-(2-тиенил)-1-метилтетрагидро-1H-пиррол-3-ил]карбонил}фенил)карбамат, 4 - 2,6-ди-*тиенет*-бутил-4-меркаптофенол.

нений 1-3 (рис. 1) в сравнении с активностью известного синтетического пространственно-затрудненного фенольного антиоксиданта 2,6-ди-*трет*бутил-4-меркаптофенола (4) (Sigma-Aldrich).

Соединение 1 получено конденсацией малоновой кислоты, тиоцианата калия и уксусного ангидрида в ледяной уксусной кислоте по методике, приведенной в работе [15]. Синтез соединения 3 осуществлен трехкомпонентной конденсацией соответствующего халкона с саркозином и параформом при кипячении в толуоле в течение четырех часов [16].

Соединение 2 синтезировано нагреванием смеси 0.374 г (2 ммоль) 5-ацетил-4-гидрокси-2Н-1,3-тиазин-2,6(3*H*)-диона (1) и 0.23 г (2 ммоль) гидрохлорида семикарбазида в 10 мл этанола в течение 5 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровали, высушили на воздухе и перекристаллизовали из диоксана. Выход продукта в виде бесцветных кристаллов составил 0.52 г (97%), т. пл. 249-252°С. ИК (v, см<sup>-1</sup>): 3100-3500 (NH, OH), 1712, 1700 (C=O), 1648 (C=N). <sup>1</sup>Η ЯМР (δ, м.д.): 1.96 с (3H, CH<sub>3</sub>), 6.74 с (2H, NH<sub>2</sub>),10.48 с [1Н, NH(CO)], 11.52 с (1Н, NH тиазина), 12.59 с (1H, OH). <sup>13</sup>С ЯМР (б, м. д.): 19.2 (CH<sub>3</sub>), 98.5 (С<sup>5</sup>), 161.4 (CONH<sub>2</sub>), 163.6 (C<sup>6</sup>), 167.4 (C<sup>4</sup>), 173.7 (C<sup>2</sup>), 179.8 (C=N). Найдено, %: С 32.20; Н 3.16; N 22.63. Вычислено для C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S, %: C 32.42; H 3.30; N 22.94.

Антирадикальная активность соединений 1–4 определена *in vitro* спектральным методом в различных модельных системах: в отношении 2,2дифенил-1-пикрилгидразильного радикала (ДФПГтест) [17], в отношении супероксид анион-радикала ( $O_2^-$ ), генерированного в ферментативной системе ксантин/ксантиноксидаза (НСТ-тест) [18], в системе неферментативного окисления адреналина (1-(3,4-диоксифенил)-2-метиламиноэтанол) до адренохрома в щелочной среде [19]. В данных тестовых системах рассчитана эффективность действия (ЭД) исследуемых соединений по формуле:

ЭД (%) = [( $1 - \Delta D_i / \Delta D_0$ ) × 100%],

где  $\Delta D_i$  — изменение оптической плотности в присутствии исследуемого соединения,  $\Delta D_0$  — изменение оптической плотности в контрольном образце (без добавок соединений). Положительное значение показателя ЭД свидетельствует о проявлении тестируемым веществом антиоксидантной активности, а отрицательное — о прооксидантной.

Восстанавливающая способность соединений 1-4 определена также в реакции переноса электрона на Cu<sup>2+</sup> (CUPRAC-тест) [20] и рассчитана в эквивалентах тролокса (TEAC, *trolox equivalent antioxidant capacity*). Активность тролокса — водорастворимого аналога токоферола — принимается за единицу, а значение параметра TEAC > 1 свидетельствует о большей восстановительной активности тестируемого соединения по сравнению с тролоксом.

Известно, что ДФПГ-тест широко используется для установления антирадикальной активности потенциальных антиоксидантов. Изучение способности соединений взаимодействовать со стабильным N-центрированным хромоген-радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом показывает, что все соединения, кроме **3**, проявляют антирадикальную активность, взаимодействуя с ДФПГ-радикалом (табл. 1). Реакция производных 1,3-тиазина с ДФПГ-радикалом протекает по механизму гомолитического отрыва атома водорода от гидроксильной группы фенола.

Среди исследуемых гетероциклических соединений наибольшую антирадикальную активность проявляет соединение **2**, что, предположительно, объясняется возможностью образования более стабильного интермедиата в результате сопряжения в тиазиновом кольце, стабилизацией заряда атомом серы, а также присутствием в данном соединении гидразинкарбоксамидной группировки, обладающей антиоксидантной активностью. При этом активность соединения **2** в данной модельной системе в 2 раза ниже активности 2,6-ди*трет*-бутил-4-меркаптофенола **4**.

Изучение восстанавливающей активности соединений 1–4 показало, что 1,3-тиазин производное соединения 2 является более активным восста-

том 500

2021

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	Эффе				
Соединение	ДФПГ-тест <sup><math>a</math></sup> HCT-тест <sup><math>a</math></sup>		система аутоокисления адреналина <sup>б</sup>	$\text{TEAC}_{\text{CUPRAC}}^{\delta}$	
1	$7.17\pm0.02$	$-63.60 \pm 0.11$	$-12.5\pm0.01$	$0.06\pm0.01$	
2	$40.92\pm0.05$	неактивно	$61.1\pm0.02$	$1.57\pm0.09$	
3	$-0.90\pm0.04$	$-80.32\pm0.15$	$31.3\pm0.03$	неактивно	
4	$90.40\pm0.25$	$45.70\pm0.07$	$43.1\pm0.06$	$0.74\pm0.04$	

Таблица 1. Антиоксидантная активность соединений 1-4

Концентрация соединений в тестовой системе: <sup>*а*</sup> 100 мкМ; <sup>*б*</sup> 25 мкМ.

навливающим агентом, по сравнению с тролоксом, в 1.57 раза, а соединения **1** и **3** не восстанавливают  $Cu^{2+}$  в данной модельной системе. Необходимо отметить, что протекание реакции восстановления  $Cu^{2+}$  антиоксидантами в реальной биосистеме может обусловливать их прооксидантную активность [21].

Изучение антирадикальной активности соеди-

нений 1–4 в отношении  $O_2^{--}$ , образующегося в ферментативной системе ксантин/ксантиноксидаза (НСТ-тест), показало, что, в отличие от меркаптофенола 4, соединение 2 не проявляет активность в отношении данной активной формы кислорода (АФК), а для соединений 1 и 3 установлено промотирование восстановления супероксидом нитросинего тетразолия до формазана, по сравнению с контрольным экспериментом. Супероксид-перехватывающая активность соединения 4 обусловлена возможностью окисления HO- и HS-групп

анион-радикалом  $O_2^{-}$  с образованием стабильных ароксильных и тиильных радикалов [22, 23]. Следует заметить, что промотирующее влияние соединений **1** и **3** на восстановление нитросинего тетразолия может быть связано с их способностью повышать активность фермента ксантиноксидазы [24].

В модельной системе аутоокисления адреналина в щелочной среде зафиксирована антиоксидантная активность всех соединений за исключением 1, в присутствии которого промотируется накопление адренохрома. При этом ингибирующая активность соединения 2 значительно превышает активность антиоксиданта 4. Учитывая тот факт, что при окислении адреналина в щелоч-

ной среде, кроме O<sub>2</sub><sup>--</sup> и пероксида водорода, образуются и другие AФК: анион-радикалы диоксида углерода и бикарбонатные анион-радикалы [25, 26], выявленная ингибирующая активность соединений в данной системе свидетельствует об их брутто-ингибирующей активности в отношении указанных радикалов.

Таким образом, проведенное исследование антиоксидантной активности новых гетероцик-

лических соелинений 1-3 позволило выявить соединение-лидер 2, активность которого превысила активность реперного антиоксиданта в модельных системах аутоокисления адреналина и в СUPRAC-тесте. Данное производное 1,3-триазина обладает умеренной антирадикальной активностью в отношении ДФПГ-радикала, препятствует накоплению токсичных продуктов хиноидного окисления адреналина, является более эффективным одноэлектронным восстанавливающим агентом по сравнению с известными антиоксидантами — тролоксом и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенолом. Для создания на основе соединения 2 новых эффективных и безопасных мультитаргетных препаратов для терапии заболеваний, имеющих многофакторную природу, необходимы дальнейшие исследования активности данного соединения.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00006а (ДФПГ- и CUPRAC-тесты); в рамках госзадания, рег. № 01201354245 (НСТ-тест, аутоокисление адреналина).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li W., Yang X., Song Q., Cao Z., Shi Y., Deng Y., Zhang L. // Bioorg. Chem. 2020. V. 97. P. 103107. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103707
- Unzeta M., Esteban G., Bolea I., Fogel W.A., Ramsay R.R., Youdim M.B.H., Tipton K.F., Marco-Contelles J. // Front. Neurosci. 2016. V. 10. № 1. Article 205. https://doi.org/10.3389/fnins.2016.00205
- 3. Bawa P., Pradeep P., Kumar P., Choonara Y.E., Modi G., Pillay V. // Drug Discov. Today. 2016. V. 21. № 12. P. 1886–1914. https://doi.org/10.1016/j.drudis.2016.08.001
- Alshamarri M.B., Mohamed A.H., Aly A.A., Bakht M.A., El-Sheref E.M. // J. Sulfur Chem. 2021. V. 42. № 3. P. 346–357. https://doi.org/10.1080/17415993.2021.1887190
- Ramos Rodríguez O.A., Magaña Vergara N.E., Mojica Sánchez J.P., Sumaya Martínez M.T., Sandoval Z.G., Cruz A., Organillo Á.R. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1199.

P. 127036.

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127036

- Bedum S., Bedum A., Sujatha D., Bharathi K. // Saudi J. Med. Pharm. Sci. 2016. V. 1–2. P. 326–338. https://doi.org/10.21276/sjmps.2016.2.12.2
- Petri G.L., Raimondi M.V., Spanò V., Holl R., Barraja P., Montalbano A. // Top. Curr. Chem. 2021. V. 379. P. 34. https://doi.org/10.1007/s41061-021-00347-5
- 8. Bhat C., Tilve S.G. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 5405– 5452.

https://doi.org/10.1039/C3RA44193H

- Osipova V.P., Berberova N.T., Gazzaeva R.A., Kudryavtsev K.V. // Cryobiology 2016. V. 72. P. 112–118. https://doi.org/10.1016/j.cryobiol.2016.02.006
- Beraldo H., Gambino D. // Mini-Rev. Med. Chem. 2004. V. 4. № 1. P. 31–39. https://doi.org/10.2174/1389557043487484
- Arshia Fayyaz S., Shaikh M., Khan K.M., Choudhary M. I. // J. Biomol. Struct. Dyn. 2021. https://doi.org/10.1080/07391102.2021.1897045
- Qazi S.U., Naz A., Hameed A., Osra F.A., Jalil S., Iqbal J., Shah S.A.A., Mirza A.Z. // Bioorg. Chem. 2021. V. 115. 105209. https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2021.105209
- 13. *Kurt B.Z., Gazioglu I., Kandas N.O., Sonmez F. //* ChemistrySelect. 2018. V. 3. P. 3978–3983. https://doi.org/10.1002/slct.201800142
- Yanovsky I., Finkin-Groner E., Zaikin A., Lerman L, Shalom H., Zeeli Sh., Weill T., Ginsburg I., Nudelman A., Weinstock M. // J. Med. Chem. 2012. V. 55. № 23. P. 10700–10715.

https://doi.org/10.1021/jm301411g

 Yuskovets V.N., Moskvin A.V., Mikhailov L.E., Ivin B.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. 75. P. 134–146. https://doi.org/10.1007/s11176-005-0185-2  Velikorodov A.V., Stepkina N.N., Polovinkina M.A., Osipova V.P. // Rus. J. Org. Chem. 2019. V. 55. P. 999– 1004. https://doi.org/10.1134/S1070428019070157

 Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. // Food Sci. Technol. Int. 1995. V. 28. P. 25–30. https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5

- Toda S., Kumura M., Ohnishi M. // Planta Med. 1991.
  V. 57. P. 8–10. https://doi.org/10.1055/s-2006-960005
- Sirota T.V., Miroshnikov A.I., Novikov K.N. // Biophysics. 2010. T. 55. № 6. P. 911–915. https://doi.org/10.1134/S0006350910060047
- Apak R., Güglü K., Özyürek M., Karademir S.E. // J. Agric. Food Chem. 2004. V. 52. P. 7970–7981. https://doi.org/10.1021/jf048741x
- Halliwell B., Gutteridge J.M.C. // Methods Enzymol. 1990. V. 186. P. 1–85. https://doi.org/10.1016/0076-6879(90)86093-b
- Osipova V, Polovinkina M., Gracheva Yu., Shpakovsky D., Osipova A., Berberova N. // Arab. J. Chem. 2021. V. 14. 103068. https://doi.org/10.1016/j.arabic.2021.103068
- Osipova V., Polovinkina M., Osipova A., Gracheva Yu., Okhlobystin A. // Turk. J. Chem. 2019. V. 43. P. 1336– 1349. https://doi.org/10.3906/kim-1904-40
- 24. *Сумбаев В.В., Розанов А.Я. //* Укр. биохим. журн. 1998. 70. № 6. С. 47–52.
- 25. *Сирота Т.В.* // Биомед. химия. 2015. Т. 61. № 1. С. 115–124.

https://doi.org/10.18097/pbmc20156101115

26. Половинкина М.А., Коляда М.Н., Осипова В.П., Берберова Н.Т., Чукичева И.Ю., Шумова О.А., Кучин А.В. // Доклады АН. 2019. Т. 484. № 5. С. 48–51. https://doi.org/10.1134/S001250081902006X

## STUDY OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF NEW COMPOUNDS WITH 1,3-THIAZINE-2-DIONE AND PYRROLIDINE FRAGMENTS

V. P. Osipova<sup>*a*,#</sup>, M. A. Polovinkina<sup>*a*</sup>, M. N. Kolyada<sup>*a*</sup>, A. D. Osipova<sup>*b*</sup>, N. T. Berberova<sup>*b*</sup>, and A. V. Velikorodov<sup>*c*</sup>

<sup>a</sup> Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, 344006, Russian Federation

<sup>b</sup> Astrakhan State Technical University, Astrakhan, 414056, Russian Federation

<sup>c</sup> Astrakhan State University, Astrakhan, 414056, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: osipova\_vp@mail.ru

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 18.10.2021

The antioxidant activity of new compounds with 1,3-thiazine-2-dione and pyrrolidine fragments in comparison with 2,6-di-*tert*-butyl-4-mercaptophenol was studied in a model system of adrenaline autooxidation in an alkaline medium, in NBT-assay, DPPH- and CUPRAC-test. Among the investigated compounds, a leader has been identified that has a moderate antiradical activity against DPPH-radical, prevents the accumulation of toxic products of quinoid oxidation of adrenaline and is a more effective one-electron  $Cu^{2+}$ -reducing agent in comparison with the known antioxidants – trolox and 2,6-di-*tert*-butyl-4-mercaptophenol.

*Keywords:* 1,3-thiazine-2-dione fragment, pyrrolidine, DPPH-test, CUPRAC-test, NBT-assay, antioxidant activity, adrenaline, xanthine oxidase, superoxide anion radical

\_\_\_\_\_ ХИМИЯ \_\_\_\_\_

УДК 547

## ОБРАЗОВАНИЕ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ *N*-БЕНЗИЛ-1,5-ДИМЕТИЛ-3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-9-ОЛА ПРИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ДИБРОМАЛКАНАМИ

© 2021 г. А. И. Далингер<sup>1</sup>, А. В. Чураков<sup>2</sup>, С. З. Вацадзе<sup>1,3,\*</sup>

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 10.09.2021 г. Поступило 06.09.2021 г. После доработки 08.10.2021 г. Принято к публикации 12.10.2021 г.

Впервые получены четвертичные спироциклические соли *N*-бензил-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола путем его взаимодействия с 1,4-дибромбутаном и 1,5-дибромпентаном. Для кристаллов полученных солей проведен рентгеноструктурный анализ.

*Ключевые слова:* биспидин, каркасные диамины, четвертичные соли аммония, PCA **DOI:** 10.31857/S2686953521050046

#### введение

Сочетая в своей структуре жесткий бициклический каркас и два близко расположенных друг к другу в конформации "кресло-кресло" атома азота, производные 3.7-диазабицикло[3.3.1]нонана (далее – биспидина) представляют собой эффективные бидентатные лиганды, способные образовывать устойчивые комплексы с переходными металлами [1-3]. Благодаря указанным свойствам биспидины представляют большой интерес при разработке радиофармацевтических препаратов для ядерной медицины, например, препаратов на основе <sup>64</sup>Си для ПЭТ-диагностики [4]. Кроме того, биспидины обладают широким спектром биологической активности [5]. Введение различных фрагментов, в том числе хиральных, в бициклическую структуру биспидина позволяет получать лиганды с заданными свойствами для осуществления определенных металлокомплексных превращений [6]. Например, в работах [7, 8] было успешно продемонстрировано использова-

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия <sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия ние ряда хиральных лигандов на основе биспидина в энантиоселективном Cu(II)-катализируемом присоединении нитроалканов к альдегидам различной природы — реакции Анри.

Ранее в работе [9] нами был описан синтез ряда хиральных моно- и дизамещенных лигандов на основе 1,5-диметилбиспидинов, в том числе *N*-бензил-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола, содержащих пиненовые фрагменты. Впервые было показано, что такие конъюгаты биспидина и хиральных монотерпеноидов способны выступать в качестве катализаторов реакции Анри как самостоятельно, так и в виде металлокомплексов в присутствии солей Cu(II) и Zn(II).

Для изучения влияния структуры лиганда и его хелатирующих свойств на каталитические свойства металлокомплексов в реакции Анри в настоящей работе нами была предпринята попытка сдваивания двух фрагментов *N*-бензил-1,5-диметилбиспидин-9-ола 1 по атомам азота через алкильный линкер путем взаимодействия с терминальными дибромалканами с различной длиной углеродной цепи.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При проведении реакции взаимодействия эквимольных количеств биспидинола **1**, полученного согласно методике [10], с 1,4-дибромбутаном и 1,5-дибромпентаном в хлороформе в присутствии триэтиламина в качестве основания вместо ожидаемых продуктов "сшивки" были вы-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: zurabych@gmail.com



**Схема 1.** Взаимодействие биспидинола 1 с 1,4-дибромбутаном и 1,5-дибромпентаном.

делены только спироциклические четвертичные соли биспидина 2 и 3 (схема 1) с выходами после очистки путем перекристаллизации и промывания твердого осадка водой 21 и 14% соответственно.

Полученные соли **2** и **3** были полностью охарактеризованы с использованием современных методов анализа: спектроскопии <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР и масс-спектрометрии высокого разрешения. Структура полученных солей **2** и **3** также подтверждена результатами рентгеноструктурного исследования их кристаллов (рис. 1, 2).

Оба соединения 2 и 3 ионные, состоят из органического катиона, бромид-иона и гидратной воды с соотношением  $Br^-/H_2O$ , равным 1 : 1 (рис. 1, 3). Строение биспидиновых катионов традиционное: во всех случаях азотсодержащие шестичленные циклы принимают конформацию "кресла" с внутримолекулярными межазотными расстояниями, лежащими в пределах 3.127–3.214 Å [11]. Во всех случаях (2 независимых катиона в соединении 2 и один – в структуре соединения 3) гидроксильные группы располагаются со стороны третичного атома азота, а бензильные заместители занимают экваториальное положение по отношению к пиперидиновому циклу.

Как и следовало ожидать, длины связей N–C для четвертичных атомов азота примерно на 0.05 Å больше, чем для третичных [12]. Для обеих независимых молекул **2** геометрия расположения заместителей вокруг четвертичных атомов азота несколько искажена по сравнению с идеальной тетраэдрической. По-видимому, это можно объяснить стерическими требованиями пятичленных циклов, в которых минимальные внутрициклические углы  $C-N_{\rm четв}-C$  близки к 100° (табл. 1).

В обеих структурах все "активные" атомы водорода вовлечены в образование водородных связей, давая во всех трех случаях центросимметричный островной кластер с центральным фрагмен-Br(...HOH...)<sub>2</sub>Br (рис. 2, 4). том Анализ Кембриджского банка структурных данных (вер. 5.42 май 2021 г. [13]) показал наличие 8 ранее исследованных структур (FIWPAE, GEYVIS, GIQSOR, MIKYIP, SIHJIC, XOJRAR, XOJREV, YEMJIM) c точно таким же островным Н-связанным мотивом CO-H...Br(...HOH...)<sub>2</sub>Br...H-OC, где оба аниона брома вовлечены в образование трех водородных связей с двумя молекулами воды и спиртовой группой с расстояниями Br...О в пределах 3.127–3.214 Å. Аналогичные значения для этих водородных связей наблюдаются и для соединений 2 и 3 (см. табл. 2 и 3).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате взаимодействия *N*-бензил-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ола 1 с терминальными дибромалканами в присутствии основания вместо ожидаемых продуктов межмолекулярного "сдваивания" молекул биспидина происходит реакция внутримолекулярной циклизации с образованием спироциклических четвертичных аммониевых солей, структура которых определена с помощью рентгеноструктурного анализа. Полученные трициклы 2 и 3 являются первыми примерами нового типа спироциклических каркасов в ряду биспидинов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР зарегистрированы на приборе Bruker Avance 400 (рабочие частоты  ${}^{1}\text{H} - 400 \text{ MFu}$ ,  ${}^{13}\text{C} - 101 \text{ MFu}$ ) при 298 К. Химические сдвиги для ядер  ${}^{1}\text{H}$  и  ${}^{13}\text{C}$  приведены относительно тетраметилсилана. Масс-спектры высокого разрешения при ионизации электрораспылением (ESI-HRMS)

Таблица 1. Величины длин связей и валентных углов в структурах 2 и 3

		2	2	3
		молекула 1	молекула 2	
Длина связи, Å	С–ОН	1.424 (3)	1.420 (3)	1.4191 (18)
	N <sub>TPET</sub> -C	1.459 (3)-1.465 (3)	1.465 (3)-1.466 (3)	1.4624 (18)-1.4637 (18)
	N <sub>четв</sub> -C	1.514 (3)–1.529 (3)	1.516 (3)-1.525 (3)	1.5220 (18)-1.5292 (18)
Валентный угол, град.	C-N <sub>TPet</sub> -C	109.59 (18)–111.93 (18)	108.32 (18)–111.76 (18)	108.90 (11)-112.12 (11)
	С-N <sub>четв</sub> -С	100.30 (18)-113.73 (18)	99.79 (18)-115.46 (18)	105.69 (11)–114.47 (11)



**Рис. 1.** Независимая область в структуре соединения **2**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-й вероятностью. Водородные связи показаны пунктирными линиями.

зарегистрированы на приборе Bruker MicroOTOFII (Германия). Контроль протекания реакций и чистоты полученных соединений осуществлялся методом TCX на пластинках Merck TLC Silica gel 60G  $F_{254}$  (Германия). Все использованные в работе реагенты и растворители (чистота 90.0–99.9+ %) получены из коммерческих источников (Sigma-Aldrich, abcr GmbH, Химмед), при необходимости подвергнуты дополнительной очистке до достижения аналитической чистоты стандартным образом непосредственно перед использованием. Исходный *N*-бензил-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-9-ол **1** получен согласно методике [10].

Синтез 7-бензил-9-гидрокси-1,5-диметил-7азаспиро(бицикло[3.3.1]нонан-3,1'-пирролидин)-3иум бромида **2**. К раствору 1 г (3.8 ммоль) *N*-бензил-1,5-диметилбиспидин-9-ола 1 в 60 мл хлороформа было добавлено 0.46 мл (3.8 ммоль) 1,4дибромбутана и 0.53 мл (3.8 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре. Образовавшийся бесцветный осадок отфильтровали, а фильтрат упарили при пониженном давлении на роторном испарителе. Полученный при упаривании фильтрата маслообразный продукт закристаллизовали растиранием в петролейном эфире с последующей перекристаллизацией из хлороформа. Отфильтрованный осадок и закристаллизованный продукт промыли небольшим количеством ледяной воды на стеклянном фильтре для удаления примеси соли Et<sub>3</sub>N · HBr, объединили и высушили в вакуум-эксикаторе над Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>. Выход: 0.313 г (0.79 ммоль), 21%. <sup>1</sup>Н ЯМР (400 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>,



Рис. 2. Фрагмент упаковки в структуре 2. Водородные связи показаны пунктирными линиями.

δ, м. д., *J*, Гц): 0.78 (с, 6H), 1.90–1.98 (м, 2H), 2.05–2.13 (м, 2H), 2.28 (д, *J* 11.0, 2H), 2.38 (д, *J* 11.1, 2H), 3.34–3.38 (м, 3H), 3.46 (д, *J* 12.6, 4H), 3.54 (т, *J* 7.0, 2H), 4.17 (т, *J* 7.5, 2H), 5.27 (д, *J* 5.2, 1H), 7.21–7.35 (м, 5H). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО-*d*<sub>6</sub>, δ, м. д.): 20.50, 21.36, 21.67, 37.17, 53.95, 61.89, 68.41, 68.91, 71.85, 72.12, 127.25, 128.30, 129.73, 136.76. Масс-спектр: найдено, *m/z*: 315.2430 [M]<sup>+</sup>; вычислено для C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 315.2431.

Синтез 7-бензил-9-гидрокси-1,5-диметил-7азаспиро(бицикло[3.3.1]нонан-3,1'-пиперидин)-3*иум бромида* **3** проводили аналогично синтезу соединения **2** с использованием 1 г (3.8 ммоль) *N*-бензил-1,5-диметилбиспидин-9-ола **1**, 0.52 мл (3.8 ммоль) 1,5-дибромпентана и 0.53 мл (3.8 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь упарили при пониженном давлении на роторном испарителе. Полученный маслообразный продукт закристаллизовали растиранием в петролейном эфире с последующей перекристаллизацией из хлороформа. Перекристаллизованное твердое бесцветное вещество затем промыли на фильтре небольшим

	<i>d</i> (O−H), Å	<i>d</i> (BrH), Å	<i>d</i> (OBr), Å	∠(O-HBr), град.
O1-H1Br1	0.70(3)	2.70(3)	3.380(2)	165(3)
O2-H2Br2	0.72(4)	2.60(4)	3.301(2)	164(4)
O11-H3Br1	0.85	2.55	3.403(2)	179.8
O11-H4Br1 <sup>a</sup>	0.85	2.53	3.383(2)	179.8
O12-H5Br2	0.85	2.49	3.343(3)	179.7
O12–H6Br2 $^{\delta}$	0.85	2.65	3.499(3)	179.8

Таблица 2.	Параметры водородн	ых связей в структуре	2
------------	--------------------	-----------------------	---

Операции симметрии: a - x, 2 - y, 1 - z; b = 1 - x, 1 - y, 1 - z.

количеством ледяной воды для удаления примеси  $Et_3N \cdot HBr$  и высушили в вакуум-эксикаторе над  $P_2O_5$ . Выход: 0.220 г (0.54 ммоль), 14%. <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д., J, Гц): 0.82 (с, 6H), 1.46–1.51 (м, 2H), 1.69–1.77 (м, 4H), 2.30 (кв, J 11.2, 4H), 3.14 (д, J 14.1, 2H), 3.35–3.42 (м, 5H), 3.61 (д, J 14.1, 2H), 4.52 (уш. с, 2H), 5.31 (д, J 5.2, 1H), 7.16–7.34 (м, 5H). <sup>13</sup>С ЯМР (101 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м. д.): 19.68, 20.37, 20.75, 21.67, 37.53, 54.08, 61.81, 63.80, 68.78, 69.53, 71.85, 127.28, 128.37, 129.49, 137.13. Масс-спектр: найдено, m/z: 329.2587 [M]<sup>+</sup>; вычислено для  $C_{21}H_{33}N_2O^+$ : 329.2587.

Кристаллы соединений 2 и 3 получены путем медленного испарения их водных растворов на воздухе.

РСА соединений 2 и 3 выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II (Германия) при температуре 150 К (МоК<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор). Адсорбционная коррекция введена на основании измерений интенсивностей эквивалентных отражений [14]. Структуры расшифрованы прямым методом; все неводородные атомы уточнены поланизотропным МНК  $F^2$ номатричным по (SHELXTL [15]). Все атомы водорода (за исключением гидроксильных групп и молекул воды в соединении 3) помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием схемы "наездника". Все атомы водорода при атомах кислорода найдены из разных рядов и уточнены изотропно.

Кристаллы **2** ( $C_{20}H_{33}Br_1N_2O_2$ , Fw = 413.39) триклинные, пр. гр. P-1, a = 8.6520(7) Å, b == 15.3152(13) Å, c = 15.7514(12) Å,  $\alpha = 75.295(3)^\circ$ ,  $\beta = 85.149(3)^\circ$ ,  $\gamma = 87.024(3)^\circ$ , V = 2010.6(3) Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $\rho_{выч} = 1.366$  г см<sup>-3</sup>,  $\mu(MoK_{\alpha}) = 2.060$  мм<sup>-1</sup>, F(000) == 872. Интенсивности 26 675 отражений (из них 26 675 независимых,  $R_{int} = 0.0442$ ) измерены методом  $\omega$ -сканирования в интервале 2.15° <  $\theta < 25.50^\circ$ ( $-10 \le h \le 10$ ,  $-18 \le k \le 18$ ,  $-19 \le l \le 19$ ). Окончательное значение факторов расходимости составило  $R_1 = 0.0354$  для 6076 отражений с  $I > 2\sigma(I)$  и  $wR_2 = 0.0830$  по всему массиву данных с использованием 463 параметров уточнения. GOF = 1.025,  $\Delta \rho_{min/max} = -0.430/0.437$ .

Кристаллы **3** (C<sub>21</sub>H<sub>35</sub>Br<sub>1</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fw = 427.42) моноклинные, пр. гр.  $P2_1/c$ , a = 14.3249(12) Å, b =



**Рис. 3.** Независимая область в структуре соединения **3**. Тепловые эллипсоиды приведены с 50%-й вероятностью. Водородные связи показаны пунктирными линиями.

= 9.4129(8) Å, c = 16.0643(13) Å,  $\beta = 104.229(1)^{\circ}$ , V = 2099.6(3) Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $\rho_{выч} = 1.352$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu$ (Мо $K_{\alpha}$ ) = = 1.975 мм<sup>-1</sup>, F(000) = 904. Интенсивности 18513 отражений (из них 5010 независимых,  $R_{int} =$ = 0.0239) измерены методом  $\omega$ -сканирования в интервале 2.53° <  $\theta$  < 28.00° ( $-18 \le h \le 18, -12 \le k \le 12,$   $-21 \le l \le 21$ ). Окончательное значение факторов расходимости составило  $R_1 = 0.0278$  для 4279 отражений с  $I > 2\sigma(I)$  и  $wR_2 = 0.0758$  по всему массиву данных с использованием 249 параметров уточнения. GOF = 1.059,  $\Delta \rho_{min/max} = -0.298/0.437$ .

	d(O-H), Å	<i>d</i> (BrH), Å	<i>d</i> (OBr), Å	∠(O−HBr), град.
O1-H1Br1 <sup>a</sup>	0.74(2)	2.51(2)	3.2434(12)	172.2(19)
O2–H2Br1 <sup>δ</sup>	0.93(3)	2.47(4)	3.3834(16)	169(3)
O2–H3Br1 <sup><i>e</i></sup>	0.92(3)	2.43(3)	3.3540(17)	177(2)

Таблица 3. Параметры водородных связей в структуре 3

Операции симметрии: <sup>*a*</sup> x, 1.5 – y, 0.5 – z; <sup>*b*</sup> 1 – x, -0.5 + y, 1.5 – z; <sup>*e*</sup> x, 0.5 – y, 0.5 – z.



Рис. 4. Фрагмент упаковки в структуре 3. Водородные связи показаны пунктирными линиями.

Структуры 2 и 3 депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами ССDС-2106878 и 2106877 соответственно.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурный анализ образцов выполнен в ЦКП ИОНХ РАН.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-73-20090.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Comba P., Schiek W. // Coord. Chem. Rev. 2003, V. 238–239. P. 21–29. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00294-1
- Zefirov N.S., Palyulin V.A. In : Iliel E.L., Wilen S.H., eds. Top. Stereochem. John Wiley & Sons, Inc. New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore, 1991. ISBN 9780471508014. P. 171–230. https://doi.org/10.1002/9780470147290.ch3
- 3. Comba P., Kerscher M., Schiek W. In: Karlin K.D., ed. Progress in Inorganic Chemistry. Wiley-Interscience Publications, 2007. ISBN 9780471682424. P. 613–704. https://doi.org/10.1002/9780470144428.ch9

- Comba P., Kerscher M., Rück K., Starke M. // Dalt. Trans. 2018. V. 47. P. 9202–9220. https://doi.org/10.1039/C8DT01108G
- Tomassoli I., Gündisch D. // Curr. Top. Med. Chem. 2016. V. 16. P. 1314–1342. https://doi.org/10.2174/1568026615666150915111434
- Breuning M., Steiner M. // Synthesis. 2008. V. 2008. P. 2841–2867. https://doi.org/10.1055/s-2008-1067241
- Scharnagel D., Müller A., Prause F., Eck M., Goller J., Milius W., Breuning M. // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. P. 12488–12500. https://doi.org/10.1002/chem.201502090
- Rossetti A., Landoni S., Meneghetti F., Castellano C., Mori M., Dugoni G.C., Sacchetti A. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 12072–12081. https://doi.org/10.1039/c8nj01930d
- Можайцев Е.С., Пономарев К.Ю., Патрушева О.С., Медведько А.В., Далингер А.И., Рогачев А.Д., Комарова Н.И., Корчагина Д.В., Суслов Е.В., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Вацадзе С.З. // ЖОрХ. 2020. Т. 56. С. 1768–1783. https://doi.org/10.31857/S0514749220110129
- Вацадзе С.З., Тюрин В.С., Зацман А.И., Манаенкова М.А., Семашко В.С., Крутько Д.П., Зык Н.В., Чураков А.В., Кузьмина Л.Г. // ЖОрХ. 2006. Т. 42. 1244– 1249.

https://doi.org/10.1134/S1070428006080215

11. Medved'ko A., Dalinger A., Nuriev V., Semashko V., Filatov A., Ezhov A., Churakov A., Howard J., Shiryaev A., Baranchikov A., Ivanov V., Vatsadze S. // Nanomateri-

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 500 2021

als. 2019. V. 9. P. 89. https://doi.org/10.3390/nano9010089

12. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1987. V. 2. P. S1–S19. https://doi.org/10.1039/P298700000S1

 Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2016. V. 72. P. 171-179.

https://doi.org/10.1107/S2052520616003954

- 14. *Sheldrick G.*, SADABS. Program for scaling and correction of area detector data. University of Göttingen. Germany, 1997.
- Sheldrick G. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. V. 64. P. 112–122. https://doi.org/10.1107/S0108767307043930

## FORMATION OF SPIROCYCLIC QUATERNARY AMMONIUM SALTS OF *N*-BENZYL-1,5-DIMETHYL-3,7-DIAZABICYCLO[3.3.1]NONAN-9-OL DUE TO ITS INTERACTION WITH TERMINAL DIBROMOALKANES

A. I. Dalinger<sup>a</sup>, A. V. Churakov<sup>b</sup>, and S. Z. Vatsadze<sup>a,c,#</sup>

<sup>a</sup> Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation <sup>b</sup> N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup> N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation #E-mail: zurabych@gmail.com

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 10.09.2021

Quaternary spirocyclic salts of *N*-benzyl-1,5-dimethyl-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-ol were obtained for the first time by its interaction with 1,4-dibromobutane and 1,5-dibromopentane. X-ray study for crystals of the obtained salts was performed.

Keywords: bispidine, framework diamines, quaternary ammonium salts, X-Ray study

УДК 546.05; 544.4

## LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> – НОВЫЙ ОКСИДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ СО<sup>§</sup>

© 2021 г. С. В. Голодухина<sup>1,\*</sup>, Л. С. Разворотнева<sup>1,2</sup>, А. В. Егорышева<sup>1</sup>,

О. Г. Эллерт<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН В. К. Иванов<sup>1</sup>

Поступило 15.07.2021 г. После доработки 24.08.2021 г. Принято к публикации 03.09.2021 г.

Разработана методика синтеза слоистого оксида LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> со структурой розиаита, основанная на применении метода гидротермальной обработки соосажденных осадков с последующим их отжигом. Исследование каталитических свойств этого материала показало его эффективность при окислении СО. Полученные данные подтверждают перспективность использования соединений со структурой розиаита в реакциях окислительного катализа.

*Ключевые слова:* розиаит, синтез, морфология, катализ, окисление CO **DOI:** 10.31857/S268695352105006X

Вопросу экологической безопасности в современном мире уделяется особое внимание. Основными техногенными источниками загрязнения атмосферы являются транспорт и предприятия энергетики. Монооксид углерода – один из главных побочных продуктов, образующихся при сжигании любых видов топлива [1]. Высокая токсичность СО является серьезной мотивацией для поиска способов его окисления до углекислого газа. Скорость реакции окисления СО кислородом при невысоких температурах в отсутствие катализатора незначительна, поскольку определяется скоростью диссоциации молекул О2 на атомы, которые быстро реагируют с молекулами СО с образованием  $CO_2$  [2, 3]. Температура, необходимая для инициирования диссоциации кислорода, превышает 700°С, поэтому реакцию окисления СО проводят в присутствии катализаторов. Согласно [1], наибольшую эффективность в реакции окисления СО проявляют катализаторы, содержащие платиноиды (Pd, Pt).

В последнее время сложные оксиды *d*-и*f*-элементов со структурами перовскита, шпинели и пирохлора рассматриваются в качестве более экономичной замены Pt и Pd катализаторов [4–6]. Их высокая каталитическая активность определяется их способностью к редокс-превращениям, высокой подвижностью кислорода за счет большого количества кислородных вакансий в кристаллической решетке и химической устойчивостью в широком интервале температур, а высокая изоморфная емкость структур позволяет адаптировать их свойства для применения в различных каталитических процессах.

Подобными свойствами обладают и слоистые оксиды со структурой типа розиаита, относящейся к пространственной группе Р-31т. Данные соединения практически не изучены. Однако недавно нами было показано, что соединения  $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (Ln = La - Sm) со структурой розиаита являются эффективными катализаторами в реакции окисления СО [7, 8], по своей активности превосходящими близкие по составу соединения со структурой перовскита и пирохлора [9, 10]. Установлено, что в процессе реакции на их поверхности происходят окислительно-восстановительные процессы с участием катионов  $Sb^{3+} \leftrightarrow Sb^{5+}$ и  $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ , а также решеточного кислорода и кислородных вакансий. Вероятной причиной высокой каталитической активности розиаитов является их слоистая квази-2D структура [7]. Структура розиаита построена из отрицательно заряженных слоев связанных по ребру октаэдров (Fe/Sb)O<sub>6</sub>. Катионы Ln<sup>3+</sup> находятся в межслоевом пространстве. Подобное пространственное разделение заряда повышает вероятность образования и взаимодействия реакционных фрагментов – радикалов и ионов – на поверхности частиц. Это обстоятельство указывает на перспективность даль-

<sup>§</sup> Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые РАН"

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,

<sup>119991</sup> Москва, Россия

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Национальный исследовательский университет

<sup>&</sup>quot;Высшая школа экономики", 101000 Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: brightorangedandelion@gmail.com



Рис. 1. Дифрактограммы образцов  $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$ , синтезированных различными методами с конечным отжигом при 1050°С: твердофазный метод (кривая *I*), разложение нитратов (кривая *2*), цитратный метод (кривая *3*), соосаждение с последующей гидротермальной обработкой и отжигом (кривая *4*). Звездоч-кой обозначены рефлексы примесных фаз.

нейшего исследования каталитических свойств соединений данного структурного типа. Интерес представляют кобальтсодержащие розиаиты, поскольку сложные оксиды кобальта демонстрируют высокую активность в реакциях окислительного катализа [10, 11]. Однако исследование каталитических свойств сложных антимонатов кобальта со структурой розиаита ранее не проводили. Более того, синтез и свойства единственного известного антимоната кобальта LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> со структурой розиаита также не описаны.

Настоящее исследование посвящено изучению каталитических свойств слоистого соединения  $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  со структурой розиаита в реакции окисления CO в зависимости от условий синтеза. Для этого разработаны различные способы получения  $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  методами твердофазной реакции, термического разложения нитратов, цитратным способом, а также соосаждения с последующей гидротермальной обработкой осадков и отжигом. Проведен сравнительный анализ каталитической активности полученных соединений с образцом антимоната железа  $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , ранее продемонстрировавшим наибольшую активность среди розиаитов в реакции окисления CO [7, 8].

#### ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез образцов. Синтез антимонатов редкоземельных элементов (РЗЭ) твердофазным методом из оксидов имеет ряд особенностей. Из-за высокой летучести оксида сурьмы невозможно проводить синтез при высоких температурах, необходимых для обеспечения достаточной реакционной способности оксидов РЗЭ. Поэтому синтез LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> проводили из шихты с 10%-м избытком Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> путем ступенчатого отжига при температурах 650, 900, 1050 и 1200°С (табл. 1). Выбор температур определялся термодинамическими свойствами оксида сурьмы, а также необходимостью образования промежуточных соединений нелетучих при высокой температуре. Было установлено, что метод твердофазного синтеза не позволяет получить однофазный образец даже при температуре отжига 1200°С (рис. 1). Поскольку неоднофазность образцов могла быть вызвана кинетическими затруднениями протекания реакции между твердыми прекурсорами, в качестве исходных соединений также были использованы нитраты соответствующих элементов (табл. 1). Содержание примесей в образцах оказалось ниже, чем при синтезе из оксидов, но получить однофазный образец этим методом также не удалось (рис. 1). Проведение синтеза цитратным методом (табл. 1) позволило получить образец, на дифрактограмме которого отсутствовали рефлексы посторонних фаз (рис. 1). Однако, учитывая, что использование цитратного метода может привести к загрязнению поверхности образцов продуктами сгорания органических прекурсоров и, тем самым, снизить каталитическую активность материала, в качестве базового был выбран метод соосаждения с последующим отжигом.

Сложность разработки метода состояла в том, что из-за растворимости гидроксида кобальта в растворе аммиака, а гидроксида сурьмы в щелочных растворах, совместное осаждение гидроксидов лантана, кобальта и сурьмы невозможно. Было рассмотрено несколько вариантов раздельного получения осадков с их последующим смешением и гомогенизацией, однако ни один из них не позволил получить однофазные образцы. Вероятно, необходимость раздельного промывания осадков от щелочи и аммиака приводила к потере части вещества, что, в свою очередь, могло вызвать отклонение состава от стехиометрического и образование примесных фаз.

Решить задачу получения однофазного образца удалось только с использованием гидротермальной обработки осадков (рис. 1). Смесь свежеосажденных осадков, полученных методом обратного соосаждения в концентрированном растворе NaOH (0.9 M) из водных растворов смеси нитратов Со и La (0.1 и 0.033 M соответственно), отмывали до нейтрального pH. К промытому осадку добавляли Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученную смесь суспендировали в дистиллированной воде и помещали в автоклав. Для успешного проведения син-

Матал онитала	LaCo <sub>1/3</sub> Sb <sub>5/3</sub> O <sub>6</sub>			LaFe <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub>		
метод синтеза	$\mathbf{S}_{\mathrm{yd}},\mathrm{m}^2\mathrm{g}^{-1}$	Т <sub>50</sub> , °С	T <sub>90</sub> , °C	$\mathbf{S}_{\mathrm{yg}},\mathbf{m}^2\mathbf{\Gamma}^{-1}$	Т <sub>50</sub> , °С	T <sub>90</sub> , °C
Твердофазный из оксидов: ступенчатый отжиг смеси оксидов $La_2O_3$ , $Co_3O_4$ и $Sb_2O_3$ при 650°C – 24 ч, 900°C – 24 ч, 1050°C – 48 ч,	—	_	_	_	_	_
1200°С – 24 ч Разложение нитратов: ступенчатый отжиг смеси La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O, Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O и Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> при 650°С – 24 ч, 900°С – 24 ч, 1050°С – 48 ч	1.4	_	_	0.9	_	_
Цитратный: полимеризация смеси нитратов La, Co и оксида Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с лимонной кислотой и этиленгликолем при $80^{\circ}$ C, отжиг при $450^{\circ}$ C – 6 ч, $650^{\circ}$ C – 24 ч, $900^{\circ}$ C – 24 ч, $1050^{\circ}$ C – 48 ч	1.6	295	334	1.3	333	372
Соосаждение с последующей гидротермальной обработкой и отжигом: соосаждение щелочью (NaOH) из водных растворов La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> $\cdot$ 6H <sub>2</sub> O и Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> $\cdot$ 6H <sub>2</sub> O, отмывание до нейтрального pH, суспендирование смеси осадков и Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в дистиллированной воде, выдерживание в гидротермальных условиях при 200°C в течение 24 ч и отжиг при 1050°C – 24 ч	3.2	254	263	1.8	245	263

**Таблица 1.** Сравнение каталитической активности сложных оксидов LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> и LaFe<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>, синтезированных различными методами

теза и получения впоследствии однофазного образца. продолжительность гидротермальной обработки смеси составила не менее 24 ч при температуре 200°С. После выдерживания смеси в гидротермальных условиях в течение 24 ч наблюдалось образование промежуточных кристаллических фаз, идентифицировать которые не удалось. Вероятно, образование этих промежуточных фаз является ключевым при дальнейшем синтезе LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub>. Последующий отжиг смеси приводил к получению однофазного образца. Применение данного метода позволило понизить температуру начала образования фазы LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> с 900 до 650°С, по сравнению с твердофазным методом, и отказаться от использования избытка оксида сурьмы. Однако для получения однофазного образца требовался отжиг при 1050°C в течение 24 ч.

Элементный состав полученных однофазных образцов, синтезированных цитратным методом и соосаждением с гидротермальной обработкой, был установлен методом рентгеноспектрального микроанализа (табл. 2). Состав образцов близок к теоретическому, рассчитаному для LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub>. Спектры диффузного отражения образцов LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> (рис. 2) подтвердили присутствие

кобальта в степени окисления 2+ в октаэдрическом окружении. В спектре присутствуют две широких полосы поглощения. Полоса поглощения при 450–455 нм обусловлена переходом  ${}^{4}T_{1g}(t_{2}^{5}e^{2}) \rightarrow {}^{4}T_{1g}(t_{2}^{4}e^{3})$ , а широкую полосу с максимумом при 615 нм можно отнести к переходу  ${}^{4}T_{1g}(t_{2}^{5}e^{2}) \rightarrow {}^{4}A_{2g}(t_{2}^{3}e^{4})$  [11].

Образцы имеют морфологические различия, однако величины их удельной поверхности оказались сопоставимы (табл. 1). Синтезированные путем термического разложения нитратов и цитратным методом образцы представляли собой керамику с размером зерна от 100 нм до 1 мкм (рис. 3). Величины их удельной поверхности, определен-

Таблица 2. Массовые доли элементов (%) в образцах LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub>, синтезированных различными методами

	La	Co	Sb
Рассчитано для $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$	38.0	5.0	56.0
Метод соосаждения с последу-	38.5	4.7	56.8
ющей гидротермальной обра-			
боткой и отжигом			
Цитратный метод	31.4	6.0	62.6



**Рис. 2.** Спектры диффузного отражения образцов LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub>, синтезированных различными методами: цитратный метод (кривая *I*), соосаждение с последующей гидротермальной обработкой и отжигом (кривая *2*).



**Рис. 3.** Микрофотографии образцов LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub>, синтезированных при разложении нитратов (а), цитратным методом (б) и соосаждением с гидротермальной обработкой осадков и последующим отжигом (в).

ные методом низкотемпературной абсорбции азота, не превышали 2 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>. Образец, полученный методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадков, состоял из сросшихся друг с другом частиц от 100 до 500 нм, образующих подобие объемной сетки. Величина его удельной поверхности составила  $3.2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ .

В соответствии с разработанными методиками для синтеза  $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  нами была предпринята попытка получить другие соединения изоструктурного ряда  $LnCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  (Ln = Pr-Gd, Er). Однако все синтезированные образцы представляли собой смесь различных фаз. Вероятной причиной может являться уменьшение радиуса катиона редкоземельного элемента (P3-катион) в ряду La-Er. Ранее на примере соединений  $LnM_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , где M = Fe, Ga [7, 15], нами было показано, что устойчивость кристаллической решетки розиаита обеспечивается электростатическим взаимодействием между отрицательно заря-

женными слоями сочлененных октаэдров (M/Sb)O<sub>6</sub> и P3-катионами в межслоевом пространстве. Сближение слоев из-за уменьшения радиуса P3-катиона может привести к снижению электростатической стабилизации и потере устойчивости слоистой структуры. В результате этого соединение состава  $LnCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  со структурой розиаита существует только в системе  $La_2O_3$ -CoO- $Sb_2O_5$ . С остальными P3Э ряда соединение со структурой розиаита не кристаллизуется.

Исследование каталитических свойств. Анализ каталитической активности  $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  в реакции окисления СО проводили на образцах, синтезированных методом соосаждения с гидротермальной обработкой, цитратным методом, а также путем разложения нитратов. Для сравнения теми же методами были синтезированы образцы  $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , проявившего ранее [7, 8] высокие каталитические свойства. Состав модельной смеси газов соответствовал (об. %): CO – 1.5;



**Рис. 4.** Температурная зависимость степени конверсии CO ( $\alpha$ ) на поверхности образцов LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub>, полученных различными методами.

 $O_2 - 10$ ;  $N_2 - баланс. Для оценки степени проте$  $кания реакции окисления CO (<math>\alpha$ , %) использовали формулу:  $\alpha = [(C_0 - C)/C_0] \times 100$ , где  $C_0 - ис$ ходная концентрация CO в модельной смеси,об. %; <math>C – текущая концентрация газа на выходе из реактора, об. %.

Каталитическая образцов активность LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> и LaFe<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>, синтезированных методом термического разложения нитратов и цитратным методом, оказалась низкой (рис. 4), что можно объяснить возможным отравлением поверхности катализатора в процессе синтеза. Наилучшие результаты в реакции окисления СО продемонстрировали образцы, синтезированные методом соосаждения с гидротермальной обработкой осадков и последующим отжигом. Следует отметить, что температура, при которой окисляется 90% CO, для образца LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> составила 265°С и практически совпала с аналогичной характеристикой для LaFe<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> (263°C, табл. 1). При этом концентрация ионов кобальта, принимающих участие в каталитическом превращении,

**Таблица 3.** Температуры окисления 50 и 90% моноксида углерода в циклических испытаниях катализаторов  $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  и  $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ 

Номер цикла	LaCo <sub>1/3</sub> Sb <sub>5/3</sub> O <sub>6</sub>		LaFe <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub>	
	<i>T</i> <sub>50</sub> , °C	<i>T</i> <sub>90</sub> , °C	<i>T</i> <sub>50</sub> , °C	<i>T</i> <sub>90</sub> , °C
Ι	259	270	251	269
II	254	263	245	263
III	_	_	251	267

в LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> в полтора раза ниже, чем ионов железа в LaFe<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>. Повторные испытания показали стабильность каталитических свойств LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> и LaFe<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>, синтезированных методом соосаждения с гидротермальной обработ-кой осадков и последующим отжигом (табл. 3).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны новые методики синтеза слоистого соединения со структурой розиаита LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> с различной морфологией. Исследована зависимость каталитических свойств  $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  от метода синтеза материалов. Благодаря использованию метода гидротермальной обработки соосажденных осадков получен новый эффективный материал LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> для каталитического окисления СО. Обобщая полученные данные и результаты проведенных нами ранее исследований LnFe<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> [7, 8] можно сделать вывод о перспективности нового класса соединений со структурой розиаита при их использовании в реакциях окислительного катализа.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. (Eds.)* Handbook of Heterogeneous Catalysis. VCH, 2008. https://doi.org/10.1002/9783527619474
- Heck R.M., Farrauto R.J., Gulati S.T. Catalytic Air Pollution Control. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2009. https://doi.org/10.1002/9781118397749
- 3. *Royer S., Duprez D.* // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 24–65.
- https://doi.org/10.1002/cctc.201000378
- Dey S., Dhal G.C. // Mater. Sci. Energy Technol. 2019.
  V. 2. P. 575–588. https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.06.003
- Pakhare D., Schwartz V., Abdelsayed V., Haynes D., Shekhawat D., Poston J., Spivey J.J. // Catal. 2014. V. 316. P. 78–92. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.04.023
- Zhang Y.Q., Xuan Y., Qian S.S., Li X.L., Jia Y.Q. // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 4475–4480. https://doi.org/10.1023/A:1004685104797
- 7. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Liberman E.Y., Kirdyankin D.I., Golodukhina S.V., Gajtko O.M., Svetogorov R.D. // J. Alloys Compd. 2019. V. 777. P. 655– 662.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.008

8. Ellert O.G., Egorysheva A.V., Liberman E.Y., Golodukhina S.V., Arapova O.V., Bondarenko G.N. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 27725–27733. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.271

- Ciambelli P., Cimino S., De Rossi S., Lisi L., Minelli G., Porta P., Russo G. // Appl. Catal. B Environ. 2001. V. 29. P. 239–250. https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00215-0
- Ellert O.G., Egorysheva A.V., Liberman E.Y., Golodukhina S.V., Kirdyankin D.I., Gajtko O.M. Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 1257–1263. https://doi.org/10.1134/S0020168519120033
- Álvarez-Galván M.C., Constantinou D.A., Navarro R.M., Villoria J.A., Fierro J.L.G., Efstathiou A.M. // Appl. Catal. B Environ. 2011. V. 102. P. 291–301. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.015
- Faure B., Alphonse P. // Appl. Catal. B Environ. 2016.
  V. 180. P. 715–725. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.019
- Blasse G., De Pauw A.D.M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 2533–2537. https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80298-6
- 14. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 268 с.
- Egorysheva A.V., Golodukhina S.V., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Veselova V.O., Svetogorov R.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1073–1080. https://doi.org/10.1134/S0036023619090109

## LaCo<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> – A NEW OXIDE CATALYST FOR CO OXIDATION

S. V. Golodukhina<sup>*a*,#</sup>, L. S. Razvorotneva<sup>*a*,*b*</sup>, A. V. Egorysheva<sup>*a*</sup>, O. G. Ellert<sup>*a*</sup>, and Corresponding Member of the RAS V. K. Ivanov<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> The National Research University Higher School of Economics, 101000 Moscow, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: brightorangedandelion@gmail.com

A procedure for the synthesis of the  $LaCo_{1/3}Sb_{5/3}O_6$  layered oxide with rosiaite structure has been developed. The method is based on the hydrothermal treatment of the coprecipitated sediments with their subsequent annealing. The resulting material has proven to be an effective catalyst in the CO oxidation reaction. This result confirms the prospectivity of the compounds with the rosiaite structure for the use in oxidative catalysis reactions.

Keywords: rosiaite, synthesis, morphology, catalysis, CO oxidation

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 500, с. 35-39

УДК 546.271

## ХЛОРИРОВАНИЕ СУЛЬФОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *клозо*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ<sup>§</sup>

© 2021 г. А. В. Голубев<sup>1,\*</sup>, А. С. Кубасов<sup>1</sup>, А. Ю. Быков<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН К. Ю. Жижин<sup>1</sup>, академик РАН Н. Т. Кузнецов<sup>1</sup>

> Поступило 19.07.2021 г. После доработки 20.10.2021 г. Принято к публикации 26.10.2021 г.

Изучено взаимодействие сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих карбоксильные группы, с сульфурилхлоридом SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> как галогенирующим агентом. Получены полностью галогенированные производные *клозо*-декаборатного аниона состава (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>Cl<sub>9</sub>SR<sub>2</sub>] (R =  $-CH_2COOEt$ ,  $-CH_2COOH$ ), что было подтверждено данными <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР и ИК-спектроскопии. Структура аниона [2-B<sub>10</sub>Cl<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COOEt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> установлена с использованием монокристального РСА.

*Ключевые слова: клозо*-декаборатный анион, кластеры бора, сульфониевые производные, галогенирование

DOI: 10.31857/S2686953521050071

Современная химия соединений бора включает большое число различных классов, начиная с его простейших гидридов до высших кластерных анионов, а также карборанов и металлокарборанов [1, 2]. Известно, что эти соединения могут выступать в качестве слабо-донорных лигандов, образующих комплексы с мягкими кислотами Льюиса [3, 4]. Кроме того, полная замена атомов водорода в борном остове на атомы галогенов приводит к перераспределению электронной плотности в соответствующем полиэдрическом анионе [5], что приводит к изменению его свойств [6]. Это расширяет область использования соединений подобного типа, например, для стабилизации таких катионов, как [R<sub>2</sub>Al]<sup>+</sup> или  $[R_3Si]^+$  [7, 8]. Возможность введения различных функциональных групп (-OH, -OCOR, -SH, -SR<sub>2</sub>, -NH<sub>3</sub>, -NCR) позволяет значительно расширить область применения таких соединений [9, 10].

В литературе описан метод получения сульфонио-клозо-декаборатного аниона с карбоксилсодер-

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия жащими заместителями [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [11]. В данной работе поставлена цель изучить возможность получения пергалогенированных клозо-декаборатных производных с заместителями данного типа. Было установлено, что взаимодействие сульфониевого производного клозо-декаборатного аниона, содержащего карборксильную группу, с сульфурилхлоридом приводит к последующему разложению борного кластера до его простых производных с образованием связей В-ОН. Однако разложение борного кластера не происходит при галогенировании сульфониевого производного клозо-декаборатного аниона, содержащего сложноэфирные группы  $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^-$ , и может быть в последующем гидролизовано до искомой кислоты (схема 1).

<sup>11</sup>В ЯМР-спектр продукта полного галогенирования моноаниона  $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^$ содержит пять сигналов с интегральным отношением 1 : 1 : 1 : 6 : 1: два сигнала апикальных атомов бора при -1.2 и -3.9 м. д., один сигнал от *ипсо*-атома бора при -6.7 м. д., тогда как сигнал от противоположного атома бора В4, находящийся в одном с ним экваториальном поясе, зафиксирован при -17.9 м. д. Сигналы остальных атомов бора этого и нижнего экваториальных поясов наблюдаются при  $\delta^{11}B = -10.8$  м. д.

ИК-спектр полученного соединения не содержит полосы в области 2500 см<sup>-1</sup>, являющиеся характеристическими для валентных колебаний

<sup>&</sup>lt;sup>§</sup> Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые РАН".

<sup>\*</sup>E-mail: golalekseival@mail.ru



Схема 1. Получение пергалогенированных сульфониевых производных клозо-боратов с карбоксилсодержащими заместителями.

связей В–Н, и наблюдается возникновение интенсивных полос при 1180, 1030 и 525 см<sup>-1</sup>, сооветствующих валентным колебаниям В–Сl.

В <sup>1</sup>Н ЯМР-спектре соединения  $(n-Bu_4N)[2 B_{10}Cl_9S(CH_2COOC_2H_5)_2]$ , в отличие от спектра его не галогенированного сульфониевого предшественника, наблюдается смещение сигналов от протонов α-метиленовых групп экзо-полиэдрического заместителя в область слабых полей на 0.75 м. д. Тогда как сигналы протонов остальных групп ( $\beta$ ,  $\gamma$ ) в этом заместителе смещаются в эту же область незначительно. Обнаруженный эффект связан со смещением электронной плотности сильно электроноакцепторных атомов галогенов в результате полного замещения борного остова (рис. 2). Этот же эффект наблюдается в <sup>13</sup>С ЯМР спектроскопии: происходит смещение сигнала  $\delta^{13}$ C атома углерода метиленовой группы заместителя при атоме серы в область слабых полей на 4.3 м. д., тогда как сигналы остальных атомов углерода этого заместителя смещаются незначительно.

Кристаллическая и молекулярная структура соединения (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>Cl<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COOEt)<sub>2</sub>] была установлена методом монокристального РСА (рис. 3). Анализ проводили на автоматическом дифрактометре Bruker APEX2 CCD ( $\lambda$ Mo $K_{\alpha}$ , графитовый монохроматор,  $\omega-\phi$  сканирование). Структура расшифрована прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы катионов и атомы бора уточнены в анизотропном приближении. Неводородные атомы растворителя и экзополиэдрического заместителя аниона уточнены в изотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами  $U_{_{\rm H3O}} = 1.2 U_{_{\rm 3KB}}$  соответствующего неводородного атома ( $1.5U_{\mu_{30}}$  для CH<sub>3</sub>-групп). При сборе и обработке массива отражений использовались программы APEX2, SAINT и SADABS [12]. Структура


**Рис. 1.** <sup>11</sup>В ЯМР-спектры соединений (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (а) и (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>Cl<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (б).

расшифрована и уточнена с помощью программ комплекса OLEX2 [13]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (ССDC № 2097273).

Кристаллографическая независимая часть моноклинной элементарной ячейки (C2/m) его кристалла содержит половину аниона  $[2-B_{10}Cl_9S(CH_2COOEt)_2]^-$  и катиона  $(n-Bu_4N)^+$ . Длина связи B—S составляет 1.906(11) Å и практически аналогична таковой (1.910(3)) в случае его негалогенированного предшественника  $([2-B_{10}Cl_9S(CH_2COOEt)_2]^-$ . Длины связей B—Cl для апикальных атомов бора B1 и B10 равны 1.770(11) и 1.813(12) Å соответственно, тогда как длины связей B—Cl для экваториальных атомов бора B3—B9 значительно больше и находятся в диапазоне 1.792(8)—1.845(8) Å.

На следующем этапе настоящего исследования был проведен гидролиз экзо-полиэдрического заместителя при борном полиэдре в щелочной среде. <sup>11</sup>В ЯМР-спектр полученного продукта (n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>Cl<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>] близок к спектру исходного соединения. Отмечены лишь небольшие различия в величине химических сдвигов для аналогичных атомов бора. <sup>1</sup>Н ЯМР-спектр этого сложноэфирного продукта гидролиза не содержит сигналов протонов углеводородного радикала, тогда как сигнал протонов метиленовых групп при атоме серы практически сохраняется. Кроме того, наблюдается широкий синглетный сигнал при 7.8 м. д., отнесенный к атому водорода карбоксильной группы. Аналогичные изменения наблюдали и в его <sup>13</sup>С ЯМР-спектре.

#### выводы

В ходе данной работы было установлено, что получение перхлорированного сульфониевого производного с карбоксильными группами  $[2-B_{10}Cl_9S(CH_2COOH)_2]^-$  невозможно осуществить прямым взаимодействием исходного производного *клозо*-декаборатного аниона с сульфурилхлоридом. Тем не менее данное соединение может быть получено путем хлорирования сульфониевого производного клозо-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими сложноэфирными группами  $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOC_2H_5)_2]^-$  с последующим гидролизом полученного соединения.



**Рис. 2.** <sup>1</sup>Н ЯМР-спектры соединений (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (а) и (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>Cl<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (б).



**Рис. 3.** Структура аниона [2-B<sub>10</sub>Cl<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90118. Работа поддержана государственным заданием ИОНХ РАН. РСА, ИК- и ЯМР-измерения выполнялись на совместном экспериментальном оборудовании, поддерживаемом государственным заданием ИОНХ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149– 1199. https://doi.org/10.1135/cccc2010054
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T. // Crystals. 2016. V. 6. 60. https://doi.org/10.3390/cryst6050060
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 514–534. https://doi.org/10.1134/S0036023620040026
- 4. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Churakov A.V., Vologzhanina A.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y., Kuzne-

*tsov N.T.* // Polyhedron. 2019. V. 162. P. 65–70. https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.051

- Kubasov A.S., Golubev A.V., Bykov A.Yu., Matveev E.Yu., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // J. Molec. Struct. 2021. V. 1241. 130591. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130591
- Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Yu., Zhizhin K.Yu., Kravchenko E.A., Gippius A.A., Zhurenko S.V., Semenova V.A., Korlyukov A.A., Kuznetsov N.T. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 12. P. 8592–8604. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00516
- Kim K.C., Reed C.A., Long G.S., Sen A. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 26. P. 7662–7663. https://doi.org/10.1021/ja0259990
- Reed C.A. // Acc. Chem. Res. 2010. V. 43. № 1. P. 121– 128. https://doi.org/10.1021/ar900159e

- 9. Ali F., Hosmane N.S., Zhu Y. // Molecules. 2020. V. 25. № 4. 828. https://doi.org/10.3390/molecules25040828
- Olejniczak A.B., Nawrot B., Leśnikowski Z.J. // Int. J. Mol. Sci. 2018. V. 19. 3501. https://doi.org/10.3390/ijms19113501
- Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshev E.S., Polyakova I.N., Nichugovskiy A.I., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 277–283. https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013
- 12. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3–8. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339–341. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726

# CHLORINATION OF SULFONIUM DERIVATIVES OF *closo*-DECABORATE ANION WITH CARBOXYL-CONTAINING SUBSTITUENTS

A. V. Golubev<sup>*a*,#</sup>, A. S. Kubasov<sup>*a*</sup>, A. Yu. Bykov<sup>*a*</sup>,

Corresponding Member of the RAS K. Yu. Zhizhin<sup>a</sup>, and Academician of the RAS N. T. Kuznetsov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: golalekseival@mail.ru

The interaction of sulfonium derivatives of the *closo*-decaborate anion containing carboxyl groups with sulfuryl chloride  $SO_2Cl_2$  as a halogenating agent has been studied. Fully halogenated derivatives of the *closo*-decaborate anion of the composition (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>Cl<sub>9</sub>SR<sub>2</sub>] (R = -CH<sub>2</sub>COOEt, -CH<sub>2</sub>COOH) were obtained, which was confirmed by the data of <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR and IR spectra. The structure of the [2-B<sub>10</sub>Cl<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COOEt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anion was established using single crystal X-ray diffraction analysis.

Keywords: closo-decaborate anion, boron clusters, sulfonium derivatives, halogenation

\_\_\_\_\_ ХИМИЯ \_\_\_\_

УЛК 547.414.1: 547.414.5: 661.717.2

# НИТРОВАНИЕ АЛКЕНОВ И ОКСИРАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКСИДА АЗОТА (IV) В СРЕДЕ ЖИДКОГО И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА§

© 2021 г. Р. Е. Иванов<sup>1</sup>, М. Н. Жарков<sup>1,\*</sup>, С. Г. Злотин<sup>1</sup>

> Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 28.09.2021 г. Поступило 08.07.2021 г. После доработки 03.09.2021 г. Принято к публикации 30.09.2021 г.

Впервые реакции нитрования алкенов и оксиранов диоксидом азота проведены в среде жидкого и сверхкритического диоксида углерода. На примере октена-1, стирола и их производных показана эффективность разработанного метода для получения ценных 1,2-функционализированных продуктов, включая нитроспирты, динитроалканы и нитронитраты. Предложенный способ выгодно отличается от известных аналогов доступностью нитрующего агента, отсутствием побочных продуктов и отработанных органических растворителей, подлежащих утилизации, а также меньшей пожаро- и взрывоопасностью благодаря флегматизирующему влиянию диоксида углерода, используемого в качестве реакционной среды.

Ключевые слова: радикальное нитрование, нитросоединения, сверхкритический диоксид углерода, диоксид азота

DOI: 10.31857/S2686953521050095

#### **ВВЕЛЕНИЕ**

С-N-Функционализация связи С=С в алкенах является мощным инструментом в синтетической химии. Так, реакцией олефинов с *трет*бутилнитритом в присутствии окислителей [1, 2] получают 1,2-нитроспирты – ценные синтоны, которые могут быть легко превращены в соответствующие аминоспирты, нитроалкены, нитрокетоны и аминосахара [3–5]. Кроме того, нитрование алкенов открывает путь к получению динитроалканов, нитратов, оксимов и др. [6–8]. Однако масштабированию таких процессов зачастую препятствуют токсичность реагентов, их высокая стоимость, повышенная пожаро- и взрывоопасность реакций, а также образование значительного количества побочных продуктов, требующих последующей переработки и утилизации.

Перспективный путь решения указанных проблем может заключаться в проведении реакций нитрования органических соединений под действием оксида азота (IV) NO2 в среде жидкого и

сверхкритического диоксида углерода (ж-СО<sub>2</sub> и ск-СО<sub>2</sub> соответственно) [9]. Оксид азота (IV) является полупродуктом крупнотоннажного процесса получения азотной кислоты. В свою очередь сжиженный диоксид углерода хорошо подходит в качестве среды для процессов нитрования [10], так как он не горюч и устойчив к действию сильных окислителей и химически активных радикалов, к числу которых относится радикал NO<sub>2</sub>. Характерные для CO<sub>2</sub> высокий коэффициент диффузии и низкая вязкость способствуют интенсификации массообмена. Высокая теплоемкость ( $C_P = 4.17 \, \text{Дж г}^{-1} \text{ K}^{-1}$  при 5.8 МПа и 20°С) [11], существенно превышающая теплоемкость органических растворителей, ускоряет теплообмен в реакционной массе, уменьшая риск возникновения локальных перегревов. Обладая крайне низкой токсичностью, диоксид углерода не загрязняет окружающую среду, в отличие от большинства традиционных растворителей. Сжиженный СО<sub>2</sub> может быть легко удален из реакционной массы при декомпрессии [10]. Кроме того, этот неполярный растворитель может способствовать гомолитической диссоциации N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в сверх-

критических условиях на радикалы NO<sub>2</sub>, являющиеся активными нитрующими агентами [12].

В среде ж-СО<sub>2</sub> и ск-СО<sub>2</sub> проводят реакции радикальной полимеризации [13]. Однако, на-

<sup>&</sup>lt;sup>§</sup> Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые РАН"

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт органической химии им Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия \*E-mail: mnzharkov@ioc.ac.ru



**Рис. 1.** Схема установки нитрования алкенов в среде ж- и ск-CO<sub>2</sub>. *1* – баллон с CO<sub>2</sub>; *2* – насос высокого давления; *3* – капилляр-петля; *4* – реактор-автоклав; *5* – термостат; *6* – впускной кран; *7* – выпускной кран.

сколько нам известно, его раньше не применяли в реакциях радикального нитрования.

Данная работа посвящена изучению процессов нитрования различных алкенов оксидом азота (IV) в среде ж-CO<sub>2</sub> и ск-CO<sub>2</sub> и разработке метода получения ценных нитросоединений, характеризующегося низкими значениями рабочей температуры, повышенной экологической и технологической безопасностью.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В открытый стальной автоклав (4) объемом 22 мл стеклянной пипеткой загружают 7 ммоль (0.22 мл) охлажденного до 4°C NO<sub>2</sub> и автоклав герметизируют (рис. 1). Затем с помощью насоса (2) автоклав заполняют на 1/2 объема жидким СО<sub>2</sub> (марка 4.5. Россия) из баллона (1) и выводят на температурный режим реакции термостатом (5). Субстрат (3 ммоль), который предварительно вносят шприцом в петлю (3), впрыскивается в автоклав (4) потоком жидкого  $CO_2$  открытием впускного крана (6). После этого реакционную массу выдерживают необходимое время при перемешивании в заданных условиях. По окончании процесса автоклав (4) охлаждают для перевода СО<sub>2</sub> в двухфазное состояние (жидкость и газ). Плавно открывая выпускной кран (7), реактор декомпрессируют в течение 3-5 мин, а затем извлекают из него продукты реакции. Важно, что во время декомпрессии не происходит уноса продуктов реакции, так как выпускной кран (7) для сброса газообразного СО<sub>2</sub> расположен в верхней части аппарата, а растворенные в жидком СО<sub>2</sub> соединения остаются в нижней его части.

Реакционную массу очищают методом флэшхроматографии на силикагеле. Соединения **2**, **4**, **6** и **9** идентифицированы сравнением <sup>1</sup>Н ЯМРспектров с литературными данными [6, 8, 14]. Кроме того, соединения **2** и **4** разделены и идентифицированы с помощью высокоэффективного сверхкритического флюидного хроматографа с масс-детектором (ACQUITY UltraPerformance Convergence Chromatography (UPC<sup>2</sup>), США).

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модельным субстратом для изучения реакции нитрования непредельных углеводородов оксидом азота (IV) в среде сжиженного CO<sub>2</sub> послужил октен-1. При температуре >35°С алкен 1 реагирует с NO<sub>2</sub> с высокой степенью конверсии (>95%) сразу после смешения реагентов с образованием смеси 1.2-линитрооктана 2 и 1-нитро-2-гидроксиоктана **4** в соотношении **2** : **4**  $\approx$  1 : 1 (схема 1). Предшественником нитроспирта 4 является, повидимому, 1-нитро-2-нитритооктан 3, образующийся наряду с нитросоединением 2 при нитровании алкена 1 [6, 12]. Необходимая для гидролиза 3 влага содержится в воздухе и органических растворителях, с которыми контактируют продукты при их выделении (непосредственно в СО2 марки 4.5 содержится не более 0.0005% объемных долей водяных паров). Побочным продуктом гидролиза является неустойчивая азотистая кислота, которая разлагается на легко утилизируемые окислы азота и воду. Образование продуктов 2-4 свидетельствует о том, что в реакции нитрования

участвуют амбидентные радикалы NO<sub>2</sub>, присоединяющиеся к алкену с формированием связей С–N или C–O [6, 8]. Региоселективность реакции, по-видимому, объясняется большей термодинамической устойчивостью интернальных С-центрированных радикалов по сравнению с терминальными.

Повышение температуры и давления в реакторе (до 25 МПа и 80°С соответственно), а также увеличение продолжительности реакции и количества нитрующего агента практически не влияют на соотношение продуктов 2 и 4. Постепенное



Схема 1. Высокотемпературное нитрование октена-1 под действием N2O4 в среде ск-CO2.



Схема 2. Низкотемпературное нитрование октена-1 под действием  $N_2O_4$  в ж-CO<sub>2</sub>.



Схема 3. Нитрование стиролов под действием  $N_2O_4$  в среде ск-CO<sub>2</sub>.



Схема 4. Нитрование оксида октена-1 под действием N2O4 в среде ск-CO2.

добавление в реакционную массу разбавленного раствора  $NO_2$  в  $CO_2$ , понижающее мгновенную концентрацию нитрующего агента [15], также не оказало эффекта.

Интересный результат получен при проведении реакции нитрования октена-1 при температуре  $<10^{\circ}$ C (схема 2). В этом случае сначала образуется 1-нитрокси-2-нитрозооктан 5, который при нагревании до комнатной температуры перегруппировывается в оксим 6 с характерным изменением окраски системы с ярко-голубой на желтую. Вероятно, понижение температуры способствует

рекомбинации двух радикалов NO<sub>2</sub> с образованием поляризованного ассоциата [NO]<sup>+</sup>[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. В результате регионаправленность реакции определяется, по-видимому, стерическими факторами, препятствующими сближению объемной нитратной группы со вторичным атомом углерода.

Таким образом, проводя реакцию нитрования алкенов оксидом азота (IV) в среде сжиженного  $CO_2$ , можно изменять ее направление, варьируя температуру процесса.

Общая картина, наблюдаемая при нитровании октена-1, сохраняется и при переходе к другим субстратам. Так, обработка стирола и E- $\beta$ -метилстирола оксидом азота (IV) в среде ж- и ск-CO<sub>2</sub> при температуре  $\geq 35^{\circ}$ С также приводит к образованию соответствующих  $\alpha$ , $\beta$ -динитропроизводных **8** и  $\alpha$ -гидрокси- $\beta$ -нитропроизводных **9** в соотношении 5 : 4 со степенью конверсии более 95% (схема 3). В данном случае регионаправленность процесса нитрования, по-видимому, диктуется стабилизацией радикалов бензильного типа фенильной группой.

Близкими аналогами алкенов в процессах радикального нитрования являются оксираны. В схожих условиях (35–70°С, 8–25 МПа, 5 мин) оксид октена-1 **10** образует смесь изомерных нитронитратов **11** и **12** в соотношении ~3 : 2 со степенью конверсии более 90% (схема 4). Сопоставимые результаты были получены ранее при нитровании оксиранов в среде CHCl<sub>3</sub> [16]. Однако проведение реакции в среде диоксида углерода предпочтительнее, так как позволяет исключить использование токсичных хлорсодержащих растворителей, проводить процесс при 35°С (0°С в [16]) в течение всего 5 мин (12–15 ч в [16]) со сравнимым или даже более высоким выходом нитропродуктов.

42

#### выводы

Таким образом, на примере октена-1, стирола и их производных впервые продемонстрирована возможность проведения реакций нитрования алкенов и оксиранов оксидом азота (IV) в среде сжиженного и сверхкритического диоксида углерода. В предложенных условиях указанные субстраты с высокой конверсией превращаются в ценные C-N- и C-O-функционализированные продукты, в частности, нитроспирты, динитроалканы и нитронитраты. Предложенный подход экологичен, так как исключает использование органических растворителей, требующих утилизации. Кроме того, он значительно уменьшает пожаро- и взрывоопасность процессов благодаря применению в качестве реакционной среды устойчивого и негорючего лиоксила углерола.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00230).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Taniguchi T., Yajima A., Ishibashi H. //* Adv. Synth. Catal. 2011. V. 353. № 14–15. P. 2643–2647. https://doi.org/10.1002/adsc.201100315
- Gao L.H., Meng X.X., Wang Y.N., Song S.Z., Ge G.P., Dong Y., Wei W.T., Liu Y.Y., Li Q. // Asian J. Org. Chem. 2019. V. 8. № 3. P. 348–351. https://doi.org/10.1002/ajoc.201900019
- Corey E.J., Zhang F.-Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999.
   V. 387. № 13. P. 14. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14<1931::AID-ANIE1931>3.0.CO;2-4

- 4. *Grembecka J., Kafarski P. //* Mini-Reviews Med. Chem., 2005. V. 1. № 2. P. 133–144. https://doi.org/10.2174/1389557013406990
- Chentsova A., Ushakov D.B., Seeberger P.H., Gilmore K. // J. Org. Chem. 2016. V. 81. № 19. P. 9415–9421. https://doi.org/10.2174/1389557013406990
- Golding P., Powell J.L., Ridd J.H. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. № 5. P. 813. https://doi.org/10.1039/p29960000813
- 7. *Shiri M., Zolfigol M. A., Kruger H. G., Tanbakouchian Z. //* Tetrahedron. 2010. V. 66. № 47. P. 9077–9106. https://doi.org/10.5012/bkcs.2004.25.9.1414
- Suzuki H., Mori T. // J. Org. Chem. 1997. V. 62. № 19. P. 6498–6502. https://doi.org/10.1021/jo9705024
- 9. *Zlotin S.G., Dalinger I.L., Makhova N.N., Tartakovsky V.A.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. № 1. P. 1–54. https://doi.org/10.1070/RCR4908
- Kuchurov I.V., Zharkov M.N., Fershtat L.L., Makhova N.N., Zlotin S.G. // ChemSusChem. 2017. V. 10. P. 3914–3946. https://doi.org/10.1002/cssc.201701053
- Thermophysical properties of fluid systems [Electronic resource]. URL: https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/ (ссылка активна на 21.04.2021).
- 12. Camy S., Letourneau J.J., Condoret J.S. // J. Chem. Thermodyn. 2011. V. 43. № 12. P. 1954–1960. https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.07.007
- 13. *Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., Desimone J.M.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 2. P. 543–564. https://doi.org/10.1021/cr9700336
- Piet J.C., Le Hetet G., Cailleux P., Benhaoua H., Carrié R. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1996. Vol. 105. № 1. P. 33–44. https://doi.org/10.1002/ejoc.202001027
- 15. *Giamalva D.H., Kenion G.B., Church D.F., Pryor W.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 23. P. 7059–7063. https://doi.org/10.1021/ja00257a025
- Darzens G. // C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 1949. V. 229. P. 1148–1150.

### NITRATION OF ALKENES AND OXIRANES WITH NITROGEN OXIDE (IV) IN LIQUID AND SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIA

### R. E. Ivanov<sup>a</sup>, M. N. Zharkov<sup>a,#</sup>, and S. G. Zlotin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

*<sup>#</sup>E-mail: mnzharkov@ioc.ac.ru* 

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 28.09.2021

For the first time the reactions of radical nitration of alkenes and oxiranes with nitrogen dioxide in the liquid and supercritical carbon dioxide (sc- $CO_2$ ) media were carried out. Using octene-1, styrene, and their derivatives as examples, the effectiveness of the developed method for obtaining valuable 1,2-functionalized products, including nitroalcohols, dinitroalkanes, and nitronitrates have been shown. Due to the application of sc- $CO_2$ , the proposed method compares favorably with known analogs by the absence of by-products and waste organic solvents, as well as less fire and explosion hazards.

Keywords: radical nitration, nitro compounds, supercritical carbon dioxide, nitrogen dioxide

УДК 546.185:544.526.5

# ТВЕРДЫЙ РАСТВОР (Mg,Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ<sup>§</sup>

# © 2021 г. М. Н. Смирнова<sup>1,\*</sup>, М. А. Копьева<sup>1</sup>, Г. Е. Никифорова<sup>1</sup>, Г. Д. Нипан<sup>1</sup>, А. Д. Япрынцев<sup>1</sup>, К. В. Петрова<sup>1</sup>, Н. А. Короткова<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 14.09.2021 г. Поступило 17.07.2021 г. После доработки 08.09.2021 г. Принято к публикации 14.09.2021 г.

Впервые экспериментально определены границы твердого раствора  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  ( $0 \le x \le 0.5$ ) со структурой шпинели, синтезированного методом сжигания геля, отожженного при 1000°С и охлажденного в инерционно-термическом режиме. Образцы состава  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  ( $0 \le x \le 1$ , шаг x = 0.1) со структурой обращенной шпинели исследованы методом рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Обнаружено, что область твердого раствора (Mg,Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> может отклоняться от линии, связывающей стехиометрические составы  $MgGa_2O_4$  и  $NiGa_2O_4$ . Анализ спектров диффузного отражения шпинелей  $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Ga_2O_4$  и  $Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_2O_4$  показал наличие интенсивной полосы поглощения, соответствующей  $Ni^{2+}$ , в ближнем ИК-диапазоне, что представляет большой интерес для использования этого свойства в лазерной и оптоэлектронной технологиях с минимальным негативным влиянием на окружающую среду.

*Ключевые слова:* твердый раствор, материалы для оптических устройств **DOI:** 10.31857/S2686953521050186

Обращенная шпинель  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  – перспективный материал для широкозонных оптических усилителей и настраиваемых лазерных устройств в ближней ИК-области, наиболее безопасной для человеческого глаза [1]. Исходная шпинель MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, содержащая ионы с заполненными электронными оболочками, не взаимодействует с излучением в видимой области спектра, но катион  $Ni^{2+}$  с  $3d^8$ -конфигурацией, подвергаясь электростатическому воздействию ионов инертной матрицы, приобретает в октаэдрических позициях шпинели новые энергетические уровни для  $d^8$ -конфигурации, и, благодаря переходам между ними, возникает примесная люминесценция [2]. Оптические свойства шпинели  $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Ga_2O_4$  зависят от степени обращенности, при которой Ni<sup>2+</sup> перемещается из тетраэдрических структурных позиций в октаэдрические. В том случае если обращенность для NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> находится на

уровне 92%  $Ni^{2+}$ , то для  $Mg_{0.8}Ni_{0.2}Ga_2O_4$  происходит увеличение обращенности до 99%  $Ni^{2+}$  [3].

В свою очередь, воспроизводимость оптических характеристик шпинелей M<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> связана, прежде всего, с сохранением заданного химического состава, поэтому методы синтеза, температура отжига и скорость охлаждения получаемых образцов приобретают важное значение. При твердофазном синтезе поликристаллического порошка Mg<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1300°C), для последующего выращиванияи монокристаллов методом зонной плавки (1200°С), неконтролируемая потеря галлия компенсировалась избытком 5 мол. % Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходной смеси с MgCO<sub>3</sub> и NiO [1]. Увеличение температуры до 1400°С, стехиометрическое соотношение прекурсоров MgCO<sub>3</sub>,  $Ga_2O_3$  и Ni(OH), а также охлаждение в печи образцов Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> после твердофазного синтеза, не позволяли заместить более 0.1% Мд без образования примеси Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2]. Снижение температуры твердофазного синтеза до 1000°С (MgO, NiO и  $Ga_2O_3$ ) и закаливание образцов в жидком азоте приводили к образованию непрерывного твердого раствора  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  ( $0 \le x \le 1$ ) [3].

Граничные шпинели  $MgGa_2O_4$  и NiGa\_2O\_4 обладают собственной катионной нестехиометрией, и ретроградная растворимость  $Ga_2O_3$  в (Mg,Ni) $Ga_2O_4$ выше 1500°C составляет более 10 мол. % [4]. Однако при температурах ниже 1000°C изотермиче-

<sup>§</sup> Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые РАН".

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: smirnova macha1989@mail.ru

ские ноды, связывающие стехиометрические составы  $MgGa_2O_4$  и  $NiGa_2O_4$ , могут выходить за пределы области гомогенности твердого раствора  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ . В результате закаленная при высоких температурах шпинель (Mg,Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при незначительном нагреве теряет однофазность и утрачивает оптическую активность.

В настоящее работе определена область гомогенности твердого раствора  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  со структурой шпинели, синтезированного методом сжигания геля, отожженного при 1000°С и охлажденного в печи в инерционно-термическом режиме. Для однофазных составов шпинели  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  исследованы оптические свойства в ИК- и УФ-видимом диапазонах.

Образцы состава  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  ( $0 \le x \le 1$ , шаг x = 0.1) синтезировали методом сжигания геля, который ранее был апробирован авторами данной работы [5, 6], а также использовался в работах [7, 8] для получения сложных оксидов металлов. В качестве исходных реагентов использовали металлический Мg, металлический Ga, оксид ни-Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и восстановитель келя — ГЛИЦИН NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH. Металлы и оксид никеля, взятые в стехиометрических количествах (уравнение 1), растворяли в разбавленной азотной кислоте  $HNO_3$ :  $H_2O = 1$ : 1 (об.), полученный раствор концентрировали. переносили в керамическую чашку и добавляли 20%-й водный раствор глицина. При дальнейшем упаривании этой реакционной смеси образовывался гель, постепенно, без возгорания, превращающийся в серо-черный крупнозернистый порошок, который перетирали, переносили в керамический тигель, отжигали при 1000°С в течение трех часов и охлаждали в печи в инерционно-термическом режиме.

Уравнение реакции, описывающее проведенные синтезы, можно представить следующим образом:

$$(1 - x)Mg(NO_3)_2 + xNi(NO_3)_2 + 2Ga(NO_3)_3 + + 4.44NH_2CH_2COOH \rightarrow Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4 + (1) + 8.88CO_2 + 6.22N_2 + 11.1H_2O.$$

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение Cu $K_{\alpha}$ ) (Германия) в интервале углов  $2\theta = 10^{\circ} - 70^{\circ}$  с шагом сканирования 0.0133°. Обработка результатов проводилась с помощью программного пакета DIFFRAC. EVA.

Химический анализ кристаллических порошков проводили методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре ICAP PRO XP (Thermo Electron Corp., США). Образцы в твердом состоянии подвергались пробоподготовке с целью переведения в раствор для последующего анализа методом ИСП-АЭС. К навеске кристаллического порошка  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  массой 0.1 г приливали 25 мл смеси кислот  $HNO_3$  и HCl(1:3). Использованы соляная кислота марки "ос. ч." по ГОСТ 14261, азотная кислота марки "ос. ч." по ГОСТ 11125, деионированная вода с удельным сопротивлением 18.2 МОм см<sup>-1</sup>. Полученную смесь выдерживали при 250°С в течение 8 ч. После охлаждения полученный раствор доводили до объема 100 мл деионированной водой. Раствор анализировали методом ИСП-АЭС. Для проведения количественного анализа для получения градуировочных зависимостей использовали одноэлементные стандартные растворы производства Inorganic Ventures (США). Рабочие градуировочные растворы готовили из стандартных растворов последовательным разбавлением деионированной водой. Измерения проводили в режиме радиального обзора плазмы при следующих настройках спектрометра: мощность 1150 Вт, распылительный поток 0.60 л мин<sup>-1</sup>, вспомогательный поток 0.35 л мин<sup>-1</sup>, охлаждающий поток 10 л мин<sup>-1</sup>, скорость перистальтического насоса 60 об. мин<sup>-1</sup>.

Элементный СНN-анализ проводили с помощью анализатора серии EA 3000 EuroVector (Италия).

ИК-спектры регистрировали с использованием спектрометра Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR (США) в области 4000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ .

Спектры диффузного отражения в диапазоне 200–1000 нм регистрировали с помощью модульной оптической системы Ocean Optics (дейтериево-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000) (США). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics, США) из политетрафторэтилена.

Дифрактограммы образцов Мg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  $(0 \le x \le 1, \text{ шаг } x = 0.1)$  представлены на рис. 1. В интервале составов  $MgGa_2O_4-Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_2O_4$ (рис. 1, спектры 1-6) сохраняется однофазность твердого раствора со структурой обращенной шпинели, имеющей тетрагональное искажение [9]. При увеличении содержания никеля в интервале Mg<sub>0.4</sub>Ni<sub>0.6</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> зарегистрированы пики при  $2\theta = 37.3^{\circ}, 43.5^{\circ},$  соответствующие примеси твердого раствора со структурой галита *Fm3m* (рис. 1, спектры 7–11). В табл. 1 представлены параметры решетки шпинели в рамках кубической структуры  $Fd\overline{3}m$  и примесного галита Fm3m. Полученные параметры согласуются с результатами работы [3], где образцы, синтезированные при 1000°С, закаливались в жидком азоте. Однако изменение параметра *a* для образцов  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ показывает, что при медленном охлаждении сохраняется элементарная ячейка шпинели большего объема (табл. 1). Параметр решетки галита



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ : x = 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7), 0.7 (8), 0.8 (9), 0.9 (10) и 1 (11).

a = 4.189 Å, появляющегося в образце состава  $Mg_{0.4}Ni_{0.6}Ga_2O_4$ , близок к величине *а* при эквимолярном соотношении Mg и Ni в Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O [10].

Спектры отдельных образцов в информативной ИК-области пропускания 400–1600 см<sup>-1</sup> приведены на рис. 2. Для гомогенных образцов  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  (0  $\le x \le 0.5$ ) со структурой шпинели на спектре присутствует один интенсивный пик около 600 см<sup>-1</sup>, отвечающий октаэдрической колебательной моде [11, 12].

На рис. 3 приведена модель фазовой диаграммы квазитройной системы MgO-NiO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с

**Таблица 1.** Параметры решеток шпинели и примесного галита для образцов  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ . Сравнение с данными работы [3]

1	2	3	4	
Исходный состав	a, Å ( <i>Fd</i> 3m) Mg <sub>1 – x</sub> Ni <sub>x</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a, Å (Fm3m) (MgNi)O	$a, \text{\AA}(Fd\overline{3}m)$ $\mathrm{Mg}_{1-x}\mathrm{Ni}_{x}\mathrm{Ga}_{2}\mathrm{O}_{4}[3]$	
MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.292	-	8.286	
$Mg_{0.9}Ni_{0.1}Ga_2O_4$	8.286	_		
$Mg_{0.8}Ni_{0.2}Ga_2O_4$	8.281	_	8.280	
$Mg_{0.7}Ni_{0.3}Ga_2O_4$	8.280	_		
$Mg_{0.6}Ni_{0.4}Ga_2O_4$	8.281	—	8.277	
$Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_2O_4$	8.273	_		
$Mg_{0.4}Ni_{0.6}Ga_2O_4$	8.275	_	8.273	
$Mg_{0.3}Ni_{0.7}Ga_2O_4$	8.273	4.189		
$Mg_{0.2}Ni_{0.8}Ga_2O_4$	8.268	4.184	8.267	
$Mg_{0.1}Ni_{0.9}Ga_2O_4$	8.267	4.183		
NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.264	4.182	8.261	



**Рис. 2.** ИК-спектры образцов Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: x = 0 (MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4) и 0.5 (5).



**Рис. 3.** Модель фазовой диаграммы квазитройной системы MgO–NiO–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с участием галита C, шпинели S,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и расплава L (T – температуры плавления MgO, NiO и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, E – эвтектические расплавы). Цифры 1-11 на диаграмме соответствуют составам образцов, приведенным на рис. 1.

участием галита C, шпинели S,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и расплава L, построенная на основе термодинамических аппроксимаций [4]. Фазовый объем галита представлен полиэдром MgO–NiO–T<sub>2</sub>–C–T<sub>1</sub>–C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub>. Поверхность T<sub>1</sub>–C–T<sub>2</sub>–C<sub>2</sub>–C<sub>1</sub> обращена к поверхности расплава T<sub>1</sub>–L–T<sub>2</sub>–E<sub>3</sub>–E<sub>1</sub>, на которой происходит первичная кристаллизация галита. Двухфазному равновесию галит–шпинель соответствуют поверхности MgO-NiO-C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub> и MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-S<sub>3</sub>-S<sub>1</sub>. Полиэдр шпинели MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-S<sub>3</sub>-S<sub>4</sub>-S<sub>2</sub>-S<sub>1</sub> на рис. 3 окрашен в серый цвет. Первичной кристаллизации шпинели отвечает поверхность  $E_1-E_2-E_4-E_3$ . Кристаллизация β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит на поверхности  $T_3-E_2-E_4$ . Как видно из рисунка, линия со стехиометрическими составами, окрашенными в



**Рис. 4.** Спектры поглощения образцов Mg<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1) и Mg<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2) в УФ-видимом диапазоне.

соответствии с дифрактограммами (рис. 1), при температурах ниже 1000°С выходит за пределы объема гомогенности твердого раствора со структурой шпинели S.

Результаты исследования оптических свойств образцов Mg<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Mg<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в УФвидимом диапазоне излучений представлены в виде спектров поглощения (рис. 4), полученных из спектров диффузного отражения с помощью преобразования Кубелки-Мунка [13]. На спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие Ni<sup>2+</sup> в октаэдрических позициях, и отсутствуют полосы поглощения, соответствующие Ni<sup>2+</sup> в тетраэдрических позициях. Две узких полосы (с максимумами при 380 и 630 нм) в видимой части спектра и плечо широкой полосы (с краем при 950 нм) в ближней ИК-области соответствуют *d-d* спин-разрешенным переходам  ${}^{3}A_{2g}({}^{3}F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}({}^{3}P), {}^{3}A_{2g}({}^{3}F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}({}^{3}F)$  и  ${}^{3}A_{2g}({}^{3}F) \rightarrow {}^{3}T_{2g}({}^{3}F)$ для Ni<sup>2+</sup> в октаэдрических позициях соответственно. Слабые полосы поглошения с максимумами при 440 и 770 нм соответствуют спин-запрещенным переходам  ${}^{3}A_{2g}({}^{3}F) \rightarrow {}^{1}T_{2g}({}^{1}D)$  и  ${}^{3}A_{2g}({}^{3}F) \rightarrow {}^{1}E_{g}(1D)$  соответственно. Представленные спектры идентичны спектрам, полученным ранее для монокристаллов  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  (x = = 0.143 и 1.43%), выращенных методом зонной плавки [1].

Химический состав образцов контролировали методом ИСП-АЭС: соотношение Mg : Ni : Ga (мас. %) в  $Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_2O_4$  составило 7 : 16 : 77, в  $Mg_{0.4}Ni_{0.6}Ga_2O_4 - 6 : 20 : 74$ . Элементный СНИ-анализ этих образцов показал, что содержание C, H и N в них ниже 0.1%.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии определены границы твердого раствора  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  ( $0 \le x \le 0.5$ ) со структурой обращенной шпинели, синтезированного методом сжигания геля, отожженного при 1000°C и охлажденного в инерционно-термическом режиме. При исследовании оптических свойств Mg<sub>1- х</sub>Ni<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в УФ-видимом и ближнем ИК-диапазонах излучений, обнаружены интенсивные полосы поглощения, связанные с переходом Ni<sup>2+</sup> в октаэдрические позиции шпинели. Полученные данные могут быть востребованы при проведении фундаментальных и прикладных работ в области создания новых материалов, перспективных для широкозонных оптических усилителей и лазерных устройств, безопасных для человека.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. ТВЕРДЫЙ РАСТВОР (Mg,Ni)Ga2O4 СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Минобрнауки России в рамках государственного зада-

Работа выполнена при финансовой поддержке

- 1. Suzuki T., Hughes M., Ohishi Y. // J. Lumin. 2010. V. 130. № 1. P. 121–126.
- https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.07.029 2. Costa G.K.B., Sosman L.P., Lopez A., Cella N., Bar-
- *them R.B.* // J. Alloys Compd. 2012. V. 534. № 5. P. 110–114.
- https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.039
- 3. *Otero Areán C., Trobajo-Fernandez M.C.* // Phys. Status Solid A. 1985. V. 92. № 2. P. 443–447. https://doi.org/10.1002/pssa.2210920213
- Zinkevich M., Geupel S., Aldinger F. // J. Alloys. Compd. 2005. V. 293. P. 154–166.
- https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.069
  5. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Береснев Э.Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П., Никифорова Г.Е., Кецко В.А. // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 68. № 4. С. 411–415.

https://doi.org/10.7868/S0044457X18040037

- 6. Смирнова М.Н., Нипан Г.Д., Никифорова Г.Е. // ДАН. 2018. Т. 478. С. 172–174. https://doi.org/10.7868/S0869565218020111
- Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 14493–14586. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279
- Carlos E., Martins R., Fortunato E., Branquinho R. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 9099–9125. https://doi.org/10.1002/chem.202000678
- 9. *Pilania G., Kocevski V., Valdez J.A., Kreller C.R., Uberuaga B.P.* // Commun. Mater. 2020. V. 1. № 1. P. 84. https://doi.org/10.1038/s43246-020-00082-2
- Mukhopadhyay S., Jakob K.T. // J. Phase Equlib. 1995.
   V. 16. № 3. P. 243–253. https://doi.org/10.1007/BF02667309
- 11. *Duan X.L., Yuan D.R., Cheng X.F., Wang L.H., Yu F.P.* // J. All. Compds. 2007. V. 439. № 1–2. P. 355–357. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.235
- Wu S., Xue J., Wang R., Li J. // J. Alloys Compd. 2014.
   V. 585. P. 542–548. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.176
- Makula P., Pacia M., Macyk W. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. № 23. P. 6814–6817. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpclett.8b02892

### (Mg,Ni)Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SOLID SOLUTION WITH SPINEL STRUCTURE

M. N. Smirnova<sup>*a*,#</sup>, M. A. Kop'eva<sup>*a*</sup>, G. E. Nikiforova<sup>*a*</sup>, G. D. Nipan<sup>*a*</sup>, A. D. Yapryntsev<sup>*a*</sup>, K. V. Petrova<sup>*a*</sup>, and N. A. Korotkova<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: smirnova\_macha1989@mail.ru

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 10.09.2021

For the first time, the boundaries of a  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  ( $0 \le x \le 0.5$ ) solid solution with a spinel structure, synthesized by burning a gel, annealed at 1000°C and cooled in an inertial-thermal mode, have been experimentally determined. Inverted spinels of the  $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$  ( $0 \le x \le 1$ , step x = 0.1) composition were studied by X-ray phase analysis and infrared spectroscopy. It was found that the region of the (Mg, Ni)  $Ga_2O_4$  solid solution can deviate from the line connecting the stoichiometric compositions of  $MgGa_2O_4$  and  $NiGa_2O_4$ . Diffuse reflectance spectroscopy of  $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Ga_2O_4$  and  $Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_2O_4$  spinels has shown the presence of an intense  $Ni^{2+}$  absorbance band in the near IR-range. This is of great interest for the development of laser and optoelectronic technologies with minimal negative impact on the environment.

Keywords: solid solutions, optical materials

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 500, с. 50-55

УЛК 544.65

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПАКТОВ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА/ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ<sup>§</sup>

© 2021 г. Н. И. Лапекин<sup>1</sup>, А. А. Шестаков<sup>1</sup>, А. Е. Брестер<sup>1</sup>, М. В. Попов<sup>1,2</sup>, А. Г. Баннов<sup>1,\*</sup>

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 30.09.2021 г. Поступило 10.07.2021 г. После доработки 23.09.2021 г. Принято к публикации 05.10.2021 г.

В данной работе исследована электрическая проводимость компактированных систем углеродные нановолокона/терморасширенный графит с различным массовым соотношением. Поскольку исходные углеродные нановолока не подвергались прессованию, в качестве связующего использовали терморасширенный графит. Прессование проводили при давлении 11 МПа в течение 30 мин. Удельная проводимость измерялась в диапазоне частот переменного поля от 25 Гц до 1 МГц при нагреве

зона изменения электрической проводимости системы в зависимости от температуры.

Ключевые слова: наноматериалы, углеродные нановолокна, терморасширенный графит, электропроводность

от 30 до 100°С. Установлено, что уменьшение количества связующего приводит к сужению диапа-

DOI: 10.31857/S2686953521050113

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Наноструктурные материалы представляют новый класс материалов, значимый с научной и практической точек зрения. Свойства таких материалов могут значительно отличаться от свойств так называемых объемных материалов. К их числу можно отнести углеродные наноматериалы, которые находят широкое распространение, например, в катализе [1], сенсорике [2], технологии наполненных пластиков [3] и т.д. Углеродные нановолокна (УНВ) [4], углеродные нанотрубки [5-7], графено- и графитоподобные материалы [8-10] являются важными представителями класса, транспортные свойства которых необходимо оценивать [11, 12].

Обычно электрофизические характеристики таких материалов трудно измерить с высокой точностью, поскольку они в основном находятся в порошкообразном состоянии, и их свойства зависят от давления, приложенного к слою [11]. Корректные данные можно получить, если иссле-

<sup>2</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия \*E-mail: Bannov.alexander@gmail.com

довать компактированные порошкообразные углеродные материалы. Поэтому предварительно порошкообразные материалы сначала компактируют, прессуют в таблетки.

Существует несколько способов измерения проводимости порошкообразных углеродных материалов без их предварительного прессования. Такие методы были предложены в [11, 13]. Материал помещали в камеру из изоляционного материала с пуансонами, к которым подсоединяли контакты для измерения электрической проводимости. Однако эта схема сложна в реализации, так как для камеры необходимо использовать изолятор с высокой прочностью на сжатие.

Также электрофизические характеристики углеродных наноматериалов могут быть измерены путем получения тонких пленок углеродных наноматериалов. В работах [14, 15] описано получение пленки из образцов многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) путем диспергирования в растворах поверхностно-активных веществ. Однако приготовление пленок является более трудоемким методом. Это связано с необходимостью лиспергирования раствора материала ультразвуком, а также последующей фильтрацией и сушкой. Следует также отметить, что измерение электропроводности в этом случае затруднено, так как невозможно получить данные о геометрических параметрах пленок. Другой проблемой является воспроизводимость получения пленок, когда по одной и той же лабораторной методике

<sup>§</sup> Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые Российской академии наук"

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

Образец	Давление прессования, МПа	Время прессования, мин	Плотность компактов (кажущаяся), кг м <sup>-3</sup>		
$\mathbf{YHB}:\mathbf{TP\Gamma}=80:20$	11	30	922		
$\mathbf{YHB}:\mathbf{TP\Gamma}=70:30$	11	30	948		
$\mathbf{YHB}:\mathbf{TP\Gamma}=60:40$	11	30	1008		
ТРГ	11	30	854		

Таблица 1. Параметры компактирования и полученных компактов

из одного и того же материала (например, метод центрифугирования подложки с нанесенным на ее поверхность раствором, или *spin coating*; метод капельного осаждения, или *drop coating*) получают пленки, обладающие различными свойствами.

В данной работе использовали компактированный нановолокнистый углеродный материал, полученный на высокопроцентном никелевом катализаторе [16-18]. Отличительная особенность материала заключалась в том, что переплетенные углеродные нановолокна образовывали плотные гранулы [19]. Исследование закономерностей изменения электрофизических свойств компактов, полученных из такого материала, имеет большую ценность при их применении в качестве резистивного материала и в качестве активного материала газовых сенсоров [20-22]. Данная область применения крайне важна, и использование не пленочных, а компактированных материалов представляет значительный интерес с научной точки зрения [23-25].

Данная работа посвящена исследованию зависимости удельной электрической проводимости компактов углеродные нановолокна/терморасширенный графит от состава и температуры.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для прессования использовали углеродные нановолокна, полученные каталитическим разложением метана в пилотном реакторе с виброожиженным слоем. Таблетирование исходных УНМ проводили на ручном прессе в пресс-форме круглого сечения. Давление прессования образцов составило 11 МПа, продолжительность прессования — 30 мин. Получены таблетки диаметром 10.0 ± 0.2 мм.

Установлено, что получение компактов из образца УНВ невозможно без добавления связующего: полученные таблетки разрушались сразу же после извлечения из пресс-формы. Это обусловлено упругими свойствами УНВ: после прекращения действия механического воздействия частицы УНВ стремятся принять исходную форму. В работе [12] при исследовании упругих свойств УНВ авторы отметили, что при увеличении давления до 7 МПа проводимость увеличивалась на 15–20%, но после снятия нагрузки проводимость понижалась до исходного значения. Таким образом, поскольку проводимость понижалась после снятия нагрузки, можно говорить об ухудшении транспортных свойств материала, что, в свою очередь, объясняется его упругими свойствами. Поэтому для компактирования УНВ был использован терморасширенный графит (ТРГ), который выполнял роль связующего [26].

ТРГ был получен нагреванием окисленного терморасширяющегося графита в муфельной печи в воздушной среде до температуры  $400^{\circ}$ C со скоростью нагрева  $20^{\circ}$ C мин<sup>-1</sup> и выдержкой на пиковой температуре в течение 30 мин.

Для оценки влияния ТРГ на значения удельной проводимости УНВ были приготовлены компакты с различным массовым соотношением ТРГ и УНВ. Были получены образцы чистого ТРГ, образцы с массовым соотношением ТРГ к УНВ 80:20, 70:30,60:40. Значения параметров компактирования и плотности таблеток приведены в табл. 1.

Удельную электрическую проводимость измеряли в диапазоне частот электрического поля от 25 Гц до 1 МГц при нагреве в интервале температур 30-100°С (измеритель иммитанса Е7-25 МНИПИ, Беларусь). Исследование структуры материалов проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2010 (JEOL. Япония). Растровую электронную микроскопию (РЭМ) проводили на микроскопе Tescan MIRA (Чехия). Степень дефектности углеродных материалов оценивалась по отношению интенсивностей пиков I(D)/I(G) по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света (Horiba Jobin Yvon T64000, Япония; 514 нм). I(D) – интенсивность пика D (~1350 см<sup>-1</sup>), соответствующая разупорядоченной структуре углеродного материала; I(G) – интенсивность пика G (~1590–1610 см<sup>-1</sup>), соответствующая упорядоченной структуре углерода в *sp*<sup>2</sup>-гибридизованном состоянии. Измерение удельной поверхности углеродных материалов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К (QuantoChrome Nova 1000е, США). Зольность образцов оценивали по данным термогравиметрии (полное сжигание; прибор STA 449C, Netzsch, Германия).



Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии образцов УНВ (а-в), РЭМ-микрофотографии ТРГ (г).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На ПЭМ-микрофотографиях образца УНВ видно, что углеродные волокна обладают структурой "вложенных конусов" (рис. 1).

Диаметр волокон варьировался в диапазоне 80-100 нм. На концах нахолятся частицы никеля. Содержание никеля сравнительно небольшое по сравнению с родственными материалами (например, углеродными нанотрубками). При получении УНВ не использовали специальных методов удаления катализатора, чтобы не изменять дефектность нановолокон. Согласно элементному анализу, при синтезе нановолокнистого углерода (100 г/г кат.) в среднем содержание наночастиц катализатора составляет ~1 мас. %. По данным термогравиметрии зольность УНВ составила 3.3%, что указывает на невысокое содержание катализатора. Терморасширенный графит, который использовали в качестве связующего, обладал высокой степенью графитизации и по данным термогравиметрии его зольность составила 99.9%. Исходя из ПЭМ-микрофотографий можно сделать вывод, что материал состоял из изогнутых пористых графитовых пакетов, ориентированных разупорядочено.

На графиках зависимости удельной электрической проводимости от частоты переменного тока наблюдается снижение проводимости с ростом температуры для всех образцов УНВ : ТРГ, а также образца чистого ТРГ (рис. 2). Таким образом, поскольку как УНВ, так и ТРГ являются про-

водниками, то их компакт ведет себя аналогично и имеет положительный температурный коэффициент сопротивления. Проводимость компактированного образиа ТРГ снижалась с 43 ло 6 См м<sup>-1</sup> с ростом температуры от 30 до 100°С. Для компактированных систем УНВ : ТРГ с массовым соотношением 60: 40, 70: 30, 80: 20 в том же интервале температур наблюдается снижение проводимости с 25 до 5 См м<sup>-1</sup>, с 23 до 6.5 См м<sup>-1</sup>, с 13.5 до 3 См м<sup>-1</sup> соответственно. Уменьшение количества ТРГ в системе УНВ : ТРГ приводит к сужению диапазона изменения удельной проводимости. То есть при стремлении содержания УНВ к максимальному все менее выраженной становится зависимость электрического сопротивления компакта от температуры: в системе УНВ : ТРГ именно ТРГ более подвержен изменению проводимости от температуры.

На графиках видно, что системы с бо́льшим содержанием ТРГ более восприимчивы к изменению частоты переменного поля при комнатной температуре. Об этом говорит незначительный рост проводимости в области более 100 кГц. Проводимость компактированных систем УНВ : ТРГ с массовым соотношением 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40 при комнатной температуре увеличивалась с 13 до 14 См м<sup>-1</sup>, с 23.1 до 26.0 См м<sup>-1</sup>, с 24.5 до 28.0 См м<sup>-1</sup> соответственно при изменении частоты переменного поля с 100 до 1000 кГц. Для компактированной темпераца ТРГ проводимость при комнатной



**Рис. 2.** Графики зависимости удельной проводимости систем УНВ : ТРГ с массовым соотношением 80 : 20 (a), 70 : 30 (б), 60 : 40 (в), образца ТРГ (г) от частоты переменного тока при нагреве от 30 до 100°С.



Рис. 3. КР-спектры УНВ (а) и ТРГ (б).

температуре увеличивалась с 39 до 45 См м $^{-1}$  в том же диапазоне частот переменного поля.

Можно предположить, что столь высокая проводимость УНВ обусловлена добавлением связующего — терморасширенного графита, который, по данным рентгенофазового анализа, имеет чрезвычайно высокую степень графитизации (99%) и, в свою очередь, проводимость. Это подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия), на основании которых была определена степень разупорядоченности структуры образцов (рис. 3, табл. 1). Если сравнивать отношение интенсивностей I(D)/I(G) УНВ и ТРГ, полученные по данным КР-спектроскопии, то оно составит 0.99 и 0.1 соответственно, что указывает на существенное различие электропроводящих свойств материалов, среди которых ТРГ обладает крайне низкой дефектностью.

Полученные значения удельных поверхностей образцов УНВ и ТРГ составили 118.8 и 593 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> соответственно. Поскольку проводимость образцов на переменном токе практически не зависит от частоты, проводимость на низкой частоте можно рассматривать как проводимость по постоянному току. Так, проводимость по постоянному току систем УНВ : ТРГ с массовым соотношением 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40 при комнатной температуре составила 13.5, 23, 25 См м<sup>-1</sup> соответственно. Полученные значения проводимости несколько ниже по сравнению со значениями, измеренными для компактов МУНТ и графена при давлении 5 МПа в работе [11].

#### выводы

Установлено, что для компактирования углеродных нановолокон необходимо использование связующего, например, терморасширенного графита. Однако в этом случае надо учитывать вклад связующего в проводимость системы. Уменьшение количества связующего приводит к сужению диапазона изменения удельной проводимости системы. Также стоит отметить, что системы с бо́льшим содержанием ТРГ более восприимчивы к изменению частоты переменного поля при комнатной температуре. Об этом говорит рост проводимости в области более 100 кГц. Отмечено, что проводимость образцов по переменному току при комнатной температуре практически не зависит от частоты, проводимость на низкой частоте можно рассматривать как проводимость на постоянном токе.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nguyen T.K., Bannov A.G., Popov M.V., Yun J.-W., Nguyen A.D., Kim Y.S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 13. P. 6526–6531. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.081
- Bannov A.G., Jašek O., Manakhov A., Márik M., Nečas D., Zajíčková L. // IEEE Sens. J. 2017. V. 17. № 7. P. 1964– 1970.

https://doi.org/10.1109/JSEN.2017.2656122

3. Berdyugina I.S., Steksova Yu.P., Shibaev A.A., Maksimovskii E.A., Bannov A.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 9. P. 1447–1453. https://doi.org/10.1134/S107042721609010X

- 4. *De Jong K.P., Geus J.W.* // Cat. Rev. Sci. Eng. 2000. V. 42. № 4. P. 481–510. https://doi.org/10.1081/CR-100101954
- 5. Sharma S., Sengupta K., Islam S.S. // Nanomater. Nanotechnol. 2012. V. 2. № 1. P. 1–6. https://doi.org/10.5772/50962
- 6. *Tortorich R., Choi J.-W.* // Nanomaterials. 2013. V. 3. № 3. P. 453–468. https://doi.org/10.3390/nano3030453
- Pekarek J., Prasek J., Jasek O., Majzlikova P., Pekarkova J., Zajickova L. // IEEE Sens. J. 2015. V. 15. № 3. P. 1430–1436. https://doi.org/10.1109/JSEN.2014.2363213
- Sofer Z., Jankovský O., Šimek P., Sedmidubský D., Šturala J., Kosina J., Mikšová R., Macková A., Mikulics M., Pumera M. // ASC Nano. 2015. V. 9. № 5. P. 5478–5485. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01463
- 9. *Park S., Ruoff R.S.* // Nat. Nanotechnol. 2009. V. 4. № 4. P. 217–224.
- Jankovský O., Sedmidubský1 D., Lojka1 M., Sofer Z. // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1866. № 1. 03004. https://doi.org/10.1063/1.4994480
- Marinho B., Ghislandi M., Tkalya E., Koning C.E., de With G. // Powder Technol. 2012. V. 221. P. 351– 358. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.01.024

1111ps.//doi.org/10.1010/j.powtec.2012.01.024

- Zolotukhin I.V., Golev I.M., Markova A.E., Blinov S.N., Grishin D.A., Rakov É.G. // Tech. Phys. Lett. 2005. V. 31. № 2. P. 159–160. https://doi.org/10.1134/1.1877634
- Janerka K., Jezierski J., Stawarz M., Szajnar J. // Materials. 2019. V. 12. № 4. 648. https://doi.org/10.3390/ma12040648
- 14. Yu J., Lu K., Sourty E., Grossiord N., Koning C.E. // Carbon. 2007. V. 45. № 15. P. 2897–2903. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.10.005
- Tkalya E., Ghislandi M., Alekseev A., Koning C., Loos J. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. № 15. P. 3035–3039. https://doi.org/10.1039/B922604D
- Bannov A.G., Uvarov N.F., Ukhina A.V., Chukanov I.S., Dyukova K.D., Kuvshinov G.G. // Carbon. 2012. V. 50. № 3. P. 1090–1098. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.018
- Kuvshinov D.G., Kurmashov P.B., Bannov A.G., Popov M.V., Kuvshinov G.G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 31. P. 16271–16286. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.179
- Zavarukhin S.G., Kuvshinov G.G. // Chem. Eng. J. 2008. V. 137. № 3. P. 681–685. https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.036
- Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Yu., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A. // Carbon. 1999. V. 37. № 8. P. 1239–1246. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0
- Pakdee U., Thaibunnak A. // J. Nanotechnol. 2019. V. 2019. https://doi.org/10.1155/2019/3424915

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ

- 21. *Kim S., Lee K.-H., Lee J.-Y., Kim K.-K., Choa Y.-H., Lim J.-H.* // Electron. Mater. Lett. 2019. V. 15. № 6. P. 712–719. https://doi.org/10.1007/s13391-019-00177-0
- Rigoni F., Freddi S., Pagliara S., Drera G., Sangaletti L., Suisse J.-M., Bouvet M., Malovichko A.M., Emelianov A.V., Bobrinetskiy I.I. // Nanotechnology. 2017. V. 28. № 25. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6da7
- Bannov A.G., Popov M.V., Brester A.E., Kurmashov P.B. // Micromachines. 2021. V. 12. № 2. 186. https://doi.org/10.3390/mi12020186
- Meshalkin V.P., Belyakov A.V. // Processes. 2020. V. 8. № 8. P. 1–37. https://doi.org/10.3390/pr8081004
- 25. Weizman O., Mead J., Dodiuk H., Kenig S. // Molecules. 2020. V. 25. № 20. 4824. https://doi.org/10.3390/molecules25204824
- 26. Steksova Y.P., Berdyugina I.S., Shibaev A.A., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Popov M.V., Bannov A.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 10. P. 1588–1595. https://doi.org/10.1134/S1070427216100049

том 500

2021

## ELECTRICAL PROPERTIES OF COMPACTED CARBON NANOFIBERS/THERMALLY EXPANDED GRAPHITE SYSTEMS

N. I. Lapekin<sup>a</sup>, A. A. Shestakov<sup>a</sup>, A. E. Brester<sup>a</sup>, M. V. Popov<sup>a,b</sup>, and A. G. Bannov<sup>a,#</sup>

<sup>a</sup> Novosibirsk State Technical University, 630073 Novosibirsk, Russian Federation <sup>b</sup> N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: Bannov.alexander@gmail.com Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 30.09.2021

In this paper, the electrical conductivity of compacted carbon nanofiber/thermally expanded graphite systems with various mass ratios was investigated. Since the initial carbon nanofibers were not pressed, thermally expanded graphite was used as a binder. The pressing at a pressure of 11 MPa for 30 min was carried out. The electrical properties were measured in a frequency range from 50 Hz to 1 MHz, heated from 30°C to 100°C.

Keywords: nanomaterials, carbon nanofibers, expanded graphite, electrical conductivity

———— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ——

УДК 536.46

# КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ БОРСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

© 2021 г. А. В. Федорычев<sup>1</sup>, академик РАН Ю. М. Милёхин<sup>1</sup>, С. А. Рашковский<sup>2,\*</sup>

Поступило 30.06.2021 г. После доработки 03.08.2021 г. Принято к публикации 25.08.2021 г.

Представлены результаты исследований конденсированных продуктов сгорания, образующихся при горении модельных композиций на основе борида алюминия в камере сгорания газогенератора ракетно-прямоточного двигателя. Получены данные о массовой доле конденсированных продуктов сгорания, их химическом и гранулометрическом составе. Установлено, что в конденсированных продуктах сгорания в основном присутствуют соединения бора с углеродом, азотом и кислородом и именно в таком виде бор попадает в проточную камеру ракетно-прямоточного двигателя. Массовая доля элементного бора в конденсированных продуктах сгорания не превышает 15% и уменьшается с увеличением давления. Установлено, что, независимо от типа и содержания основных компонентов в составе композиций, на выходе из сопла газогенератора отсутствуют крупные (более 100 мкм) конгломераты частиц. Показано, что с увеличением содержания оксида бора в составе конденсированных данных продуктов сгорания размер конгломератов увеличивается. Сравнение экспериментальных данных с результатами термодинамических расчетов указывает на необходимость корректировки расчетных методик с учетом неравновесности продуктов сгорания.

*Ключевые слова:* ракетно-прямоточный двигатель на твердом топливе, борсодержащее твердое топливо, горение, конденсированные продукты сгорания, конгломераты частиц

DOI: 10.31857/S2686953521050058

#### введение

Борсодержащие твердые топлива нашли широкое применение в составе газогенераторов ракетно-проточного двигателя (РПД). При их горении формируется высокотемпературный поток газообразных и конденсированных продуктов сгорания с большим количеством активных горочих элементов, способных сгорать в смеси с воздухом с выделением большого количества тепла. Топлива такого типа отличаются высоким (до 40%) содержанием энергоемких горючих (бор, бориды магния, алюминия, циркония, титана и их сплавы), низкой обеспеченностью окисляющими элементами (коэффициент избытка окислителя  $\alpha < 0.2$ ) и высоким содержанием конденсированной фазы в продуктах сгорания (до 75 мас. %).

Борсодержащие топлива, потенциально обладая более высокими энергетическими показателями по сравнению с другими типами твердых

<sup>2</sup> Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук, 119526 Москва, Россия топлив, характеризуются относительно низкой полнотой сгорания ( $\eta$ ) в условиях РПД. Так, для РПД сверхзвуковых летательных аппаратов (число Маха M = 2-4) неплохим показателем считается значение  $\eta = 0.8-0.85$ . В зависимости от условий горения полнота сгорания топлива в РПД может смещаться в сторону меньших (до 0.65–0.7) или больших (до 0.92) значений. К числу управляющих факторов относятся: давление в камере сгорания газогенератора и в проточной камере, температура воздуха на входе в проточную камеру, время пребывания продуктов сгорания топлива в проточной камере, коэффициент избытка воздуха и способ его подвода [1–7].

Полноту сгорания борсодержащих топлив традиционно связывают с особенностями горения бора в кислороде воздуха [1–7]. Данный процесс, очевидно, может лимитировать полноту сгорания топлива только в том случае, если частицы бора присутствуют в КПС в заметных количествах. Это возможно при условии, когда в камере газогенератора бор не вступает в какие-либо химические взаимодействия и выносится как вещество в проточную камеру. Вместе с тем имеются данные [8, 9], что содержание бора как вещества в составе конденсированных продуктов сгорания (КПС) невелико (не превышает 15–20% от массы КПС)

<sup>1</sup> Федеральный центр двойных технологий "Союз",

<sup>140090</sup> Дзержинский, Московская обл., Россия

<sup>\*</sup>E-mail: rash@ipmnet.ru

5	7
Э	1

Наименование компонентов	Содержание, мас. %			
Композиция	A1	A2	[8, 9]	
Окислитель	37.5	42.5	34	
Энергоемкое горючее, в т.ч.:				
AlB <sub>12</sub>	30	33.5	—	
В	_	_	26	
Mg	1.25	_	7.5	
Al	1.25	_	4	
Горючее-связующее,	30	24	28.5	
катализаторы горения				

Таблица 1. Содержание основных компонентов в модельных композициях

Примечание. Рассмотренные составы обозначены условно как А1 и А2.

и уменьшается с ростом давления. Таким образом, низкие значения полноты сгорания топлива в условиях РПД не могут быть объяснены особенностями процесса химического взаимодействия частиц бора с кислородом воздуха.

В этой связи представляют интерес исследования компонентного состава и свойств КПС, которые выносятся в проточную камеру из газогенератора, что позволит наметить пути к оптимизации состава топлив.

В настоящей работе представлены результаты исследований свойств КПС, образующихся при горении борсодержащих композиций, отличающихся по типу и содержанию основных компонентов между собой и от композиций, представленных в работах [8, 9]. Основу композиций



**Рис. 1.** Расчетная (*1*) и экспериментальная (*2*) зависимости температуры продуктов сгорания композиции A2 от давления.

(табл. 1) составляют окислитель (перхлораты аммония и калия), энергоемкое горючее, углеводородное связующее и катализатор горения ферроценового типа.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения данных о свойствах и составе КПС борсодержащих композиций проведены экспериментальные исследования термодинамических характеристик продуктов сгорания в камере модельного газогенератора, которые сравнивались с результатами термодинамических расчетов. Оценку проводили по двум характеристикам — температуре продуктов сгорания и коэффициенту истечения, которые могут быть определены независимо друг от друга по результатам испытаний.

Испытывали заряды диаметром 60 и 90 мм из модельных композиций A1 и A2 или их вариаций, незначительно отличающихся от базовых вариантов. В процессе испытаний измерялись давление и температура продуктов сгорания в камере газогенератора. Значение коэффициента истечения определялось по формуле:

$$A_{\text{test}} = \frac{M_{\text{p}} + M_{\text{ign}}}{\int_{\tau_{\text{ign}}}^{\tau_{\text{gg}}} p(\tau)\sigma(\tau)d\tau},$$
(1)

где  $M_{\rm p}$  и  $M_{\rm ign}$  — масса сгоревшего топлива и навески воспламенителя;  $p(\tau)$  и  $\sigma(\tau)$  — зависимости давления и площади критического сечения сопла от времени в процессе испытания;  $\tau_{\rm ign}$  и  $\tau_{\rm gg}$  — время задержки воспламенения и время работы газогенератора.

Трудность в расчетах по формуле (1) заключается в определении зависимости  $\sigma(\tau)$ , так как в процессе работы газогенератора КПС могут осаждаться на стенки соплового вкладыша, изменяя площадь критического сечения. Чтобы исключить эту неопределенность, для анализа отбирались результаты испытаний, в процессе которых изменение  $\sigma$  не превышало 5%, что позволило считать значение  $\sigma$  постоянным в течение всего времени работы. Таким образом, была сформирована выборка из результатов более чем 70 испытаний.

Экспериментальные зависимости температуры и коэффициента истечения продуктов сгорания композиции A2 от давления показаны на рис. 1 и 2, где также приведены соответствующие значения, рассчитанные из условия термодинамического равновесия для давлений и рецептур композиции A2, реализованных в экспериментах.

Из рис. 1 видно, что в области низких давлений различие в значениях термодинамически равновесной и измеренной температур достигает 600 К, или 30% от расчетного значения. Аналогичная тенденция отмечена в работе [9].

Экспериментальные и расчетные данные, представленные на рис. 1 и 2, показывают, что расчеты, выполненные исходя из предположения о термодинамически равновесном процессе в камере газогенератора, не согласуются с экспериментальными данными, что указывает на неравновесность состава продуктов сгорания топлива, в том числе состава КПС.

В ходе каждого эксперимента проводился отбор КПС за соплом модельного газогенератора. Продукты сгорания, истекающие из сопла, поступали в циклон, затем в емкость, заполненную керосином, барботировались через нее и через фильтр с размером ячеек 70 мкм и истекали в атмосферу. Во избежание контакта частиц КПС с воздухом весь газовый тракт перед испытанием многократно продували аргоном. Отбор конденсированной фазы проводили с внутренних поверхностей циклона, из барботажной емкости и фильтра. После сушки определяли массу, дисперсный и химический состав КПС. В экспериментах на стенках и донной части циклона оседало от 25 до 66% от массы отобранных КПС, в барботажной емкости – от 32 до 72% и на фильтре – менее 2%.

Значения массовой доли КПС, полученные в эксперименте, сравнивали со значениями, рассчитанными из условия термодинамического равновесия продуктов сгорания при различных сочетаниях параметров термодинамического равновесия (экспериментальное значение давления *p* и энтальпии образования  $\Delta H$  или давления *p* и измеренной в эксперименте температуры продуктов сгорания  $T_{\text{test}}$ ). Установлено, что экспериментальные значения массовой доли КПС, отобранных при сгорании композиции A2, превышали расчетные значения на 6–21% (в зависимости от давления в камере газогенератора), если в качестве параметров равновесия принимали *p* и  $\Delta H$ , и на 21–27% оказывались ниже расчетных, если в



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента истечения от давления: *1* – эксперимент, *2* – расчет из условия термодинамического равновесия.

качестве параметров равновесия принимали p и  $T_{\text{test}}$ . Расхождение между экспериментальными и расчетными значениями массовых долей КПС увеличивалось с уменьшением давления.

Количество КПС, отобранных при сгораниии композиции A1, отличалось от расчетного термодинамического значения в меньшей степени (расхождение не превышало 5%).

Исследование химического состава КПС проводили методами термогравиметрического, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа. Результаты рентгенофазового анализа КПС приведены в табл. 2. Там же для сравнения приведен состав КПС по данным работы [8].

Видно, что качественный состав КПС, полученный в настоящей работе и в [8], практически идентичен и слабо зависит от компонентного состава топлива и типа энергоемкого горючего. Это указывает на схожесть механизмов горения борсодержащих твердых топлив.

Ком	понент	В	$\begin{array}{c} B_2O_3\\ B_6O\end{array}$	$B_4C$ ( $B_{12}C_2$ )	BN	$\begin{array}{c} Al_2O_3\\ (MgAl_2O_4) \end{array}$	С	Массовая доля КПС
Композиция	Давление <i>p</i> , атм	Массовая доля, %						
A1	55.0	1.60	9.96	48.6	4.51	4.3	11.6	61.0
A2	40.3	_	19.4	43.63	6.5	4.04	12.9	62.9
A2	16.5	—	16.3	30.73	7.88	7.09	14.7	66.0
[8]	2.4	14.4	18.9	(12.37)	3.68	(10.3)	15.99	70.1
[8]	7.8	9.71	14.78	25.30	4.22	(5.9)	13.28	69.6
[8]	37.5	1.29	19.16	32.22	4.72	(3.4)	11.01	72.5

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа КПС



**Рис. 3.** Распределение по размерам исходных частиц борида алюминия (кривая *I*) и частиц КПС без УЗВ (кривая *2*) для состава А1 при p = 55 атм.

Анализ дисперсного состава КПС проводили с помощью лазерного анализатора. Экспериментальные гистограммы распределения частиц по размерам сглаживались суммой двух логарифмически нормальных распределений.

КПС, отобранные в ходе экспериментов, подвергались ультразвуковому воздействию (УЗВ). Соответственно, при анализе определяли распределение частиц КПС по размерам как для исходных КПС, так и для КПС, подвергшихся УЗВ.

Экспериментальные данные по дисперсности исходных частиц борида алюминия и частиц КПС композиций А1 и А2 представлены на рис. 3 и 4. Там же показаны распределения по размерам частиц КПС композиции А2 после УЗВ.

Установлено, что распределение исходных частиц борида алюминия и частиц КПС композиции А1, не подвергавшихся УЗВ, близки между собой (рис. 3).

В то же время распределение по размерам исходных частиц борида алюминия и частиц КПС композиции A2 существенно отличается (рис. 4). Более того, существенно отличается распределение по размерам частиц КПС композиции A2, не подвергавшихся УЗВ и после УЗВ. Это указывает на разную структуру КПС композиций A1 и A2.

При анализе структуры КПС смесевых твердых топлив следует различать агломераты и конгломераты частиц [10]. Агломераты представляют собой сплошные частицы, образовавшиеся в результате слияния исходных частиц, которые при этом утратили свою индивидуальность. Примером могут служить агломераты, образующиеся



Рис. 4. Распределение по размерам исходных частиц борида алюминия и частиц КПС для состава A2 при давлении p = 40.3 атм: 1 - исходные частицы борида алюминия; 2 - частицы КПС без УЗВ; 3 - частицы КПС после УЗВ.

при горении алюминизированных смесевых твердых топлив. В отличие от агломератов, конгломераты частиц представляют собой структуры из спекшихся отдельных частиц, которые не утратили своей индивидуальности. При определенном воздействии (например, УЗВ) конгломерат может быть разделен на индивидуальные частицы. Очевидно, при прочих равных условиях конгломераты имеют существенно меньшую прочность, чем агломераты.

По данным видеосъемки процесса горения образцов борсодержащих композиций с поверхности горения отрываются конгломераты, состоящие из более мелких частиц, имеющие неправильную форму и размеры от сотен до нескольких тысяч микрон.

Наиболее крупные конгломераты сосредоточены вблизи поверхности горения. По мере удаления от поверхности горения они уменьшаются в размерах до нескольких сотен или десятков микрон. При анализе данных, представленных на рис. 3 и 4, установлено, что среднемассовый размер частиц КПС за соплом газогенератора не превышал 15 мкм, несмотря на различия в составе композиций, типе и содержании энергоемкого горючего и горючего-связующего. Отметим, что одиночные конгломераты размером более 50 мкм обнаружены в составе КПС композиций А2 и [8] и не обнаружены в составе КПС композиции А1. Отсутствие крупных конгломератов в отобранных за соплом газогенератора образцах КПС обе-

их композиций свидетельствует о том, что в критическом сечении сопла газогенератора происходит их интенсивное дробление под действием газодинамических сил. По величине эти силы, очевидно, меньше тех, которые возникают при воздействии ультразвуком на образцы КПС. В процессе УЗВ происходит дальнейшее разрушение конгломератов КПС, подвергшихся ранее воздействию газодинамических сил, практически до исходных размеров. То есть конгломераты КПС, образующиеся при горении топлива, представляют собой систему относительно слабо связанных индивидуальных частиц, которые близки по размерам к исходным частицам борида алюминия, но отличаются от них по химическому составу.

Как следует из результатов химического анализа КПС (см. табл. 2), индивидуальные частицы, формирующие конгломерат, состоят, преимущественно, из карбида и нитрида бора, а их связь в конгломерате обеспечивает оксид бора, который в условиях газодинамического тракта РПД находится в жидком состоянии.

Как следует из рис. 3, частицы КПС композиции A1, отобранные за соплом газогенератора, представляют собой преимущественно не конгломераты, а упомянутые выше индивидуальные частицы. В то же время, как следует из рис. 4, КПС композиции A2 представляют собой конгломераты, образованные теми же индивидуальными частицами, и могут быть разделены на более мелкие части в результате УЗВ. Причиной столь разной структуры КПС композиций A1 и A2 на выходе из газогенератора, по-видимому, является существенно меньшее содержание оксида бора в составе КПС композиции A1.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании проведенных исследований КПС борсодержащих композиций, существенно отличающихся по составу, можно утверждать, что в условиях камеры сгорания газогенератора бор активно вступает в химическое взаимодействие с углеродом, кислородом и азотом, образуя карбиды (B<sub>4</sub>C, B<sub>12</sub>C<sub>2</sub>), оксид (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и нитрид (BN) бора. В составе КПС бор как вещество присутствует в весьма незначительных количествах. Кроме того, в составе КПС присутствует углерод. КПС именно такого состава поступают в проточную камеру РПД из газогенератора. Закономерности взаимолействия этих вешеств с кислородом воздуха иные, нежели у бора, и, очевидно, именно они, а не закономерности горения бора, определяют основное энерговыделение и полноту сгорания КПС в проточной камере. При этом горение собственно частиц бора в проточной камере является вторичным с точки зрения вклада в общее тепловыделение по отношению к горению частиц карбида и нитрида бора, полнота сгорания которых, а также углерода, по-видимому, и определяет полноту сгорания всего топлива.

Из представленных данных следует вывод о том, что отождествление процессов в проточной камере РПД с процессом горения бора в кислороде воздуха не является корректным, а многочисленные теоретические работы, посвященные горению частиц бора в кислороде воздуха [3–5], носят, скорее, академический, чем прикладной характер.

Процессам окисления карбидов и нитридов бора посвящено относительно небольшое число работ. Общие представления об окислении карбидов и нитридов бора приведены в работе [11].

Присутствие в составе КПС ощутимых количеств оксида бора сопровождается рядом негативных последствий: становится более выраженной конгломерация частиц, характерные размеры конгломератов увеличиваются, возрастает доля конгломератов с размером более 10 мкм, возрастает интенсивность осаждения частиц КПС на стенки камеры сгорания и рабочие поверхности сопловых вкладышей.

В составе газовой фазы продуктов сгорания, поступающих из газогенератора в проточную камеру, присутствует водород, который реагирует с кислородом воздуха с образованием паров воды. В присутствии паров воды оксид бора химически реагирует с ними с образованием борных кислот, которые при температуре более 300°С находятся в газообразном состоянии.

Основным негативным следствием взаимодействия оксида бора с парами воды является уменьшение коэффициента полноты сгорания топлива в проточном тракте РПД, а положительным — существенное снижение интенсивности осаждения КПС на стенки камеры сгорания и рабочие поверхности сопловых вкладышей.

Как показано выше, каждая отдельная частица КПС на выходе из сопла газогенератора в зависимости от состава топлива может представлять собой либо индивидуальную частицу, имеющую размер, соизмеримый с размером исходной частицы борида алюминия (композиция A1), либо конгломерат, состоящий из таких индивидуальных частиц (композиция A2). В последнем случае процесс горения таких частиц в кислороде воздуха будет существенно зависеть не только от размеров, но и от состава и структуры конгломератов.

Остается открытым вопрос, что представляют собой индивидуальные частицы: механическую смесь указанных выше веществ или же каждая индивидуальная частица состоит из одного конкретного вещества. В настоящее время отсутствует ответ на вопрос: как зависят состав и структура индивидуальных и составных частиц КПС от условий в камере сгорания газогенератора.

#### выводы

Приведенные данные свидетельствуют о неравновесности процессов в камере сгорания газогенератора и о необходимости соответствующей коррекции термодинамических расчетов. В связи с этим возникает проблема прогнозирования состава, структуры и термодинамических характеристик конденсированных продуктов сгорания, поступающих из камеры сгорания газогенератора в проточную камеру.

Полученные результаты указывают на необходимость разработки комплексной физической модели процессов взаимодействия КПС, содержащих карбид, нитрид и оксид бора, углерод и в небольших количествах бор, с кислородом воздуха с определением наиболее вероятных механизмов горения, выделением основных реакций и последующей разработки математической модели процесса в проточной камере РПД, учитывающей эти реакции.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа С.А.Р. финансировалась за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00541.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maček A.* // In Symposium (International) on Combustion. 1973. V. 14. № 1. P. 1401–1411.

- King M.K. // J. Spacecraft and Rockets. 1982. V. 19. № 4. P. 294–306.
- Yeh C.L., Kuo K.K. Theoretical model development and verification of diffusion/reaction mechanisms of boron particle combustion // Proc. 8th Int. Symp. on Transport Phenomena in Combustion, Taylor & Francis, San Francisco, July 16–20, 1995. 1996. V. 1. P. 45– 63.
- 4. *Yeh C.L., Kuo K.K.* // Prog. Energy Combust. Sci. 1996. V. 22. № 6. P. 511–541. https://doi.org/10.1016/S0360-1285(96)00012-3
- Kubota N. Propellants and explosives: thermochemical aspects of combustion. Third, revised and updated edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, Weinheim, Germany, 2015. 534 p.
- Рашковский С.А., Милёхин Ю.М., Федорычев А.В. // ДАН. 2016. Т. 471. № 6. С. 686-691. https://doi.org/10.7868/S0869565216360196
- 7. Рашковский С.А., Милехин Ю.М., Федорычев А.В. // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 6. С. 38– 52.

https://doi.org/10.15372/FGV20170605

- Liu L.L., He G.Q., Wang Y.H., Hu S.Q. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 123. P. 101416–101426. https://doi.org/10.1039/C5RA13693H
- 9. *Liu L.L., He G.Q., Wang Y.H., Hu S.Q., Liu Y.M.* // J. Propul. Power. 2017. V. 33. № 2. P. 333–337. https://doi.org/10.2514/1.B36134
- Rashkovskiy S.A. // Acta Astronautica. 2019. V. 158. P. 277–285. https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.03.034
- 11. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов. Киев: Наук. думка, 1981. 192 с.

# CONDENSED COMBUSTION PRODUCTS OF BORON-CONTAINING SOLID PROPELLANTS

#### A. V. Fedorychev<sup>a</sup>, Academician of the RAS Yu. M. Milyokhin<sup>a</sup>, and S. A. Rashkovskiy<sup>b,#</sup>

<sup>a</sup> FSUE "The Federal center for dual-use technologies "Soyuz", 14009 Dzerzhinsky, Moscow Region, Russian Federation
 <sup>b</sup> Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics, Russian Academy of Sciences, 119526 Moscow, Russian Federation

*<sup>#</sup>E-mail: rash@ipmnet.ru* 

The results of studies of condensed combustion products formed during the combustion of model compositions based on aluminum boride in the combustion chamber of a gas generator of a ducted rocket engine are presented. Data were obtained on the mass fraction of condensed combustion products, their chemical and particle size distribution. It is shown that the condensed combustion products mainly contain boron compounds with carbon, nitrogen and oxygen, and it is in this form that boron enters the secondary combustor of a ducted rocket engine. The mass fraction of elemental boron in condensed combustion products does not exceed 15% and decreases with increasing pressure. It was found that, regardless of the type and content of the main components in the compositions, there are no large (more than 100  $\mu$ m) particle conglomerates at the outlet of the gas generator nozzle. Comparison of the experimental data with the results of thermodynamic calculations indicates the need to correct the calculation methods taking into account the nonequilibrium of the combustion products.

*Keywords:* solid fuel ramjet engine, boron-containing solid propellant, combustion, condensed combustion products, particle conglomerates

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

УДК 539.43:67.017:620.16

### ВЛИЯНИЕ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР И ВЛАГИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕПЛАСТИКА

© 2021 г. М. Г. Петров<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН М. П. Лебедев<sup>2</sup>,

**О. В. Старцев<sup>2,\*</sup>, М. М. Копырин<sup>2</sup>** 

Поступило 30.06.2021 г. После доработки 24.08.2021 г. Принято к публикации 10.09.2021 г.

Методом продольного изгиба исследована долговечность углепластика, используемого в конструкции самолета, для эксплуатации в экстремальных условиях Арктики. Объединены монотонный способ нагружения с различными скоростями перемещения подвижного захвата испытательной машины и циклическое нагружение образцов с нарастающим размахом перемещений. Определены силовые зависимости энергии активации и зависимости между скоростью разрушения, деформирования и долговечностью. Установлено, что пребывание углепластика при отрицательных температурах практически не влияет на долговечность. Но периодические переходы через температуру кристаллизации воды, накопленной в композите, существенно понижают прочностные характеристики и срок безопасной эксплуатации материала.

*Ключевые слова:* углепластик, климатическое воздействие, прочность, долговечность, усталость, неупругость, прогнозирование

DOI: 10.31857/S2686953521050149

При освоении арктических территорий обострилась актуальность проблемы прогнозирования безаварийной работы конструктивных элементов техники, изготовленных из полимерных композиционных материалов (ПКМ). Главной причиной ухудшения механических показателей ПКМ в холодном климате является действие низких температур. В Якутске при среднегодовой температуре –10.6°С в зимние месяцы температура опускается до -40°С и даже достигает -64°С [1]. При низких температурах возникают внутренние напряжения, которые определяются по различиям коэффициентов линейного термического расширения полимерных матриц и армирующих волокон [2, 3]. Величина этих напряжений составляет 40-60 МПа, что может превышать уровень прочности при межслойном сдвиге для углепластиков [4]. Армированные материалы, экспонируемые в открытых климатических условиях, могут накапливать в порах и капиллярах воду, преврашающуюся в твердую фазу при отрицательных тем-

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр "Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", 677980 Якутск, Россия пературах, что усиливает внутренние напряжения [5]. Сезонное и суточное климатическое термоциклирование изменяет амплитуду внутренних напряжений и ускоряет появление микротрещин, их слияние и формирование макроповреждений в объеме связующего или на границе с волокнами [5].

Но расчеты величины внутренних напряжений, вычисляемые обычно в рамках теории упругости, не будут соответствовать их действительным значениям, поскольку кинетические процессы течения связующего приведут к перераспределению внутренних напряжений. А поле внутренних напряжений, возникающее при нагружении и количественно характеризующее структуру материала, будет вызывать различные эффекты в зависимости от реологических свойств составляющих композит материалов и образующихся повреждений. Поэтому важной составляющей исследований являются экспериментальные данные, их математическая обработка и соответствующая интерпретация.

В современной научной литературе климатическую стойкость ПКМ определяют по изменению их статической прочности и усталостной долговечности [6–8]. Для этого определяют механические свойства ПКМ после нескольких лет экспонирования в открытых климатических условиях и подбирают подходящую эмпириче-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Сибирский научно-исследовательский институт авиации им. С.А. Чаплыгина, 630051 Новосибирск, Россия

<sup>\*</sup>*E-mail: startsevov@gmail.com* 

скую модель соответствия, с помощью которой выбранный показатель экстраполируют на требуемый срок эксплуатации. Достоверность такого упрощенного прогнозирования не достаточна, так как не учитывает влияние структуры, состава материала и всего многообразия длительных внешних воздействий (механических нагрузок и термоциклов, суточных и сезонных колебаний температуры, относительной влажности, разрушения поверхностных слоев под воздействием ультрафиолетовой солнечной радиации, ветра, осадков).

Ранее была выявлена взаимосвязь между скоростью неупругих деформаций и долговечностью ПКМ [9]. По результатам циклических механических нагружений можно определить силовые зависимости энергии активации разрушения и моделировать зависимости между скоростью разрушения, деформирования и долговечностью [10]. Это открывает возможность использования способа прогнозирования, основанного на кинетической концепции разрушения. В связи с этим исследование влияния температуры и воздействий влаги на прочностные свойства композита проведено на основе универсального и более информативного способа анализа долговечности ПКМ, при котором вместо ряда несовместимых подходов или формального описания экспериментальных данных [8] используется один, основанный на теории скоростей реакций [10].

Для исследований был выбран 12-слойный углепластик саржевого плетения, полученный вакуум-автоклавным формованием препрега на основе эпоксидного связующего марки АСМ-102 (Россия) и углеродной ткани марки АСМ-С200Т (Россия) [11]. Он используется в конструкции легкого многоцелевого самолета для эксплуатации в сложных климатических условиях, в том числе в экстремальных условиях Арктики. Предел прочности и модуль упругости при растяжении этого углепластика составляют не менее 850 МПа и 70 Гпа соответственно, предел прочности при сдвиге – не менее 80 МПа и температура стеклования полимерной матрицы – не менее 150°С. По результатам испытаний на растяжение и сжатие при различной температуре в диапазоне 20-120°С, проведенных на универсальной испытательной машине BiSS 100 kN (Bangalore Integrated System Solutions), была определена начальная энергия активации разрушения углепластика  $U_0 = 155.3 \text{ кДж моль}^{-1}.$ 

Исследовали образцы, вырезанные из четырех идентичных пластин углепластика. Пластину 1 использовали для определения исходных механических показателей материала. Пластину 2 экспонировали 30 сут в открытых арктических климатических условиях в зимнее время при колебаниях внешней температуры от -11 до -44°C.

Пластину 3 за тот же период подвергали суточным циклам "влагонасыщение—замораживание", при которых в ночное время она выдерживалась в воде при 60°С, а в дневное время — на открытом атмосферном стенде. За все время испытаний третья пластина сорбировала 0.68% воды, которая была локализована в поверхностных слоях образца. Пластина 4 — контрольная для определения свойств образца, хранящегося в лаборатории. Влагосодержание первой, второй и четвертой пластин было несущественным и не превышало 0.1%.

Для испытаний углепластика на прочность выбран метод продольного изгиба [12, 13]. Этот метод наиболее информативен, так как изгибные деформации создают наибольшие растягивающие и сжимающие напряжения в приповерхностных слоях композита, наиболее подверженных климатическим воздействиям. Информативность метода в том, что, вычисляя значение критической силы потери устойчивости в каждый момент времени нагружения по точному аналитическому решению [12] или используя энергетический метод [13], можно проследить за изменением кинетики деформирования пластины в зависимости от ее усредненной жесткости. Становятся видными соотношение и взаимовлияние процессов ползучести связующего и разрушения материала.

Исходные контрольные и климатически состаренные пластины были разрезаны в направлении основы на плоские образцы размером 145 ×  $\times$  30  $\times$  2.6 мм и испытаны на продольный изгиб. Использовали монотонный способ нагружения с тремя постоянными скоростями перемещения подвижного захвата испытательной машины 1.0,  $0.1, 0.01 \text{ мм c}^{-1}$  и циклическое нагружение образцов с нарастающим размахом перемещений на частоте 0.5 Гц. В последнем случае общая длительность нагружения была соизмеримой с длительностью монотонного нагружения со скоростью 0.1 мм с<sup>-1</sup>. Испытания проводили при температуре 18-20°С на машине BiSS 10 kN (Индия), позволяющей измерять усилия сжатия с погрешностью  $\pm 1$  Н и перемешения —  $\pm 0.01$  мм.

При испытаниях на монотонное нагружение фиксировали время до излома образцов  $t_*$ , по гипотезе плоских сечений определяли максимальные значения напряжений сжатия  $|\sigma_{max}|$  и вычисляли эквивалентное время разрушения  $\tau_{eq}$ , приведенное к максимальным напряжениям в опытах.

Прочностные характеристики охарактеризованы параметром прочности *P*<sub>st</sub>, который определен как

$$P_{\rm st} = |\sigma_{\rm max}| / (U_0 - U_i), \qquad (1)$$

где  $|\sigma_{max}|$  — абсолютное значение максимальных напряжений сжатия, достигнутых при нагруже-



**Рис. 1.** Зависимости прочностных характеристик углепластика до и после климатических испытаний от времени разрушения при деформировании образцов продольным изгибом с различными скоростями: *I* – образцы материала в исходном состоянии, *II* – образцы после непрерывного пребывания при отрицательных температурах, *III* – образцы после 30 циклов влагонасыщения—замораживания. Аппроксимации сплошными линями обозначают исходное состояние материала (пластина 1), штриховые линии *3*, *4* – результаты испытаний после выдержки на полигоне при отрицательных температурах (пластина 2), пунктирные линии *5*, *6* соответствуют испытаниям после 30 циклов "влагонасыщение—замораживание" (пластина 3).

нии в каждом опыте,  $U_0$  – начальная энергия активации разрушения,  $U_i$  – энергия активации процесса разрушения, вычисленная для каждого случая нагружения путем приведения времени разрушения к максимальным напряжениям через интеграл от скорости разрушения  $\dot{\omega}$  по времени при непрерывно меняющихся напряжениях [14]. В течение времени  $\tau_{eq}$  материал находится при напряжениях  $|\sigma_{max}|$ . Исходя из условий равенства поврежденности, получаем соотношение (2):

$$\int_{0}^{t_{e}} \dot{\omega}(t,\sigma) dt = \tau_{eq} v_0 \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma |\sigma_{\max}|}{RT}\right).$$
(2)

Формула (2) основана на общем подходе, вытекающем из теории скоростей реакции, которую впервые применил Кауцманн при изучении процесса течения твердых тел [9, 10, 14, 15]. Метод обработки – термоактивационный анализ при значении  $U_0 = 155.3 \text{ кДж моль}^{-1}$ ,  $v_0 = 1 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$  – характерная дебаевская частота, R – универсальная газовая постоянная,  $t_*$  – время нагружения до излома образцов, T – абсолютная температура. Параметр прочности  $P_{\text{st}}$  есть обратная величина активационного объема  $\gamma$ , вычисляемого при термоактивационном анализе результатов испытаний на долговечность и характеризующего структурное состояние материала. Используемый подход опирается на многочисленные работы школы С.Н. Журкова [15–17] и направлен на их практическое применение.

Характер зависимости параметра прочности и максимальных напряжений, достигнутых в каж-

дом опыте, от времени разрушения показан на рис. 1. Шкала абсцисс – логарифмическая, так как долговечность экспоненциально зависит от напряжений.

Если структура материала стабильна, то с увеличением времени разрушения (или нагружения) напряжения излома образца должны уменьшаться [9, 15]. Они несколько уменьшаются у образцов в исходном состоянии материала (рис. 1, прямая 1). Но поскольку параметр прочности увеличивается (рис. 1, прямая 2), это изменение мало. У образцов после выдержки при отрицательных температурах параметр прочности увеличивается в большей мере (рис. 1, прямая 4), и напряжения излома несколько возрастают (рис. 1, прямая 3). У образцов после влагонасыщения-замораживания это возрастание выражено более отчетливо (рис. 1, прямые 5 и 6), но их низкие прочностные характеристики не позволяют в течение того же времени достичь значительных напряжений, и процесс разрушения заканчивается раньше.

Значения усредненной жесткости образцов, вычисленной по изменениям критической силы потери устойчивости образцов, показывают, что в результате начального периода ползучести связующего жесткость возрастает, достигая максимальных величин. Ползучесть связующего приводит, по-видимому, к уменьшению неравномерности распределения усилий по волокнам. Затем, когда процесс разрушения с ростом напряжений ускоряется, жесткость начинает снижаться. Максимальные значения жесткости материала образцов обычно наблюдаются при напряжениях изгиба 400—600 МПа. Отклонения в меньшую сторону



**Рис. 2.** Зависимости силы сжатия одного из образцов пластины 3 от перемещения шарнирной опоры при его деформировании продольным изгибом с размахом перемещения 35 мм: точка *1* – значение силы в начале данной ступени нагружения при минимальном обжатии 2 мм, точка *2* – после первого цикла нагружения, точка *3* – после 10 циклов нагружения.

встречаются у образцов в исходном состоянии материала, а в большую — у образцов, непрерывно экспонировавшихся на климатической площадке. Максимумы жесткости образцов пластин 1, 2 и 3 равны в среднем 94.2, 93.5 и 90.1 ГПа соответственно. Таким образом, непрерывное пребывание материала при отрицательных температурах мало что изменило, а циклы влагонасыщения—замораживания заметно снизили и жесткостные характеристики композита.

Циклическое нагружение с нарастающим размахом перемещений выполнялось по ступенчатой программе с шагом 5 мм и постоянным минимальным значением перемещения 2 мм. На каждой ступени выполнялось по 10 циклов нагружения, а на последней – разрушение образца происходило обычно в течение первых четырех циклов. При частоте нагружения 0.5 Гц это соответствовало скорости перемещения подвижного захвата испытательной машины на ступени от 5 до 35– 45 мм с<sup>-1</sup>. При этом вычислялись неупругие характеристики образцов – коэффициенты поглощения  $\Psi$  – как отношение площади петель неупругости к работе, совершаемой испытательной машиной в цикле нагружения по формуле:

$$\Psi = A / [\Delta S (P_{\min} + P_{\max}) / 2],$$

где A — площадь петли неупругости,  $\Delta S$  — размах перемещений подвижной опоры испытательной машины,  $P_{\min}$  и  $P_{\max}$  — минимальное и максимальное значения силы сжатия соответственно. Типичная петля неупругости приведена на рис. 2.

При нагружении по перемещению сила опережает деформацию по времени, так как последняя характеризуется скоростью, зависящей от напряжений. Такой вид формы петли связан с характерной зависимостью стрелы прогиба при продольном изгибе от перемещения свободного конца образца [12]. Первый цикл нагружения, как обычно, сопровождается большей величиной неупругой деформации, а последующие циклы лишь монотонно снижают значения сжимающей силы, и мы наблюдаем плавное смещение петель неупругости в результате накопления в образце остаточных деформаций.

Значения усилий и перемещений оцифровывали с частотой 50.285 Гц и вычисляли средние значения площади петли в интервале от 2-го по 10-й циклы, представляя петлю неупругости кусочно-линейной зависимостью. Средние значения коэффициентов поглощения пластин получились равными:  $\Psi_1 = 4.45 \times 10^{-2}$  для исходного состояния материла,  $\Psi_2 = 4.12 \times 10^{-2}$  для пластин, непрерывно экспонировавшихся при отрицательных температурах, и  $\Psi_3 = 4.78 \times 10^{-2}$  для пластин, подвергавшихся 30 циклам "влагонасыщение—замораживание".

Кривая амплитудной зависимости коэффициента поглощения отличается от вида кривой, характерной для металлических сплавов. У отдельных образцов могут быть как нарастающие его значения, так и убывающие, иногда с некоторыми колебаниями. Средние значения Ч качественно согласуются с прочностными характеристиками. Снижение демпфирующих характеристик материала говорит об их повышении ( $\Psi_2 < \Psi_1$ ), возрастание свидетельствует о снижении ( $\Psi_3 >$ >  $\Psi_1$ ). Но здесь следует иметь в виду, что коэффициент поглощения – интегральная характеристика образца, а прочностные характеристики относятся к его наиболее нагруженным участкам. В то же время поглощаемая энергия определяется величиной пластических деформаций, которые



**Рис. 3.** Силовые зависимости энергии активации разрушения образцов, вырезанных из пластин 1 (1, 2), 2 (3, 4) и 3 (5, 6) и испытанных методом продольного изгиба при монотонном нагружении по перемещению с различными скоростями (1, 3, 5) и циклическом нагружении с нарастающим размахом перемещений (2, 4, 6): *I* – усредненная зависимость для образцов материала в исходном состоянии, *II*–*IV* – распределение характеристик образцов по группам прочности.

распределены по объему материла и тесно связаны с процессом разрушения [18]. Поэтому при одинаковых режимах нагружения демпфирующие характеристики образцов оказываются сопоставимыми с прочностными. И связь между ними учитывается в математических моделях, воспроизводящих в расчетах эти процессы [9, 10, 14].

Так, например, один из образцов пластины 4 был протестирован при режиме нагружения  $\Delta S$  от -2 до -32 мм. Его подвергали наработке 1000 циклами, в течение которых следили за кинетикой разрушения. Вычислялись разность между максимальным и минимальным значениями силы сжатия в каждом цикле и величина демпфирования. Обе характеристики возрастали, свидетельствуя о накоплении остаточных деформаций и повреждений, и коэффициент поглощения увеличивался от  $5.22 \times 10^{-2}$  до  $8.42 \times 10^{-2}$ .

Результаты термоактивационного анализа данных разрушения всех испытанных образцов приведены на рис. 3. Энергию активации разрушения вычисляли по эквивалентному времени разрушения  $\tau_{eq}$  при заданном значении начальной энергии активации  $U_0 = 155.3$  кДж моль<sup>-1</sup>. Вычисления выполнялись методом последовательных приближений на основе временных реализаций напряжений в каждом опыте и представляют собой значения  $U(|\sigma_{max}|) = RT \ln(\tau_{eq}v_0)$ .

На рис. 3 видны как общие закономерности, присущие какому-либо структурному состоянию материала, так и индивидуальные особенности прочностных характеристик образцов. Так, в группу *II* попадают образцы, нагружавшиеся монотонно со скоростями 0.1 и 0.01 мм с<sup>-1</sup> как в ис-

ходном состоянии, так и после непрерывной экспозиции при отрицательных температурах. Сюда же относится и образец пластины 1, наиболее длительно нагружавшийся циклически. Группу *Ш* образует большинство испытанных образцов во всех структурных состояниях. Наибольший разброс имеют характеристики образцов после циклического влагонасыщения-замораживания, обладающие низкой прочностью и долговечностью. Для материала, получившего повреждения в результате таких воздействий, наиболее опасными следует признать ударные нагрузки. Они приводят к более быстрому разрушению и при меньших напряжениях (наибольшее отклонение от прямой IV при нагружении со скоростью 1 мм с<sup>-1</sup>). Непрерывное пребывание при отрицательных температурах немного повышает прочностные характеристики данного материала.

Полученные результаты показывают, что использование кинетической концепции разрушения, основанной на теории скоростей реакций, позволяет интерпретировать процессы разрушения как термодинамические, вызванные термической активацией. Это дает возможность систематизировать и привести к единому виду данные испытаний различного характера, выявить особенности структуры материала и ее изменений, происходящих в процессе различного рода климатических воздействий. Применение метода испытаний продольным изгибом с различными по характеру видами нагружения и в сочетании с термоактивационным анализом их результатов дает новую и разностороннюю информацию о поведении материала, изменяющего свои свой-



**Рис. 4.** Вид изломов образцов пластины 3, испытанных со скоростями перемещения опоры 1 (а), 0.1 (б) и 0.01 мм с<sup>-1</sup> (в) после 30 циклов влагонасыщения—замораживания. Увеличение  $8 \times (a, 6)$  и  $2 \times (b)$ .

ства преимущественно в приповерхностных слоях композита.

Режимы нагружения, при которых испытывались образцы, и состояние структуры материала влияют на характер разрушения и вид изломов образцов. Например, наиболее различающиеся по прочности образцы пластины 3, испытанные с шагом по времени нагружения в один порядок, имеют и характерные отличия в виде изломов (рис. 4). Вид изломов показывает все большее расслоение композита с увеличением длительности разрушения. У образцов пластин 1 и 2 это тоже наблюдается, но в меньшей степени. То есть прочностные и реологические свойства связующего, получившего повреждения в этих испытаниях, по-видимому, играют основную роль, а разрушение волокон концентрируется в ограниченной зоне.

Итак, проведенный эксперимент и анализ полученных данных указывают на изменение структурного состояния углепластика, отражающегося на его прочностных характеристиках в результате воздействия температурно-влажностных факторов. Выдерживание при отрицательных температурах приводит к изменениям структуры материала, вызываемым внутренними температурными напряжениями, которые, вероятно, и уменьшают ее неоднородность. При высоких уровнях напряжений, при которых проводились испытания, этот эффект мало заметен. Усталостные испытания образцов, вырезанных из тех же пластин и нагружаемых малыми амплитудами, после их завершения будут более информативными для сопоставления различий в структуре материала.

Наиболее важным результатом проведенных исследований было установление факта значительного снижения прочностных характеристик углепластика при чередовании влагонасыщения и воздействия низких температур, несмотря на малое влагопоглощение данного материала. Обращает на себя внимание и существенная зависимость прочностных характеристик от скорости нагружения. Повреждения, появляющиеся в результате кристаллизации поглощенной воды, становятся объектами структуры материала, увеличивая уровень внутренних напряжений. А зависимость от скорости нагружения свидетельствует о релаксационных процессах, изменяющих их величину. То есть в результате таких воздействий мы получаем совершенно другой материал с иными реологическими и прочностными свойствами. Цикличность воздействий влажности и температуры, характерная для эксплуатации летательного аппарата в каждом полете, может значительно снизить его ресурс. Поэтому этот вид испытаний, как и усталостные испытания, необходимо включать в программы сертификационных испытаний элементов конструкции летательного аппарата.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Данная работа была выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № АААА-А20-120011490002-2.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. // Труды ВИАМ. 2016. № 6. С. 93–108.
- https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-6-11-11
  2. Lord H.W., Dutta P.K. // J. Reinf. Plast. Compos. 1988. V. 7. P. 435–458.
- https://doi.org/10.1177/073168448800700503 3. *Dutta P.K., Hui D.* // Composites. Part B. 1996. V. 27.
- P. 371–379. https://doi.org/10.1016/1359-8368(96)00007-8
- Lebedev M.P., Startsev O.V., Kychkin A.K. // Procedia Structural Integrity. 2019. V. 20. P. 81–86. https://doi.org/10.1016/j.prostr.2019.12.119
- 5. Старцев О.В., Лебедев М.П., Кычкин А.К. // Известия АлтГУ. Физика. 2020. № 1. С. 41-51. https://doi.org/1014258/izvasu(2020)1-06
- 6. Pochiraju K.V., Tandon G.P., Schoeppner G.A. (Eds.) Long-term durability of polymeric matrix composites.

Springer US, 2012. 677 p. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9308-3

- White C.C., White K.M., Pickett L.E. (Eds.) Service life prediction of polymers and plastics exposed to outdoor weathering. William Andrew Publ., 2017. 342 p. https://doi.org/10.1016/C2016-0-00676-9
- Ansari M. T.A., Singh K.K., Azam M.S. // J. Reinf. Plast. Compos. 2018. V. 37. P. 636–654. https://doi.org/10.1177/0731684418754713
- 9. *Петров М.Г.* Прочность и долговечность элементов конструкций: подход на основе моделей материала как физической среды. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2015. 472 с.
- 10. *Petrov M.G.* // Am. J. Phys. Appl. 2020. V. 8. P. 46–55. https://doi.org/10.11648/j.ajpa.20200804.11
- 11. Коган Д.И., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребнева Т.А., Голиков Е.И., Шарова И.А., Баторова Ю.А. // Пластические массы. 2020. № 3-4. С. 52-54. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-3-4-52-54
- Kuznetsov V.V., Levyakov S.V. // Int. J. Non-Linear Mechanics. 2002. V. 37. P. 1003–1009. https://doi.org/10.1016/S0020-7462(00)00114-1
- 13. Тимошенко С.П. Устойчивость стержней, пластин и оболочек. Москва: Наука, 1971. 808 с.
- 14. *Петров М.Г.* // ПМТФ. 2021. Т. 62. № 1. С. 165–178. https://doi.org/10.15372/PMTF20210118
- Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993. 475 с.
- 16. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- 17. Журков С.Н., Нарзуллаев Б.Н. // ЖТФ. 1953. Т. 23. № 10. С. 1677–1689.
- 18. Журков С.Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 11. С. 33198– 3323.

# INFLUENCE OF LOW TEMPERATURES AND MOISTURE ON THE STRENGTH PROPERTIES OF CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC

#### M. G. Petrov<sup>a</sup>, corresponding Member of the RAS M. P. Lebedev<sup>b</sup>, O. V. Startsev<sup>b,#</sup>, and M. M. Kopyrin<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Siberian Aeronautical Research Institute named after S.A. Chaplygin, 630051 Novosibirsk, Russian Federation <sup>b</sup> Federal Research Centre "The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences",

677980 Yakutsk, Russian Federation

*<sup>#</sup>E-mail: startsevov@gmail.com* 

The longevity of the carbon fiber used in the design of the aircraft for operation in extreme conditions of the Arctic is investigated by the method of longitudinal bending. A monotonous loading method with different speeds of movement of the mobile gripper of the test machine and cyclic loading of specimens with an increasing range of movements were combined. The force dependences of the activation energy of fracture and the dependences between the rate of failure, deformation and longevity are determined. The presence of carbon fiber at subzero temperatures almost does not affect the longevity. Periodic transitions through the crystallization temperature of water accumulated in the composite significantly reduce its strength characteristics and the period of safe operation of the material.

Keywords: carbon fiber reinforced plastic, climate impact, strength, longevity, inelasticity, predicting

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 500 2021

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 500, с. 69-74

— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

УДК 544.77

# ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОСШИТЫХ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ: МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ<sup>§</sup>

© 2021 г. М. Д. Малышев<sup>1</sup>, Д. В. Гусева<sup>2,\*</sup>, П. В. Комаров<sup>1,2</sup>

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 19.10.2021 г. Поступило 23.07.2021 г. После доработки 12.10.2021 г. Принято к публикации 19.10.2021 г.

Разработана мезомасштабная модель нанокомпозита на основе сшитых полимерных сеток с внедренными наночастицами глины. Модель позволяет предсказывать основные тенденции в изменениях механических свойств систем с учетом степени сшитости наночастиц с полимерной матрицей. Выполненные расчеты показывают, что использование модифицированных наночастиц может значительно улучшать модуль Юнга нанокомпозита в сравнении с ненаполненным полимером. Установлено, что среднее значение количества несущих нагрузку цепей определяет механический отклик крупнозернистой модели полимерной системы.

*Ключевые слова:* полимерные нанокомпозиты, мезомасштабное моделирование, полимерные сетки, наночастицы, поверхностный модификатор

**DOI:** 10.31857/S2686953521050125

Создание перерабатываемых полимерных материалов (ППМ) является актуальной задачей из-за остро стоящей проблемы утилизации полимерных отходов [1]. По своим эксплуатационным характеристикам ППМ почти не уступают пластикам на основе нефтепродуктов. Однако их отдельные свойства (недостаточная механическая прочность, низкая температура тепловой деструкции и др.) ограничивают возможность использования ППМ. В настоящее время для улучшения свойств полимеров широко используется подход, основанный на введении в них различных неорганических наполнителей в виде наночастиц (НЧ). Использование для этих целей природных алюмосиликатов (полевые шпаты, глинистые минералы и др.) сохраняет биологическую инертность биоразлагаемых материалов. Даже небольшое количество НЧ глины (1-5 об. %) может значительно улучшить механические свойства полимеров [2].

Хотя регулирующая роль наночастиц хорошо известна, построение компьютерных моделей, способных прогнозировать свойства наноматериалов с учетом геометрических размеров НЧ, их формы и наличия поверхностного модификатора, представляет собой трудную задачу. Например, учитывая, что нанопластины алюмосиликатов имеют толщину 1-5 нм и диаметр 25-500 нм [2-4], проведение расчетов в рамках полноатомных моделей с использованием реальных размеров НЧ требует построения систем, содержащих порядка миллиарда атомов. Учет таких размеров в полной мере возможен только в рамках метода конечных элементов [5]. Однако при этом теряется информация об особенностях структурной организации полимерной матрицы. В этом случае использование мезомасштабного моделирования может служить хорошим компромиссом [6-8].

Цель работы — разработка мезомасштабной модели полимерного нанокомпозита на основе сильно сшитого (сетчатого) полимера, наполненного наночастицами глины. В нашей модели, которая является развитием расчетной схемы [7, 8], дополнительно предполагается, что поверхность НЧ покрыта модификатором, способным вступать в реакцию сшивания с полимерной матрицей (якорный агент). Для проведения расчетов мы использовали метод диссипативной динами-

<sup>§</sup> Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые РАН"

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Тверской государственный университет, 170100 Тверь, Россия

<sup>2</sup> т

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 19991 Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: guseva@polly.phys.msu.ru



Рис. 1. Компоненты мезоскопической модели нанокомпозита: (а) атомистическое и крупнозернистое представление мономера эпоксидной смолы ДГЭБА, (б) отвердителя ТЖК; (в) крупнозернистая модель наночастиц глины. Буквами С, О и F обозначены соответствующие этим подсистемам ДДЧ-биды. Буквой H обозначены линкеры. Линкеры сопоставляются атомам, которые в исходных молекулярных структурах принимают участие в химических реакциях [8, 12].

ки частиц (ДДЧ) [9], позволяющий достичь состояния равновесия относительно больших (по атомистическим масштабам) систем. Подробное описание используемого метода дано в работах [6–9].

В качестве реального прототипа полимерной матрицы был выбран сетчатый полимер, получаемый на основе эпоксидной смолы диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) и трикарбоновой жирной кислоты (ТЖК). Следует отметить, что этот полимер относится к новому типу высокомолекулярных соединений, называемых витримерами, впервые исследованных группой проф. Лейблера (Leibler) [10]. Витримеры содержат динамические связи, которые при определенных условиях могут перестраиваться. При нагревании они могут быть размягчены и течь как вязкоупругие жидкости. Это позволяет придавать изделиям, изготовленным на их основе, новую форму и производить сварку, что определяет способность витримеров к вторичной переработке [11].

Моделирование реакции отверждения эпоксидной смолы в данной работе базируется на концепции мезомасштабной химии [8, 12, 13]. При моделировании мы использовали составные биды, построенные из ДДЧ-бида и линкеров [8, 12]. Бидами называют одинаковые бесструктурные сферические частицы (с диаметром  $\sigma = 1$  и массой m = 1), которые ставятся в соответствие фрагментам исходной молекулярной структуры [7, 8, 12]. Линкеры отождествляются с атомами, участвующими в химических реакциях. В отличие от ДДЧ-бидов линкеры могут формировать новые ковалентные связи и участвуют только во взаимодействиях, описывающих деформации ковалентных связей и углов между ними.

Разработанная крупнозернистая модель нанокомпозита включает в себя три типа подсистем, сопоставляемых соответственно мономерам ДГЕБА, ТЖК и фрагментам НЧ глины. Мономеры ДГЕБА и ТЖК в мезомасштабном представлении состоят из одного ДДЧ-бида (типов С и О, рис. 1) с четырьмя и тремя линкерами соответственно (на рис. 1 обозначены как частицы типа Н). Линкеры вводятся для моделирования химических реакций [12]. В отличие от ДДЧ-бидов они не участвуют в объемных и внутрицепных взаимодействиях. Средний размер сомономеров определяет единицу масштаба  $\sigma \approx 20$  Å.

Модель наночастицы глины была построена как набор связанных ДДЧ-бидов типа F (рис. 1в), что позволяет рассматривать НЧ как объекты за-



**Рис. 2.** Зависимость средней (по направлениям x, y, z) плотности числа несущих нагрузку цепей n от степени сшитости НЧ с полимером (1). Результат для ненаполненного полимера (2). При расчетах n по каждому из направлений выбиралось наименьшее значение числа ННЦ, проходящих через 51 плоскость, секущих ячейку моделирования, и нормировалось на соответствующую площадь грани ячейки.

данной формы. Они могут влиять на локальную структуру полимерной матрицы и участвовать в передаче механической нагрузки через ячейку моделирования. Исходя из представлений, что частицы глины в эксфолиированном состоянии имеют пластинчатую морфологию [2, 3], для модельных НЧ мы выбрали дискообразную форму (диаметр 11 бидов и толщина 3 бида), которая была вырезана из массива бидов типа F, упорядоченных на кубической решетке с длиной ребра 0.64 σ. Плотность упаковки бидов типа F равна  $3 \sigma^{-3}$ , что предотвращает проникновение полимера внутрь модельных частиц наполнителя. Кроме связей, образующих грани кубической решетки, для придания модели НЧ дополнительной жесткости были введены диагональные связи между бидами каждой грани решетки. К каждому ДДЧ-биду на поверхности НЧ было присоединено по одному линкеру типа Н, моделирующему поверхностный модификатор. Это предполагает, что между НЧ и мономерами эпоксидной смолы (биды типа С) могут формироваться химические сшивки. Посредством изменения числа линкеров на НЧ, которым "разрешено" вступать в химическую реакцию, в нашей модели можно варьировать степень сшитости НЧ с полимером, DCN == n/N (N - количество линкеров на поверхностиНЧ, *n* – число прореагировавших линкеров).

Значения параметров Флори–Хаггинса  $\chi_{CO} = 0$  и  $\chi_{CF} = \chi_{OF} = 1.4$ , а также константы гармонических потенциалов жесткости связей (С–Н, О–Н, Н–Н, F–F и F–Н) и гармонических потенциалов деформации углов между связями (Н–С–Н и Н–О–Н) были взяты из работы [8]. Для построе-

ния всех моделей материалов использовалась реакционная версия ДДЧ [13]. Мы создали образцы ненаполненного полимера и нанокомпозитов, содержащих 16 НЧ глины, случайно распределенных в объеме кубической ячейки с длиной ребра  $L_{\alpha 0} = 17 \sigma (\alpha = x, y, z)$ , что с учетом величины единицы масштаба соответствует эквивалентной атомистической модели с  $L \approx 340$  Å.

Реакция отверждения моделировалась в течение 3000000 ДДЧ-шагов в условиях NPT-ансамбля (постоянного количества частиц, давления и температуры) для учета эффекта усадки полимера. что достаточно для достижения равновесного значения максимальной степени конверсии полимера. В нашей модели любая пара линкеров, принадлежащих разным ДДЧ-бидам (С, О и F), может образовать только одну связь, если они сближаются на расстояние меньше радиуса отсечки 1 σ (это условие проверялось через каждые 1000 ДДЧ-шагов). Максимальное число новых связей, которые могут сформироваться между сомономерами и НЧ, определяется числом связанных с ними линкеров (см. рис. 1). Таким образом, в нашем случае формируются разветвленные сетчатые структуры. Были выбраны следующие значения вероятности протекания химической реакции w<sub>C, O</sub> = 0.0025, w<sub>C, C</sub> = 0.001 (как и в работе [8]) и  $w_{\rm C, F} = 0.0025$ , определяющие относительное количество возникающих связей. Средняя степень конверсии полимера (доля прореагировавших сомономеров С и О) достигает значения ~0.65. Степень сшитости НЧ с полимерной матрицей варыировалась в диапазоне от 0 до 0.7. Значение DCN = 0 означает, что наночастицы не имеют хи-



**Рис. 3.** Примеры зависимостей "напряжение–деформация"  $t_{\alpha}(\lambda)$  для малых значений деформации вдоль направлений  $\alpha = x, y$  и z для двух значений *DCN*. Пунктирная линия – линейная аппроксимация.  $\lambda$  – коэффициент деформации, равный  $L_{\alpha}(\lambda)/L_{\alpha0}$  (отношение длин ребер деформированной и недеформированной ячейки моделирования), истинная нагрузка  $t_{\alpha} = \langle p_{\alpha\alpha} \rangle - (\langle p_{\beta\beta} \rangle + \langle p_{\gamma\gamma} \rangle)/2$  (где  $\langle p_{\alpha\beta} \rangle$  – усредненные компоненты тензора давления) в ДДЧ-единицах.



**Рис. 4.** Модули Юнга (в ДДЧ-единицах) для нанокомпозитов при разной степени сшитости НЧ с полимерной матрицей (1), результат для ненаполненного полимера (2).

мических сшивок с полимерной матрицей. Чтобы избежать влияния особенностей начального распределения НЧ, было выполнено три серии статистически независимых расчетов с использованием каждого набора параметров.

Структурные свойства подготовленных образцов были изучены согласно методикам, описанных в работах [8, 12]. Для характеризации сеток были построены неориентированные графы, состоящие из вершин одного типа. Вершины сопоставлялись всем ДДЧ-бидам (типов С, О и F), а ребра — связям между ними. Все линкеры удалялись, а новые связи между ними (возникшие в ходе моделирования химической реакции) переносились на соответствующие ДДЧ-биды. Топологический анализ построенных сеток показал, что во всех системах простые циклы [12] являются доминирующими структурами, их доля составила ~0.91. Простой цикл определяли как кольцо с кратчайшими топологическими расстояниями между вершинами графа. Если простой цикл проходит через всю ячейку моделирования и замыкается через периодические граничные условия, его называют несущей нагрузку цепью (ННЦ) [12]. Именно эти структуры вносят основной вклад в
формирование механического отклика моделируемых систем. На рис. 2 показаны значения для средней плотности числа несущих нагрузку цепей *n*, усредненной по трем направлениям (x, v, z), для ненаполненного полимера и нанокомпозитов с разным DCN. Отметим, что для ненаполненной системы величина *п* примерно в 1.7 раза выше в сравнении с нанокомпозитом с DCN = 0. Это отражает тот факт. что наночастины в пронессе реакции сшивания ДГЕБА и ТЖК играют роль препятствий, уменьшающих количество ННЦ [8]. По мере роста значения DCN наблюдается постепенное возрастание плотности числа несущих нагрузку цепей (см. рис. 2), и при *DCN* > 0.6 эта величина становится больше, чем в ненаполненном полимере. В этом случае НЧ играют роль физических сшивок, поэтому количество ННЦ в системе возрастает.

Зависимости "деформация-напряжение" (рис. 3) и соответствующие им модули Юнга Е (рассчитанные на линейном участке при малых значениях коэффициента деформации  $\lambda \sim 1$ ) были получены для аффинной одноосной деформации ячейки моделирования в трех независимых направлениях (x, y, z) с использованием методики, описанной в работе [6]. Усредненные значения Е показаны на рис. 4. Как видно из рисунка, модуль Юнга для системы с немодифицированными НЧ меньше, чем для ненаполненной матрицы. Это согласуется с выводом работы [8], что несшитые с полимером НЧ уменьшают число несущих нагрузку цепей. Как следствие, система становится менее жесткой. Падение модуля упругости при введении немодифицированных НЧ глины отмечено и в работе [14]. В то же время с увеличением DCN модули Юнга значительно возрастают, что коррелирует с увеличением плотности ННЦ (см. рис. 2). Значительное увеличение (более 50%) модуля упругости поверхностно модифицированных силикатов также отмечается в экспериментальных работах [15, 16], где показано, что использование модификатора повышает совместимость НЧ с эпоксидной матрицей.

Таким образом, разработанная нами мезомасштабная модель, учитывающая особенности формы НЧ, наличие поверхностного модификатора (посредством которого можно регулировать степень их сшитости с полимером), позволяет предсказывать изменение механического отклика нанокомпозита на основе эпоксидных матриц. В качестве следующего шага развития модели планируется выполнить учет реакции ассоциативного обмена межмономерных связей, перестраивающих топологию сетки, для моделирования нанокомпозитов на основе витримеров.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность П.Г. Халатуру за программы топологического анализа и DPD\_NPT\_chem, а также А.А. Гаврилову за программу dpdBig.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794) с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова [17].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Rudnik E.* Compostable Polymer Materials. Elsevier Ltd., Oxford, 2008. 224 p.
- Ray S.S. // Macromol. Chem. Phys. 2014. V. 215. № 12. P. 1162–1179. https://doi.org/10.1002/macp.201400069
- Bhattacharya M. // Materials. 2016. V. 9. № 4. P. 262– 297. https://doi.org/10.3390/ma9040262
- Jeyakumar R., Sampath P.S., Ramamoorthi R., Ramakrishnan T. // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2017. V. 93. P. 527–535. https://doi.org/10.1007/s00170-017-0565-x
- Shetty N., Shahabaz S.M., Sharma S.S., Shetty S.D. // Composite Structures. 2017. V. 176. P. 790–802. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.06.012
- 6. *Gavrilov A.A., Chertovich A.V., Khalatur P.G., Khokh-lov A.R.* // Soft Matter. 2013. V. 9. № 15. P. 4067–4072. https://doi.org/10.1039/c3sm27281h
- 7. Комаров П.В., Бабуркин П.О., Иванов В.А., Чен Ш., Хохлов А.Р. // ДАН. 2019. V. 485. № 1. Р. 53–57. https://doi.org/10.31857/s0869-5652485153-57
- 8. *Komarov P.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Polym. Adv. Technol. 2021. V. 32. № 10. P. 3922–3933. https://doi.org/10.1002/pat.5354
- Groot R.D., Warren P.B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 11. P. 4423–4435. https://doi.org/10.1063/1.474784
- Capelot M., Montarnal D., Tournilhac F., Leibler L. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 18. P. 7664–7667. https://doi.org/10.1021/ja302894k
- Zhang B., Yuan C., Zhang W., Dunn M.L., Qi H.J., Liu Z., Yu K., Ge Q. // RSC Adv. 2019. № 9. P. 5431– 5437. https://doi.org/10.1039/c9ra00015a
- 12. *Gavrilov A.A., Komarov P.V., Khalatur P.G.* // Macromolecules. 2015. V. 48. № 1. P. 206–212. https://doi.org/10.1021/ma502220k
- 13. Пакет DPD\_chem для моделирования полимеров и расплавов с использованием реакционной версии диссипативной динамики частиц: https:// www.researchgate.net/project/DPDChem-Software (ссылка активна на 20 мая 2021 г.).

- 14. Bharadwaj R.K., Mehrabi A.R., Hamilton C., Trujillo C., Murga M., Fan R., Chavira A., Thompson A.K. // Polymer. 2002. V. 43. № 13. P. 3699–3705. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00187-8
- Zaman I., Nor F.M., Manshoor B., Khalid A., Araby S. // Procedia Manuf. 2015. V. 2. P. 23–27. https://doi.org/10.1016/j.promfg.2015.07.005
- Zabihi O., Ahmadi M., Naebe M. // Mater. Des. 2017. V. 119. P. 277–289.
  - https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.079
- Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., Opanasenko V. In: Contemporary high performance computing: from petascale toward exascale. L: Chapman & Hall/CRC, 2013. P. 283–307.

# EFFECT OF NANOPARTICLES SURFACE MODIFICATION ON MECHANICAL PROPERTIES OF HIGHLY CROSSLINKED EPOXY NANOCOMPOSITES: MESOSCOPIC SIMULATIONS

M. D. Malyshev<sup>a</sup>, D. V. Guseva<sup>b,#</sup>, and P. V. Komarov<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Tver State University, 170100 Tver, Russian Federation

<sup>b</sup> Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

*<sup>#</sup>E-mail: guseva@polly.phys.msu.ru* 

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 19.10.2021

A mesoscale model of nanocomposites based on crosslinked polymer networks with embedded clay nanoparticles has been developed. The model makes it possible to predict the main trends in changes in the mechanical properties of systems, taking into account the degree of crosslinking of nanoparticles with a polymer matrix. The performed calculations show that modified nanoparticles can significantly improve the Young's modulus of nanocomposite compared to an unfilled polymer. It is also shown in the work that the average value of the number of load-bearing chains determines the mechanical response of the coarse-grained model of the polymer system.

Keywords: polymer nanocomposites, mesoscale simulations, polymer networks, nanoparticles, surface modifier

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

УДК 541.64:542.954

# СУЛЬФИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА

# © 2021 г. М. И. Бузин<sup>1,\*</sup>, Е. Г. Булычева<sup>1</sup>, Н. М. Беломоина<sup>1</sup>, Г. Г. Никифорова<sup>1</sup>, И. О. Волков<sup>1</sup>, А. Н. Щеголихин<sup>2</sup>, С. А. Бедин<sup>3</sup>

Представлено академиком РАН А.Р. Хохловым 01.07.2021 г. Поступило 06.07.2021 г. После доработки 27.09.2021 г. Принято к публикации 12.10.2021 г.

Предложен перспективный метод сульфирования пленок из полифенилхиноксалинов серной кислотой. Сульфирование пленок подтверждено данными рентгеновской фотоэлектронной и ИКспектроскопии. Изучены термические характеристики сульфированных пленок и их диэлектрические свойства.

*Ключевые слова:* полифенилхиноксалины, пленки, сульфирование, реакция замещения, термостой-кость, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S2686953521050034

Разработка новых протонпроводящих полимерных электролитов для топливных элементов одна из актуальных задач современной полимерной химии [1–3].

Полифенилхиноксалины (ПФХ) являются важнейшими представителями термостойких полимеров, которые обладают комплексом уникальных свойств: термо-, тепло-, огне-, хемостойкостью, высокими гидролитическими, радиационными свойствами, хорошей растворимостью и т.д. [4]. ПФХ могут быть рекомендованы для использования в современной технике [5].

В настоящее время усиленно ведутся исследования по созданию протонпроводящих электролитов на основе сульфированных ароматических конденсационных полимеров [6–8]. В связи с этим синтез сульфированных аналогов ПФХ является актуальной задачей. В настоящее время известны два метода синтеза сульфированных ПФХ (СПФХ) – двухстадийный и одностадийный [9, 10].

При двухстадийном способе синтеза на первой стадии происходит взаимодействие тетрааминов

 <sup>2</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334 Москва, Россия
 <sup>3</sup> Московский педагогический государственный университет, 119435 Москва, Россия и тетракетонов в растворе с образованием ПФХ, а на второй стадии проводятся полимераналогичные превращения полученного ПФХ до СПФХ смесью серная кислота : олеум [11, 12].

Поскольку реакция образования хиноксалинового цикла протекает в кислой среде, то представлялось эффективным и технологичным одностадийное получение СПФХ из исходных соединений в смеси серная кислота : олеум, где кислота играет роль как растворителя, так и сульфирующего агента. Такой подход дает возможность не только сократить количество стадий получения полимеров, содержащих сульфогруппы в своем составе, но и снизить энергетические затраты [11].

В связи с тем, что использование СПФХ в основном предполагается в виде пленок, нами была изучена возможность получения СПФХ непосредственно из пленок ПФХ. Перспективность этого метода обусловлена еще и тем, что пленки ПФХ получают из раствора в легколетучем хлороформе, в то время как пленки СПФХ – из трудноудаляемых высококипящих растворителей, в частности, из N-метилпирролидона. Кроме того, представлялось целесообразным заменить используемую агрессивную среду серная кислота : олеум на более мягкую среду (схема 1).

Для решения поставленной задачи поливом из раствора в хлороформе были получены пленки ПФХ, которые затем были помещены в 50 мас. % раствор серной кислоты на 20 мин, при этом их цвет менялся от желтого до малинового. Затем пленки извлекали, промывали последовательно

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,

<sup>119991,</sup> Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: buzin@ineos.ac.ru



Схема 1

дистиллированной водой и ацетоном, сушили в вакууме в течение 3 ч при 100°С (ПФХ-100). В результате такой обработки в образце (рис. 1, кривая *I*) остается до 13 мас. % летучих продуктов. Для завершения процесса сульфирования полученную пленку прогревали в вакууме при 190, 210 и 240°С в течение часа при каждой температуре. Исследования методом ТГА проводили на приборе Derivatograph-С (МОМ, Венгрия). На кривой



**Рис. 1.** Кривые ТГА и ДСК для пленок ПФХ (*1*), ПФХ-100 (*2*) и СПФХ-240 (*3*) при скорости нагревания  $10^{\circ}$ С мин<sup>-1</sup> на воздухе.

ТГА образца СПФХ-240 (рис. 1, кривая 3) присутствует незначительная низкотемпературная ступень потери массы (0.5 мас. %), которая соответствует удалению сорбированной влаги воздуха, что характерно для СПФХ, а также наблюдается ступень в области 300–350°С, связанная с десульфированием в результате процесса разложения [13, 14].

ИК-спектры регистрировали на приборе FTIR Spectrum Two (Perkin-Elmer Corp., США), используя приставку для записи спектров диффузного отражения PEDR (Perkin-Elmer Corp., США) и одноразовые абразивные подложки из карборундовой наждачной бумаги SI-CARB (Perkin-Elmer Corp., США) для взятия микрочастиц проб ПФХ. Спектры записывали при оптическом разрешении 4 см<sup>-1</sup> (цифровое разрешение интерферометра 1 см $^{-1}$ ), аккумулируя с усреднением 25 индивидуальных сканов и вычитая одновременно вклад карборундовой подложки в качестве опорного спектра. В ИК-спектрах СПФХ и СПФХ-240 присутствуют полосы поглощения, принадлежащие антисимметричным и симметричным валентным колебаниям группировок -SO<sub>3</sub>H при 1089 и 1060 см<sup>-1</sup>, отсутствующие в исходном ПФХ (рис. 2).



Рис. 2. ИК-спектры исходного ПФХ (1); СПФХ, полученного двухстадийным методом (2); СПФХ-240 (3).

Состав поверхности пленок исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе XSAM-800 (Kratos, Великобритания) при остаточном давлении 1 × × 10<sup>-7</sup> Па в режиме постоянного относительного разрешения с использованием характеристического излучения алюминия (hv = 1486.6 эВ); мощность рентгеновской пушки не превышала 72 Вт (12 кВ, 6 мА).

В обзорном РФЭ-спектре исходного ПФХ присутствуют линии углерода, кислорода, азота (рис. 3, спектр I). Появление на спектре образца СПФХ-240 линий серы свидетельствует о присутствии атомов серы на поверхности пленки, что подтверждает процесс сульфирования (рис. 3, спектр 2). Следует отметить, что сера сохраняется на поверхности после термообработки при 240°С. Результаты количественного анализа всех исследованных образцов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, содержание серы на поверхности заметно выше содержания серы в объеме образца. Вероятно, это обусловлено особенностями получения образцов СПФХ.

Методом ДСК пленку СПФХ-240 исследовали на приборе DSC-3 (Mettler-Toledo, Швейцария) (рис. 1). Было найдено, что ее температура стеклования равна 288°С, что на 33°С выше температуры стеклования ( $T_c$ ) исходного ПФХ. Это хорошо согласуется с температурой размягчения, определенной методом термомеханического анализа в работе [11] для СПФХ, содержащего 1.1 мас. % серы. Отметим, что методом ДСК температура стеклования СПФХ определена впервые. Очевидно, что при более высоком содержании SO<sub>3</sub>Hгрупп  $T_c$  лежит на температурной шкале выше и наблюдается наложение температурных областей расстекловывания и процессов десульфирования [13, 14].

Протонную проводимость пленки СПФХ-240 оценивали на установке Novocontrol Alpha-A (Novocontrol, Германия) с активной измерительной ячейкой ZGS в диапазоне частот  $1 \times 10^{-2}-1 \times 10^{7}$  Гц в изотермическом режиме при комнатной температуре (22°С). Измерения проводили на "сухой" пленке (рис. 4, кривая *I*) и влажной, т.е. после выдержки в дистиллированной воде в течение суток (рис. 4, кривая *2*). После извлече-





**Рис. 3.** Обзорные РФЭ-спектры полимеров: исходного ПФХ (*1*) и СПФХ-240 (*2*).

Образец	С <sub>пов.</sub> , мас. %				$C^{a}$ Mac %	
ооразец	C1s	O1 <i>s</i>	N1s	S2p	os , mue. 70	
ПФХ	79.9	13.6	6.5	0	0	
ПФХ-100	73.8	17.7	6.0	2.5	1.4	
СПФХ-240	75.1	15.0	7.2	2.7	0.8	

**Таблица 1.** Результаты количественного РФЭС-анализа приповерхностных слоев пленок

<sup>*а*</sup> Данные элементного анализа.

ния из воды поверхность образца промакивали фильтровальной бумагой. Влажный образец. согласно данным ТГА, содержал до 5 мас. % сорбированной влаги. Годографы импеданса приведены на рис. 4. Значения протонной проводимости определяли из аппроксимации зависимостей годографов на ось абсцисс по формуле  $\sigma = 1/\rho$ , где  $\rho = RS/h$  –удельное сопротивление, R – сопротивление при пересечении с осью абсцисс, *S* – площадь электродов, *h* – толщина образца. Вычисленные таким образом величины протонной проводимости составляли  $3.8 \times 10^{-8}$  и  $7.6 \times 10^{-8}$  См см<sup>-1</sup> для "сухой" и влажной пленок соответственно, что достаточно хорошо согласуется с величинами, определенными в работе [13] для СПФХ с содержанием серы <1.7 мас. %.

Таким образом, в работе показана перспективность получения СПФХ непосредственно из пленок ПФХ; изучены термические и диэлектрические свойства пленок СПФХ.



**Рис. 4.** Годограф импеданса для "сухой" (*1*) и влажной (*2*) пленок СПФХ-240 при 22°С.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Синтез полифенилхиноксалинов и термогравиметрические исследования были осуществлены при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00348. Получение сульфированных пленок и их исследования методами РФЭС и ДСК, проведенные на оборудовании ЦИСМ ИНЭОС РАН, осуществлены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Диэлектрические измерения проведены в рамках Государственного задания МПГУ "Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике" при поддержке Министерства Просвещения Российской Федерации (АААА-А20-120061890084-9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kordesch K., Simander G.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 191–207. https://doi.org/10.1021/cr00033a007
- Shaari N., Kamarudin S.K. // Int. J. Energy Res. 2019. V. 43. № 7. P. 2756–2794. https://doi.org/10.1002/er.4348
- Wong C.Y., Wong W.Y., Ramya K., Khalid M., Loh K.S., Daud W.R.W., Lim K.L., Walvekar R., Kadhum A.A.H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 12. P. 6116– 6135.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.084

- 4. *Кронгауз Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 227-241.
- 5. Коршак В.В., Павлова С.А., Грибкова П.Н., Власова И.В., Берлин А.М., Кронгауз Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2407-3410.
- 6. Jannasch P. // Curr. Opin. Coll. Interface Sci. 2003.
   V. 8. P. 96–102. https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00006-2
- Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4587–4611. https://doi.org/10.1021/cr020711a
- Rusanov A., Likhatchev D., Kostoglodov P., Müllen K., Klapper M., Schmidt M. Proton-exchanging electrolyte membranes based on aromatic condensation polymers. In: inorganic polymeric nanocomposites and membranes. Advances in polymer science. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. V. 179. P. 83–134. https://doi.org/10.1007/b104480
- Kopitzke R.W., Linkous C.A., Anderson HR., Nelson G.L. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 5. P. 1677–1681. https://doi.org/10.1149/1.1393417
- Gong F.X., Li N.W., Zhang S.B. // Polymer. 2009. V. 50. № 25. P. 6001–6008. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.10.033
- 11. Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Януль Н.А., Кирш Ю.Е. // Высокомолек. соед. В. 1996. Т. 38. № 2. С. 355–358.

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 500 2021

79

- Rusanov A.L., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Yanul N., Likhatchev D., Dobrovolskii Y., Iojoiu C., Sanchez J.-Y., Voytekunas V., Abadie M. // High Perform. Polym. 2008. V. 20. № 6. P. 627–641. https://doi.org/10.1177/0954008307082446
- 13. Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Писарев Р.В., Герасимова Е.В., Писарева А.В., Добровольский Ю.А. //

Высокомолек. соед. С. 2020. Т. 62. № 2. С. 228–236. https://doi.org/10.31857/S2308114720020028

 Васильев В.Г., Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Папков В.С. // ДАН. 2014. Т. 458. № 4. С. 426–429. https://doi.org/10.1134/S0012501614100029

# SULFONATED FILMS OF POLYPHENYLQUINOXALINE. PREPARATION, PROPERTIES

M. I. Buzin<sup>*a*,#</sup>, E. G. Bulycheva<sup>*a*</sup>, N. M. Belomoina<sup>*a*</sup>, G. G. Nikiforova<sup>*a*</sup>, I. O. Volkov<sup>*a*</sup>, A. N. Shchegolikhin<sup>*b*</sup>, and S. A. Bedin<sup>*c*</sup>

 <sup>a</sup> A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation
 <sup>b</sup> N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russian Federation
 <sup>c</sup> Moscow State Pedagogical University, 119435 Moscow, Russian Federation
 <sup>#</sup>E-mail: buzin@ineos.ac.ru

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov 01.07.2021

A promising method of sulfonation of films from polyphenylquinoxalines with sulfuric acid is described. The sulfonation process in the films was confirmed by the X-ray photoelectron and IR spectroscopy data. The sulfonated films thermal characteristics and their dielectric properties were studied.

*Keywords:* polyphenylquinoxalines, films, sulfonation, substitution reaction, heat resistance, dielectric properties

#### —— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

УДК 536.21; 536.631; 546.667

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ОРТОВАНАДАТА ТУЛИЯ<sup>§</sup>

© 2021 г. О. Н. Кондратьева<sup>1,\*</sup>, Г. Е. Никифорова<sup>1</sup>, М. Н. Смирнова<sup>1</sup>,

А. В. Хорошилов<sup>1</sup>, К. В. Петрова<sup>1</sup>, В. М. Гуревич<sup>2</sup>

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 12.10.2021 г. Поступило 20.07.2021 г. После доработки 07.10.2021 г. Принято к публикации 12.10.2021 г.

Методом твердофазного спекания получены керамические материалы на основе ортованадата тулия, исследован их фазовый и элементный состав. Экспериментально изучены теплофизические свойства TmVO<sub>4</sub> в высокотемпературной области. Впервые методом лазерной вспышки измерена температуропроводность керамики на основе TmVO<sub>4</sub>. С использованием полученных данных и величин теплоемкости, измеренных методом ДСК, определена теплопроводность TmVO<sub>4</sub>.

*Ключевые слова:* ортованадат тулия, циркон, керамические материалы, теплофизические свойства **DOI:** 10.31857/S2686953521050101

Ортованадат тулия TmVO<sub>4</sub> относится к семейству редкоземельных цирконов с общей формулой  $RVO_4$  (R = Pr-Lu, Sc, Y, Ce). При комнатной температуре он кристаллизуется в тетрагональной сингонии, а при  $T_{\rm C} \approx 2.1$  K, согласно результатам исследования структурных [1], оптических [2], упругих [3], тепловых и магнитных [4, 5] свойств, претерпевает структурный ян-теллеровский фазовый переход в орторомбическую фазу. К настоящему моменту в литературе появились сведения о каталитической активности TmVO<sub>4</sub> в реакциях окислительного дегидрирования пропана до пропена [6] и разложения токсических органических соединений [7, 8]. Одними из наиболее важных физико-химических параметров для керамических катализаторов являются пористость и теплопроводность. Известно, что перенос тепла внутри зерна катализатора может сильно повлиять на протекание каталитической реакции [9], поэтому изучение тепловых свойств TmVO<sub>4</sub> представляется актуальным. В данной ра-

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия боте впервые представлены результаты экспериментального исследования высокотемпературной теплопроводности TmVO<sub>4</sub>.

Керамический порошок ортованадата тулия TmVO<sub>4</sub> получали твердофазным спеканием. Стехиометрическую смесь, состоящую из метаванадата аммония ( $\omega(NH_4VO_3) = 99.5\%$ , "ч. д. а.", ООО ТД "Химмед", Россия) и оксида тулия (III) ( $\omega$ (Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 99.93%, ТУ 48-4-524-90, ООО "Завод редких металлов", Россия), предварительно прокаленного при 1000°С в течение 12 ч, перетирали в ступке в среде этилового спирта. Затем смесь высушивали и прокаливали на воздухе в закрытом платиновом тигле в следующем режиме: 600°С (6 ч), 900°С и 1000°С (по 4 ч на каждой сталии). После перетирания порошок смешивали с поливиниловым спиртом ( $\omega$ [-CH<sub>2</sub>CH(OH)-]<sub>*n*</sub> = = 98%, ООО ТД "Химмед") и формовали в виде таблеток диаметром ≈13 мм и высотой ≈2 мм путем одноосного прессования при давлении 100 МПа. Спрессованные заготовки спекали при 600°С (6 ч) и 1200°С (12 ч). Плотность рово определяли как отношение массы керамической таблетки к ее геометрическому объему.

Фазовый состав керамических образцов исследовали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с использованием Си $K_{\alpha}$ -излучения и Ni-фильтра. Съемку осуществляли в интервале углов  $2\theta = 10-75^{\circ}$  (в геометрии "на отражение"). Обработку результатов рентгенофазового анализа (РФА) выполняли с помощью программного пакета Bruker TOPAS. Элементный состав по-

<sup>&</sup>lt;sup>§</sup> Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые РАН"

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: olga.kondratieva@igic.ras.ru



81

**Рис. 1.** Дифрактограмма порошка размолотой керамической таблетки TmVO<sub>4</sub> при комнатной температуре. На вставке – микрофотография порошка.

рошков изучали с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Thermo Electron Corporation ICAP PRO XP (США) с двойным наблюдением плазмы. Измерения проводили в радиальном режиме при следующих настройках спектрометра: выходная мощность генератора 1000 Вт, распылительный поток 0.60 л мин $^{-1}$ , вспомогательный поток 0.35 л мин<sup>-1</sup>, охлаждающий поток 10 л мин<sup>-1</sup>, высота наблюдения 10 мм, скорость перистальтического насоса 60 об. мин<sup>-1</sup>. Определение тулия и ванадия осуществляли на спектральных линиях 346.220 и 292.402 нм соответственно. Микроструктуру керамических образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Carl Zeiss NVision 40 CrossBeam (Германия) с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов.

Зависимость теплоемкости TmVO<sub>4</sub> от температуры  $C_{p,m}(T)$  измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter (Германия). Измерения проводили в платиновом тигле в потоке аргона (марка "5.5", 99.9995%) со скоростью подачи газа 50 мл мин $^{-1}$ при скорости нагрева 20 К мин<sup>-1</sup>. Прибор предварительно калибровали путем измерения величин параметров фазовых переходов металлических стандартов (In, Bi, Sn, Al, Ад и Аи). Результаты калибровочных экспериментов показали, что температура и энтальпия фазового перехода могут быть определены с точностью  $\pm 0.5$  К и  $\pm 1.5\%$  соответственно. Для определения зависимости  $C_{p, m} = f(T)$  были использованы результаты измерения ДСК-сигнала базовой линии, стандартного образца сравнения и исследуемого образца. В качестве стандартного образца сравнения использовали синтетический сапфир (SRM 720). Максимальное относительное отклонение измеренных величин теплоемкости стандарта от рекомендуемых не превышало  $\pm 2\%$ . Таким образом, относительная погрешность определения теплоемкости была принята равной  $\pm 2\%$ .

Температуропроводность  $\alpha$  измеряли методом лазерной вспышки (МЛВ) на приборе Netzsch LFA 457 MicroFlash (Германия). Точность измерения величин  $\alpha(T)$  равна ±3%. Теплопроводность  $\lambda$  рассчитывали по формуле:  $\lambda = \rho \times \alpha \times C_p$ , где  $\rho$  – плотность керамики, кг м<sup>-3</sup>;  $\alpha$  – температуропроводность, м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>;  $C_p$  – удельная теплоем-кость, Дж кг<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>. Погрешность определения теплопроводности составляет ±5%.

Результаты РФА и микрофотография порошка, полученного при размельчении спеченной таблетки TmVO<sub>4</sub>, приведены на рис. 1. Все дифракционные отражения, наблюдаемые на представленной дифрактограмме, принадлежат тетрагональной фазе TmVO<sub>4</sub>. Параметры элементарной ячейки TmVO<sub>4</sub> (пр. гр.: *I*4<sub>1</sub>/*amd*; *Z* = 4): *a* = = 7.0716(2) Å; *c* = 6.2637(1) Å; *V* = 313.244(4) Å,  $\rho_{XRD}$  = = 6019 кг·см<sup>-3</sup>. Согласно данным СЭМ (вставка на рис. 1), частицы порошка TmVO<sub>4</sub> имеют округлую форму и неоднородны по размеру (от 1 до 5 мкм). Результаты АЭС-ИСП показали, что мольное отношение Tm : V в порошке составляет 1 : 1. Относительное стандартное отклонение результатов составило 0.2–0.8%.

Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости  $C_{p, m}(T)$  для TmVO<sub>4</sub> (кривая *I*), измеренная методом ДСК в интервале 314–1274 К, приведена на рис. 2. Полученные данные были



**Рис. 2.** Зависимость теплоемкости  $C_{p, m}$  TmVO<sub>4</sub> от температуры *Т. 1* – эксперимент; 2 – расчет по уравнению (1); 3 – данные адиабатической калориметрии [10]; 4 – данные из [11]. На вставке приведены относительные отклонения  $\delta C_{p, m}$  рассчитанных значений теплоемкости от экспериментальных.

аппроксимированы с помощью уравнения (1) (кривая 2):

$$C_{p,m}(T) = -207.167 + 45.8616 \ln T +$$
(1)

+  $41112.5T^{-1} - 9.28932 \times 10^{6}T^{-2} + 6.6678 \times 10^{8}T^{-3}$ ,

где  $C_{p, m}$  — теплоемкость TmVO<sub>4</sub>, выраженная в Дж моль<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

Как видно из вставки на рис. 2, максимальное относительное отклонение  $\delta C_{p,m}$  сглаженных значений теплоемкости, рассчитанных по этому уравнению, от экспериментальных, не превышает  $\pm 0.20\%$ .

Для сравнения на рис. 2 приведены зависимости  $C_{p, m} = f(T)$  для TmVO<sub>4</sub> из работ [10, 11] (кривые 3, 4). Сопоставление полученных результатов показало, что обе высокотемпературные зависимости  $C_{p, m} = f(T)$  (кривые 1 и 4) лежат параллельно друг другу, однако расхождение между ними составляет ~4%. Вместе с тем полученные в настоящем исследовании значения теплоемкости показывают хорошее совпадение на участке 314— 343 К с данными адиабатической калориметрии [10] (кривая 3), что свидетельствует о высокой надежности полученных результатов.

Экспериментальные и интерполированные значения температуропроводности  $\alpha(T)$ , полученные на керамике TmVO<sub>4</sub> плотностью  $\rho_{obs} = 5100$  кг м<sup>-3</sup> (около 85% от  $\rho_{XRD}$ ), представлены



**Рис. 3.** Зависимость теплофизических свойств TmVO<sub>4</sub> от температуры: 1 – усредненные значения температуропроводности  $\alpha(T)$ , полученные методом лазерной вспышки; 2 – интерполированные значения  $\alpha(T)$ ; 3 – теплопроводность, рассчитанная по уравнению (2).

на рис. 3 (кривые *I* и *2* соответственно). Полученная зависимость не имеет выраженных особенностей и постепенно убывает с ростом температуры. Значения теплопроводности  $\lambda(T)$  (рис. 3, кривая *3*), рассчитанные в интервале 298–1174 К с использованием экспериментальных данных по  $C_{p,m}(T)$ ,  $\alpha(T)$  и  $\rho_{obs}$ , удовлетворительно описываются уравнением (2):

$$\lambda(T) = 1984.62/(438.706 + T) + + 3.82200 \times 10^{-11} T^{3},$$
(2)

где  $\lambda$  выражена в Вт м<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

Согласно полученным данным, теплопроводность TmVO<sub>4</sub> при 298 K равна 2.70 Вт м<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, а при повышении температуры до 1174 K монотонно уменьшается почти вдвое (1.28 Вт м<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). Близкие значения теплопроводности при комнатной температуре были получены для керамики HoVO<sub>4</sub> (2.20 Вт м<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) [12].

Результаты экспериментального исследования высокотемпературной теплопроводности TmVO<sub>4</sub>, впервые полученные в данной работе, могут быть использованы при моделировании оптимальных условий проведения каталитических процессов, а также учтены при разработке керамических материалов, обладающих высокой каталитической активностью в реакциях разложения токсичных органических соединений.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Измерение температуропроводности выполнено в ЦКП "Материаловедение и металлургия" НИТУ "МИСиС".

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование в части изучения химического состава выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Segmuller A., Melcher R.L., Kinder H. // Solid State Commun. 1974. V. 15. P. 101–104. https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90023-4
- Becker P.J., Leask M.J.M., Tyte R.N. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1972. V. 5. P. 2027–2036. https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/15/017
- Melcher R.L., Pytte E., Scott B.A. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. P. 307–310. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.31.307
- Cooke A.H., Swithenby S.J., Wells M.R. // Solid State Commun. 1972. V. 10. P. 265–268. https://doi.org/10.1016/0038-1098(72)90005-1

- Daudin B., Salce B., Smith S. // J. Phys. Colloq. 1981.
   V. 42. P. C6-277–C6-279. https://doi.org/10.1051/jphyscol:1981681
- Fang Z.M., Hong Q., Zhou Z.H., Dai S.J., Weng W.Z., Wan H.L. // Catal. Lett. 1999. V. 61. P. 39–44. https://doi.org/10.1023/A:1019096116289
- Gao S., Tang P., Pan B., Li Q., Ding Y. // Integr. Ferroelectr. 2020. V. 206. P. 41–47. https://doi.org/10.1080/10584587.2020.1728622
- Sobhani-Nasab A., Pourmasoud S., Ahmadi F., Wysokowski M., Jesionowski T., Ehrlich H., Rahimi-Nasrabadi M. // Mater. Lett. 2019. V. 238. P. 159–162. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.175
- 9. *Таганов И.Н.* Моделирование процессов массо- и энергопереноса. Нелинейные системы. Л.: Химия, 1979. 208 с.
- Kondrat'eva O.N., Ryumin M.A., Morozova E.A., Gavrichev K.S. // Proceedings of the XXII International conference on chemical thermodynamics in Russia, RCCT-2019, June 19–23, 2019, St. Petersburg, Russia. 2019. P. 169.
- Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Каргин Ю.Ф., Изотов А.Д., Денисов В.М. // Доклады АН. 2015. Т. 463. № 4. С. 435–437. https://doi.org/10.7868/S0869565215220156
- Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Tyurin A.V., Smirnova M.N., Gavrichev K.S. // J. Alloys Compd. 2021. V. 859. № 157786. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157786

# HIGH-TEMPERATURE THERMAL CONDUCTIVITY OF THULIUM ORTHOVANADATE

O. N. Kondrat'eva<sup>*a*,#</sup>, M. N. Smirnova<sup>*a*</sup>, G. E. Nikiforova<sup>*a*</sup>, A. V. Khoroshilov<sup>*a*</sup>, K. V. Petrova<sup>*a*</sup>, and V. M. Gurevich<sup>*b*</sup>

<sup>a</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: olga.kondratieva@igic.ras.ru

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 12.10.2021

Ceramic materials based on thulium orthovanadate were prepared by solid-phase sintering. Their phase and elemental compositions were investigated. The thermophysical properties of  $\text{TmVO}_4$  in the high-temperature region were studied experimentally. The thermal diffusivity of  $\text{TmVO}_4$ -based ceramics was measured for the first time by the laser flash method. Using the data obtained and the heat capacity values measured by DSC method, the thermal conductivity of  $\text{TmVO}_4$  was determined.

Keywords: thulium orthovanadate, zircon structure, ceramic materials, thermophysical properties

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ —

УДК 544.31.031

# ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2^{\$}$

© 2021 г. А. В. Гуськов<sup>1,\*</sup>, П. Г. Гагарин<sup>1</sup>, В. Н. Гуськов<sup>1</sup>, А. В. Тюрин<sup>1</sup>, К. С. Гавричев<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 09.09.2021 г. Поступило 05.07.2021 г. После доработки 07.09.2021 г. Принято к публикации 09.09.2021 г.

Впервые определена молярная теплоемкость при низких температурах (4.5–347 K) и рассчитаны термодинамические функции твердого раствора Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2HfO<sub>2</sub> в области 0–1300 K.

*Ключевые слова:* теплоемкость, термодинамические функции **DOI:** 10.31857/S2686953521050083

В системе Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HfO<sub>2</sub> образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе кубического диоксида ширкония замешением Hf<sup>4+</sup> ионом Lu<sup>3+</sup> с сохранением координационного окружения кислорода [1]. Уменьшение положительного заряда компенсируется кислородными вакансиями и, как результат, твердые растворы кристаллизуются в структурном типе дефектного флюорита  $Fm\overline{3}m$ . Концентрационная протяженность твердых растворов составляет при 1900 К от 5 до 55, а при 2900 К от 0 до ~60 мол. % Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Максимальная температура плавления 3170 ± 30 К достигается при соотношении  $Lu_2O_3$ : HfO<sub>2</sub> = 1 : 2, что свидетельствует о структурном упорядочении и увеличении термодинамической устойчивости области стехиометрического состава  $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$ , который соответствует образованию соединений  $Ln_2Hf_2O_7$  структурного типа пирохлора в случае легких лантаноидов (Ln = La-Tb) [2]. Твердые растворы  $(Lu_2O_3)_x \cdot (2HfO_2)_{1-x}$  характеризуются отсутствием структурных превращений во всей области существования и могут быть использованы как высокотемпературные материалы.

В работе [3] представлены результаты измерений методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) молярной теплоемкости твердых растворов  $Ln_2O_3 \cdot 2HfO_2$  (Ln = Dy, Ho, Er, Тт, Yb, Lu) в области температур 300-1300 К. Установлено, что  $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$  имеет наименьшую теплоемкость в исследованном ряду твердых растворов. Это объясняется уменьшением объема кубической решетки в результате лантаноидного сжатия.

Особенностью поведения теплоемкости соединений лантаноидов с частично заполненной 4f электронной оболочкой являются вклады в ее величину вследствие взаимодействия 4f-электронов с кристаллическим полем (т.н. аномалия Шоттки), наблюдаемые во всем температурном интервале существования соединений, а также упорядочения спинов электронов 4f-оболочки (магнитное превращение), которое обычно наблюдается в области ниже 5-10 К [4-6]. В общем виде теплоемкость кристаллических соединений лантаноидов при отсутствии структурных превращений можно записать как

$$C_{\rm p} = C_{\rm lat} + C_{\rm exc} = C_{\rm lat} + C_{\rm mag} + C_{\rm Sch}, \qquad (1)$$

где  $C_{\text{lat}}$  – решеточная теплоемкость,  $C_{\text{exc}} = C_{\text{mag}} + C_{\text{Sch}}$  – избыточная теплоемкость,  $C_{\text{mag}}$  – магнитная составляющая и  $C_{\text{Sch}}$  – вклад аномалии Шоттки.

В том случае, если электроны на 4f-уровне отсутствуют (лантан), или оболочка заполнена полностью (лютеций), магнитные превращения и аномалия Шоттки отсутствуют и теплоемкость определяется решеточной составляющей  $C_{\text{lat}}$ , что позволяет оценить общий вид и величину температурной зависимости избыточной теплоемкости для изоструктурных соединений с частично заполненной 4f-оболочкой:

$$C_{\rm exc} = C_{\rm mag} + C_{\rm Sch} \approx C_{\rm p} - C_{\rm lat}$$
 (La или Lu). (2)

По этим причинам измерение теплоемкости соединений лантана и лютеция носит приоритет-

<sup>§</sup> Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые РАН"

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: a.gus@igic.ras.ru



**Рис. 1.** Температурная зависимость молярной теплоемкости твердого раствора  $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$ : *1* – результаты адиабатической калориметрии, *2* – данные ДСК. На врезке – стыковка данных *1* и *2* в области температур 315–360 К.

ный характер для понимания поведения температурной зависимости теплоемкости соединений всего ряда изоструктурных соединений лантаноидов.

Целью настоящей работы являются экспериментальное определение молярной теплоемкости твердого раствора  $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$  при 4.5–347 К и расчет его термодинамических функций в области температур 0–1300 К. Это позволит в дальнейшем применить полученные данные о температурной зависимости теплоемкости  $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$  при оценке величины и вида вкладов магнитных превращений и аномалии Шоттки в теплоемкость изоструктурных твердых растворов  $Ln_2O_3 \cdot 2HfO_2$  (Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb).

Измерения молярной теплоемкости Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2HfO<sub>2</sub> проводили методом адиабатической калориметрии в интервале температур 4.5-346.6 К в 160 температурных точках на образце, синтез и идентификация которого описаны в [3]: химический анализ и дифракционные исследования подтвердили его состав Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2.00HfO<sub>2</sub>, структурный тип дефектного флюорита  $Fm\overline{3}m$  с параметром кубической ячейки a = 5.146(2) Å и хорошую закристаллизованность. Экспериментальная температурная зависимость молярной теплоемкости, полученная адиабатическими измерениями, приведена на рис. 1 в сочетании с экспериментальными данными ДСК из работы [3]. На врезке показана стыковка данных адиабатической калориметрии и ДСК в области 315-360 К, которая демонстрирует

взаимное соответствие экспериментальных результатов двух методов. Молярная теплоемкость твердого раствора  $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$  в области температур 320–1300 К в работе [3] сглажена и описана уравнением Майера–Келли:

$$C_p$$
 (Дж моль<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) = 264.05 +  
+ 0.01926334 ×  $T$  - 4691947.1/ $T^2$ ,  
 $R^2$  = 0.9997.

Температурная зависимость теплоемкости имеет обычный S-образный вид и не содержит признаков фазовых превращений во всем интервале температур и, в частности, при 298–1300 К, что подтверждено ДСК-исследованиями [3].

В настоящей работе экспериментальные результаты измерения теплоемкости во всем температурном интервале 0—1300 К сглажены, а термодинамические функции рассчитаны с помощью программы [7, 8] и приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены параметры сглаживающих функций для интервалов 0—400 К и 200—1300 К.

Представленные данные по теплоемкости и термодинамическим функциям твердого раствора  $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$  могут быть использованы для оценки величины и вида вкладов магнитных превращений и аномалии Шоттки в теплоемкость твердых растворов  $Ln_2O_3 \cdot 2HfO_2$  (Ln = Dy, Ho, Er, Tm,Yb), термодинамического моделирования и оптимизации технологических процессов синтеза монокристаллических, теплозащитных и кон-

# ГУСЬКОВ и др.

**Таблица 1.** Теплоемкость и термодинамические функции  $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$ , p = 101.3 кПа

<i>Т</i> , К	$C_{\rm p}$ , Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	$S(T)$ , Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	H(T) - H(0  K), Дж моль <sup>-1</sup>	$\Phi(T)$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	
3	0.000032	0.000002	0.000006	0.000000	
4	0.00126	0.000107	0.000397	0.000008	
5	0.0103	0.00111	0.00506	0.000099	
6	0.0390	0.00514	0.0276	0.000542	
7	0.0964	0.0151	0.0927	0.00182	
8	0.184	0.0334	0.231	0.00452	
9	0.299	0.0614	0.470	0.00919	
10	0.437	0.100	0.836	0.016	
15	1.603	0.464	5.515	0.096	
20	4.222	1.242	19.35	0.274	
25	8.429	2.611	50.42	0.594	
30	13.67	4.600	105.4	1.088	
35	19.48	7.139	188.1	1.765	
40	25.57	10.14	300.6	2.620	
45	31.76	13.51	444.0	3.639	
50	37.92	17.17	618.2	4.807	
60	49.92	25.15	1058	7.522	
70	61.33	33.71	1614	10.65	
80	72.17	42.62	2283	14.08	
90	82.52	51.72	3056	17.76	
100	92.43	60.93	3931	21.62	
110	102.0	70.19	4904	25.61	
120	111.1	79.46	5969	29.71	
130	120.0	88.70	7125	33.89	
140	128.4	97.90	8367	38.14	
150	136.6	107.0	9692	42.43	
160	144.3	116.1	11 100	46.75	
170	151.7	125.1	12580	51.09	
180	158.8	134.0	14130	55.45	
190	165.5	142.7	15750	59.81	
200	171.8	151.4	17440	64.18	
210	177.7	159.9	19190	68.53	
220	183.2	168.3	20990	72.88	
230	188.7	176.6	22850	77.20	
240	193.9	184.7	24760	81.51	
250	198.7	192.7	26730	85.80	
260	203.2	200.6	28750	90.07	
270	207.4	208.4	30810	94.31	
280	211.2	216.0	32910	98.52	
290	214.8	223.5	35040	102.7	
298.15	$217.5 \pm 1.2$	$229.6\pm2.8$	$36810\pm220$	$106.1 \pm 1.3$	
300	218.1	230.9	37220	106.9	
310	221.2	238.1	39420	111.0	
320	224.1	245.2	41650	115.1	
330	226.8	252.2	43900	119.1	

<i>Т</i> , К	$C_{\rm p}$ , Дж моль $^{-1}~{ m K}^{-1}$	$S(T)$ , Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	H(T) - H(0  K), Дж моль <sup>-1</sup>	$\Phi(T)$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
340	229.3	259.0	46 190	123.1
350	231.6	265.6	48490	127.1
360	233.8	272.2	50820	131.0
370	235.9	278.6	53 170	134.9
380	237.8	284.9	55530	138.8
390	239.1	291.1	57920	142.6
400	240.7	297.2	60310	146.4
410	242.2	303.2	62730	150.2
420	243.6	309.0	65160	153.9
430	245.0	314.8	67600	157.6
440	246.2	320.4	70060	161.2
450	247.4	326.0	72530	164.8
500	252.7	352.3	85030	182.2
550	256.9	376.6	97780	198.8
600	260.5	399.1	110700	214.6
650	263.6	420.1	123800	229.6
690	265.9	435.9	134400	241.1
750	268.8	458.2	150 500	257.6
800	271.0	475.6	163400	270.7
850	272.9	492.1	177600	283.2
900	274.7	507.8	191 200	295.3
950	276.3	522.7	205000	306.8
1000	277.8	536.9	218890	318.0
1050	279.1	550.5	232800	328.7
1100	280.4	563.5	246800	339.1
1150	281.5	576.0	260800	349.1
1200	282.5	588.0	274900	358.8
1250	283.4	599.5	289100	368.2
1300	284.3	610.6	303300	377.4

Таблица 1. Окончание

Таблица	2.	Коэффициенты	полинома	$C_{\mathrm{p}}$	=
$=\sum_{i=1}^{k}\alpha_{i}\alpha_{i}$	$C_{\rm En}\left(\frac{\Theta}{2}\right)$	$\left(\frac{\partial_i}{T}\right)$ , где $C_{\rm En}(T) = 3R$	$x^2 \frac{\exp(x)}{[\exp(x) - 1]}$	$\overline{ }^2, x =$	$\frac{\theta}{T}$ ,

*k* – число членов разложения

 $C_{\rm p} = \sum \alpha_i C_{\rm En} (\theta_i / T)$ 0-400 K

i	α	$\Theta_i$			
1	$0.104851 \pm 0.077619$	50.89112 ± 14.5393			
2	$3.731934 \pm 0.669163$	$879.0035 \pm 39.0697$			
3	$3.212588 \pm 0.284065$	$512.6035 \pm 71.2773$			
4	$1.764834 \pm 0.423376$	$131.8287 \pm 14.0668$			
5	$2.593544 \pm 0.317518$	$259.6596 \pm 40.8015$			
200–1300 K					
1	$10.8974 \pm 0.0338$	$490.1265 \pm 2.7884$			
2	$1.034601 \pm 0.0520$	$3264.84 \pm 201.66$			

струкционных материалов на основе твердого раствора  $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$ , а также оценки его высокотемпературной коррозионной стойкости в контакте с другими веществами и агрессивными средами.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-13-00025, https://rscf.ru/ project/18-13-00025/.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 500 2021

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Andrievskaya E.R.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363–2388.
- https://doi.org/10.1016/jeurceramsoc.2008.01.009
- 2. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Кирякова И.Е. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1984. V. 20. Р. 1991.
- 3. Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S. // Ceram. Int. 2021.V. 47. P. 28004– 28007.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125

- 4. Chirico R.D., Westrum E.F. // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 12. P. 71–85. https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90118-4
- Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 20733–20737. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.057
- Westrum E.F. // J. Thermal Anal. 1985. V. 30. P. 1209– 1215. https://doi.org/10.1007/bf01914288
- Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50–61. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001
- Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083–94. https://doi.org/10.1021/ie400316m

# HEAT CAPACITY AND THEMODYNAMIC FUNCTIONS OF THE SOLID SOLUTION Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2HfO<sub>2</sub>

## A. V. Guskov<sup>*a*,#</sup>, P. G. Gagarin<sup>*a*</sup>, V. N. Guskov<sup>*a*</sup>, A. V. Tyurin<sup>*a*</sup>, and K. S. Gavrichev<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: a.gus.@igic.ras.ru</sup>

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 09.09.2021

The molar heat capacity of the solid solution  $Lu_2O_3 \cdot 2HfO_2$  was determined at 4.5–347 K and the thermodynamic functions were calculated in the range 0–1300 K.

Keywords: heat capacity, thermodynamic functions