



Жиганшина Эльнара Ринатовна

**ФОТОИНИЦИИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ОЛИГОЭФИР(МЕТ)АКРИЛАТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
o-БЕНЗОХИНОНАМИ И α,α -БИС(АРИЛИДЕН)ЦИКЛОПЕНТАНОНАМИ.
ПРИМЕНЕНИЕ В СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ**

1.4.7. – Высокмолекулярные соединения

1.4.3. – Органическая химия
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук

Научные руководители: **ЧЕСНОКОВ Сергей Артурович,**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,
заведующий лабораторией Фотополимеризации и
полимерных материалов ФГБУН ИМХ им. Г. А.
Разуваева РАН

АРСЕНЬЕВ Максим Вячеславович,
кандидат химических наук, старший научный
сотрудник лаборатории Фотополимеризации и
полимерных материалов ФГБУН ИМХ им. Г. А.
Разуваева РАН

Официальные оппоненты: **КУЗЬМИН Владимир Александрович,**
доктор химических наук, профессор, заведующий
лабораторией Процессов фотосенсибилизации ФГБУН
Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
РАН

ШИРШИН Константин Викторович,
доктор химических наук, заместитель генерального
директора по научным исследованиям и разработкам
ООО «Компания Хома»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт проблем химической физики
Российской академии наук

Защита диссертации состоится «12» октября 2022 года в 14:00 часов на заседании
объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И.
Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по
адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/> и в библиотеке
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 603022, г.
Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому
секретарю диссертационного совета 99.0.041.02 А.В. Гущину, е-
mail: gushchin4@yandex.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,

д.х.н., профессор

А.В. Гущин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Широкое использование метода фотоинициируемой радикальной полимеризации связано с возможностью проведения процессов при температуре окружающей среды и в отсутствии растворителя, временной и пространственный контроль над прохождением реакции. Одним из высокотехнологичных применений жидких фотополимеризующихся композиций (ФПК), основным компонентом которых являются олигоэфир(мет)акрилаты, является стереолитография. Формировать трехмерный объект заданной геометрии можно либо путем последовательного соединения между собой отверждаемых полимерных слоев методом однофотонной полимеризации (минимальный диаметр луча фотоинициирующего лазера ~ 70 мкм), либо нанолитографией в объеме композиции методом двухфотонной полимеризации (минимальная ширина линии без применения фотоуправляемого ингибирования ~ 140 нм). В обоих случаях механизм полимеризации является одинаковым, однако различается механизм возбуждения молекулы фотоинициатора за счёт поглощения либо одного фотона, либо двух фотонов с вдвое большей длиной волны. Очевидно, что огромную роль в точном построении модели и выбора метода полимеризации играют фотоинициаторы. К ним существует ряд требований: 1) высокая иницирующая способность; 2) растворимость в мономере; 3) стабильность в ФПК; 4) низкая чувствительность к ингибированию полимеризации кислородом; 5) отсутствие запаха и токсичности и 6) низкая миграция инициатора и продуктов его превращений в ФПК и в конечном полимере. В случае традиционных мономерных (низкомолекулярных) фотоинициаторов обычно соблюдаются первые три требования, однако для снижения ингибирующего эффекта кислорода, токсичности и миграционных характеристик инициатора необходимо использовать полифункциональные фотоинициаторы большой молекулярной массы. Также для уменьшения токсичности фотоинициаторов, остающихся в полимере, и для увеличения разрешения в двухфотонной фотополимеризации необходимо создание фотоинициаторов, имеющих в своем составе две или более хромофорные группы, способные к генерированию иницирующих радикалов и/или дополнительно содержащие другие функциональные группы (например, (мет)акрилатные), способные к последующему химическому взаимодействию (например, (со)полимеризации). Обеспечить чувствительность композиций к подходящему иницирующему излучению

(видимое излучение для однофотонной полимеризации и ИК-излучение для двухфотонной полимеризации ~ 800 нм (фемтосекундный Ti-сапфировый лазер)) могут фотоинициирующие системы на основе *o*-бензохинонов и красителей ряда α,α -бис(арилиден)циклоалканонов, соответственно. Возможность варьирования функциональных групп (в том числе полимеризационноспособных) на периферии структуры данных соединений позволяет модифицировать практически важные свойства ФПК на их основе. На основании выше изложенного была сформулирована цель данной диссертационной работы.

Цель работы. Синтез новых полифункциональных фотоинициаторов радикальной полимеризации на основе *o*-бензохинонов и α,α -бис(арилиден)циклопентанонов и исследование фотоинициируемой ими полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов в применении к стереолитографическому синтезу 3D-объектов методами одно- и двухфотонной полимеризации.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. Разработка методов синтеза новых полифункциональных фотоинициаторов *o*-бензохинонового ряда, изучение их физико-химических свойств;
2. Изучение реакционной способности полифункциональных *o*-бензохинонов в реакциях фотовосстановления и фотоиницирования полимеризации диметакрилата ОКМ-2 под действием видимого излучения в инертной атмосфере и на воздухе;
3. Подбор фотополимеризующихся композиций на основе полифункциональных *o*-бензохинонов и режимов стереолитографического синтеза 3D-объектов из «толстых» слоёв; создание тестовых 3D-моделей, определение их геометрических параметров;
4. Разработка методов синтеза новых полифункциональных красителей ряда α,α -бис(арилиден)циклопентанонов, содержащих метакрилатные фрагменты, изучение их физико-химических и фотофизических свойств;
5. Исследование одно- и двухфотонной фотополимеризации в присутствии полифункциональных α,α -бис(арилиден)циклопентанонов;
6. Изучение миграционных свойств инициатора в полимерах и биосовместимости полимеров на основе полифункционального α,α -бис(арилиден)циклопентанона.

Объекты исследования. Пространственно-экранированные моно- и бис-*o*-бензохиноны; (мет)акрилатсодержащие *o*-бензохиноны; α,α -бис(арилиден)циклопентаноны, содержащие метакрилатные фрагменты; третичные

амины (*n*-замещённые *N,N*-диметиланилины (*n*-Х-ДМА), *N,N*-диметилциклогексиламин (ДМЦГА), *N,N*-диметилэтанолламин (ДМЭА)); олигокарбонатдиметакрилат (ОКМ-2); триакрилат пентаэритритола (ПЭТА); 1-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА).

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Показана возможность использования 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехина в реакции трансэтерификации с двухатомными и (мет)акрилатсодержащими спиртами (реакция трансэтерификации) для получения полифункциональных пространственно-экранированных пирокатехинов. Синтезированы новые эффективные полифункциональные фотоинициаторы - бис-*о*-бензохиноны и *о*-хинон(мет)акрилаты, производные 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона.
2. Показано уменьшение ингибирующего действия кислорода на фотополимеризацию олигокарбонатдиметакрилата ОКМ-2 в присутствии синтезированных полифункциональных фотоинициаторов.
3. Продемонстрированы преимущества использования фотоинициирующих систем на основе олигомерных бис-*о*-бензохинонов (высокая стабильность и реакционная способность) для стереолитографического синтеза 3D-объектов из толстых полимерных слоёв ФПК на основе ОКМ-2.
4. Для DLW-нанолиитографии предложены новые высокоэффективные фотоинициаторы двухфотонной фотополимеризации на основе метакрилатсодержащие красители ряда α,α -бис(арилиден)циклопентанона. Продемонстрировано получение объектов с линейными размерами элемента 70 нм, а также показано снижение миграции инициаторов данного ряда и формирование биосовместимых полимерных образцов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложенные методики синтеза и полученные полифункциональные соединения внесут существенный вклад в развитие химии фотоинициаторов для процессов свободно-радикальной полимеризации, а также химии лигандов координационной и супрамолекулярной химии. Полученные результаты исследований по одно- и двухфотонной фотополимеризации позволят разработать фотополимеризующиеся композиции для стереолитографического синтеза объектов как из «толстых» слоев композиции, так и 3D-наноструктур методом DLW-нанолиитографии.

Методология и методы исследования. Кинетика фотополимеризации ОКМ-2 исследовалась методами термографии и FTIR-спектроскопии. Миграционные свойства

инициаторов исследовали методом электронной спектроскопии поглощения. Синтез целевых соединений осуществлялся на основе коммерчески доступных реактивов по известным или разработанным в рамках данной диссертации методикам. Для определения структуры, а также физико-химических и фотофизических характеристик полученных соединений применяли методы ИК-, и ЯМР-спектроскопий, УФ-спектроскопии поглощения и испускания, элементного и рентгеноструктурного анализа, Z-сканирования. Электрохимические характеристики соединений определяли методом цикловольтамперометрии. Для исследования кинетики реакции трансэтерификации применяли метод ЯМР-спектроскопии, кинетика реакции фотовосстановления исследовалась методом УФ-спектроскопии. Для создания 3D-моделей использовали метод DLP-стереолитографии; для создания 3D-микро- и наноструктур – метод DLW-литографии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные по синтезу полифункциональных фотоинициаторов на основе *o*-бензохинонов и α,α -бис(арилиден)циклопентанонов, их физико-химическим и фотофизическим свойствам и кинетике реакции фотовосстановления синтезированных фотоинициаторов.
2. Экспериментальные данные о кинетике фотополимеризации диметакрилата ОКМ-2, инициируемой системой полифункциональный *o*-бензохинон – третичный амин при различных условиях проведения процесса.
3. Экспериментальные данные о создании тестовых 3D-моделей методом DLP-стереолитографии, определении их геометрических характеристик.
4. Экспериментальные данные о кинетике процессов одно- и двухфотонной фотополимеризации триакрилата ПЭТА в присутствии ряда метакрилатсодержащих α,α -бис(арилиден)циклопентаноновых красителей. Экспериментальные данные по размерам элементов 3D-структур, полученных методом DLW-нанолиитографии.
5. Экспериментальные данные миграционных характеристик и биосовместимости полимеров на основе тетраметакрилатного α,α -бис(арилиден)циклопентанона.

Личный вклад автора. Автор принимал участие во всех этапах диссертационной работы, включая постановку целей и задач исследования, планирование и выполнение экспериментов, обработку и интерпретацию полученных результатов, формулирование выводов по результатам работы и их обобщение в виде научных статей и тезисов

докладов. Рентгеноструктурные эксперименты проведены группой д.х.н. Фукина Г. К., ИК спектры записаны д.х.н. Кузнецовой О. В. и к.х.н. Хамалетдиновой Н. М., ЯМР спектры записаны лично автором, а также к.х.н. Шавыриным А. С. и асп. Беликовым А. А., элементный анализ - к.х.н. Новиковой О. В. Эксперименты по DLP-стереолитографии проведены совместно с к.х.н. Коневым А. Н. Все выше перечисленные - сотрудники ИМХ РАН. Исследования двухфотонной 3D-наноитографии проведены совместно с группой д.ф.-м.н. Витухновского А. Г. (МФТИ, ФИАН РАН). Исследования биосовместимости полимеров проведены к.м.н. Алейник Д. Я. и к.б.н. Егорихиной М. Н. (ПИМУ Минздрава России). Автор выражает искреннюю благодарность всем людям, принимавшим участие в работе и обсуждении результатов, особенно д.х.н. Чеснокову Сергею Артуровичу и к.х.н. Арсеньеву Максиму Вячеславовичу.

Степень достоверности и апробации результатов. Результаты исследований представлены на международных, всероссийских и региональных конференциях: XXIII и XXIV Нижегородские сессии молодых ученых (Н. Новгород, 2018 г. (диплом за высокий уровень доклада), 2019 г. (диплом отделения Академии информатизации образования по Нижегородской области), 2021 г. (диплом II степени)); Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science” (Санкт-Петербург, 2018 и 2019 г.); Всероссийская научная конференция молодых ученых «Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней» (Москва, 2019 г.); кластер международных конференций «Актуальные проблемы современной химии» - XVIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров (Н. Новгород, 2019 г.); XVI и XVII Международные научно-практические конференции «Новые композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2020 и 2021 г.); XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (Н. Новгород, 2021 г.); V открытый конкурс научных работ молодых нижегородских ученых в области физики, химии и технологии наноструктур и элементов наноэлектроники (диплом III степени).

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы отражено в 5 статьях, опубликованных в журналах European Polymer Journal, Mendeleev Communications, Координационная химия, Key Engineering Materials и Химия высоких энергий, рекомендованных ВАК.

Структура диссертации. Диссертация включает введение, литературный обзор по выбранной тематике, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы и список цитируемой литературы (181 наименование). Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, включает 22 таблицы, 38 схем и 53 рисунка.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Изложенный материал и полученные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.7 – «Высокомолекулярные соединения» в п. 2 «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм» и п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники» и паспорту специальности 1.4.3. – «Органическая химия» в п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений» и п. 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза органических соединений».

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90263) и Российского научного фонда (проект № 19-73-10173).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. В Главе 1 (Литературный обзор) собраны основные сведения о методах стереолитографии, синтезе и использовании полифункциональных фотоинициаторов на основе пространственно-экранированных *o*-бензохинонов и α,α -бис(арилиден)циклопентанонов в реакции фотоиницирования одно- и двухфотонной фотополимеризации олигоэфир(мет)акрилатов. Глава 2 содержит описание и обсуждение полученных результатов. В Главе 3 представлены основные методы исследования, методики синтеза новых соединений и данные их анализа. Краткое содержание результатов и их обсуждение представлено ниже.

1. Полифункциональные фотоинициаторы на основе пространственно-экранированных *o*-бензохинонов

1.1. Синтез полифункциональных *o*-бензохинонов

Для синтеза полифункциональных *o*-бензохинонов – бис-*o*-бензохинонов и (мет)акрилатсодержащих *o*-бензохинонов – предварительно получены их восстановленные формы – пирокатехины требуемой структуры. В качестве стартового соединения использован 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметилпирокатехин (катехолэфир). Взаимодействием катехолэфира с диолами (этиленгликоль, пропандиол-1,3, бутандиол-1,4, пентандиол-1,5, гександиол-1,6, диэтиленгликоль) (реакция трансэтерификации) с выходами близкими к количественным получены бис-пирокатехины, которые далее окислены до соответствующих бис-*o*-бензохинонов с гибкими $\text{CH}_2\text{O-R-OCH}_2$ мостиковыми группами между хиноидными фрагментами (Схема 1). Для бис-*o*-бензохинонов **1** – **4** выращены монокристаллы, молекулярные структуры которых по данным РСА приведены на рис. 1.

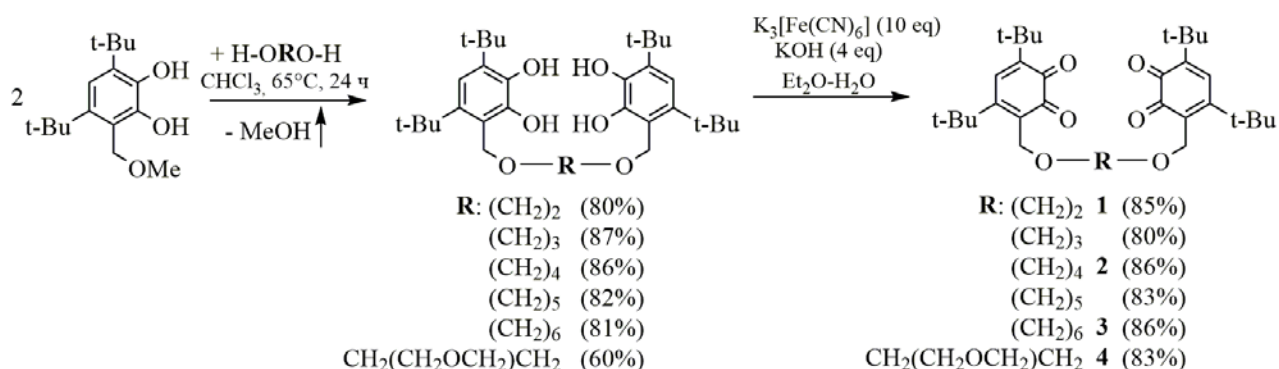


Схема 1

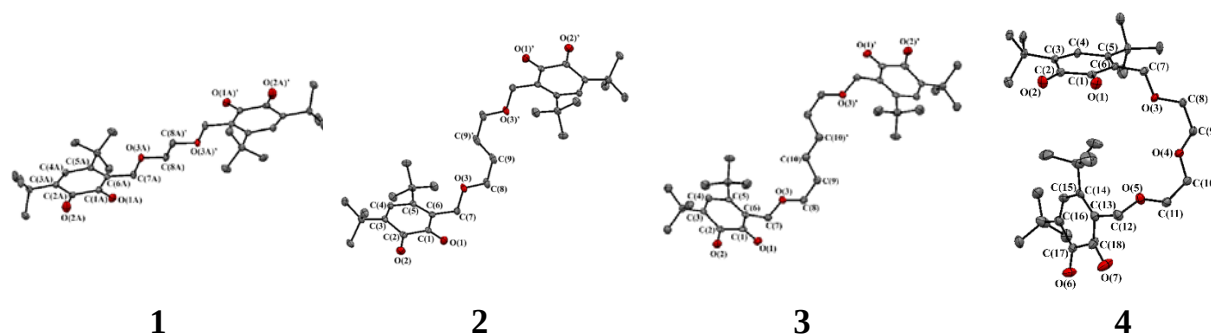


Рис. 1. Молекулярное строение бис-*o*-бензохинонов **1** – **4**.

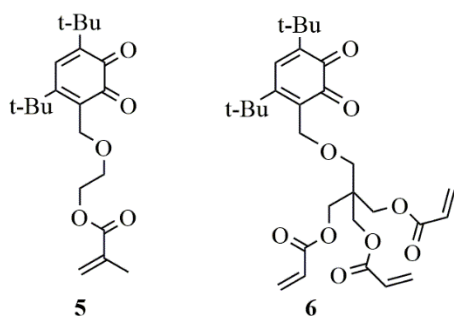


Схема 2

Аналогично, по реакции трансэтерификации **1** с гидроксилсодержащими мономерами пентаэритритола триакрилата (ПЭТА) и 1-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) синтезированы новые катехол(мет)акрилаты, окислением которых получены хинонметакрилат **5** и хинонтриакрилат **6** (Схема 2). Все дальнейшие исследования по фотохимическим превращениям полифункциональных *o*-бензохинонов и

фотоинициируемой ими полимеризации выполнены с использованием хинонов **1 – 6**.

1.2. Фотовосстановление полифункциональных *o*-бензохинонов

В таблице 1 приведены спектральные и электрохимические характеристики *o*-бензохинонов. Полосы поглощения, соответствующие $S(\pi \rightarrow \pi^*)$ и $S(n \rightarrow \pi^*)$ электронным переходам карбонильных групп, 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона **Q-1**, 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона **Q-2**, 3,5-ди-*трет*-бутил-6-метоксиметил-*o*-бензохинона **Q-3** и функционализированных *o*-хинонов **1 – 6** находятся в одних спектральных диапазонах. Молярный коэффициент экстинкции коротковолновой полосы бис-*o*-бензохинонов (**1 – 4**) приблизительно в 2 раза больше, чем для мономерных представителей (**Q-1 – Q-3**, **5**, **6**). Значения электрохимических потенциалов восстановления ($E_{1/2}$) новых *o*-хинонов **1 – 6** и известных **Q-1 – Q-3** находятся в одном интервале.

Таблица 1. Спектральные и электрохимические характеристики *o*-бензохинонов, толуол

Хиноны	$\lambda_{\max}$, нм (ϵ , моль ⁻¹ л см ⁻¹)	$\lambda_{\max}$, нм	$E_{1/2}$, В
Q-1	410 (2400)	598	-0.53
Q-2	395 (2200)	588	-0.50
Q-3	402 (1800)	590	-0.49
1	403 (5170)	585	-0.49
2	402 (4262)	581	-0.51
3	403 (4588)	586	-0.53
4	402 (4980)	582	-0.52
5	404 (2180)	584	-0.50
6	404 (1900)	582	-0.51

Облучение видимым светом окрашенных толуольных растворов *o*-бензохинонов в присутствии аминов (доноров водорода) приводит к их обесцвечиванию (Рис. 2), что говорит о протекании реакции фотовосстановления хинонов. Зависимости эффективной константы скорости фотовосстановления (k_H) и моно-хинона **Q-1**, и бис-хинона **1** от $E_{1/2}$ пара-замещённых *N,N*-диметиланилинов (*n*-X-ДМА, X = (CH₃)₂N, CH₃O, H, CH₃, Br, H(O)C, NC) носят экстремальный характер (Рис. 3). Максимальное значение k_H наблюдается для ДМА. Оптимальное значение $E_{1/2}(\text{DH}/\text{DH}^+)$ лежит в интервале 0.70 – 0.91 В и в него входит *N,N*-диметилциклогексиламина (ДМЦГА), $E_{1/2} = 0.88$ В.

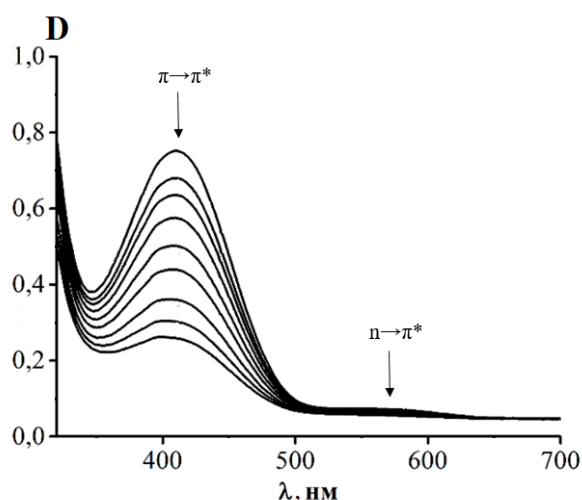


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения при облучении толуольного раствора бис-*o*-бензохинона **1** в присутствии ДМА. Лампа КГМ 24-150, $I = 13$ кЛк.

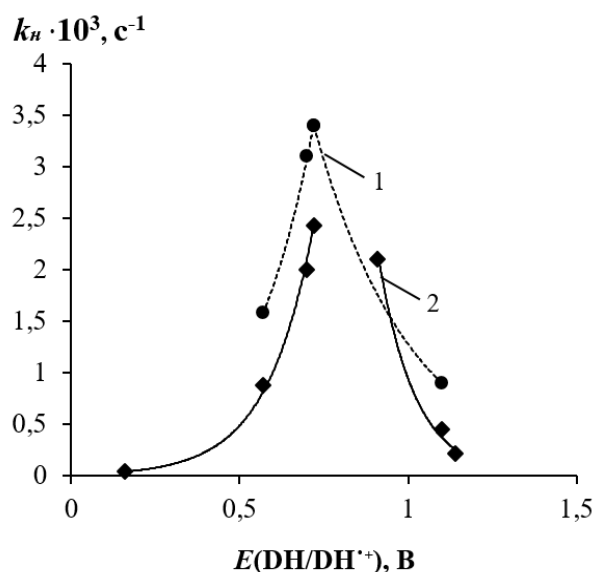


Рис. 3. Зависимость $k_H = f(E)$ для реакции фотовосстановления **Q-1** (кривая 1) и **1** (кривая 2) в присутствии *n*-X-ДМА (толуол, 298 К). Значения потенциалов окисления E измерялись отн. Ag/AgCl.

В то же время, имеется существенное различие в кинетике фотовосстановления хинонов **Q-1** и **Q-2** и полифункциональных *o*-бензохинонов, которое проявляется в степени влияния кислорода на скорость процесса. Реакция протекает через образование фотовозбуждённого триплетного состояния хинона. Кислород является триплетным тушителем и снижает вероятность взаимодействия возбуждённой молекулы хинона с амином и, таким образом, уменьшает скорость фотовосстановления хинона. В таблице 2 приведены отношения k_H хинонов при проведении фотовосстановления в аргоне и на воздухе в присутствии ДМА и ДМЦГА. Видно, что при переходе от **Q-1** и **Q-2** к бис-*o*-хинонам влияние кислорода воздуха на k_H уменьшается (и это уменьшение более

выражено для ДМА). Эффект может быть связан с частичным экранированием хинонового фрагмента объёмным заместителем в функционализированном хиноне, связанным с кольцом «шарнирным» элементом $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{X}$. В противоположность этому в хинонах **Q-1** и **Q-2** плоскости бензохинонового кольца открыты для образования комплексов столкновения как с кислородом, так и с молекулой амина. Соответственно, фотовосстановление **Q-1** и **Q-2** по сравнению с **1 – 6** должно идти быстрее и, в то же время, сильнее подавляться кислородом, что и наблюдается практически. В **Q-3** в положении 6 также имеется заместитель $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, способный частично экранировать плоскость хинонового кольца. Он тоже снижает ингибирующий эффект кислорода, но в меньшей степени, чем более объёмные заместители в хинонах **1 – 6**.

Таблица 2. Отношения констант скорости фотовосстановления *o*-хинонов **Q-1**, **Q-2**, **Q-3** и **1 – 6** в присутствии ДМА и ДМЦГА в атмосфере аргона и воздуха.

Хинон	ДМА $k_H(\text{Ar})/k_H(\text{возд})$	ДМЦГА $k_H(\text{Ar})/k_H(\text{возд})$
Q-1	1.55	1.50
Q-2	1.44	1.50
Q-3	1.34	1.30
1	1.08	1.16
2	1.10	1.28
3	1.12	1.30
4	1.15	1.23
5	-	1.18
6	-	1.20

1.3. Фотополимеризация диметакрилата ОКМ-2 в присутствии системы полифункциональный *o*-бензохинон – амин

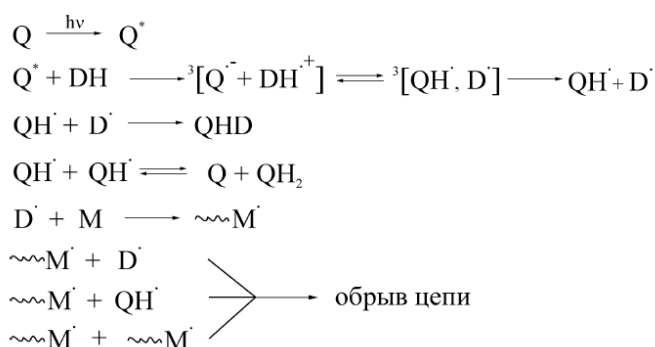


Схема 3

Фотовосстановление хинонов в присутствии аминов приводит к образованию радикалов семихинона $\text{QH}^{\cdot}$ и аминильного радикала $\text{D}^{\cdot}$, способного инициировать радикальную полимеризацию (Схема 3). Из приведённых на рис. 4

кинетических кривых видно, что **3** является наиболее реакционно способным из бис-*o*-

хинонов, но он менее активен чем **Q-1**. В таблице 3 представлены данные по влиянию кислорода на кинетику фотополимеризации полифункциональных хинонов **3**, **5** и **6** в сравнении с **Q-1**. Видно, что влияние кислорода на все кинетические параметры фотополимеризации, инициируемой полифункциональными хинонами меньше, чем для **Q-1**. Для **Q-1** период индукции увеличивается в 2.5 раза, для **3**, **5** и **6** в 1.5 – 1.75 раза.

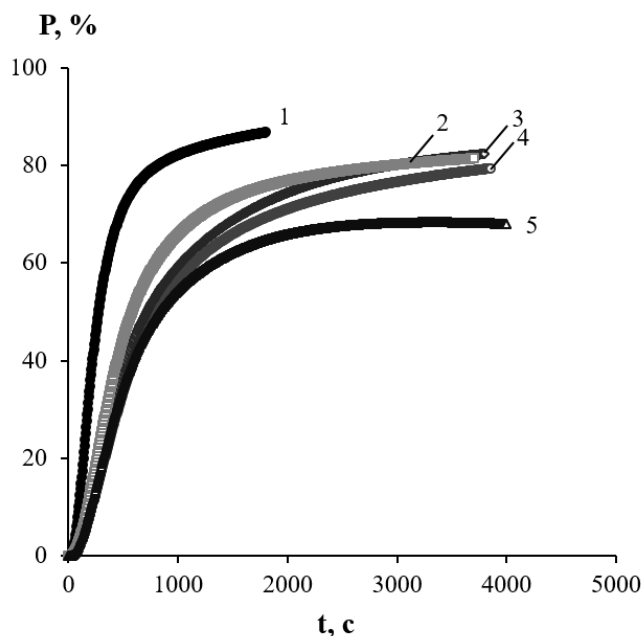


Рис. 4. Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2, инициированной хинонами **Q-1** (1), **3** (2), **2** (3), **1** (4), **4** (5) совместно с ДМЦГА. $[Q] = 2.5 \text{ мМ}$, $[\text{ДМЦГА}] = 0.1 \text{ М}$. Лампа КГМ-24-250, $I = 40 \text{ кЛк}$, вакуум.

Для **Q-1** значение $W/[M]_{\text{max}}$ уменьшается в 1.3 раза, для **3**, **5** и **6** практически не меняется. Для **Q-1** предельная конверсия снижается на 7 %, для **3**, **5** и **6** – на 3-5%. В то же время, в целом кинетические параметры полимеризации ОКМ-2 в массе фотоиницируемой **Q-1** на воздухе несколько лучше, чем для функционализированных хинонов.

Таблица 3. Значения периода индукции ($T_{\text{инд}}$), максимальной приведенной ($W/[M]_{\text{max}}$) скорости и предельной конверсии (P) при фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии *o*-бензохинонов **Q-1**, **3**, **5** и **6**. $[Q] = 2.5 \text{ мМ}$, $[\text{ДМЦГА}] = 0.1 \text{ М}$, лампа КГМ-24-150, $I = 40 \text{ кЛк}$.

Хинон	Условия	$T_{\text{инд}}, \text{ с}$	$W/[M]_{\text{max}} \times 10^3, \text{ с}^{-1}$	$P, \%$
Q-1	Вакуум	20	3.50	87
	Воздух	51	2.63	80
3	Вакуум	30	1.55	80
	Воздух	45	1.60	75
5	Вакуум	26	1.77	82
	Воздух	45	1.75	79
6	Вакуум	26	1.81	76
	Воздух	43	1.80	71

На следующем этапе исследовали изменение кинетики фотополимеризации ОКМ-2 в присутствии порообразующего растворителя. На рис. 5 приведены кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 в смеси с 1-октанолом и диизонилфталатом. Видно, что в присутствии растворителя лучшим фотоинициатором становится бис-хинон **3** совместно *N,N*-диметилэтаноламином (ДМЭА). Иницирующая способность **Q-1** существенно ниже и практически совпадает с хинонметакрилатом **5**.

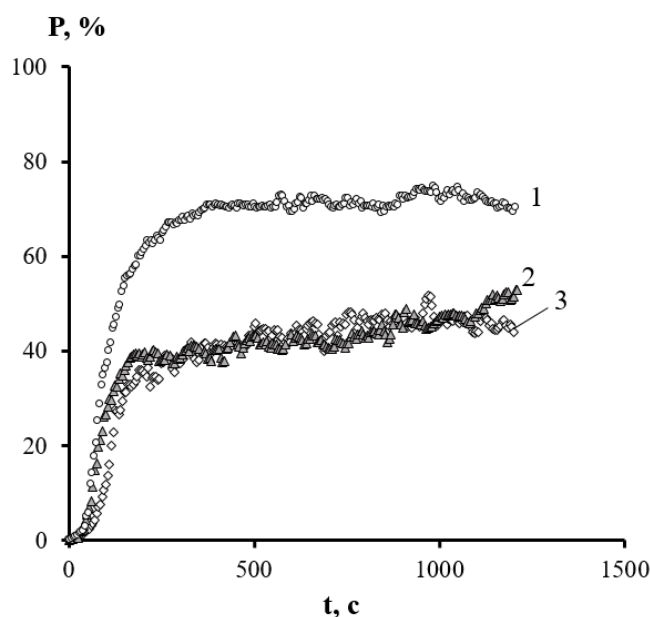


Рис. 5. Кинетические кривые фотополимеризации ОКМ-2 в смеси с 1-октанолом и диизонилфталатом в присутствии иницирующих систем на основе хинонов **3** (1), **Q-1** (2), **5** (3) и ДМЭА. $[Q] = 2.5$ мМ, $[ДМЭА] = 0.1$ М. $I = 50$ кЛк, воздух.

1.4. Стабильность фотополимеризующихся композиций

Для выявления различий в стабильности ФПК на основе исследуемых *o*-хинонов спектрофотометрически были определены спектральные характеристики композиций в видимой области спектра в зависимости от времени их хранения. На рис. 6 приведена динамика изменений во времени спектров поглощения композиций, содержащих **Q-1** и бис-хинон **1** в присутствии ДМЭА. Хорошо видно, что за сутки хранения спектральные характеристики композиции с **Q-1** претерпевают существенные изменения (Рис.6 (а)), цвет композиции из зелёного становится коричневым. В противоположность этому, спектр поглощения композиции с бис-хиноном **1** за 5 суток почти не меняется (Рис. 6 (б)).

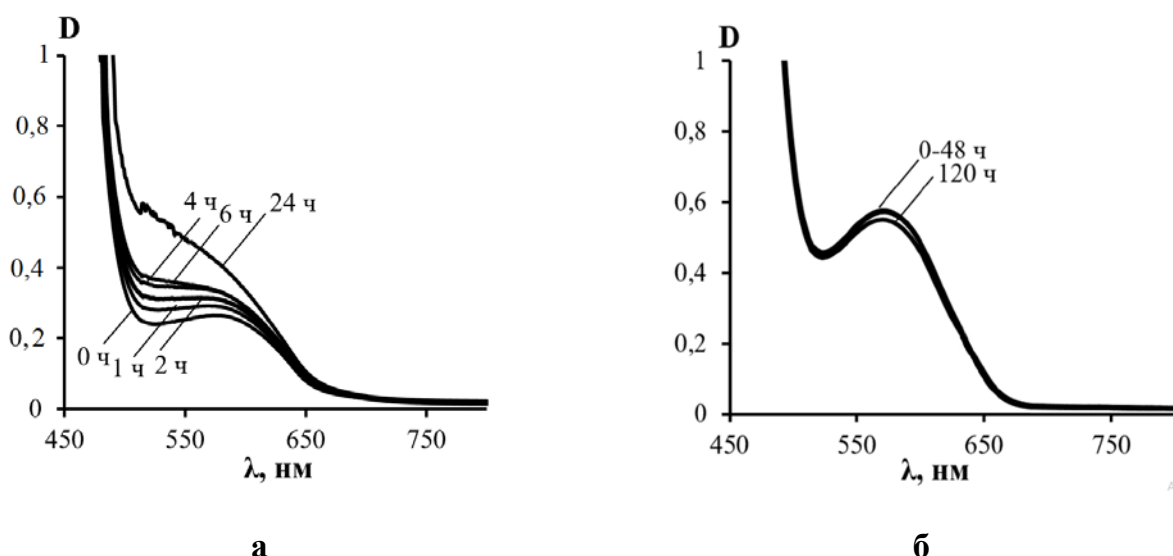


Рис. 6. Изменения электронных спектров поглощения ФПК на основе ОКМ-2 и 30 мас.% 1-бутанола: а – **Q-1**, б – **1** и ДМЭА при хранении композиций на воздухе. $[Q] = 12.5 \text{ mM}$, $[\text{ДМЭА}] = 0.5 \text{ M}$.

1.5. Стереолитографический синтез 3D-объектов

Реакционная способность ФПК на основе полифункциональных хинонов исследована в условиях проекторной (масочной) стереолитографии на установке, схема которой представлена на рисунке 7.

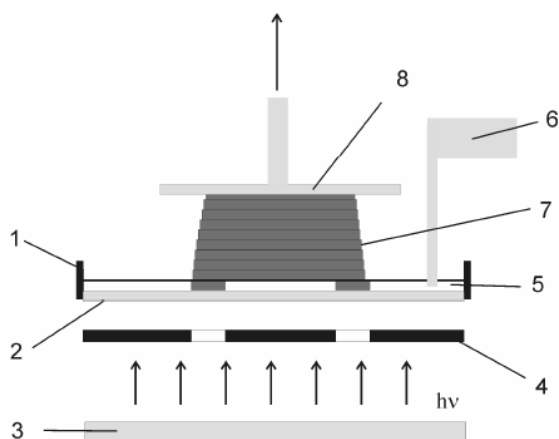


Рис. 7 Схема установки для стереолитографического синтеза: 1- реактор, 2 – дно реактора, 3 – источник видимого света, 4 – маска, 5 – ФПК, 6 – дозатор композиции, 7 – слой полимерного объекта, 8 – подвижная платформа.

3D-Модель выращивалась из монослоя ФПК, залитой в реактор с прозрачным дном, подъёмом платформы с изготавливаемой моделью вверх (инвертированная стереолитография). Решалась задача нахождения условий синтеза 3D-моделей из монолитных и пористых полимерных слоёв толщиной 0.5 - 4 мм для дальнейших исследований по созданию костнозамещающих материалов. В качестве модельной порообразующей системы использовалась смесь ОКМ-2 - 1-бутанол (30 масс.%). Исследованы композиции на основе **Q-1**, **Q-2**, бис-*o*-бензохинонов **1** и **3**. Из композиций, содержащих **Q-1** (5 мМ) – ДМЭА (0.1 М) (ФПК-1) и бис-хинон **3** (5 мМ) – ДМЭА (0.1 М) (ФПК-2) были послойно синтезированы тестовые 3D-модели (толщина

слоя 0.5 мм), включающие расположенные на различном расстоянии стенки и отверстия в них (Рис. 8(а)). Толщина стенок 2 мм, расстояние между ними – 2, 3, 4 и 5 мм. Эксперименты проводили с ФПК сразу после их приготовления, через 24 и 96 часов хранения (20°C). Фото моделей из композиций после 24 (ФПК-1) и 96 (ФПК-2) часов хранения приведены на рис. 8(б). Видно, что модель на основе хинона **3** бесцветна, тогда как модель из ФПК-1 (**Q-1**) окрашена и цвет ее усиливается со временем хранения композиции. В таблице 4 приведены геометрические характеристики выращенных моделей и времена экспонирования одного слоя в зависимости от времени хранения ФПК. Из них следует, что по сравнению с ФПК-1 композиция на основе полифункционального хинона **3** более светочувствительна и стабильна, и полученные из неё модели лучше воспроизводят математическую модель.

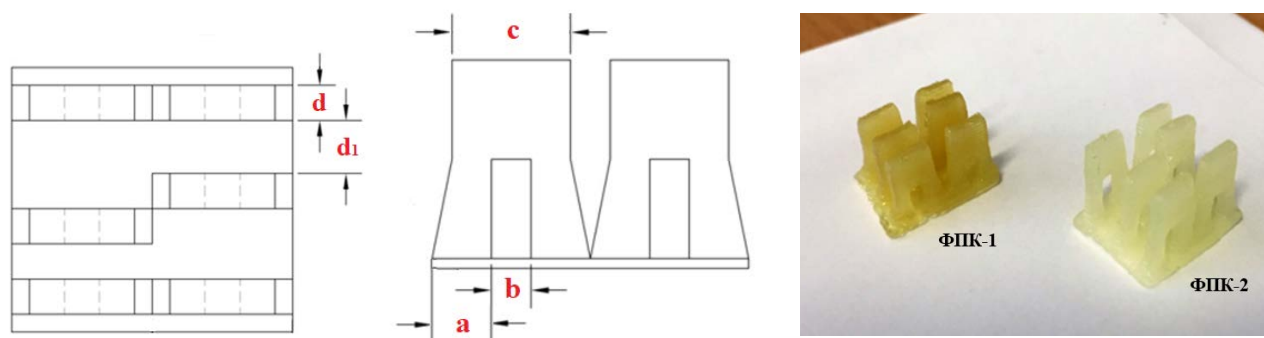


Рис. 8. Чертеж математической 3D-модели и пористые полимерные модели из ФПК- (слева, 24 часа хранения ФПК) и ФПК-2 (справа, 96 часов хранения ФПК).

Таблица 4. Светочувствительность ФПК на основе **Q-1** и **3** (ДМЭА) при толщине слоя 0.5 мм, геометрические характеристики моделей в зависимости от времени хранения ФПК.

Хинон	Время хранения ФПК, ч	Время экспонирования одного слоя, сек	Заданные и экспериментальные параметры модели				
			a, мм	b, мм	c, мм	d, мм	d ₁ , мм
			3	2	6	2	3
Q-1	0	32	2.8	1.9	5.8	2.2	3.1
	24	32.5	3.1	1.7	5.8	2.1	2.9
	96	40	3.2	1.8	5.7	2.3	2.6
3	0	22.5	3.1	2	5.9	2.1	3.2
	24	22.5	3.2	1.9	5.9	1.8	3.2
	96	22.5	2.9	1.9	5.9	1.8	3.1

2. Полифункциональные фотоинициаторы на основе

α,α -бис(арилиден)циклопентанона

2.1. Синтез и фотофизические превращения полифункциональных

α,α -бис(арилиден)циклопентанонов

Несимметричные диметакрилаты (**7** и **8**) и симметричный тетраметакрилат α,α -бис(арилиден)циклопентанона (**9**) (Схема 4) были получены из замещенного циклопентанона и ((4-формилфенил)азандиил)бис(этан-2,1-диил)дibenзоата по реакции альдольной конденсации с дальнейшим метакрилированием периферийных OH-групп хлорангидридом метакриловой кислоты. Все полученные соединения выделены и охарактеризованы методами ЯМР, ИК и УФ-спектроскопиями. Для **8** и **9** выращены монокристаллы и их структура подтверждена с методом РСА (Схема 4). Исследования по фотохимии, одно- и двухфотонной фотополимеризации инициаторов **7** - **9** проведены в сравнении с известным фотоинициатором МВАС (Схема 4). Красители **7** - **9** имеют интенсивные полосы поглощения с максимумами в области 450 - 470 нм и флуоресценции ~ 560 - 570 нм; квантовый выход флуоресценции **9** ~ 0.09; сечение двухфотонного поглощения (σ) для **9** ~ 150 GM. Эти характеристики делают данные соединения потенциально способными инициировать двухфотонную фотополимеризацию под действием излучения титан-сапфирового лазера (780 – 800 нм).

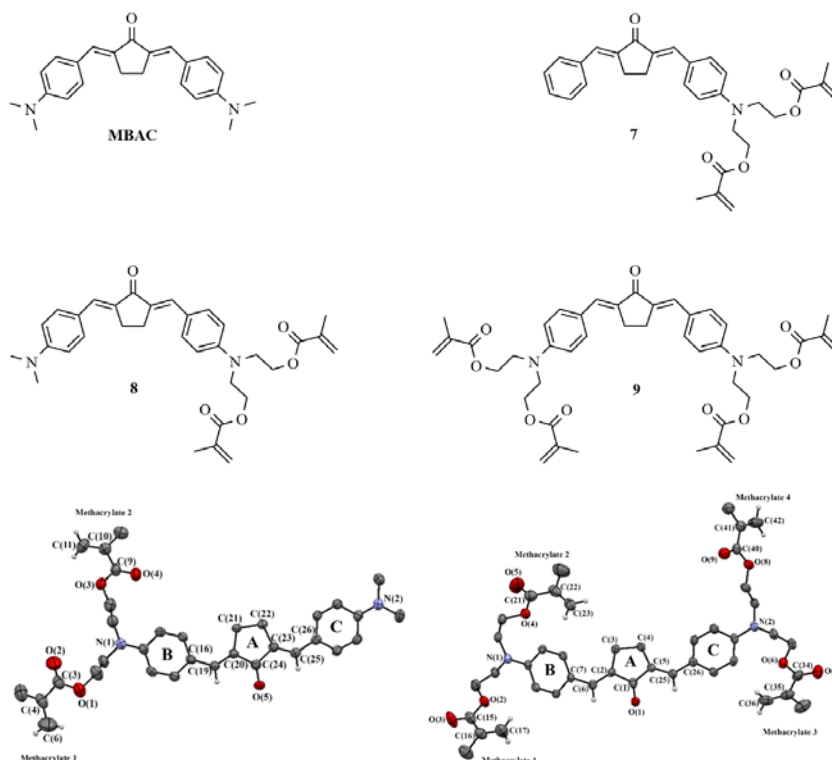


Схема 4

Таблица 4. Фотофизические характеристики соединений **7 – 9** и **МВАС** (ДМСО)

Краситель	$\lambda_{\text{полг}}, \text{нм}$	$\epsilon, \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{фл}}, \text{нм}$	$\Phi_{\text{фл}}$	$\sigma, \text{ГМ}$
7	453	59120	576	-	-
8	472	78200	564	-	-
9	470	77800	547	0.09	147
МВАС	475	79400	560	0.13*	526*

*литературные данные.

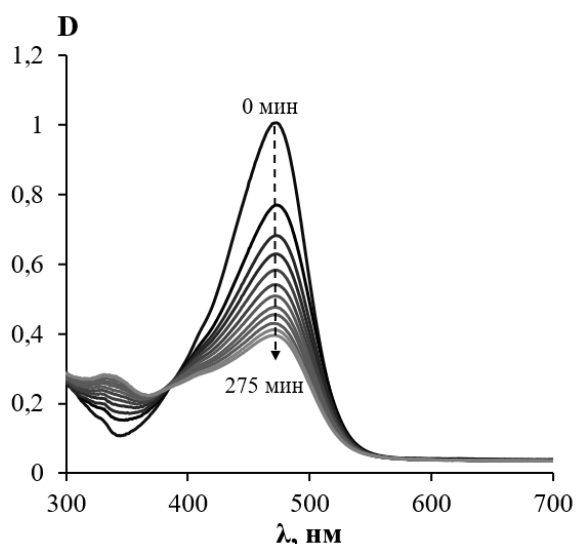


Рис. 7. Изменения спектров поглощения раствора **9** в ДМСО при облучении светом $\lambda = 395 \text{ нм}$ мощностью 20 мВт/см^2 , воздух.

Облучение растворов красителей **7 – 9** в ДМСО светом $\lambda=395 \text{ нм}$ приводит к их обесцвечиванию (Рис. 7). Молекулы **7 – 9** содержат карбонильные группы и третичные аминогруппы. Это предполагает возможность протекания реакции фотовосстановления одной молекулы красителя за счёт другой. Кинетика фотопревращения

красителей описывается кинетическим уравнением реакции 2-го порядка и соответствует межмолекулярному механизму переноса электрона и протона. Наблюдаемая константа скорости фотопревращения красителя **8** в 3.3 раза больше ($k = 1327 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$), чем для **9** ($k = 405 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$); для **7** $k = 248 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Вероятно, такое различие обусловлено легкостью образования комплекса столкновения в случае красителя **8**, поскольку доступ к одной из Н-донорных аминогрупп не затруднен объемными этилметакрилатными группами.

2.2. Фотоиницирующая активность красителей **7 – 9** в процессах одно- и двухфотонной фотополимеризации триакрилата ПЭТА

На рис. 8 представлены кинетические кривые фотополимеризации композиций К1-К8, состав и кинетические параметры фотополимеризации которых представлены в таблице 5. Видно, что наибольшей эффективностью инициирования обладает краситель/фотоинициатор **9** в составе композиции К5 (кривая 5, Рис. 8). Увеличение

концентрации **9** в ФПК в 10 раз, а также добавление аминов приводит к увеличению начальной скорости и предельной конверсии ПЭТА (кривые 5 - 7).

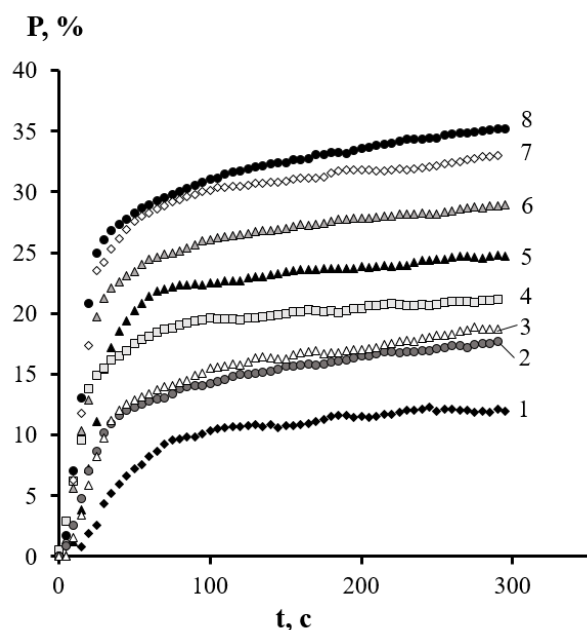


Рис. 8. Кинетические кривые однофотонной фотополимеризации ПЭТА: К1 (1), К2 (2), К3 (3), К4 (4), К5 (5), К6 (6), К7 (7), К8 (8). $\lambda = 395$ и 405 нм, мощность 33.6 мВт/см². Воздух.

Эксперименты по определению фотоинициирующей способности красителей / фотоинициаторов **7 - 9** в реакции двухфотонной полимеризации выполнены на установке Nanoscribe Photonics Professional (Германия). Для определения порога фотополимеризации и переэкспозиции проводили тест, в котором варьировали мощность лазерного излучения и скорость его сканирования. Разность мощностей между порогом полимеризации и переэкспозицией представляет собой рабочий диапазон мощностей фотополимеризации или «окно изготовления» (FW - fabrication window). Стандартная рабочая скорость сканирования луча для изготовления 3D-наноструктур составляет 100 мкм/с.

Таблица 5. Кинетические параметры однофотонной фотополимеризации ПЭТА в присутствии МВАС и **7 - 9** ($\lambda=395$ и 405 нм, мощность 33.6 мВт/см², воздух) и окна изготовления 3D-структур методом двухфотонной фотополимеризации (FW) при скорости сканирования 100 мкм/с (ТЭА – триэтаноламин).

№	Фотоинициатор (ФИ)	[ФИ], мМ	Амин [амин] = 1 мМ	$W_{\max} \times 10^3, \text{с}^{-1}$	P, %	FW, мВт
К1	МВАС	2.5	-	2.2	12	$17 \div 30$
К2	7	2.5	-	3.9	17	$10 \div 47$
К3	8	2.5	-	4.0	19	$6 \div 50$
К4	7	11.5	-	5.3	24	$3 \div 22$
К5	9	2.5	-	6.7	22	$6 \div 50$
К6	9	11.5	-	7.8	28	$2 \div 42$
К7	9	11.5	ТЭА	11.0	31	-
К8	9	11.5	ДМА	12.6	35	-

Величины порога полимеризации композиций характеризуют их светочувствительность в процессе двухфотонной полимеризации. Значения порогов полимеризации хорошо коррелируют с данными по скоростям однофотонной полимеризации – порог полимеризации в двухфотонном процессе уменьшается с увеличением скорости в однофотонном процессе. Состав К6 обладает наибольшей светочувствительностью в одно- и двухфотонной фотополимеризации. Сравнение фотоинициаторов 7 – 9 с их неметакрилированным аналогом МВАС показывает, что наличие в структуре красителя метакрилатных групп увеличивает светочувствительность композиции и существенно расширяет рабочий диапазон мощностей при двухфотонной фотополимеризации.

2.3. Изготовление 3D-микроструктур с помощью двухфотонной фотополимеризации

3D-Микроструктуры изготовлены на установке Nanoscribe Photonic Professional с DLW-режимом литографии. Композиция К6 экспонировалась сфокусированным лучом фемтосекундного лазера с длиной волны 780 нм (объектив Zeiss PlanApo с числовой апертурой NA=1.4). Определены оптимальные параметры фотополимеризации – мощность излучения и скорость сканирования лазерного луча. 3D-Микроструктуры сложной архитектуры были изготовлены при мощности излучения 6 мВт и линейной скорости литографии 100 мкм/с (Рис. 9). Для изготовления структур с шириной линии менее 100 нм сформированы объекты, состоящие из массива опорных линий («рельсы») и массива тонких линий («шпалы»), созданных в режиме припороговой фотолитографии (Рис. 10 (а)).

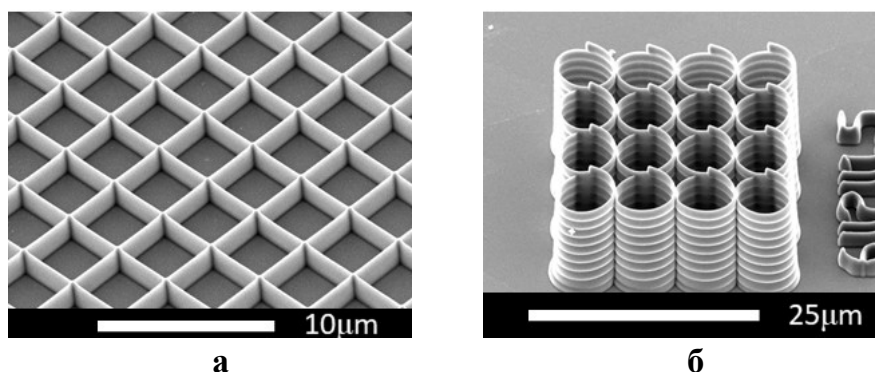


Рис. 9. SEM-изображения полимерных структур, полученных из композиции К6 методом DLW-стереолитографии: клеточный каркас с размером клетки 4 мкм (а); цилиндрическая спиральная структура с шагом спирали 1.5 мкм (б).

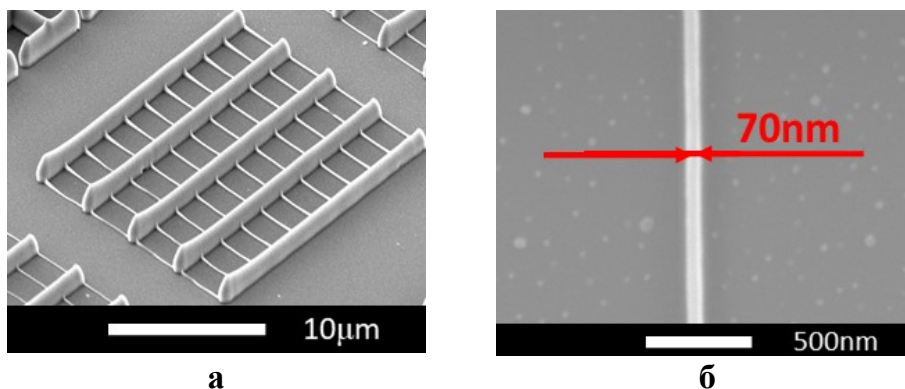


Рис. 10. SEM-изображения полимерных структур «шпалы-рельсы» (а) и наименьшего размера литографического элемента для данной структуры (б), полученных из композиции состава К6 методом DLW-стереолитографии.

Среди линейных структур («шпал») (Рис. 10 (а)) получены элементы с латеральным размером 70 ± 5 нм (менее $\lambda/10$) (Рис. 10 (б)), что является рекордной толщиной линии для композиций и процессов без фотоуправляемого ингибирования.

2.4. Миграционные характеристики фотоинициатора 9 в полимере и биосовместимость полимеров на его основе

В ходе полимеризации метакрилатные группы фотоинициатора 9 способны встраиваться в полимерную матрицу, предотвращая вымывание непрореагировавших молекул инициатора из конечного полимера. Результаты экспериментов по вымыванию фотоинициаторов МВАС и 9 из полимеров, полученных из композиций К1, К5 и К6, приведены в таблице 6. Из полимера из К1 вымывается 90 % МВАС, тогда как полимеры из К5 и К6 показывают низкую степень миграции 9 (~13 %) за 20 дней выдерживания образцов в ДМСО. При добавлении в К1 ДАК вымывается 11 % МВАС, а из полимеров на основе К5 и К6 с ДАК вымывания 9 не обнаружено.

Таблица 6. Содержание МВАС и 9 в экстракте (ДМСО) по отношению к начальной концентрации фотоинициаторов в ФПК, %.

ФПК	Содержание инициатора в экстракте, %			
	2 дня	5 дней	10 дней	20 дней
К1 ^а	64.7	88.3	88.9	89.8
К1 + ДАК ^б	9.4	10.0	10.8	11.0
К5 ^а	9.3	10.8	11.0	11.2
К5 + ДАК ^б	0	0	0	0
К6 ^а	13.1	13.2	13.3	13.4
К6 + ДАК ^б	0	0	0	0

^а 1.5 ч (4 ч для К6) LED@395, ^б 1.5 ч (4 ч для К6) LED@395 и 1.5 ч лампа

Для полимеров из K1 и K6 с ДАК проведены исследования цитотоксичности, адгезии и жизнеспособности поверхностно зависимых клеток (дермальных фибробластов человека) при культивировании их на поверхности полимеров. По результатам МТТ-теста полимер, из ФПК K6+ДАК, нецитотоксичен после одного и семи дней экстракции образца в ростовой среде. Методом флуоресцентной микроскопии на поверхности образцов K1+ДАК (Рис. 11 (а)) наблюдается преобладание ядер мертвых клеток, окрашенных зеленым цветом (53 – 57%), и меньшее количество «синих» ядер жизнеспособных клеток. Напротив, на поверхности материала K6+ДАК обнаружено большое количество крупных правильных по форме жизнеспособных клеточных ядер (доля мертвых клеток 1-2 %) (Рис. 11 (б)). При культивировании на образцах из K6 + ДАК в течение 48 часов фибробласты хорошо адгезировались: клетки имеют типичную веретенообразную или звездчатую форму с выраженными отростками. Кроме того, наблюдается деление клеток. Полученные результаты говорят о том, что полимер из ПЭТА с тетра-метакрилат- α,α -бис(арилиден)циклопентаноновым фотоинициатором является биосовместимым.

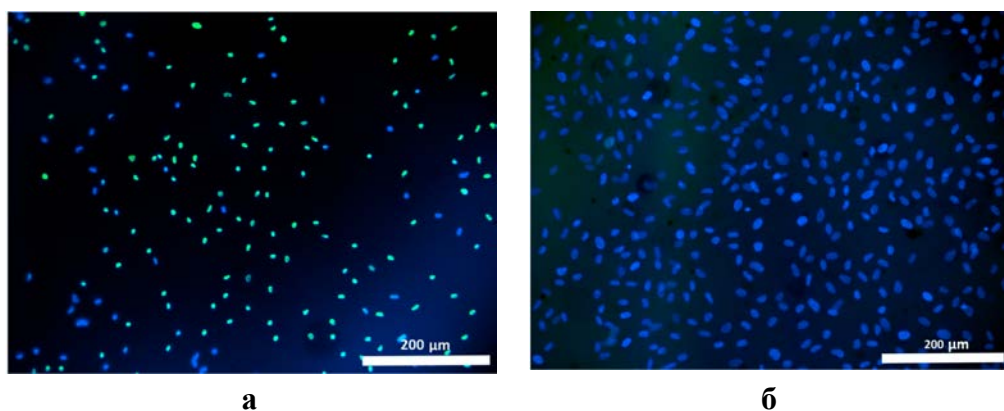


Рис. 12. Ядра дермальных фибробластов человека после 24 ч культивирования на поверхности полимерных образцов с инициаторами: **K1** + ДАК (а); **K6** + ДАК (б). Флуоресцентная микроскопия, флуорохром Hoechst 3334 (BDPharmingen™) - синие пятна – ядра жизнеспособных клеток, флуорохром NucGreen™ Dead 488 (Invitrogen™) – зеленые пятна – ядра мертвых клеток; SW. 100х.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика и синтезировано восемь новых хинонов: два хинон(мет)акрилата и шесть бис-*o*-бензохинонов с линейными мостиками, содержащими от 6 до 10 атомов углерода и кислорода.
2. Показано, что полученные полифункциональные *o*-бензохиноны в присутствии третичных аминов под действием видимого излучения фотовосстанавливаются и инициируют полимеризацию диметакрилового мономера ОКМ-2. Установлено, что кинетические параметры данных реакций менее чувствительны к кислороду по сравнению с кинетическими параметрами этих реакций с использованием известных *o*-бензохинонов.
3. Установлено, что новые хиноны стабильны в составе фотополимеризующихся композиций. Характеристики композиций на их основе также стабильны в условиях стереолитографического синтеза 3D-объектов из толстых слоёв, обладают в 1.5 – 2 раза большей светочувствительностью, полученные 3D-объекты точнее воспроизводят заданную геометрию по сравнению с составами на основе известных *o*-бензохиноновых фотоинициирующих систем.
4. Впервые синтезированы три полифункциональных α,α -бис(арилиден)циклопентанона: два ди- и один тетра-метакрилат- α,α -бис(арилиден)циклопентанона, определены их фотофизические характеристики. Установлено, что все они инициируют одно- и двухфотонную фотополимеризацию. Найдена прямая корреляция между эффективностью инициирования красителями того и другого процесса. Из фотополимеризующейся композиции на основе тетраметакрилатсодержащего красителя методом DLW-нанолиитографии изготовлены 3D-структуры с рекордной для композиций и процессов без фотоуправляемого ингибирования минимальной шириной линии 70 нм.
5. Установлено, что фотополимеризация триакрилата ПЭТА в присутствии тетраметакрилата α,α -бис(арилиден)циклопентанона и динитрила азоизомасляной кислоты приводит к образованию биосовместимого полимера.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Zhiganshina, E. R.** Trans-etherification of catechol-type benzylic ether with diols as a route to new sterically hindered bis-catechols / E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, A. S. Shavyrin, E. V. Baranov, S. A. Chesnokov // *Mendeleev Communications* – 2019. – V. 29. – P. 91–93.
2. Бухвалова, С. Ю. Новые пространственно экранированные бис-*o*-бензохиноны с электронодонорными мостиковыми группами и биядерные катехолатные комплексы трифенилсурьмы(V) на их основе / С. Ю. Бухвалова, Э. Р. Жиганшина, Т. В. Астафьева, М. В. Арсеньев, Е. В. Баранов, С. А. Чесноков, А. И. Поддельский // *Координационная химия*. - 2020. - Т. 46, № 12. - С. 817–827.
3. **Zhiganshina, E. R.** Photopolymerization of OCDMA dimetacrylate initiated by 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-quinone and its bis-*o*-benzoquinone / E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, A. N. Konev, Yu. V. Chechet, S. A. Chesnokov // *Key Engineering Materials* – 2020. – V. 869. – P. 129– 134.
4. **Zhiganshina, E. R.** Tetramethacrylic benzylidene cyclopentanone dye for one- and two-photon photopolymerization / E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, D. A. Chubich, D. A. Kolymagin, A. V. Pisarenko, D. S. Burkatovsky, E. V. Baranov, A. G. Vitukhnovsky, A.N. Lobanov, R. P. Matital, D. Ya. Aleynik, S. A. Chesnokov // *European Polymer Journal* – 2022. – V. 162, № 110917.
5. **Жиганшина, Э. Р.** (Мет)акрилатсодержащие фотоинициаторы свободнорадикальной полимеризации на основе пространственно-экранированных *o*-бензохинонов / Э. Р. Жиганшина, В. С. Лысенков, Т. И. Лопатина, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков // *Химия высоких энергий* – 2022. – Т. 56, № 3. – С. 186–192.
6. **Жиганшина, Э. Р.** Синтез и фотохимические превращения ди-*o*-бензохинонов / Э. Р. Жиганшина, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков // XXIII Нижегородская сессия молодых ученых, Нижний Новгород, 2018, С. 68.
7. **Zhiganshina, E. R.** Bis-*o*-benzoquinones as photoactive components of visible light-induced free radical polymerization of (meth)acrylic oligomers / E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, M. P. Shurygina, Yu.V. Chechet, N.A. Lenshina, S. A. Chesnokov // 14th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science”, Saint Petersburg, 2018, P. 57.

8. **Жиганшина, Э. Р.** Синтез и фотохимические превращения *o*-бензохинонов / Э. Р. Жиганшина, М. В. Арсеньев, М. П. Шурыгина, Е. А. Челноков, Ю.В. Чечет, С. А. Чесноков // Марковниковские чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней, 2019, Москва, С. 46.
9. **Жиганшина, Э. Р.** Бис-*o*-бензохиноны – фотоактивные компоненты свободно-радикальной полимеризации олигоэфир(мет)акрилатов под действием видимого излучения / Э. Р. Жиганшина, М. В. Арсеньев, Ю.В. Чечет, С. А. Чесноков // Cluster of International Conferences Topical Problems of Modern Chemistry «XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров», Нижний Новгород, 2019, С. 58.
10. **Zhiganshina, E. R.** Novel visible light initiators based on *o*-benzoquinone for free-radical polymerization / E. R. Zhiganshina, M. V. Arsenyev, A. N. Konev, Yu.V. Chechet, S. A. Chesnokov // 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists “Modern problems of polymer science”, Saint Petersburg, 2019, P. 104.
11. **Жиганшина, Э. Р.** Новый тетраметакриловый фотоинициатор для двухфотонной полимеризации / Э. Р. Жиганшина, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков // XVII Международная научно-практическая конференция. Новые композиционные материалы. Микитаевские чтения, Нальчик, 2021, С. 49.
12. **Жиганшина, Э. Р.** Полифункциональные фотоинициаторы *o*-хинонового типа в свободно-радикальной полимеризации под действием видимого излучения / Э. Р. Жиганшина, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков // XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2021, С. 57.
13. **Жиганшина, Э. Р.** Исследование нового тетраметакрилового инициатора в одно- и двухфотонной фотополимеризации / Э. Р. Жиганшина, М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков // XXVI Нижегородская сессия молодых ученых, Нижний Новгород, 2021, С. 199.