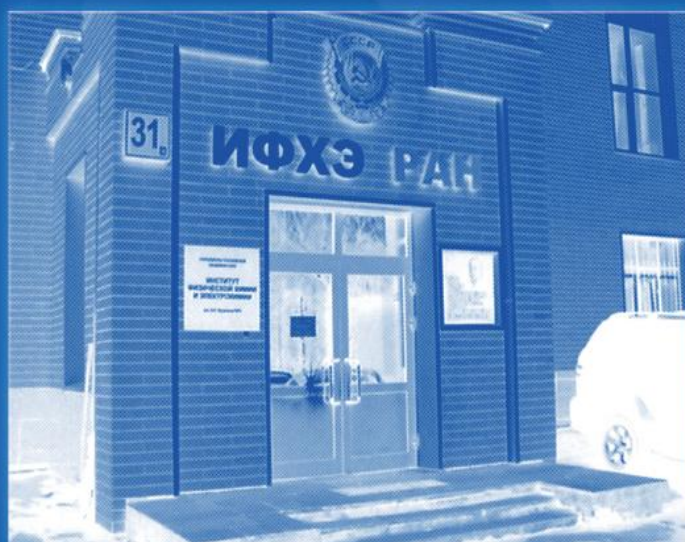


*Минобрнауки России  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии  
имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук*

**XVI КОНФЕРЕНЦИЯ  
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ  
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН**

**ФИЗИКОХИМИЯ – 2021**

**6-10 декабря 2021**



**Тезисы докладов**



*Москва*



**Минобрнауки России**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук**

**XVI КОНФЕРЕНЦИЯ  
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ  
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН  
«ФИЗИКОХИМИЯ – 2021»**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

**6 – 10 ДЕКАБРЯ, 2021  
г. МОСКВА**

УДК 544  
ББК 24.5  
Ф50

Утверждено к печати Федеральным государственным бюджетным  
учреждением науки Институтом физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук

**Ф50** ФИЗИКОХИМИЯ – 2021: XVI Конференция молодых ученых,  
аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 6 – 10 декабря, 2021. *Сборник тезисов  
докладов.* — М.: ИФХЭ РАН, 2021. – 191 с.

ISBN 978-5-00202-069-0

Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов – ежегодное научное мероприятие, организуемое и проводимое Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук. Целью конференции является ознакомление молодых ученых с перспективами и новейшими достижениями фундаментальных и прикладных научных исследований по таким направлениям, как коллоидно-поверхностные явления и адсорбционные процессы, физикохимия нано- и супрамолекулярных систем, физико-химические проблемы коррозии и защита от нее, электрохимия, защитные покрытия, кристаллизация, радиохимия и химия высоких энергий.

Сборник включает тезисы устных докладов, а также публикации по следующим направлениям: физикохимия нано- и супрамолекулярных систем; поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика и адсорбционные процессы; химия и технология радиоактивных элементов, радиоэкология и радиационная химия; химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления; электрохимия.

В рамках конференции проводится конкурс научных работ на соискание премий имени выдающихся ученых ИФХЭ РАН, а также конкурс научных работ участников конференции, по итогам которого присуждаются I, II и III места.

Тезисы докладов представлены в авторской редакции.

Для широкого круга специалистов научно-исследовательских групп, организаций, молодых ученых, аспирантов и студентов, занимающихся исследованиями в области физической химии.

*Научное издание*

Подготовка материалов: *Т.А. Кулькова*

Дизайн обложки: *Н.А. Поляков*

Печать: *Д.Н. Тюрин*

ISBN 978-5-00202-069-0

© Авторы научных статей, 2021

© ИФХЭ РАН

## **Организаторы конференции**

Дирекция ИФХЭ РАН  
Ученый совет ИФХЭ РАН  
Совет молодых ученых ИФХЭ РАН

## **Председатель конференции**

академик А.Ю. Цивадзе

## **Заместители председателя**

член-корреспондент РАН А.К. Буряк  
академик РАН Л.Б. Бойнович  
член-корреспондент РАН Б.Г. Ершов  
д.х.н. В.Н. Андреев  
д.ф.-м.н. О.В. Батищев  
д.х.н. В.А. Котенев  
д.х.н. Ю.И. Кузнецов



**«ОБЪЕДИНЕННАЯ СЕКЦИЯ КАНДИДАТОВ НАУК»**

*Председатель секции –  
д.х.н. М.А. Калинина*

*Ученый секретарь –  
Т.А. Кулькова*

УДК 620.193.81

**НЕУСТОЙЧИВЫЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ****Волков М.А.**

*Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,  
117342, Москва, ул. Обручева, д.40, стр.1; e-mail: [mendeleev93@Yandex.ru](mailto:mendeleev93@Yandex.ru)*

За последние несколько лет было установлено, что пертехнетат-ионы способны к самовосстановлению до промежуточных степеней окисления в высококонцентрированных растворах сильных кислот и их ангидридов. Восстановленные формы в условиях отсутствия окислителей также способны к формальному понижению степеней окисления в подобных растворах без участия в ОВР. Некоторые схожие свойства, но в гораздо меньшей степени выявлены и у рения.

Over the past few years, it has been established that pertechnetate ions are capable of self-reduction to intermediate oxidation states in highly concentrated solutions of strong acids and their anhydrides. Reduced forms in the absence of oxidizing agents are also ways to formally lower the oxidation states in similar solutions without participation in ORP. Some similar properties, but to a much lesser extent, are also revealed in rhenium.

Восстановление пертехнетат-ионов в высококонцентрированных растворах серной, фосфорной, уксусной и некоторых суперкислот, к примеру, трифторметансерной, приводит к образованию гетеровалентных олигомерных форм технециевой кислоты и ее солей. Степень окисления технеция, по-видимому не зависит от силы кислоты и в большинстве случаев образуются соединения  $Tc(VII)-Tc(V)$ , где атомы гетеровалентного технеция связываются через кислородные мостики. Образование соединений  $Tc(V)$  в растворах наблюдается достаточно редко, по-видимому на их устойчивость сильно сказывается наличие в системе воды.

Промежуточные формы технеция в безводных растворах кислот также склонны к образованию олигомерных и полимерных форм. Соединения  $Tc(IV)$  в безводных органических кислотах образуют кластерные формы, где понятие степени окисления уже не применимо и применимо к этим веществам лишь формально.

УДК 001.4:629.73-757.42(083.74)

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗМЕРЕНИЮ АДГЕЗИОННОЙ  
ПРОЧНОСТИ КОНТАКТА ЛЬДА  
С ЛЬДОФОБНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ**

**Емельяненко К.А.<sup>1</sup>, Филин Д.В.**

<sup>1</sup> *Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [kaemel@phycs.ac.ru](mailto:kaemel@phycs.ac.ru)*

Был предложен новый метод измерения сдвиговой адгезионной прочности контакта лед/подложка. Высокая статистическая достоверность результатов и прецизионный контроль экспериментальных условий позволили обнаружить и проанализировать новые фундаментальные закономерности адгезии льда к льдофобным покрытиям.

A new shear ice adhesion strength measurement method was proposed and implemented. The ability to study multiple ice detachment events within one experiment with determination of rupture threshold for each event allowed to analyze new fundamental features of ice behavior on ice-phobic coatings.

Создание новых льдофобных материалов имеет важное прикладное значение для эффективной и безопасной эксплуатации технических сооружений, линий энергопередач, летательных аппаратов, кораблей. Однако, большое количество факторов, влияющих на прочность адгезионного контакта лед/поверхность, а именно тип льда и способ намораживания, температура, влажность и время выдержки, метод отрыва, делает сложным не только сравнение количественных значений полученных в разных лабораториях, но и сравнение результатов полученных в разных экспериментах в одной лаборатории.

В этой связи особенно остро стоит вопрос о статистически достоверных методах измерения прочности адгезионного контакта льда и о контроле условий эксперимента. В данной работе мы предложили и реализовали метод измерения адгезионной прочности, основанный на приложении центробежной силы ко льду на поверхности. Особенностью данной установки является применение центрифуги с управляемой скоростью вращения и стробоскопического эффекта позволяющих прецизионно фиксировать пороговую величину силы необходимой для отрыва льда для каждого образца в отдельности. Кроме того, установка позволяет одновременно исследовать большое количество образцов приготовленных в одинаковых условиях. Использование климатической камеры с изотропным распределением температуры, а также независимого

измерения температуры и влажности позволяет точно устанавливать условия образования льда и минимизировать невоспроизводимость связанную с такими возмущающими факторами, как десублимация ледяного гало, перекристаллизация поверхностного слоя и колебания температуры во время выдержки.

С использованием этой установки были исследована адгезионная прочность контакта лед/льдофобное покрытие. Статистический анализ большого количества событий отрыва впервые позволил достоверно отделить влияние времени выдержки, условий льдообразования и деградации подложки друг от друга и позволил обнаружить новые фундаментальные закономерности адгезии льда к льдофобным покрытиям.

В частности, впервые было показано, что прочность адгезионного контакта льда с шероховатыми поверхностями падает со временем выдержки при постоянной температуре. Был предложен механизм объясняющий такое поведение, связанный с появлением метастабильных менисков льда во время рекалесцентной кристаллизации, что приводит к большой площади и прочности адгезионного контакта. При этом продолжительная выдержка приводит к сублимации метастабильных образований и значительному снижению прочности контакта.

Было показано, что наличие квазижидкого слоя на границе лед/поверхность в случае покрытий с развитой шероховатостью приводит к облегчению скольжения вблизи вершин выступов и как результат к спонтанному разрыву контакта при существенно меньших пороговых, но продолжительных нагрузках.

Кроме того, было показано, что вопреки распространенному в литературе мнению о важности роли влажности в момент льдообразования на прочность адгезионного контакта, корреляция между адгезионной прочностью и влажностью практически отсутствует.

Наконец, большой объем статистических данных позволил надежно проанализировать деградацию супергидрофобных покрытий и покрытий с пропиткой при периодическом формировании и отрыве льда. Было показано, что хотя покрытия с пропиткой демонстрируют существенно меньшие начальные величины прочности адгезионного контакта, чем супергидрофобные покрытия для них характерна существенно более быстрая деградация. Это объясняется как уносом пропитывающего материала, так и механическим разрушением идущим гораздо более активно за счет эффекта Ребиндера.

УДК 620.197.3

**СТРУКТУРИЗАЦИЯ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК НА СПЛАВЕ МА8<sup>1</sup>****Лучкин А.Ю.**

*Лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов ИФХЭ РАН  
117342, Москва, ул. Обручева, д.40; e-mail: [skay54@yandex.ru](mailto:skay54@yandex.ru)*

Исследовано поведением пленок 5-хлорбензотриазола, сформированных из газопаровой среды при повышенных температурах на коррозионное и электрохимическое поведение сплава МА8. Установлено, что с увеличением времени выдержки на воздухе после формирования пленки коррозионная стойкость МА8 возрастает и достигает максимума через 7 суток.

The behavior of 5-chlorobenzotriazole films formed from a gas-vapor medium at elevated temperatures on the corrosive and electrochemical behavior of the MA8 alloy has been investigated. It was found that with an increase in the exposure time in the air after the formation of the film, the corrosion resistance of MA8 increases and reaches a maximum after 7 days.

Широкому распространению магния и его сплавов препятствует их низкая коррозионная стойкость. Перспективным направлением повышения коррозионной стойкости магния является применение ингибиторов коррозии. В последние десятилетия исследовано множество соединений в качестве ингибиторов коррозии магния. В подавляющем большинстве случаев такие ингибиторы наносятся из растворов. Однако, в настоящее время практически отсутствуют исследования посвященные парофазным средствам защиты магния и его сплавов.

Перспективным направлением в парофазной защите является так называемый камерный метод пассивации металлов и сплавов. Суть камерной пассивации заключается в кратковременной обработке металла в парах органических соединений при повышенных температурах [1]. При этом на поверхности металлов формируются тончайшие окисдно-ингибиторные пленки, эффективно предотвращающие возникновение коррозионных поражений. Ранее [2] нами была показана возможность

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено в рамках Программы фундаментальных научных исследований Государственной академии наук на 2019-2021 годы по теме: «Разработка фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокompозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (номер государственной регистрации АААА-А18-118121090043-0).

применения камерного способа защиты для защиты сплава МА8. Сформированная в парах 5-хлор-1,2,3-1Н-бензотриазола (ХБТА) оксидно-ингибиторная пленка гидрофобизировала поверхность и эффективно подавляла анодное растворение магния, обеспечивая увеличение времени полной защиты в 18 раз по сравнению с необработанным образцом в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги.

Данная работа посвящена исследованию изменений свойств пленки с течением времени выдержки МА8 на воздухе после пассивации.

Ускоренные коррозионные испытания показали, что с увеличением времени выдержки образца МА8 после пассивации в парах ХБТА, защитное последствие пленки существенно увеличивается. Так, максимальное защитное последствие достигается после 7 суток экспозиции образца на воздухе при комнатной температуре. Увеличение температуры выдержки образцов до 40 и 60°C уменьшает время достижения максимального защитного действия до 3 и 1 суток соответственно (Рис.1).

Результаты коррозионных испытаний подтверждаются результатами спектроскопии электрохимического импеданса. Показано на примере образцов, выдержанных при комнатной температуре, что с течением времени существенно возрастает сопротивление оксидно-ингибиторной пленки.

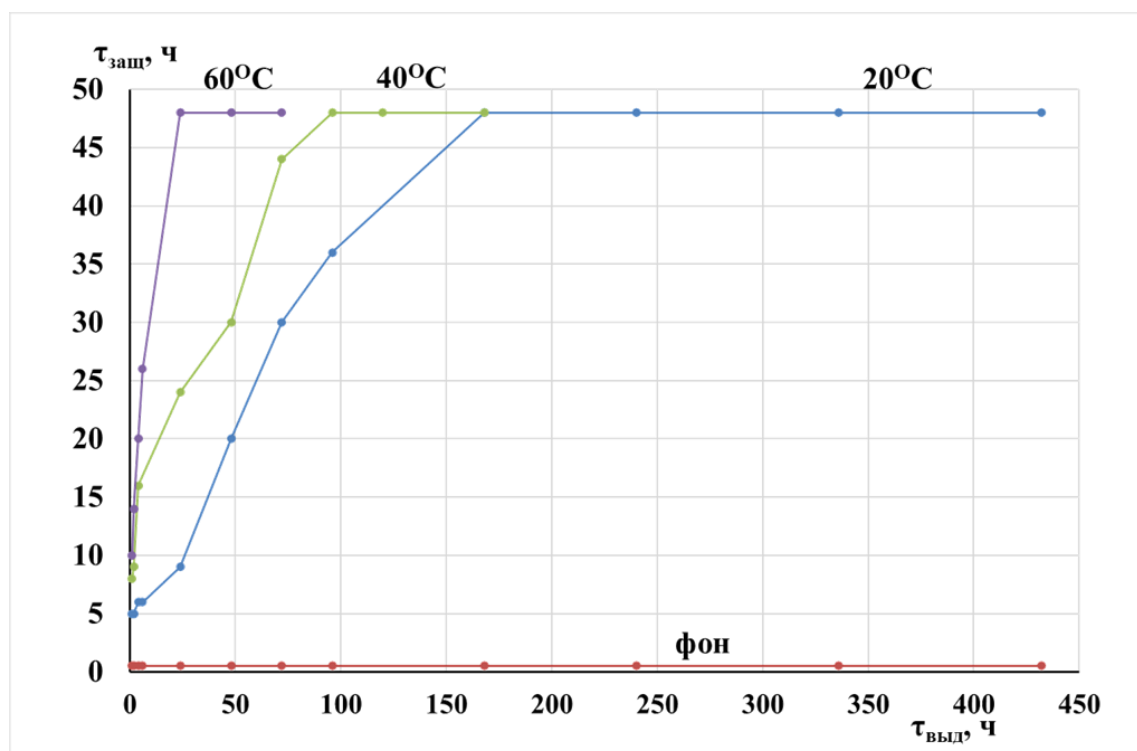


Рис. 1. Результаты ускоренных коррозионных испытаний в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги на образцах. Условия камерной обработки до экспозиции на воздухе: 150°C, 1 час

Анализ РФЭ-спектров показал, что такое явление связана с превращением поверхностного оксида в гидроксид по действием паров воды воздуха. Исследования поверхности сплава МА8 с помощью сканирующей электронной микроскопии показали, что с течением времени на поверхности после обработки в парах ХБТА формируются сферические структуры, состоящие из оксида и гидроксида магния. Вероятно, с формированием таких структур связано повышение коррозионной стойкости МА8.

#### **Литература**

1. Патент РФ 2 649 354. Способ защиты металлов от атмосферной коррозии. 10.03.2017.
2. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Архипушкин И.А., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И. 5-хлор-1,2,3-бензотриазол как камерный ингибитор коррозии магниевого сплава МА8 // Коррозия: материалы, защита. – 2020. – №4. – С. 27-35.



УДК 620.197.3

**ГИДРОФОБНЫЕ И ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА  
ПЛЕНОК ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ, СФОРМИРОВАННЫХ НА  
ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АД31**

**Семилетов А.М.**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов,  
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [semal1990@mail.ru](mailto:semal1990@mail.ru)*

В работе показана возможность супергидрофобизации поверхности алюминиевого сплава АД31, предварительно подвергнутого лазерной обработке, а затем модифицированного в этанольных растворах триалкоксисиланов. Защитная способность формируемых покрытий оценивали электрохимическими и коррозионными испытаниями.

The possibility of superhydrophobization of the surface of aluminum alloy AD31, subjected to laser treatment and then modified in ethanol solutions of trialkoxysilanes, is shown. The protective ability of the formed coatings was evaluated by electrochemical and corrosion tests.

В последнее время значительный интерес, в качестве потенциальных ИК, привлекают к себе различные триалкоксисиланы (ТАС) [1]. Они способны формировать на поверхности металлов самоорганизующиеся молекулярные слои, что позволяет их использование для защиты от коррозии.

Ингибирование коррозии ТАС обусловлено их взаимодействием с поверхностными гидроксильными группами металлов с образованием металлосилоксановых ковалентных связей  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Me}-$  и поликонденсацией соседних молекул в поверхностном силоксановом слое [2]. В [3] показано, что ТАС хемосорбируются из водных растворов на поверхности алюминия и способны препятствовать общей и локальной коррозии в хлоридсодержащих средах.

В настоящей работе приведены результаты исследования по СГФ поверхности сплава АД31, водными и водно-этанольными растворами триалкоксисиланов (ТАС): метилтриэтоксисилана (МТЭС), винилтриметоксисилана (ВТМС), аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС), октилтриэтоксисилана (ОТЭС) и октадецилтриметоксисилана (ОДТМС) для его защиты от коррозии в условиях воздействия хлоридов.

После лазерной обработки на поверхности сплава АД31 формируется шероховатая равномерно-неоднородная структура, согласно результатам профилометрических измерений высота неровностей не превышает 8-10

мкм. Последующая модификация сплава в растворах ТАС приводит к его гидрофобизации и даже супергидрофобизации. По эффективности в достижении СГФ состояния сплава, исследованные ТАС можно расположить в ряд ВТМС<ОТЭС<ОДТМС, который соответствует рассчитанным значениям  $\lg P$ .

В условиях воздействия воды происходит постепенная деградация СГФ свойств покрытий, так для ОТЭС и ОДТМС СГФ состояние сохраняется в течение 28 сут экспозиции образцов в воде.

Электрохимические испытания образцов сплава АД31 в хлоридном растворе показали, что сформированные СГФ покрытия ОТЭС и ОДТМС эффективно препятствуют его локальной депассивации. Результаты СЭИ подтверждают поляризационные измерения, показывая значительное возрастание коррозионной стойкости сплава после адсорбции на его поверхности ТАС, с большим преимуществом ОДТМС.

Результаты коррозионных испытаний в жестких условиях КСТ свидетельствуют о высоких защитных свойствах получаемых СГФ слоёв. Для покрытия, полученного после предварительной ЛО и затем модификации раствором ОДТМС  $C = 10$  мМ, очаги первых коррозионных поражений наблюдаются через 32 сут.

#### Литература

1. *M.A. Petrunin, N.A. Gladkikh, M.A. Maleeva, L.B. Maksaeva, T.A. Yurasova*, The use of organosilanes to inhibit metal corrosion // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2019. Vol. 8, P. 882-907.
2. *E.P. Plueddenmann* Silane Coupling Agents // 2nd edition, – New York: Plenum Press, 1991. 181 p.
3. *H. Sugimura, A. Hozumi, T. Kameyama, O. Takai* Organosilane self-assembled monolayers formed at the vapour/solid interface // *Surface and Interface Analysis.* 2002. Vol. 34. № 1. P. 550–554.

УДК 546.185;546.681;546.659

**ПОИСК ЛИГАНДОВ ДЛЯ НОВЫХ ОСТЕОТРОПНЫХ  
РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ В РЯДУ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ<sup>1</sup>****Цебрикова Г.С.<sup>1</sup>, Баулин В.Е.<sup>2</sup>, Рагулин В.В.<sup>2</sup>, Соловьев В.П.<sup>1</sup>,  
Митрофанов Ю.А.<sup>3</sup>, Клементьева О.Е.<sup>3</sup>, Кодина Г.Е.<sup>3</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [tsebrikova@yandex.ru](mailto:tsebrikova@yandex.ru)<sup>2</sup> ИФАВ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д.1<sup>3</sup> ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 123182, Москва, Живописная ул., д.46

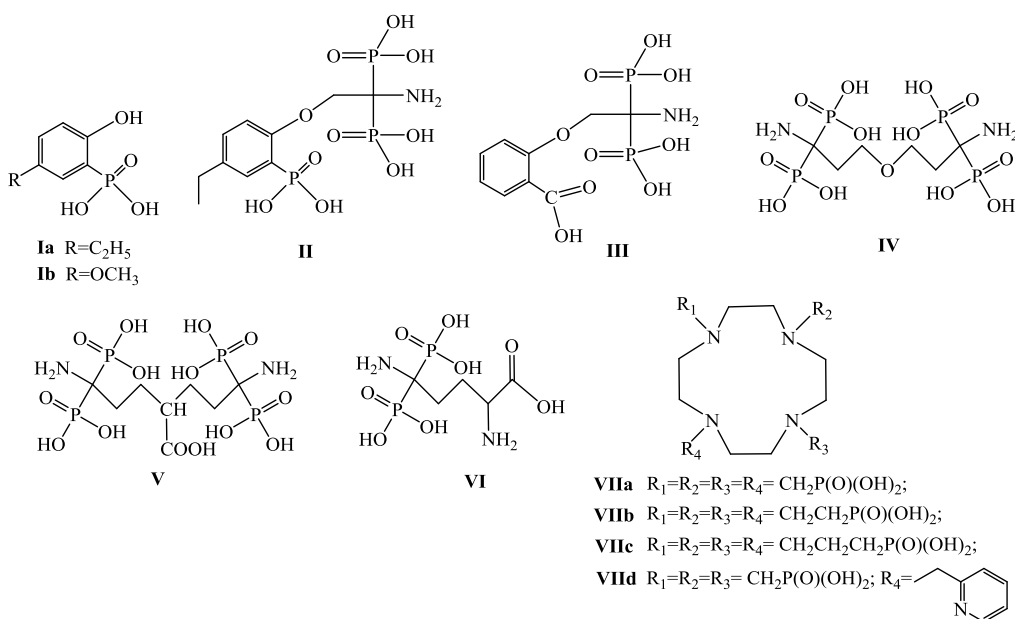
В работе представлен обзор результатов авторов по синтезу новых фосфоновых кислот, исследованию их комплексообразования с катионами  $\text{Ga}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  методами ЯМР и потенциометрии, а также изучению биологических свойств радиофармпрепаратов (РФП) на основе их комплексов с  $^{68}\text{Ga}$ ,  $^{153}\text{Sm}$  и  $^{188}\text{Re}$ .

This work presents a review of the authors' results on the synthesis of new phosphonic acids, their complexation with  $\text{Ga}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  cations by NMR and potentiometry, as well as the studies of the biological properties of radiopharmaceuticals based on their complexes with  $^{68}\text{Ga}$ ,  $^{153}\text{Sm}$  и  $^{188}\text{Re}$ .

Современные РФП, как правило, представляют собой комплексные соединения иона радиометалла с органическим лигандом. Органический лиганд должен обеспечивать связывание иона радионуклида и его доставку к проблемным органам и тканям. Фосфоновые кислоты обладают высоким сродством к костному матриксу и являются перспективными соединениями для создания остеотропных РФП. Радионуклиды  $^{68}\text{Ga}$ ,  $^{153}\text{Sm}$  и  $^{188}\text{Re}$  широко используются для получения диагностических и терапевтических РФП.

Разработаны синтетически удобные методы получения фосфоновых кислот **I-VII**, в состав которых входят хорошо известные координирующие фрагменты – 2-оксифенилфосфоновой кислоты (**I**, **II**), салициловой кислоты (**III**), аминокдифосфоновых кислот (**II-VI**) и циклена (**VII**) [1-7]. Изучено комплексообразование полученных соединений со стабильными катионами  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  [1, 2]. Методом потенциометрического титрования определены константы протонирования кислот **I-VIIa** [5-8] и константы устойчивости комплексов **II-V**, **VIIa** с  $\text{Ga}^{3+}$  в воде [5, 8].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00262) и Российского научного фонда (проект № 19-13-00294, синтез лигандов и потенциометрические исследования).



Результаты изучения биологического распределения *in vivo* показали, что комплексы  $^{68}\text{Ga}$  с лигандами **IV**, **V**, **VIIa**, **VIId**,  $^{153}\text{Sm}$ -**VIIa** и  $^{188}\text{Re}$ -**VI** накапливаются в костной ткани и в местах костных переломов – моделях онкологических патологий [1, 4, 9], а комплекс  $^{68}\text{Ga}$ -**II** может быть использован для визуализации воспалений [5]. Комплекс  $^{153}\text{Sm}$ -**VIIa** может быть рекомендован для проведения дальнейших доклинических и в перспективе клинических исследований.

### Литература

1. Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Калашикова И.П., Рагулин В.В., Завельский В.О., Марук А.Я., Лунёв А.С., Клементьева О.Е., Кодина Г.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 9. С. 1490.
2. Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Калашикова И.П., Рагулин В.В., Завельский В.О., Кодина Г.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 3. С. 499.
3. Tsebrikova G.S., Polyakova I.N., Solov'ev V.P., Ivanova I.S., Kalashnikova I.P., Kodina G.E., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. // Inorganica Chimica Acta. 2018. Vol. 478. P. 250.
4. Цебрикова Г.С., Рагулин В.В., Баулин В.Е., Герман К.Э., Малышева А.О., Клементьева О.Е., Кодина Г.Е., Ларенков А.А., Лямцева Е.А., Таратоненкова Н.А., Жукова М.В., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 9. С. 1431.
5. Maruk A.Y., Ragulin V.V., Mitrofanov I.A., Tsebrikova G.S., Solov'ev V.P., Lunev A.S., Lunyova K.A., Klementyeva O.E., Baulin V.E., Kodina G.E., Tsivadse A.Y. // Molecules. 2021. V. 26, no. 8: 2357.
6. Иванова И.С., Цебрикова Г.С., Рогачева Ю.И., Илюхин А.Б., Соловьев В.П., Пятова Е.Н., Баулин В.Е. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 12. С. 1723.
7. Цебрикова Г.С., Рогачева Ю.И., Иванова И.С., Илюхин А.Б., Соловьев В.П., Демина Л.И., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 11. С. 1704.
8. Цебрикова Г.С., Барсамян Р.Т., Соловьев В.П., Кудряшова З.А., Баулин В.Е., Ван Ю., Цивадзе А.Ю. // Известия Академии Наук. Серия Химическая. 2018. № 12. С. 2184.
9. Митрофанов Ю.А., Марук А.Я., Ларенков А.А., Кодина Г.Е., Лунёв А.С., Лунёва К.А., Клементьева О.Е., Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Рагулин В.В., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 3. С. 409.

УДК 543.544; 543.63

**ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В КАЧЕСТВЕ  
НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ И МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ**

**Шолохова А.Ю.**

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии  
и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [shonastya@yandex.ru](mailto:shonastya@yandex.ru)*

Исследовано хроматографическое поведение различных соединений на пиридиниевых ионных жидкостях в качестве газохроматографических неподвижных фаз. Показаны возможность предсказания индексов удерживания с помощью глубокого обучения и анализа пиролизной жидкости с использованием этих неподвижных фаз.

The chromatographic behavior of diverse compounds on pyridinium-based ionic liquids used as gas chromatographic stationary phases was studied. The ability to predict retention indices using deep learning is shown. The pyrolysis liquid analysis using these stationary phases was carried out.

Ионные жидкости (ИЖ) – органические соли с низкой температурой плавления, используемые в различных областях химии. Возможно применение ИЖ в газовой хроматографии в качестве неподвижных фаз. Ионные жидкости обладают высокой полярностью, одновременно с повышенной термостабильностью, а также проявляют особую селективность. Колонки с ИЖ позволяют разделять как полярные, так и неполярные соединения из-за их амфифильной природы.

В работе рассмотрены три ионные жидкости с замещенными катионами пиридиния в качестве газохроматографических неподвижных фаз. Для данных неподвижных фаз исследовано хроматографическое поведение различных органических соединений (121 - 160 соединений). В целом время удерживания рассматриваемых соединений коррелирует со временем удерживания на стандартной полярной колонке (SH-Stabilwax), однако для многих пар соединений порядок элюирования различен. Некоторые пары соединений, соэлюирующиеся на SH-Stabilwax, успешно разделяются на ИЖ. Показано, что для всех рассмотренных фаз наблюдается внутриколоночная дегидратация замещенных бензиловых спиртов, что можно рассматривать как недостаток таких неподвижных фаз. Для неподвижных фаз на основе ИЖ продемонстрирована возможность предсказывать индексы удерживания с высокой точностью (медианная

процентная ошибка  $\sim 2\%$ ) с использованием глубокого обучения на основе ранее разработанных моделей [1,2].

На примере озонированной смеси продуктов пиролиза пластмасс показано, что предсказанный индекс удерживания для кандидатов повышает точность нецелевого анализа. Поиск в базе данных масс-спектров не давал правильных результатов для большинства соединений (альдегиды, карбоновые кислоты и алканы): первые кандидаты в списке были одинаковыми для многих пиков, поскольку правильную длину углеродной цепи трудно определить с помощью только масс-спектрометрии. Для других пиков поиск в библиотеке давал соединения, которые вряд ли содержатся в анализируемой смеси. Сравнение экспериментальных и предсказанных индексов удерживания позволило достаточно надежно идентифицировать каждый из пиков.

### Литература

1. *Matyushin D. D., Buryak A. K.* // IEEE Access 2020. P. 223140-223155.
2. *Matyushin D. D., Sholokhova A. Y., Buryak A. K.* // International journal of molecular sciences. 2021. V. 22. № 17. P. 9194.





**СЕКЦИЯ**  
**«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И**  
**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»**

*Председатель секции –  
академик А.Ю. Цивадзе*

*Ученый секретарь –  
д.х.н. В.А. Котенев*



УДК 541.18

**ПРЕДОРГАНИЗАЦИЯ ДИТИА-АЗА-КРАУН-ЭФИРНОГО ХРОМОИОНОФОРА НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО СВЯЗЫВАНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ<sup>1</sup>****Александрова А.В.<sup>1</sup>, Бакиров А.В.<sup>2</sup>, Щербина М.А.<sup>2</sup>, Селектор С.Л.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [aleksandrova872@gmail.com](mailto:aleksandrova872@gmail.com)

<sup>2</sup> ИСПМ РАН, 117393, Москва, Профсоюзная улица, д.70

В данной работе мы исследуем возможность управления с помощью «инертных» катионов супрамолекулярной структурой монослоя Ленгмюра дифильного гемицианинового хромоионофора на границе раздела воздух/вода и воздух/твердое тело, что создаёт условия для селективного связывания катионов ртути

In this work, we investigate the possibility of controlling the supramolecular structure of the Langmuir monolayer of the amphiphilic hemicyanine chromoionophore at the air/water and air/solid interface using inert cations.

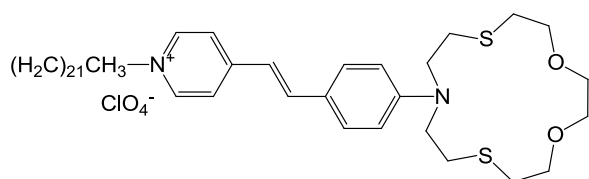


Рис. 1. Гемицианиновый хромоионофор HCS

Создание органических тонкопленочных материалов с контролируемой структурой и заданными свойствами является важной фундаментальной задачей, имеющей большое практическое значение. Одним из способов их получения является метод

Ленгмюра-Блоджетт. Исследуемое нами соединение HCS (рис. 1) способно селективно координировать катионы ртути. Рецепторные функции HCS на межфазной границе зависят от структуры монослоя и могут быть усилены за счёт его предорганизации. Нами был разработан метод предорганизации монослоя на поверхности водной субфазы, содержащей «инертные» катионы. Показано, что формирование монослоя HCS на субфазе, содержащей катионы бария, обеспечивает существенное снижение порога чувствительности монослоев по отношению к катионам ртути. Методом стоячих рентгеновских волн впервые получено прямое подтверждение того, что катионы бария не локализуются в сформированном монослое, а остаются в субфазе, в то время как катионы ртути из субфазы накапливаются в монослое за счёт комплексообразования.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-20268).

Выявлено, что, хотя ионы  $\text{Hg}^{2+}$  не способны образовывать комплексы с ионофорными группами краун-эфира в монослое, сформированном на деионизированной воде, и не нарушают организацию монослоя при низких концентрациях аналита, достаточно высокие концентрации ионов ртути в субфазе приводят к изменению его структуры. Супрамолекулярная архитектура монослоя приобретает вид, идентичный тому, который наблюдается в случае связывания аналита с монослоем, предорганизованным катионами бария. Представленное исследование дает дополнительное понимание феномена такой предорганизации.

Для монослоев на твердых подложках оптимизирована их архитектура для создания тонкоплёночного чувствительного элемента сенсора на катионы ртути. Продемонстрирована селективность полученных тонких пленок по отношению к аналиту.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-20268).

УДК 546.05

**СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  
С ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ НОВЫХ КАТИОННЫХ  
ФТАЛОЦИАНИНОВ-ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ АФДТ<sup>1</sup>****Бунин Д.А.<sup>1</sup>, Мартынов А.Г.<sup>1</sup>, Сафонова Е.А.<sup>1</sup>, Константинова А.Н.<sup>2</sup>,  
Батищев О.В.<sup>2</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,3</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,3</sup>**<sup>1</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,<sup>2</sup> Лаборатория биоэлектрoхимии ИФХЭ РАН,119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [bunin\\_dm@mail.ru](mailto:bunin_dm@mail.ru)<sup>3</sup> ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31; e-mail: [yulia@igic.ras.ru](mailto:yulia@igic.ras.ru)

Описан синтез новых тетра- и октакатионных фталоцианинов-фотосенсибилизаторов, демонстрирующих умеренную растворимость в воде и способных генерировать синглетный кислород в ДМСО с высокими квантовыми выходами. Для окта-катионных фталоцианинов изучена адсорбция на искусственных липидных мембранах.

We describe the synthesis of new tetra- and octacationic phthalocyanines that exhibit moderate solubility in water and are capable of generating singlet oxygen in DMSO with high quantum yields. Adsorption on artificial lipid membranes has been studied for octa-cationic phthalocyanines.

Проблема устойчивости патогенных микроорганизмов к антибиотикотерапии побуждает разрабатывать альтернативные способы борьбы с инфекционными заболеваниями, наиболее перспективным из которых является антибактериальная фотодинамическая терапия (АФДТ) из-за множества различных мишеней в бактериальных клетках для ее действия.

Для АФДТ необходимы фотосенсибилизаторы, опосредующие генерацию активных форм кислорода (синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$  и радикалов  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), которые вызывают окислительный стресс в бактериальных клетках. Фотосенсибилизаторы на основе катионных фталоцианинов по ряду причин имеют наибольший потенциал для АФДТ [1].

В настоящей работе разработана новая стратегия получения фталоцианинов с катионными группами, в которой используются универсальные фталонитрилы-предшественники с реакционно-способной карбонильной группой, которая может быть подвергнута реакции восстановительного аминирования (Рис. 1).

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-13-00410.

Применяя такую стратегию, можно модулировать физико-химические свойства (главным образом, гидрофобно-липофильный баланс) фталоцианинов и проводить скрининг по фотодинамическим свойствам фотосенсибилизаторов на широких выборках веществ, выбирая из них оптимальные кандидаты для потенциального практического применения.

В соответствии с этой стратегией получены девять новых катионных фталоцианинов, отличающихся металлом-комплексобразователем, положением и количеством катионных заместителей (Рис. 1).

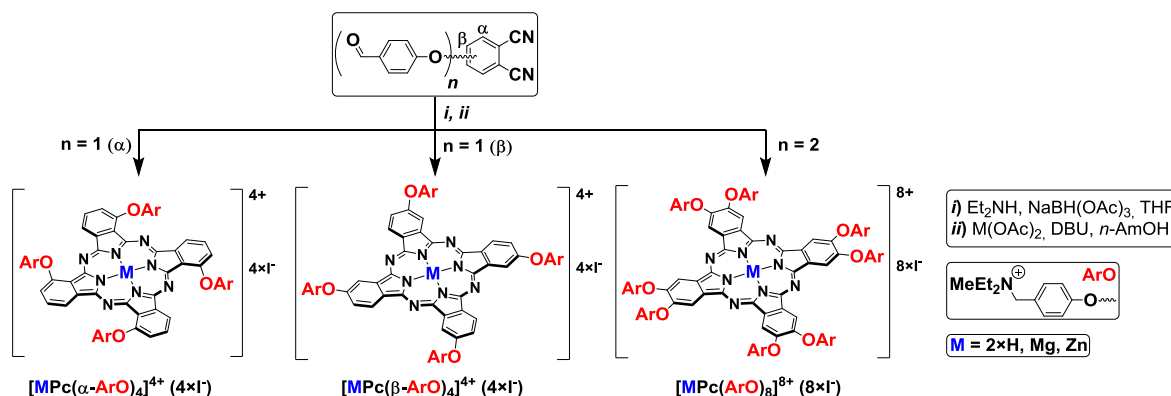


Рис. 1. Схема синтеза новых тетра- и окта-катионных фталоцианинов.

Показано, что все полученные комплексы генерируют синглетный кислород с квантовыми выходами 30–95% (ДМСО, 675 нм, ловушка — DPBF). Полученные фталоцианины умеренно растворимы в воде, причем непериферийно-замещенные фталоцианины наименее агрегированы в водных растворах (по ЭСП).

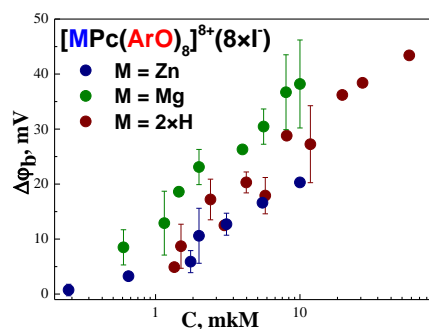


Рис. 2. Концентрационные зависимости разности граничных потенциалов при адсорбции окта-катионных фталоцианинов на липидных мембранах.

Для окта-катионных фталоцианинов методом компенсации внутримембранного поля (IFC) продемонстрирована адсорбция на искусственных липидных бислойных мембранах, моделирующих клеточные мембраны бактериальных клеток (Рис. 2). Показано, что магниевый комплекс  $[\text{MgPc}(\text{ArO})_8]^{8+}(8 \times \Gamma)$  обладает наибольшим сродством к клеточным мембранам, что определяет перспективы дальнейшего исследования его антибактериальной активности.

## Литература

1. Kollar J. et al. // J Med Chem. 2020. №63(14), p. 7616–7632.

УДК 544.77

**САМОСБОРКА УЛЬТРАТОНКИХ ГИБРИДОВ  
ПОЛИДИАЦЕТИЛЕН/ОКСИД ГРАФЕНА НА МЕЖФАЗНОЙ  
ГРАНИЦЕ: НОВЫЙ МЕТОД СИНЕРГЕТИЧЕСКОГО УСИЛЕНИЯ  
ПОВЕРХНОСТНОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА БЕЗ ДОПИРОВАНИЯ<sup>1</sup>**

**Гусарова Е.А.<sup>1,4</sup>, Звягина А.И.<sup>1</sup>, Кузьмина Н.В.<sup>1</sup>, Александров А.Е.<sup>2</sup>,  
Аверин А.А.<sup>3</sup>, Тамеев А.Р.<sup>2</sup>, Калинина М.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [liisagus@mail.ru](mailto:liisagus@mail.ru)

<sup>2</sup> Лаборатория электронных и фотонных процессов  
в полимерных наноматериалах [ИФХЭ РАН](#),

<sup>3</sup> [Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН](#),

<sup>4</sup> МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах,  
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

Разработан новый метод получения ультратонких гибридных материалов на основе оксида графена и 10,12-пентакозадиеновой кислоты, проявляющих синергетическое усиление электропроводящих свойств.

A new method of obtaining ultrathin hybrid materials based on graphene oxide and 10,12-pentacosadienoic acid exhibiting synergistic enhancement of conductive properties is developed.

В настоящее время графен нашел широкое применение в электронике и солнечной энергетике благодаря большой площади поверхности, оптической прозрачности, высокой механической прочности и высокой электропроводимости. Графен и его производные могут служить рациональной альтернативой электродам из ИТО в органических солнечных ячейках. В свете органической электроники в последнее время возрос интерес гибридным системам на основе оксида графена (ОГ), дешевого аналога графена, и органических соединений. Основным преимуществом использования таких материалов по сравнению с индивидуальными покрытиями ОГ является возможность варьирования свойств системы в широком диапазоне путем использования органических молекул с соответствующими характеристиками.

В данной работе мы предлагаем простой одностадийный метод получения ультратонких гибридных материалов на основе оксида графена и 10,12-пентакозадиеновой кислоты (ПДК). Нековалентные взаимодействия между двумя компонентами приводят к появлению синергии свойств в конечном материале. Для получения покрытий

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-13-00279.



ПДК/ОГ кремниевую или кварцевую подложку погружали в гидрозо́ль оксида графена и наслаивали сверху ультратонкий слой раствора ПДК в гексане для формирования адсорбционного слоя ПДК/ОГ. Данный слой переносили на подложку путем вертикального переноса. Полученные гибриды ПДК/ОГ подвергали облучению УФ света для полимеризации пентакозадиинной кислоты. Для увеличения электропроводимости покрытий оксид графена восстанавливали путем нагрева с помощью микроволнового излучения. Наличие обоих компонентов в полученном гибриде подтверждается присутствием характеристических полос ПДК и ОГ (вОГ) в спектрах поглощения и комбинационного рассеяния (КР). Равномерность распределения ПДК по поверхности листов ОГ показана с помощью сканирующей электронной микроскопии и картирования с помощью КР. По данным атомно-силовой микроскопии толщина таких покрытий составляет 10 нм. АСМ-изображения иллюстрируют, что полимер ПДК перекрывает пустоты между листами ОГ (вОГ), что приводит к «залечиванию» дефектов в слое. В полученной гибридной системе ПДК/ОГ (вОГ) наблюдается нелинейное увеличение электропроводимости по сравнению с индивидуальными компонентами вплоть до 46 См/см благодаря снижению числа дефектов в системе и диссоциации электрон-дырочных пар при приложении электрического поля. Интеграция гибридного материала ПДК/ОГ в солнечную ячейку с архитектурой ИТО/ОГ+ПДК/C<sub>60</sub>/ВСП/Al привела к появлению фотовольтаического эффекта. Гибрид ПДК/ОГ при этом выполняет несколько функций – фотосенсибилизатора, дырочно-транспортного слоя и диода. Разработанная методика может быть использована для получения различных multifunctional гибридов с другими органическими ПАВ.

УДК 546.04

# ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАТОВ ФОСФОРА (V)<sup>1</sup>

**Ефимова И.А.<sup>1</sup>, Сафонова Е.А.<sup>2</sup>, Акасов Р.А.<sup>3,4</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>2,5</sup>,  
Цивадзе А.Ю.<sup>2,5</sup>**

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9, e-mail: [kot-tlova@mail.ru](mailto:kot-tlova@mail.ru);

<sup>2</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

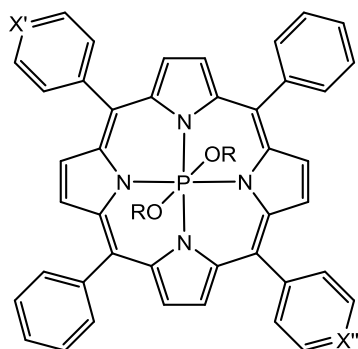
<sup>3</sup> ИК РАН, 119333, Москва, Ленинский пр-т., 59;

<sup>4</sup> Первый МГМУ им. И. М. Сеченова, 119991, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2;

<sup>5</sup> ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

В данной работе синтезированы три серии мезо-замещенных порфиринов фосфора (V) (рис.1) и проведено сравнение их цитотоксической активности и способности к генерации синглетного кислорода в зависимости числа пиридинных заместителей и аксиальных лигандов в составе комплексов.

In this work the three series of *meso*-substituted phosphorus (V) porphyrinates (Fig. 1) were synthesized and the comparison their cytotoxic activity and the ability to generate singlet oxygen was carried out depending of the number of pyridyl substituents and axial ligand in the composition of complexes



**1a** X' = X'' = CH, R = H

**1b** X' = CH, X'' = N, R = H

**1c** X' = X'' = N, R = H

**2b** X' = CH, X'' = N, R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

**3b** X' = CH, X'' = N, R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH

Рис.1. Порфирилаты фосфора (V)  
**1a-1c, 2b, 3b**

Ранее в нашей группе было показано, что дигидроксомонопиридилпорфирилат фосфора (V) способен к эффективной генерации синглетного кислорода и проявляет цитотоксическую активность при УФ-облучении [1,2]. Влияние заместителей изучалось на серии тетразамещенных дигидроксопорфирилатов фосфора (V) **1a-1c**, а роль природы аксиальных лигандов - на монопиридил-порфирилатах фосфора (V) с аксиальными лигандами –ОН (**1b**), –OEt (**2b**) и –O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>ОН (**3b**) (рис.1). Исследования проводились при использовании клеток карциномы легкого человека А-549 при инкубации в условиях темновой фазы в течение 72 ч, а также при облучении светом с длиной

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№19-13-00410).

волны 450 нм и световой дозой 3,5 Дж/см<sup>2</sup>. Данные по токсичности представлены на рисунке 2.

Показано, что при замене фенильных заместителей на пиридилные в ряду **1a-1c** в диапазоне концентраций 1 - 100 мкМ происходит уменьшение темновой токсичности. Световая токсичность при переходе от тетрафенил- (**1a**) к монопиридил- (**1b**) замещенному комплексу изменяется слабо, в то время как для транс-дипиридилпорфирина (**1c**) световая токсичность близка к темновой даже при низких концентрациях, что делает его наименее перспективным из данного ряда.

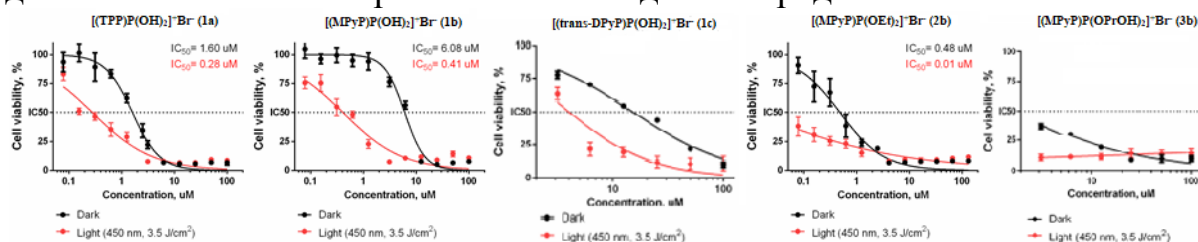


Рис. 2. Цитотоксичность комплексов **1a**, **1b** (в интервале концентраций 0.1-100 мкМ), **1c** (1-100 мкМ), **2b** (0.1-100 мкМ) и **3b** (1-100 мкМ).

Влияние аксиальных лигандов на токсичность монопиридилпорфиринов фосфора (V) (в интервале концентраций 1 - 100 мкМ) проявляется наиболее заметно для темновой фазы. При низких концентрациях замена ОН-группы на -OEt и -OPrOH приводит к увеличению темновой токсичности (выживаемость клеток менее 50%), причем комплекс **2b** наиболее токсичен. При более низких концентрациях (в диапазоне 0.1 – 1 мкМ) для **2b** наблюдается уменьшение как темновой, так и световой токсичности.

Таблица 1. Значения  $\Phi_{\Delta}$  **1a-1c**, **2b** и **3b** в ДМСО.

| Соединение   | $\Phi_{\Delta}$ |
|--|-----------------|
| $[(\text{TPP})\text{P}(\text{OH})_2]^+$ ( <b>1a</b> )        | 0.24 [1]        |
| $[(\text{MPyP})\text{P}(\text{OH})_2]^+$ ( <b>1b</b> )       | 0.31 [1]        |
| $[(\text{trans-DPyP})\text{P}(\text{OH})_2]^+$ ( <b>1c</b> ) | 0.21            |
| $[(\text{MPyP})\text{P}(\text{OEt})_2]^+$ ( <b>2b</b> )      | 0.37 [1]        |
| $[(\text{MPyP})\text{P}(\text{OPrOH})_2]^+$ ( <b>3b</b> )    | 0.15            |

Можно предположить, что световая токсичность порфиринов фосфора (V) связана со способностью порфиринов фосфора (V) к генерации синглетного кислорода. Значения квантового выхода синглетного кислорода  $\Phi_{\Delta}$  для **1a**, **1b** и **2b** были

измерены в работе [1]. Однако, сопоставление данных цитотоксичности и значений квантового выхода генерации синглетного кислорода  $\Phi_{\Delta}$  (табл. 1) показывают, что такой зависимости нет. Можно предположить, что на цитотоксичность порфиринов фосфора (V) влияют и другие факторы, например, проницаемость мембраны клеток для данных комплексов.

## Литература

- Meshkov I.N., Bulach V., Gorbunova Yu.G., Gostev F.E., Nadtochenko V.A., Tsivadze A.Yu. and Hosseini M.W. // Chem. Commun., **2017**, 53, 9918 – 9921.
- Kolesnikov I.E., Kurochkin M.A., Meshkov I.N., Akasov R.A., Kalinichev A.A., Kolesnikov E.Yu., Gorbunova Yu.G., Lähderanta E. // Materials and Design, **2021**, 203, art. 109613.

УДК 544

**СИНЕРГИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СМЕСИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ  
МАТРИЦ НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК  
ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА****Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Некрасов А.А.**

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах  
ИФХЭ РАН, 199071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;  
e-mail: [KabanovaVar@gmail.com](mailto:KabanovaVar@gmail.com)*

Выявлено определяющее влияние жесткоцепной поликислоты на электрохимический синтез ПЭДОТ в присутствии смеси жесткоцепной и гибкоцепной поликислот, а также на спектроэлектрохимические характеристики полученных пленок и их сенсорные свойства по отношению к аммиаку.

The decisive influence of a rigid-chain polyacid on the electrochemical synthesis of PEDOT in the presence of a mixture of rigid-chain and flexible-chain polyacids, as well as on the spectroelectrochemical characteristics of the resulting films and their ammonia sensing properties was revealed.

Исследован электрохимический синтез поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) в присутствии смесей сульфокислотных полиэлектролитов (ПЭ) различной структуры и формы (кислота или соль). В качестве ПЭ были использованы гибкоцепная поликислота (поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновая кислота), жесткоцепная поликислота (поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота)-дифенилентеревфаламид), так же их  $\text{Na}^+$  соли.

Особенности электрополимеризации ЭДОТ в присутствии гибкоцепного и жесткоцепного ПЭ и их смесей изучены методом *in situ* спектроэлектрохимии в видимой и ближней ИК-областях. Полученные пленки исследовали методами спектроэлектрохимии в УФ-, видимой и ближней ИК-областях, а также атомно-силовой микроскопии. Выявлено доминирующее влияние жесткоцепной поликислоты на синтез и свойства пленок ПЭДОТ.

Установлено, что в случае солевых форм ПЭ и их смеси, гибкость полимерных молекул не оказывает существенного влияния на характер синтеза, структуру и спектроэлектрохимические свойства пленок ПЭДОТ. Напротив, при использовании кислотных форм ПЭ и их смеси, четко прослеживается определяющее влияние жесткоцепной поликислоты в смеси ПЭ.

Электроосажденные пленки ПЭДОТ с ПЭ и их смесями были исследованы в качестве рабочих слоев в оптических сенсорах на аммиак. Показано, что все пленки ПЭДОТ могут обнаруживать аммиак при ПДК рабочей зоны (Рис. 1). Пленки ПЭДОТ со смесями поликислот демонстрируют лучшие сенсорные характеристики благодаря синергическому эффекту двух факторов: (1) при воздействии аммиака наличие поликислоты с жесткой цепью обеспечивает быстрый одностадийный переход от поляронной формы к восстановленной, а (2) поликислота с гибкой цепью обеспечивает высокую шероховатость (эффективную поверхность), способствующую более легкому проникновению аммиака в пленку.

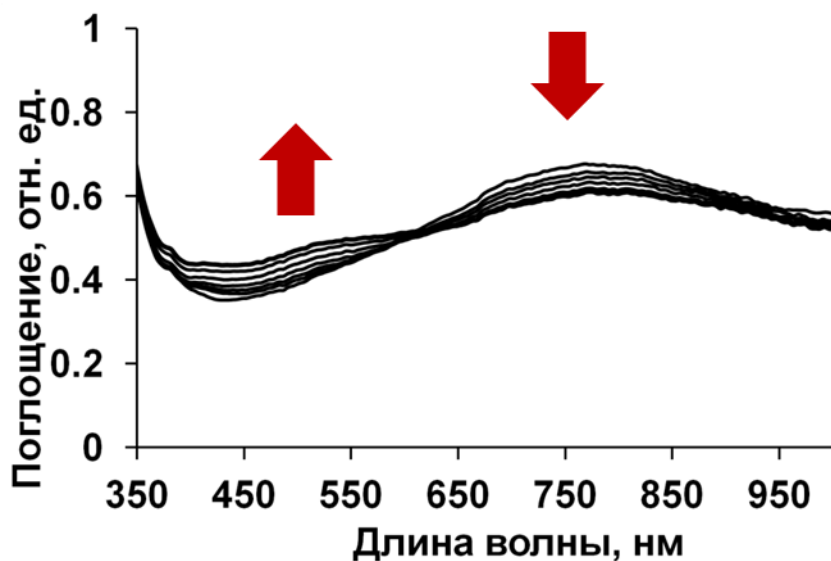


Рис.1. Изменение спектров оптического поглощения ПЭДОТ при его восстановлении в атмосфере аммиака.

УДК 544.478.32

# ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНЫ ДЛЯ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Коробков С.М.<sup>1</sup>, Бирин К.П.<sup>1</sup>, Ходан А.Н.<sup>2</sup>,  
Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [skor42@inbox.ru](mailto:skor42@inbox.ru)

<sup>2</sup>ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

В работе представлен общий способ синтеза асимметричных порфиринов А<sub>2</sub>ВС-типа, способных для иммобилизации на неорганическую подложку для дальнейшего получения каталитически-активных материалов.

In the present work a strategy towards synthesis of asymmetrical A<sub>2</sub>BC-type porphyrins capable of immobilization onto inorganic supports is developed.

Разработка подходов к синтезу новых фотоактивных порфиринов является актуальным направлением развития современной химии порфиринов. Создание каталитически активных гибридных материалов на основе порфиринов – комплексная и объёмная задача на стыке наук. Наноструктурированный оксигидроксид алюминия (НОА), модифицированный слоем SiO<sub>2</sub> (НОАМ) может быть использован в качестве инертной неорганической подложки гибридного материала. НОА – высокопористый материал с фибриллярной структурой, получаемый окислением слоя амальгамы на поверхности алюминия [1]. К настоящему моменту в литературе описан единственный пример иммобилизации тетрапиррольного макрогетероцикла на поверхности НОАМ [2].

В данной работе продемонстрирован новый подход к синтезу несимметричных порфиринов с использованием ключевых стадий конденсации Дебуса-Радзишевского (**Ni-2**) и С-С-кросс-сочетания (**Ni-4**) (СХЕМА 1). Полученный порфирин (**Ni-6**) содержит якорную группу для иммобилизации на НОАМ, а также модельный полиароматический фрагмент, связанный с порфирином имидазолильным мостиком.

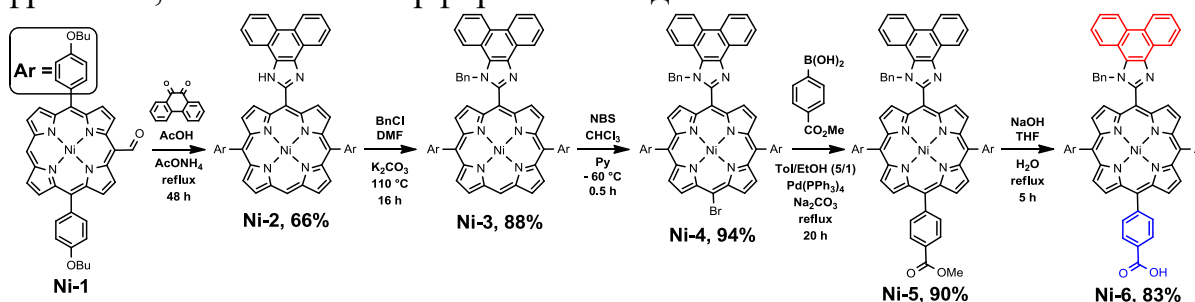


Схема 1. Направленный синтез целевого А<sub>2</sub>ВС-порфирина.

В ходе работы было установлено, что бромирование **Ni-2** приводит к смеси продуктов и деградации субстрата, в то время как бромирование бензил-замещенного порфирина **Ni-3** позволяет получить целевой продукт с высоким выходом. Помимо этого, таутомерный обмен протона между атомами азота в имидазольном гетероцикле является причиной значительного уширения сигналов в ЯМР спектре, что затрудняет их интерпретацию. Бензилирование NH-фрагмента подавляет таутомерный обмен и позволяет получить информативные спектры ЯМР.

Неожиданное уширение сигналов протонов *мезо*-заместителей в спектрах ЯМР изучено с использованием низкотемпературного ЯМР. По-видимому, стерические взаимодействия фрагментов молекулы приводят к реализации множества динамических процессов. Понижение температуры до 223К позволило увидеть все ожидаемые сигналы, причем наблюдалась магнитная неэквивалентность протонов *мезо*-заместителей **Ni-4** – **Ni-6**.

Соединение **Ni-6** было иммобилизовано на поверхность НОАМ путём обработки образца НОАМ раствором порфирина в дихлорметане. Степень пришивки составила 1 мг порфирина на 8 мг НОАМ. Состав полученного материала был установлен по результатам анализа остатка порфирина в растворе после иммобилизации методом электронной спектроскопии поглощения. Полученный гибридный материал охарактеризован методом спектроскопии диффузного рассеяния и РФЭС. Дальнейшее развитие этой работы будет связано с использованием разработанного метода для получения гибридных материалов на основе НОАМ и фотоактивных порффинов для дальнейшего их использования в органическом гетерогенном катализе.

### Литература

1. Khodan A, Nguyen THN, Esaulkov M, Kiselev MR, Amamra M, Vignes J-L, et al. Porous monoliths consisting of aluminum oxyhydroxide nanofibrils: 3D structure, chemical composition, and phase transformations in the temperature range 25–1700 °C. *J Nanoparticle Res* 2018;20:194. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4285-4>.
2. Martynov AG, Bykov AV., Gorbunova YG, Khodan AN, Tsivadze AY. New Hybrid Materials Based on Nanostructured Aluminum Oxyhydroxide and Terbium(III) Bis(Tetra-15-Crown-5-Phthalocyaninate). *Prot Met Phys Chem Surfaces* 2018;54:185–91. <https://doi.org/10.1134/S2070205118020090>.



УДК 541.18

**РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ  
ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ  
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ НА МЕЖФАЗНЫХ  
ГРАНИЦАХ<sup>1</sup>****Куцыбала Д.С.<sup>1</sup>, Мартынов А.Г.<sup>1</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Селектор С.Л.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071,  
Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4,  
e-mail: [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru);*

<sup>2</sup> *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН,  
г. Москва Ленинский проспект, д. 31*

Разработка «умных» материалов на основе молекулярных переключателей представляется весьма перспективным шагом вперед на пути миниатюризации компонентов электроники и разработки новых функциональных материалов. В настоящее время огромное число исследователей под влиянием идеи миниатюризации активно изучает и разрабатывает новые виды молекулярных устройств. На фоне классических подходов особый интерес представляет управляемая реализация редокс-изомерного перехода при варьировании условий формирования высокоорганизованных молекулярных систем на границе раздела воздух/вода при помощи установки Ленгмюра.

Development of smart materials based on molecular switches appears a very promising step forward towards miniaturizing electronic components and developing new functional materials. Currently, a huge number of researchers under influence of miniaturization idea are actively studying and developing new types of molecular devices. Against the background of classical approaches, of particular interest is the controlled realization of the redox-isomer transition by varying the conditions of formation of highly organized molecular systems at the air/water interface using the Langmuir unit.

Доказанная ранее возможность реализации редокс-изомеризации в сэндвичевом комплексе краун-замещенного фталоцианината церия заставляет обратить внимание в сторону донорно замещенных двухпалубных комплексов фталоцианина с другими элементами ряда лантанидов (рис. 1). Благодаря редокс активности как лантанидов с переменной валентностью, так и фталоцианинового лиганда, они являются отличными кандидатами для изучения эффектов редокс-изомерных переходов.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФ №19-73-20236.

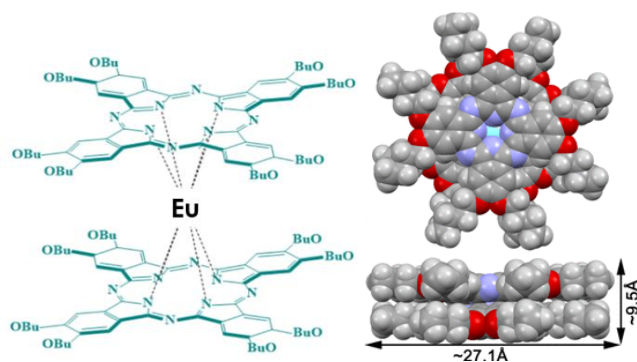


Рис. 1 – Структура и расчетные пространственные размеры комплекса  $\text{Eu}[(\text{BuO})_8\text{Pc}]_2$

К тому же, строение сэндвичевых комплексов лантанидов способствует формированию высокоупорядоченной молекулярной структуры на межфазной границе, что открывает возможности для управления характеристиками таких систем и изучения особенностей поведения исследуемых соединений как в

растворе, так и в ультратонких пленках, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт и/или Ленгмюра-Шефера.

В представленной работе с помощью метода рентгеновской спектроскопии XANES впервые экспериментально доказано существование стабильного двухвалентного состояния европиевого металлоцентра в тетрапиррольном окружении. Показано, что наблюдаемое редокс-изомерное превращение индуцируется при переходе из объема раствора на межфазную границу и обратимо происходит при последующем латеральном сжатии-растяжении сформированного монослоя. Установлено, что такие превращения связаны с обратимым внутримолекулярным переносом электрона между металлом и лигандом в сэндвичевых фталоцианинатах лантанидов. Данный эффект является первым примером редокс-изомеризации органического комплекса европия.

Наряду с редокс-изомерией, не менее перспективным способом молекулярного переключения в супрамолекулярных системах на основе замещенных сэндвичевых фталоцианинатов лантанидов является обратимое изменение координационного числа металлоцентра.

При изучении смешанного монослоя порфирина никеля с краун-фталоцианинатом рутения с помощью УФ-видимой спектроскопии впервые продемонстрировано явление спин-кроссовера (изменение спинового состояния комплекса под действием внешних факторов), обусловленного образованием пятой и шестой координационных связей в порфиринате никеля. Новизна данного способа переключения заключается в использовании супрамолекулярного подхода к индуцированию аксиальной координации за счет принудительного сближения молекул на границе раздела воздух/вода.

УДК 551.464.797.9

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ  
ПИРИДИН-СОДЕРЖАЩЕГО ЙОДИДНОГО КЛАСТЕРА  
МОЛИБДЕНА(II) И ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА(II) <sup>1</sup>****Лобода П.А. <sup>1,2</sup>, Волостных М.В. <sup>1</sup>, Синельщикова А.А. <sup>1</sup>,  
Киракосян Г.А. <sup>1,3</sup>, Горбунова Ю.Г. <sup>1,3</sup>, Соколов М.Н. <sup>4</sup>, Цивадзе А.Ю. <sup>1,3</sup>**<sup>1</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [marinavolostnykh@gmail.com](mailto:marinavolostnykh@gmail.com)<sup>2</sup> РУДН, Москва, Миклухо-Маклая, д. 6<sup>3</sup> ИОНХ РАН, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, к. 1<sup>4</sup> ИНХ СО РАН, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

В работе исследована возможность образования гибридных органо-неорганических систем на основе двух компонентов-фотосенсибилизаторов: октаэдрического йодидного кластера молибдена(II)  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6]$  и порфиринов цинка(II)  $\text{A}_4$ -типа ( $\text{ZnA}_4\text{Porph}_1$  и  $\text{ZnA}_4\text{Porph}_2$ ). Получение гибридов проводили с использованием подходов супрамолекулярной химии в растворах не координирующих хлорорганических растворителей и в твердом виде путем выращивания монокристаллов.

In this study the possibility of formation of hybrid organo-inorganic systems based on two components-photosensitizers was investigated: molybdenum(II) octahedral iodide cluster  $[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6]$  and zinc(II)  $\text{A}_4$ -type porphyrins ( $\text{ZnA}_4\text{Porph}_1$  и  $\text{ZnA}_4\text{Porph}_2$ ). The hybrids were obtained using supramolecular chemistry approaches in solutions of non-coordinating chlorinated organic solvents and in solid form by the growth of single crystals.

Получена серия гибридных систем разного состава  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{ZnA}_4\text{Porph})_{4-6}$  на основе неорганического кластера  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6$ , содержащего шесть терминальных изоникотинатных лигандов и порфиринов цинка(II)  $\text{A}_4$ -типа (рис. 1).

Сборка супрамолекулярных комплексов происходила за счет образования связей  $\text{Npy} \dots \text{Zn}$  при координации атомов азота к металлоцентру тетрапиррола.

Первые примеры образования таких систем в твердом виде и в растворе получены нами ранее на порфиринах цинка(II)  $\text{A}_2$ -типа.[1]

Формирование кластер- $\text{ZnA}_4\text{Porph}$  комплексов в растворах наблюдали с помощью спектрофотометрического и ЯМР-титрования в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CDCl}_3$ , соответственно.

На спектрах электронного поглощения, полученных путем поэтапного добавления раствора кластера к раствору порфирина и изменения соотношения кластер-порфирин от 0:1 до 1:1, для исследуемых  $\text{ZnA}_4\text{Porph}_1$  и  $\text{ZnA}_4\text{Porph}_2$  наблюдали уменьшение интенсивности Q-полос и

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №21-73-00284.

их батохромный сдвиг ( $\sim 15$  нм), что свидетельствует об взаимодействии компонентов.

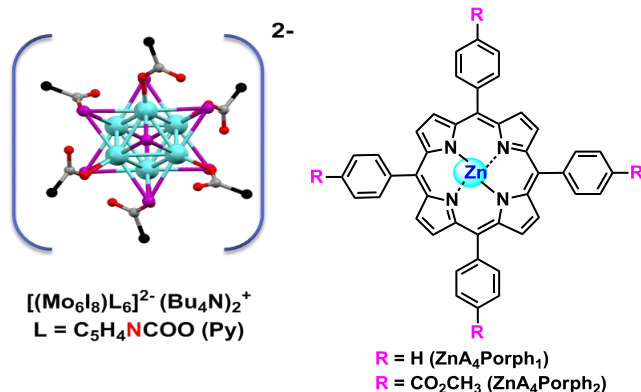


Рис. 1 Компоненты гибридных систем: кластер Mo(II) (слева) и порфирилат цинка(II) (справа).

затруднено, вследствие ограниченной растворимости получаемых продуктов при повышении количества порфирина более 3 экв.

Несмотря на то, что связи  $\text{Npy} \dots \text{Zn}$  лабильны и в растворе одновременно могут присутствовать формы разного строения, удалось получить монокристаллы индивидуальных форм и определить их строение с помощью метода РСА. Обнаружено, что при соотношении кластер-порфирин 1:7 в исходном растворе в случае  $\text{ZnA}_4\text{Porph}_1$  образуются монокристаллы со структурой  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{ZnA}_4\text{Porph}_1)_6$ , в которой происходит максимальная координация порфириновых молекул по всем шести пиридиновым фрагментам. Более того, в составе данной структуры также присутствуют две дополнительные молекулы  $\text{ZnA}_4\text{Porph}_1$ , связанные с кластером за счет водородных связей между кислородами изоникотинатных групп и протонами воды, которая аксиально координируется к порфириновому металлоцентру. При соотношении кластер-порфирин 1:4 были получены монокристаллы комплекса промежуточного строения  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{ZnA}_4\text{Porph}_1)_4$ , в котором к кластеру координируются четыре молекулы  $\text{ZnA}_4\text{Porph}_1$  и два порфирина, содержащих в аксиальном положении молекулу воды, связаны с  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6$  за счет водородных связей. В случае  $\text{ZnA}_4\text{Porph}_2$  при использовании больших количеств порфирина (кластер-порфирин 1:7 или 1:5) получали не истинные растворы. Однако, при добавлении к таким растворам кластера до соотношения 1:2 происходило полное растворения компонентов и были получены монокристаллы комплекса  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{ZnA}_4\text{Porph}_2)_4$ . Интересно, что при исходном соотношении кластер-порфирин 1:4 удалось вырастить монокристаллы со структурой 1D полимера, состоящего из комплексов  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6(\text{ZnA}_4\text{Porph}_2)_4$ , в которых молекула одного порфирилата цинка оказывается шестикординированной и связывает пиридиновые фрагменты двух соседних кластеров  $\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{Py})_6$ . Из чего можно предположить, что ограниченная растворимость систем с большим количеством  $\text{ZnA}_4\text{Porph}_2$  порфирина связана с образованием продуктов полимерного строения.

## Литература

1. M. V. Volostnykh et al., // Dalton Trans. 2019. №48. С. 1835-1842.

В случае ЯМР-титрования, при последовательном добавлении раствора порфирина к раствору кластера (соотношение кластер-порфирин от 1:0 до 1:10) проследить на  $^1\text{H}$ -ЯМР спектрах характерный сдвиг сигналов протонов  $\text{H}_{\text{Py}}$ , принадлежащих кластеру, в сильное поле удалось полностью для  $\text{ZnA}_4\text{Porph}_1$ . Для  $\text{ZnA}_4\text{Porph}_2$  проведение ЯМР-титрования в полном объеме оказалось

УДК 544

**МОДУЛЯЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ BODIPY В 2D-СИСТЕМАХ С ПОМОЩЬЮ ПРЕДОРГАНИЗАЦИИ КАТИОНАМИ  $Zn^{2+}$** <sup>1</sup>**Матюшенкова В.М.**<sup>1,2</sup>, **Александрова А.В.**<sup>2</sup>, **Шокуров А.В.**<sup>2</sup>,  
**Волкова Ю.А.**<sup>3</sup>, **Селектор С.Л.**<sup>2</sup><sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Миусская пл. 9, 125047<sup>2</sup>Институт Физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Ленинский проспект 31к4, 199071; e-mail: [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)<sup>3</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Москва, Ленинский проспект 47, 199991

Данная работа посвящена исследованию флуоресцентных свойств красителя BODIPY на границе раздела фаз воздух/вода и в ультратонких плёнках, полученных методом Легмюра-Блоджетт. Изучено влияние присутствия в субфазе катиона цинка ( $Zn^{2+}$ ) на структурную организацию монослоя и его фотофизические свойства.

This work is devoted to the study of the fluorescent properties of the Bodipy dye at the air/water interface and in ultra thin films obtained by the Langmuir-Blodgett technique. The effect of the presence of a zinc cation ( $Zn^{2+}$ ) in subphase on the structural organization of the monolayer and its photophysical properties has been studied.

Красители класса BODIPY являются одними из широко используемых соединений в науке и технике благодаря своим фотофизическим свойствам. Целью данной

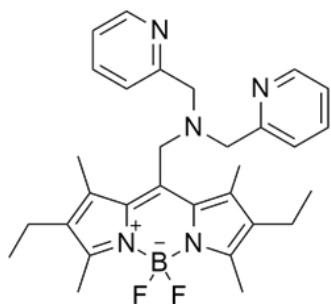


Рис. 1. B2P

работы является получение 2D-организованных функциональных наноструктур на основе одного из представителей этого класса соединений, содержащего в качестве ионофорного фрагмента бис-[(пиридин-2-ил)метил]амин в мезо-положении (B2P). В ходе спектрофотометрического титрования раствора B2P раствором  $Zn(ClO_4)_2$  наблюдается постепенный батохромный сдвиг основной полосы поглощения, оканчивающийся при добавлении 0,5 эквивалента катиона. Из этого следует, что происходит образование комплексного соединения состава 1:2 (металл-лиганд). Данное соединение

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-20268).

в растворе как в свободной, так и в комплексной форме демонстрирует интенсивную флуоресценцию. Однако, при переходе к монослоям Ленгмюра и ультратонким плёнкам Ленгмюра-Блоджетт происходит фотогашение. По-видимому, на границе раздела фаз воздух/вода образуются слабо флуоресцирующие ассоциаты. Установлено, что добавление катионов цинка в водную субфазу, на которой формируется монослой В2Р, приводит к сохранению флуоресцентных свойств красителя как в монослоях-прекурсорах, так и при переносе их на твёрдые подложки. Это указывает на участие ионов металла в предорганизации структуры монослоя и его дальнейшем формировании. Для подтверждения гипотезы о том, что к разгоранию флуоресценции приводит именно структура монослоя, образованная в присутствии катионов цинка, а не сами катионы, с помощью широко известного комплексообразователя  $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$  катион  $\text{Zn}^{2+}$  был удален из мономолекулярных плёнок, перенесённых на твёрдые подложки. Спектральные измерения показали, что при удалении  $\text{Zn}^{2+}$  флуоресцентные свойства монослоя сохраняются практически в полном объёме, но максимум испускания претерпевает «синее» смещение в область длин волн, характерных для свободной формы В2Р. Из этого следует, что при формировании монослоёв Ленгмюра на субфазе, содержащей катионы  $\text{Zn}^{2+}$ , благодаря особой упаковке молекул красителя они сохраняют способность к флуоресценции. В дальнейшем этот эффект может быть использован для разработки флуоресцентных зондов на катионы металлов по принципу "выключено-включено".



УДК 541.64; 541.66

**БАКТЕРИОСТАТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ  
ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НА  
ОСНОВЕ ЭПОКСИАМИННЫХ СИСТЕМ И ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЛЕЙ ОЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА**

**Меркулова М.С.<sup>1,2</sup>, Жаворонок Е.С.<sup>1</sup>, Седишев И.П.<sup>1</sup>, Сенчихин И.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*МИРЭА – Российский технологический университет,  
Москва, пр-т Вернадского, 86, 119571;*

<sup>2</sup>*ИФХЭ РАН, лаборатория физикохимии коллоидных систем,  
Москва, Ленинский пр-т, 31, корп.4, 119071;  
e-mail: [mamerku@yandex.ru](mailto:mamerku@yandex.ru)*

Для получения бактериостатических покрытий синтезированы и охарактеризованы гидросалицилат, гидро-5-сульфосалицилат и гидро-4-аминосалицилат олигогексаметиленгуанидина. Определены условия получения аддуктов эпоксидного олигомера и соли олигогексаметиленгуанидина, которые в дальнейшем отверждены олигоамином. Показано, что полученные эластичные пленки проявляют выраженную активность по отношению к грамотрицательным и грамположительным микроорганизмам.

To obtain bacteriostatic coatings, hydrosalicylate, hydro-5-sulfo salicylate, and hydro-4-aminosalicylate of oligohexamethylene guanidine were synthesized and characterized. The conditions for obtaining adducts of the epoxy oligomer and oligohexamethyleneguanidine salt, which were further cured with oligoamine, were determined. It was shown that the obtained elastic films exhibit pronounced activity in relation to gram-negative and gram-positive microorganisms.

Патогенная микрофлора разрушает поверхности изделий и причиняет прямой вред человеку. Основным путем решения этой проблемы является создание защитных покрытий, угнетающих вредные микроорганизмы, которые можно получить путем введения в них олигогексаметиленгуанидина (ОГМГ) в качестве биоцидной добавки, химически встраиваемой в сетчатую структуру полимера. В связи с этим работа посвящена исследованию возможностей и способов ковалентного введения органических солей ОГМГ в эпоксиаминные системы.

Основным объектом исследования выбран промышленно выпускаемый гидрохлорид ОГМГ ( $M_n=951$ , среднее количество разветвлений на молекулу 0.47), из которого синтезированы органические соли – гидросалицилат (ОГМГ-Гс), гидро-4-аминосалицилат (ОГМГ-Гас) и гидро-5-сульфосалицилат (ОГМГ-Гсс). Для создания эпоксиаминных

систем были выбраны диановый эпоксидный олигомер (ЭО) Epikote 828 ( $M_n=376$ ) и олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230 ( $M_n=230$ ). Для улучшения совмещения солей ОГМГ с эпоксиаминной матрицей использовали растворитель-компабилизатор диметисульфоксид (х.ч.).

Исследования проводили методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в приборе DSC Q-100 (TA Instruments), термогравиметрии (ТГА) в анализаторе TGA Q-500 (TA Instruments) в динамическом режиме, ЯМР в фурье-спектрометре DPX-300 (Bruker) со сверхпроводящим магнитом (рабочая частота 300 МГц для  $^1\text{H}$  и 70 МГц, в режиме Inverse Gate для  $^{13}\text{C}$ ), стандартного МТТ-теста на спектрофотометре СФ-56 (Россия) при длине волны 540 нм на тест-культуре *Pseudomonas putida* K12, а также дополнительного микробиологического испытания, на тест-культуре *Staphylococcus aureus* (G+, ATCC® 29213).

На основании данных ЯМР-спектров были рассчитаны среднечисловая молекулярная масса  $M_n$ , содержание концевых гуанидиновых и гексаметилендиаминовых остатков, среднее количество разветвлений на молекулу ОГМГ и степень замещения гидрохлоридных звеньев на остаток органической соли.

В рамках определения термостабильности солей ОГМГ методом ТГА установлено, что заметная потеря массы солей начинается при температурах выше 200 °С.

Методом ДСК определены температуры физических переходов, отвержденных эпоксиаминных систем, модифицированных солями ОГМГ, и экзотермический пик, отвечающий тепловому эффекту взаимодействия эпоксидных и аминогрупп. Сравнение молекулярно-массовых характеристик солей ОГМГ и их средней функциональности по реакционноспособным группам с результатами ДСК позволило оценить оптимальное стехиометрическое соотношение ОГМГ : ЭО и определить условия синтеза аддуктов ОГМГ с ЭО, исключаящие нежелательное гелеобразование.

МТТ-тест<sup>1</sup> позволил констатировать выраженную бактериостатическую активность отвержденных эпоксиаминных систем, содержащих ОГМГ-Гас, которая, в целом, увеличивается с концентрацией биоцидной добавки. Дополнительные микробиологические испытания<sup>2</sup>, основанные на оценке эффективности подавления активности микроорганизмов, для пленок, модифицированных ОГМГ-Гас, подтвердили биологическую активность эпоксиаминных систем и согласуются с данными МТТ-теста.

---

<sup>1</sup> Авторы благодарны к.х.н., с.н.с. ИФХЭ РАН А.В. Сафонову за помощь в проведении МТТ-теста.

<sup>2</sup> Авторы благодарны к.б.н., с.н.с. ФГБНУ НИИНА им. Г.Ф. Гаузе Н.Э. Грамматиковой за помощь в проведении биологических испытаний.



УДК 544.77

**УПОРЯДОЧЕННЫЕ АНСАМБЛИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
НАНОПРОВОДОВ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ  
ДВУХПАЛУБНЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ,  
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПАВ<sup>1</sup>**

**Наумова А.Д.<sup>1,4</sup>, Звягина А.И.<sup>1</sup>, Александров А.Е.<sup>2</sup>, Кузьмина Н.В.<sup>1</sup>,  
Мартынов А.Г.<sup>3</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>3</sup>, Калинина М.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5, e-mail: [naumovaaaaalena@gmail.com](mailto:naumovaaaaalena@gmail.com)

<sup>2</sup> Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

<sup>3</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

<sup>4</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 73

В работе предложен супрамолекулярный подход к получению нанопроводов, основанный на самосборке краун-замещенных двухпалубных фталоцианинатов лютеция в присутствии трет-бутиламина, разработан метод их организации на твердых подложках.

In this work we demonstrated a supramolecular approach for the self-assembly of one-dimensional nanowires of lutetium crown-substituted double-decker phthalocyaninates in the presence of tert-butylamine, and developed a new method of planar organization.

Активное развитие органической электроники в последнее время уже привело к замене кремния на органические полупроводниковые материалы в ряде электронных устройств. Однако разработка органических нанопроводов, способных объединять элементы электронных схем в единую архитектуру, развита слабо из-за сложности контроля их структуры в ходе синтеза и недостаточной разработанности методов их организации на твердых поверхностях.

В представленной работе эта проблема решена с помощью супрамолекулярного подхода, основанного на самосборке 15-краун-5-тетра-замещенных фталоцианинатов лютеция  $\text{LuL}_2$  в присутствии ионов калия за счет координационных взаимодействий между краун-эфирными группами и катионами, и дальнейшем их переносе на твердые подложки с межфазной границы воздух/вода. Малый радиус центрального атома позволяет сократить межпалубное расстояние и предотвратить внутримолекулярное встраивание ионов калия. Фталоцианины являются одним из наиболее перспективных классов соединений для создания органических нанопроводов, поскольку обладают обширной сопряженной

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№19-73-00025).

электронной системой, обеспечивающей возможность эффективного переноса заряда и ароматического стекинга, а также возможностью варьировать их физико-химические свойства за счет введения в молекулу функциональных групп и ионов металлов.

Нанопровода получали путем простого смешивания раствора  $\text{LuL}_2$  в хлороформе и тетрафенилбората калия в ацетонитриле. Полученный материал представляет собой одномерную кристаллическую структуру, которой соответствует морфология нанопроводов длиной до 50 мкм и толщиной до 10 нм. Измеренная проводимость достигает 11 См/см, что является максимальной величиной, известной на сегодняшний день для недопированных материалов на основе фталоцианинов.

Важным преимуществом метода является способность нанопроводов диссоциировать в избытке раствора ацетонитрила. Это позволяет рассматривать такие системы как перспективные материалы для возобновляемой органической электроники.

Для практической организации нанопроводов на твердой поверхности был впервые предложен способ упорядочения нанопроводов в электрическом поле. Благодаря их способности к поляризации за счет подвижности тетрафенилборат иона ориентация происходила от анода к катоду. Плотность упаковки варьировали, изменяя концентрацию раствора нанопроводов. Однако в случае раствора с высокой концентрацией получались плотные пленки, растрескивающиеся вблизи электродов, в то время как малая концентрация не позволяла достичь равномерного заполнения. [1]

Поэтому было предложено использование технологии Ленгмюра-Блоджетт, позволяющей контролировать упаковку молекул в двумерной системе. Получать однородные пленки переносом нанопроводов с межфазной границы воздух/вода не удастся из-за гидрофобности агрегатов. Введение трет-бутиламина (т-БА) на стадии синтеза позволяет решить эту проблему. В результате анализа полученных данных АСМ было выявлено, что добавление т-БА способствует распределению агрегатов по поверхности воды и позволяет контролировать морфологию и ориентацию нанопроводов с помощью изменения концентрации т-БА. [2] С ростом концентрации размер нанопроводов увеличивается, а структура пленки меняется от нитевидной до отдельных агрегатов, иммобилизированных в слое т-БА.

Разработанный способ получения нанопроводов и их организации на твердых подложках будет использован в дальнейшем для оптимизации методики сборки плотно упакованных ансамблей нанопроводов.

#### Литература

1. Zvyagina A. I. et al. Ion-Driven Self-Assembly of Lanthanide Bis-phthalocyaninates into Conductive Quasi-MOF Nanowires: an Approach toward Easily Recyclable Organic Electronics //Inorganic Chemistry. – 2021. – Т. 60. – №. 20. – С. 15509-15518.
2. Zvyagina A. I. et al. Surfactant-Assisted Lateral Self-Assembly of One-Dimensional Supramolecular Aggregates of Lutetium Double-Decker Phthalocyaninates //Макрогетероциклы. – 2021. – Т. 14. – №. 1. – С. 59-64.

УДК 54.057

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  
КАТИОННОГО ПОРФИРИНА И СИЛИКАГЕЛЯ**Никулин В.О.<sup>1</sup>, Бирин К.П.<sup>1</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [vonikulin@edu.hse.ru](mailto:vonikulin@edu.hse.ru)<sup>2</sup> ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

Впервые разработан подход к получению имидазопорфирина никеля(II), содержащего периферийную аммонийную якорную группу и осуществлена его иммобилизация на поверхности силикагеля. В результате получен стабильный в органической среде гибридный материал, содержащий 13 масс.% порфирина, что позволяет рассматривать разработанный подход как перспективный метод получения гибридных материалов.

A method for the synthesis of a nickel(II) imidazoporphyrinate bearing a peripheral ammonium anchoring group has been developed for the first time. The obtained compound has been successfully immobilised onto the surface of silica, giving a hybrid material stable in organic media. The porphyrin content in the material is 13 mass %, which allows to consider the developed approach a promising pathway to new hybrid materials.

Иммобилизация порфиринов на подложках позволяет получать каталитически активные гибридные материалы, упрощающие процесс регенерации катализатора. В работе показан подход к получению модельного гибридного материала на основе катионного порфирина никеля(II) и силикагеля.

При конденсации диаминопорфирина **1** с ароматическим альдегидом [1,2] получен имидазопорфирин **2** (Схема 2). Тозилирование его ОН-группы позволило получить вещество **3**, которое было превращено в целевой порфирин **4**, содержащий аммонийную якорную группу.

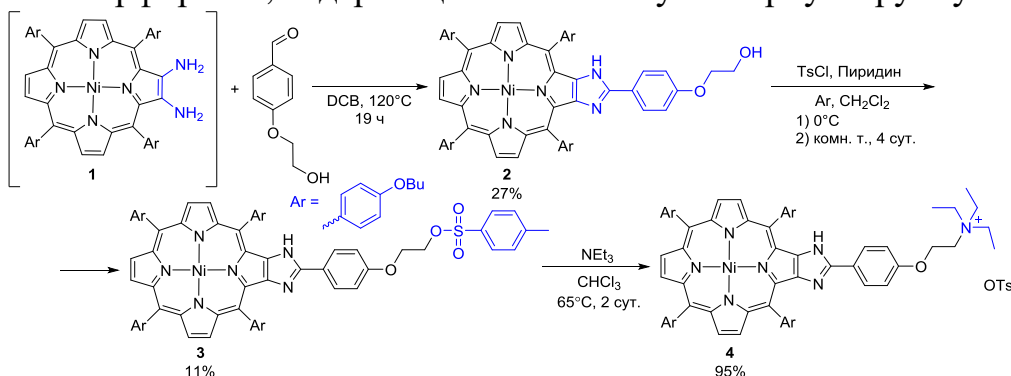


Схема 2. Получение порфирина никеля(II) **4**, содержащего аммонийную якорную группу.

В качестве неорганической подложки был выбран силикагель, привлекательный благодаря доступности и стабильности. Его

взаимодействие с раствором **4** в дихлорметане при комнатной температуре привело к получению целевого гибридного материала, содержащего 13 масс.% порфирина. Сравнение данных ЭСП порфирина **4** и спектра диффузного отражения полученного гибридного материала выявило наличие одинаковых наборов полос поглощения, соответствующих порфируну **4** (Рис. 1).

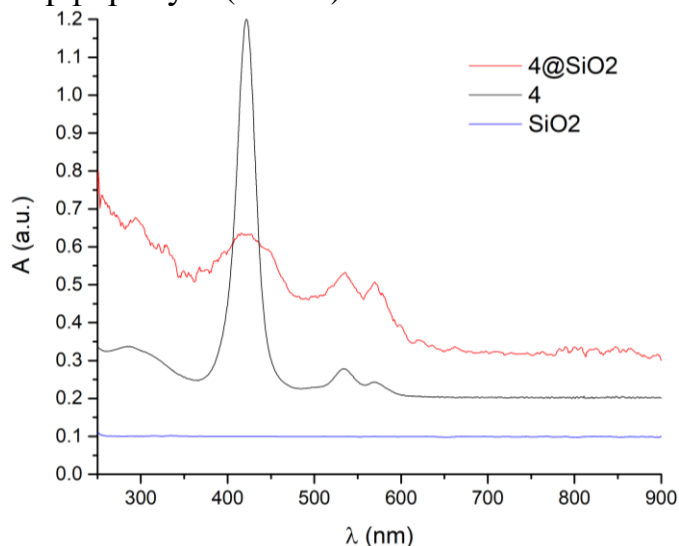


Рис. 1. ЭСП порфирината **4** и спектры диффузного отражения гибридного материала и силикагеля.

Термогравиметрический анализ (Рис. 2) позволил оценить термическую стабильность гибридного материала и силикагеля. В обоих случаях наблюдается удаление  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или воды из пор при нагревании до  $100^\circ\text{C}$ . При температурах  $170$ – $270^\circ\text{C}$  и  $400$ – $480^\circ\text{C}$  происходит деградация порфирина. Между стадиями разложения вещества **4** кривые плавно спадают из-за дегидратации поверхности силикагеля.

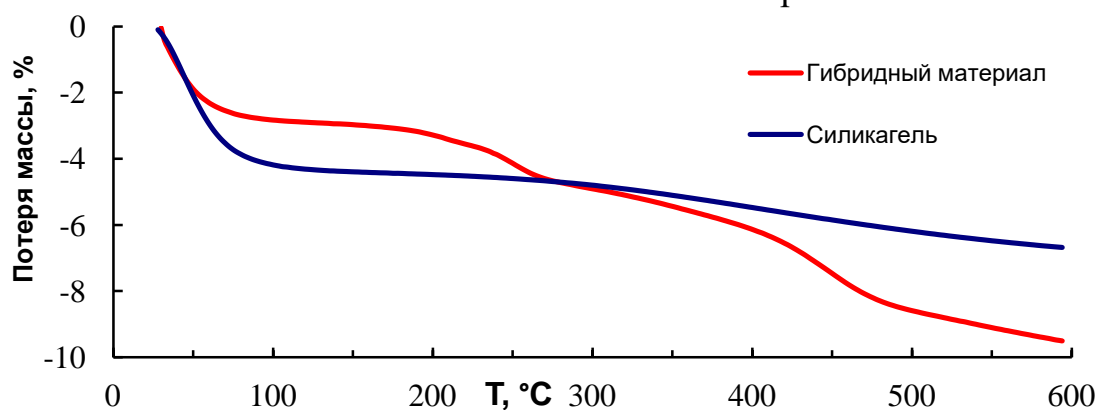


Рис. 2. Данные ТГА гибридного материала и исходного силикагеля.

Таким образом, в ходе работы был разработан удобный и эффективный метод иммобилизации порфирина на поверхности силикагеля. В дальнейшем планируется усовершенствовать подход и синтезировать порфирины с двумя якорными группами для повышения эффективности их сорбции, получить гибридные материалы на основе фотоактивных порфиринов и опробовать их в качестве катализаторов фотохимического окисления.

#### Литература

1. Birin K.P. et al. Revisiting 2,3-diaminoporphyrins: key synthons for heterocycle-appended porphyrins // *Dye. Pigment.* 2018. Vol. 156. P. 243–249.
2. Abdulaeva I.A. et al. Functionalized heterocycle-appended porphyrins: Catalysis matters // *RSC Adv.* 2020. Vol. 10, № 69. P. 42388–42399.

УДК 544.478-03

**АМБИВАЛЕНТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ  
ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОРФИРИНОВЫХ  
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ<sup>1</sup>****Нугманова А.Г.<sup>1</sup>, Сафонова Е.А.<sup>2</sup>, Школин А.В.<sup>3</sup>, Тамеев А.Р.<sup>4</sup>,  
Калинина М.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория биоэлектрoхимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [nugmanovaalsy@gmail.com](mailto:nugmanovaalsy@gmail.com)

<sup>2</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН;

<sup>3</sup> Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН;

<sup>4</sup> Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах  
ИФХЭ РАН

Работа посвящена получению и исследованию гибридных фотокатализаторов на основе оксида графена и порфириновых металлоорганических каркасов. Исследованы каталитические свойства и выявлен размерный эффект в реакциях фотодеструкции органических соединений – родамина 6G и 1,5-дигидроксонафталина.

The work is devoted to the production and study of hybrid photocatalysts based on graphene oxide and porphyrin metal-organic frameworks. The catalytic properties and size effect in the photodestruction reactions of organic compounds - rhodamine 6G and 1,5-dihydroxonaphthalene were investigated.

Применение гибридных материалов на основе оксида графена (ОГ) в качестве фотокатализаторов [1], вызывает большой интерес, так как ОГ обладает необходимой оптической прозрачностью и низким уровнем энергии Ферми, что полезно для эффективного разделения фотоиндуцированного заряда. Использование порфиринов в качестве органического компонента позволит расширить диапазон оптического поглощения в видимой области и использовать собственные фотокаталитические свойства порфиринов [2]. А организация порфиринов в металлоорганические каркасы (МОК) даст возможность для создания селективных фотокатализаторов за счет варьирования функциональных заместителей и размера пор.

Новые фотокатализаторы были синтезированы из ОГ и цинковых порфиринов – мезо-тетра(4-пиридил)порфирина (ZnTPyP) либо мезо-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфирина (ZnDPyDCPP), путем нековалентной самосборки в эмульсиях Пикеринга. Методами рентгеновской порошковой дифракции и сорбцией азота по методу БЭТ

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-29-04026\_мк.

было подтверждено образование МОК с различным размером микропор 1,1 нм для ZnTPyP – МОК1/ОГ и 1,6 нм для ZnDPyDCPP – МОК2/ОГ. Активность материалов в фотодеструкции родамина 6G (Rh6G) и 1,5-дигидрокси нафталина (ДГН) на основе МОК/ОГ была изучена спектрофотометрически. Фотокатализаторы инициируют аэробную окислительную фотодеструкцию с  $k$  до  $2,3 \times 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$  за счет генерации синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) на порфириновых центрах. Выделение  $^1\text{O}_2$  было подтверждено анализом пробы с Сенсор Грин. В анаэробных условиях эти материалы способствуют фотовосстановлению тех же красителей в микропорах МОК. Для подтверждения механизма реакции в анаэробной среде был использован комплекс методов – MALDI-TOF и ГХ масс-спектропии, проба с терефталевой кислотой. Размер пор МОК контролирует восстановление, которое происходит из-за эффективного разделения зарядов между порфириновыми МОК и ОГ (Рис.1). Фотокатализатор с большими порами – МОК2/ОГ может преобразовывать как Rh6G, так и ДГН, в то время как МОК1/ОГ активен только в отношении небольших молекул ДГН. Способность сформированных МОК/ОГ использовать два механизма, дающих различные продукты фотодеструкции, создает основу для получения новых амбивалентных фотокатализаторов для селективных превращений целевых соединений в молекулярных смесях.

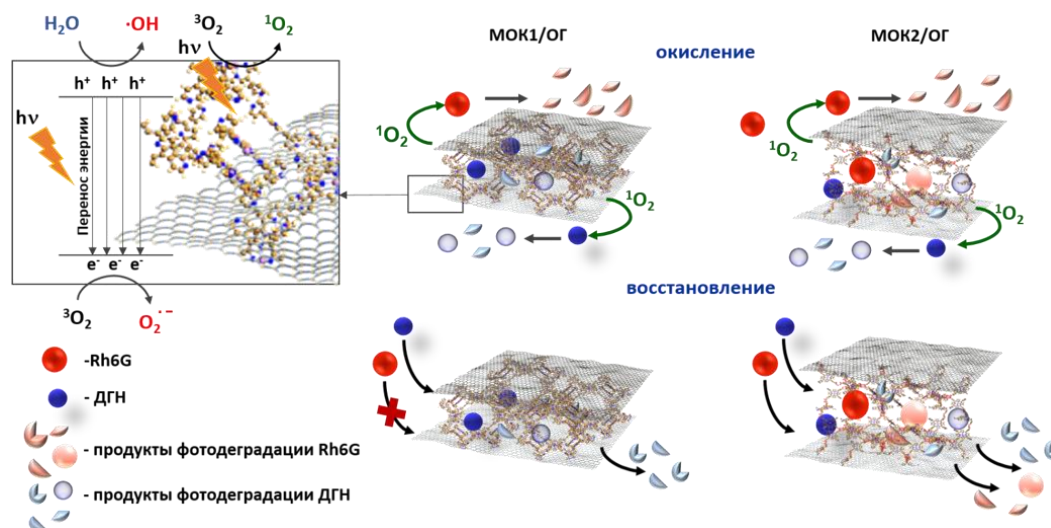


Рис. 1. Схема предложенного размер-селективного механизма фотодегradации Rh6G И ДГН в присутствии МОК1/ОГ И МОК2/ОГ в аэробных и анаэробных условиях

### Литература

1. Thakur K., Kandasubramanian B. // Journal of Chemical & Engineering Data. 2019. Т. 64. №. 3. С. 833-867.
2. La, D. D., Rananaware, A., Salimimarand, M., & Bhosale, S. V. // ChemistrySelect. 2016. Т. 1. №. 15. С. 4430-4434.



УДК 546.05

# НОВЫЙ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫЙ ФТАЛО-ОКСАНТРЕНОЦИАНИНАТ ИТТРИЯ(III): СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ АГРЕГАЦИИ<sup>1</sup>

**Овченкова А.Е.<sup>1,2</sup>, Сафонова Е.А.<sup>2</sup>, Мартынов А.Г.<sup>2</sup>, Сенчихин И.Н.<sup>3</sup>,  
Горбунова Ю.Г.<sup>2,4</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>2,4</sup>**

<sup>1</sup> Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

<sup>2</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
e-mail: [Anna010302@mail.ru](mailto:Anna010302@mail.ru)

<sup>3</sup> Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

<sup>4</sup> ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 1

В данной работе предложен подход к синтезу нового краун-замещенного двухпалубного фтало-оксантреноцианината иттрия(III) и изучена его катион-индуцированная супрамолекулярная агрегация. Показано значительное влияние редокс-формы комплекса на данный процесс.

In this work, we have developed an approach to the synthesis of a new crown-substituted double-decker yttrium (III) phthalo-oxanthrenocyaninate and studied its cation-induced supramolecular aggregation. A significant influence of the redox type of the complex on this process has been shown.

Ранее было показано, что краун-замещенные сэндвичевые фталоцианинаты РЗЭ способны при взаимодействии с катионами щелочных металлов образовывать супрамолекулярные ансамбли, на основе которых можно создавать функциональные материалы нового поколения [1].

В данной работе был синтезирован и изучен новый окта-15-краун-5-фтало-оксантреноцианинат иттрия(III) [CROc]Y[CRPc] для которого ожидалась способность образовывать супрамолекулярные полимеры в присутствии катионов калия.

Целевое вещество было получено в две стадии из соответствующих лигандов (Рис.1). Взаимодействием  $H_2[CROc]$  с ацетатом иттрия был получен однопалубный комплекс [CROc]Y(OAc), который далее вводили в реакцию с  $H_2[CRPc]$  в условиях микроволновой активации. Целевой комплекс был выделен в индивидуальном виде многократной колоночной

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 18-73-10174-П).

хроматографией и охарактеризован методами MALDI-TOF масс-спектрометрии и электронной спектроскопии поглощения (ЭСП).

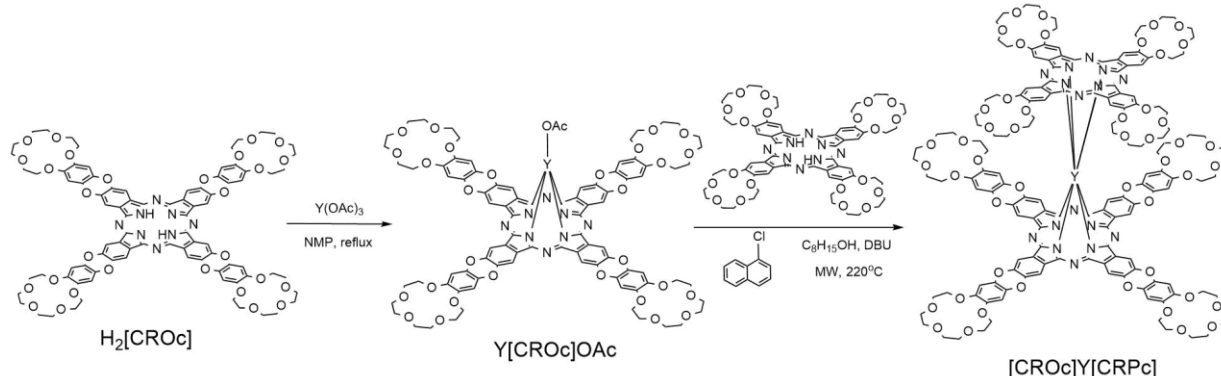


Рис.1 Схема синтеза  $[\text{CROc}]\text{Y}[\text{CRPc}]$

Далее методами ЭСП и динамического светорассеяния (DLS) была изучена супрамолекулярная катион-индуцированная агрегация полученного соединения и исследовано влияние редокс-формы комплекса на этот процесс. Было показано, что при титровании раствором KOAc в метаноле раствора полученного комплекса в нейтральной форме  $[\text{CROc}]\text{Y}[\text{CRPc}]^{0*}$  в хлороформе происходит значительный гипсохромный сдвиг и уменьшение интенсивности Q-полосы, что характерно для образования кофациальных димеров (Рис.2). Дополнительным подтверждением является отсутствие крупных частиц в растворе по данным DLS. При титровании восстановленной формы  $[\text{CROc}]\text{Y}[\text{CRPc}]^-$  наблюдается уменьшение интенсивности Q-полосы с гипсохромным сдвигом на 10 нм – с 634 до 624 нм (Рис.3). Данные DLS показали образование крупных частиц со средним гидродинамическим радиусом 221 нм, что существенно превышает размер димера и подтверждает образование полимерных структур.

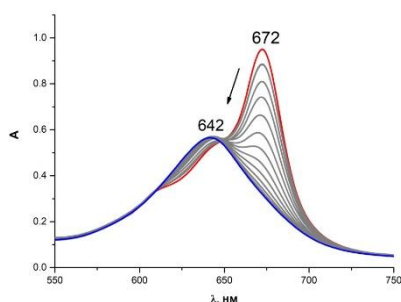


Рис.2 Изменение ЭСП при добавлении KOAc к нейтральной форме  $[\text{CROc}]\text{Y}[\text{CRPc}]^{0*}$

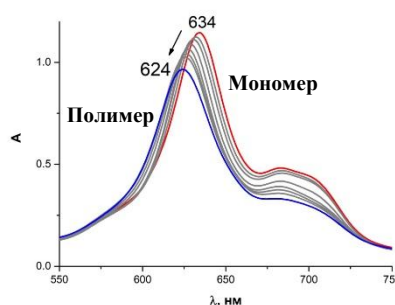


Рис.3 Изменение ЭСП при добавлении KOAc к анионной форме  $[\text{CROc}]\text{Y}[\text{CRPc}]^-$

### Литература

1. Zvyagina A.I., Aleksandrov A.E., Martynov A.G., Tameev A.R., Baranchikov A.E., Ezhov A.A., Gorbunova Y.G., Kalinina M.A. // Inorg. Chem. – 2021. – Vol. 60. – № 20. – P. 15509.



УДК 544.478-03

**ПИРАЗИНОПОРФИРИНЫ КАК ОСНОВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Поливановская Д.А.,<sup>1</sup> Абдулаева И.А.,<sup>1</sup> Бирин К.П.,<sup>1</sup>  
Горбунова Ю.Г.,<sup>1,2</sup> Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория Новых физико-химических проблем, ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [dpolivanovskaya@mail.ru](mailto:dpolivanovskaya@mail.ru)

<sup>2</sup> ИОНХ РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т., д.31

Изучена фотокаталитическая активность нового типа гетероцикл-аннелированных порфиринов, обладающих высокой эффективностью в реакции окисления органических сульфидов при малых нагрузках катализатора ( $10^{-3}$  мол.%). Показано, что каталитическая активность полученных сенсibilизаторов на 4 порядка превышает активность описанных аналогов.

Photocatalytic activity of new type of heterocycle-appended porphyrins was investigated. The derivatives showed high photocatalytic efficiency in sulfoxidation providing up to 100% conversion and selectivity in the presence of  $10^{-3}$  mol% of catalyst. The catalyst efficiency exceeds the activity of the described analogues by 4 orders.

Разработка эффективных методов направленной синтетической трансформации органических соединений безусловно является актуальной задачей. Использование активных форм кислорода дает возможность селективно проводить реакции окисления в мягких условиях и исключает образование продуктов деградации химических окислителей. Способность порфиринов к генерации синглетного кислорода и возможность функционализации данных соединений за счет введения якорных групп открывают перспективы разработки гетерогенных катализаторов путем иммобилизации порфиринов на различные металл-органические материалы (МОМ). Примеров иммобилизации порфиринов на поверхности МОМ крайне мало [1-2], несмотря на то, что такие системы каталитически более активны [2] по сравнению с материалами, в которых порфирины равномерно распределены в объеме. Таким образом, иммобилизация порфиринов на поверхности МОМ позволит получить новые гетерогенные катализаторы, обладающие высокой каталитической активностью.

Ранее разработанный нами подход к  $\beta$ -функционализации порфирина путем гетероциклического аннелирования позволяет вводить на периферию макроцикла различные якорные группы [3-4]. С использованием этого подхода был получен набор новых пиразинопорфиринов, содержащих на своей периферии фосфонатные якорные группы (Схема 1).

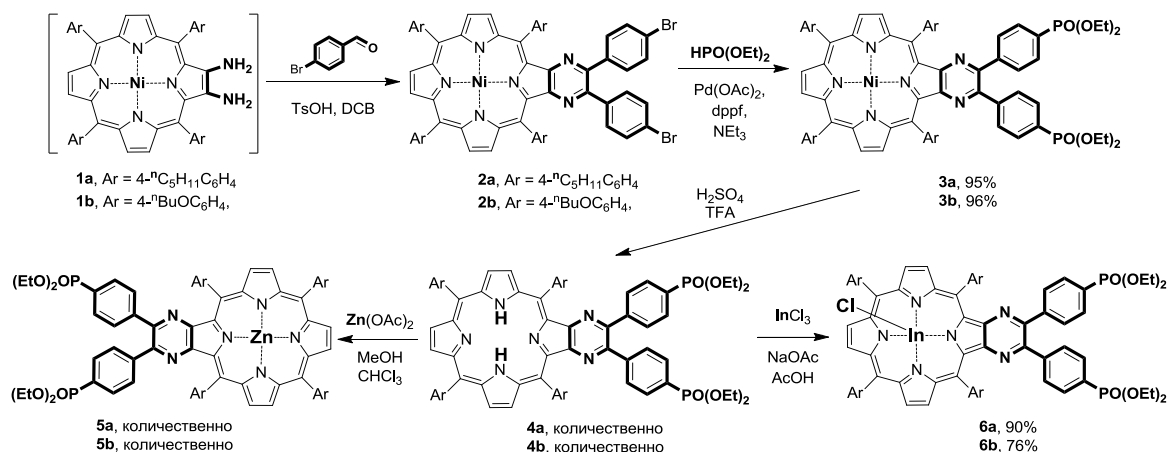


Схема 1. Получение новых пиазин-аннелированных порфиринов и их металлокомплексов

Анализ количественно каталитической активности полученных порфиринов **4a-b**, **5a-b**, **6a-b** в реакции фотоиндуцированного окисления тианизолы показал, что 10<sup>-3</sup> мол.% данных фотосенсибилизаторов за 16 ч обеспечивают высокую селективность и полную конверсию субстрата и, соответственно, обладают фотокаталитической активностью (TON=100000), на 4 порядка превышающей активность описанных в литературе аналогов [5].

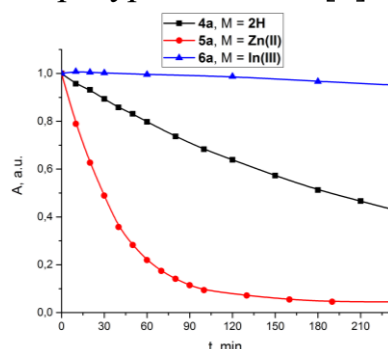


Рис. 1. Дегградация **5-6a** в условиях фотоокисления

На примере **5-6a** была проанализирована фотостабильность полученных порфиринов (Рис.1). Было обнаружено, что порфирилат Zn(II) **5a** полностью деградировал за 3 часа, в то время как порфирилат In(III) **6a** проявил высокую стабильность в условиях реакции.

Также на примере свободного порфирина **4a** была показана высокая эффективность данного типа катализаторов в реакции окисления ряда сульфидов (Схема 2).

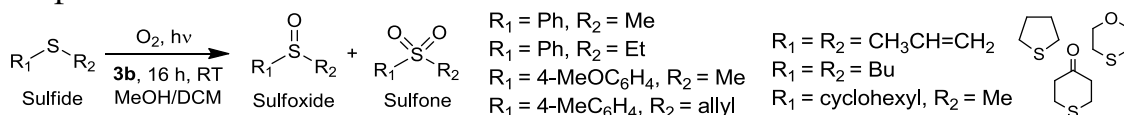


Схема 2. Фотокаталитическое окисление ряда сульфидов.

В дальнейшем, данный тип новых эффективных фотосенсибилизаторов станет основой для разработки гетерогенных фотокатализаторов окисления за счет иммобилизации на MOM.

#### Литература

1. Birin, K. P., Abdulaeva, I. A., Polivanovskaya, D. A. et al. // Rus. J. Inorg. Chem. – 2021. – Vol. 66. – №. 2. – P. 193-201.
2. Kan J. L. et al. // Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 57. – №. 9. – P. 5420-5428.
3. Birin, K. P. et al. // Dyes and Pigments. – 2018. – Т. 156. – P. 243-249.
4. Abdulaeva, I. A., Birin, K. P., Polivanovskaia, D. A. et al. // RSC Adv. – 2020. – Vol. 10. – №. 69. – P. 42388-42399.

УДК 546.185;546.65; 548.315

# НОВЫЕ ЛАНТАНИД-СОДЕРЖАЩИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ<sup>1</sup>

**Слободская С.С.<sup>1,2</sup>, Цебрикова Г.С.<sup>1</sup>, Илюхин А.Б.<sup>3</sup>, Иванова И.С.<sup>3</sup>,  
Пятова Е.Н.<sup>3</sup>, Баулин В.Е.<sup>4</sup>, Цивадзе А.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; [SlobodskayaSi@yandex.ru](mailto:SlobodskayaSi@yandex.ru)

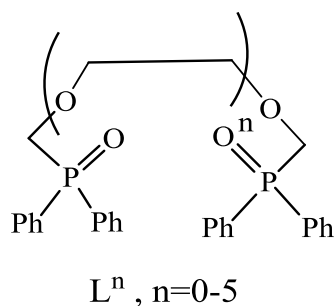
<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, площадь Мусская, 9

<sup>3</sup> ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

<sup>4</sup> ИФАВ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д.1

Изучено влияние различных факторов на комплексообразование фосфорилподанда  $L^0$  — 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропана — с лантанидами. Состав и строение 13 новых металл-органических координационных полимеров (МОКП) охарактеризованы методами РСА, РФА, ИК-, ЯМР-спектроскопии, ТГА, элементного анализа.

The influence of various factors on complexation of phosphorylpodand  $L^0$  — 1,3-bis(diphenylphosphoryl)-2-oxapropane - with lanthanides has been studied. The structures of 13 new metal-organic frameworks (MOFs) were investigated by X-ray diffraction, IR, NMR spectroscopy, TGA, elemental analysis.



Известно, что фосфорилподанды  $L^0$ - $L^5$  обладают высокой комплексообразующей способностью, что позволяет использовать их в качестве экстракционных реагентов для редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Экстракционная способность, состав и строение образующихся комплексов данных соединений зависит от различных факторов, в том числе от длины этиленгликолевой цепочки [2].

В одинаковых условиях поданды  $L^0$ - $L^5$  извлекают РЗЭ иттриевой подгруппы значительно лучше, чем цериевой. Для изучения причин данного явления нами исследовано влияние различных факторов (положение элемента в ряду РЗЭ, природа растворителей, температура проведения синтеза и др.) на строение образующихся комплексов поданда  $L^0$ .

Синтезировано 13 комплексов нитратов лантанидов с подандом  $L^0$ , состав и строение которых охарактеризованы методами

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 18-29-24069 и 19-03-00262.

рентгеноструктурного, рентгенофазового (РФА), термогравиметрического и элементного анализов, ИК-, ЯМР-спектроскопии. В результате определено строение комплексов  $L^0$  со всеми элементами ряда лантанидов. Установлено, что полученные соединения являются металл-органическими координационными полимерами (MOF), которые могут обладать как 2D-, так и 3D-структурой, что зависит от условий проведения синтеза и радиуса металла-комплексобразователя.

Элементы цериевой подгруппы образуют 2D-полимерные комплексы состава  $[LnL_2(NO_3)_3]_n \cdot 2nX$ , где  $X=MeCN$  или  $EtOH$ , в которых один атом металла связан с четырьмя молекулами лиганда, каждая из которых служит мостиком между двумя атомами металла. Атом лантанида связан с атомами кислорода трех бидентатных нитрат-анионов и координирует молекулы  $L^0$  через атомы кислорода фосфорильных групп. КЧ равно 10, полиэдр промежуточный между двушапочной квадратной антипризмой и сфенокороной. Элементы иттриевой подгруппы образуют 3D-полимерные комплексы состава  $[Ln_2L_3(NO_3)_6]_n \cdot a nH_2O$ , где  $a$  от 1.99 до 9, в которых один атом металла связан с тремя молекулами лиганда, каждая из которых также служит мостиком между двумя атомами металла. КЧ равно 9, полиэдр промежуточный между одношапочной квадратной антипризмой и трехшапочной тригональной призмой. В зависимости от условий синтеза  $Sm$  образует с  $L^0$  как 2D-полимер (смесь ацетонитрил-толуол-этанол), так и 3D-полимер (смесь толуол-этанол). Независимо от условий синтеза  $Se$  образует только 2D, а  $Gd$  – 3D полимер. Таким образом, в комплексах РЗЭ цериевой подгруппы на одну молекулу лиганда приходится 0.5 катионов металла, а в комплексах иттриевой –  $\sim 0.67$ . Это, возможно, и определяет повышение экстракционной способности  $L^0$  в ряду РЗЭ.

Полученные соединения по данным РФА однофазны и устойчивы на воздухе. Обширные пустоты в полимерных каркасах, занимаемые разупорядоченными молекулами растворителей, после активации могут быть использованы для сорбции различных газов.

Согласно данным ЯМР, комплекс диспрозия обладает наиболее выраженными магнитными свойствами – в  $^{31}P$  ЯМР спектре наблюдается сдвиг и уширение сигнала в сильное поле на  $\sim 2$  м.д.

### Литература

1. Криворотько Е.С., Полякова И.Н., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Демин С.В., Жилов В.И., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Журнал неорганической химии. 2016. Vol. 61. № 3. DOI: 10.7868/s0044457x16030144.
2. Polyakova I.N., Krivorot'ko E.S., Ivanova I.S., Pyatova E.N., Demin S. V., Zhilov V.I., Baulin V.E., Ilyukhin A.B., Tsivadze A.Y. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. № 10. DOI: 10.1134/S0036023618100169.

УДК 544

**СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ  
КАРКАСОВ НА ОСНОВЕ  
ПОРФИРИНОВ И СОЛЕЙ ЦИРКОНИЯ (IV) <sup>1</sup>****Торопов П.А.<sup>1</sup>, Синельщикова А.А.<sup>2</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991, Москва, ГСП-1,  
Ленинские горы, д. 1, стр. 3; e-mail: [ptoropov02@mail.ru](mailto:ptoropov02@mail.ru)

<sup>2</sup> Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

<sup>3</sup> Лаборатория координационной химии щелочных и редких металлов ИОНХ РАН,  
119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

Металл-органические каркасные полимеры (МОК) являются удобной платформой для разработки новых функциональных материалов. Отдельного внимания заслуживают МОК на основе Zr(IV) и порфиринов. Данная работа посвящена синтезу кристаллических каркасов серии PCN-222 на основе Zr(IV) и тетракарбоксифенилпорфирина или его металлокомплексов. Также проведена модификация полученных МОК путем внедрения в структуру молекул йода с целью получения материалов с улучшенной электронной проводимостью.

Metal-organic frameworks (MOFs) are a convenient platform for the development of new functional materials. MOFs based on Zr(IV) and porphyrin deserve special attention. This work is devoted to the synthesis of frameworks PCN-222 based on Zr(IV) and tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin or its metal complexes. The obtained MOFs were also modified by introducing iodine molecules into the structure in order to obtain materials with improved electronic conductivity.

Металл-органические каркасные полимеры относятся к классу координационных соединений, состоящих из неорганических и органических единиц. В роли неорганического блока (secondary building unit, SBU), как правило, выступают катионы различных металлов или их кластеры, а в роли органической части полидентатные лиганды. Таким образом, различные вариации дентатности лигандов и координационных чисел SBU позволяют получать структуры разнообразного строения. Наличие открытых пор в структуре каркасного полимера позволяет вводить различные допирующие вещества в пустоты и тем самым изменять функциональные свойства МОК – например, повышать

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

электронную проводимость за счет введения молекул йода [1]. Особого внимания заслуживают МОК на основе циркония(IV) и тетракарбоксифенилпорфирина в силу своей устойчивости и больших размеров пор, что позволяет проводить модификацию готового каркаса.

В данной работе в сольвотермальных условиях получена серия гексагональных МОК PCN-222 на основе Zr(IV) и тетракарбоксифенилпорфирина ( $H_2TCPP$ ) или его металлокомплексов ( $MTCP$ , где  $M = Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{3+}$ ). Синтез проводился по двум методикам: одновременным введением в реакцию свободного порфирина  $H_2TCPP$ , соли циркония и соли переходного металла ( $Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}$ ) или предварительным получением  $MTCP$  и введением его в реакцию с солью циркония. Были подобраны оптимальные условия для получения целевых каркасов по обеим методикам. Полученные образцы охарактеризованы набором физико-химических методов: РФА, СЭМ, EDX, ТГА, спектры диффузного отражения.

Полученные каркасные полимеры введены в реакцию с йодом с целью получения материалов с улучшенной электронной проводимостью. Наличие йода в структуре было доказано с помощью метода EDX. Количественное содержание йода определено с помощью ТГА и CHN-анализа.

Таким образом в работе оптимизированы методики получения серии МОК PCN-222 с различными переходными металлами в полости порфирина. С целью дальнейшего измерения электронной проводимости были получены и охарактеризованы модифицированные каркасы, содержащие йод.

### Литература

1. Xie L.S., Skorupskii G., Dincă M. Electrically Conductive Metal-Organic Frameworks // Chem. Rev. 2020. Vol. 120, № 16. P. 8536–8580.
2. Feng D. et al. Zirconium-metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous metal-organic frameworks with ultrahigh stability as biomimetic catalysts // Angew. Chemie - Int. Ed. 2012. Vol. 51, № 41. P. 10307–10310.

УДК 541.18

**ОЦЕНКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ  
НАНОДИСПЕРСИЙ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ ХИТОЗАНОВ****Уродкова Е.К.<sup>1</sup>, Урюпина О.Я.<sup>1</sup>, Жаворонок Е.С.<sup>2</sup>, Грамматикова Н.Э.<sup>3</sup>,  
Сенчихин И.Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [urodkovakatja@mail.ru](mailto:urodkovakatja@mail.ru)

<sup>2</sup>РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>НИИНА им. Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия

Синтезированы серебряные дисперсии с заданным размером наночастиц (40–90 нм) в водных растворах хитозанов разной молекулярной массы. Методами серийных разведений в бульоне Мюллера-Хинтон и диффузии в агар показано, что нанодисперсии обладают антибактериальной активностью.

Silver dispersions with a given nanoparticle size (40–90 nm) was synthesized in aqueous solutions of different molecular weight chitosans. Serial dilutions in Müller-Hinton broth method and agar diffusion method showed that the nanodispersions have antibacterial activity.

Хитозан (ХТЗ), известный биополимер, благодаря своим свойствам широко используется в создании различных материалов биомедицинского применения. Помимо нетоксичности и биосовместимости ХТЗ обладает антимикробным и антимикотическим действием, является антикоагулянтом, стимулирует пролиферацию тканей [1]. Для усиления противомикробных свойств материалы на основе ХТЗ зачастую модифицируют различными добавками, в том числе наночастицами серебра (*AgNPs*). Такие изделия уже находят свое применение в медицине. Однако в большинстве случаев используют наночастицы малого размера (до 30 нм), в то время как для решения некоторых диагностических задач необходимы более крупные частицы. В то же время необходимо отметить, что в создании таких материалов используют в основном хитозан высокой молекулярной массы, а его олигомерным формам (2–16 кДа), обладающим рядом преимуществ [2], уделено недостаточно внимания. Таким образом, настоящая работа была посвящена синтезу *AgNPs* заданного размера (40–90 нм) в водных растворах хитозанов разной молекулярной и оценке антибактериальной активности полученных дисперсий.

На первом этапе работы по ранее отработанным протоколам [3, 4] были синтезированы *AgNPs* в растворах хитозанов с молекулярными массами 6, 12 и 311 кДа. Ранее [3, 4] с помощью инфракрасной спектроскопии нами было показано, что хитозан выполняет функцию и восстановителя серебра, и стабилизатора наночастиц. Следовательно,



введения дополнительного восстановителя или стабилизатора не требуется. Формирование AgNPs контролировали методами динамического рассеяния света (ДРС) и спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. В ходе синтеза выяснилось, что процесс формирования AgNPs в среде олигомеров значительно сложнее, чем в высокомолекулярном хитозане: монодисперсные наночастицы формировались в очень узком диапазоне концентраций. С помощью растровой электронной микроскопии были получены микрофотографии дисперсий, которые согласуются с данными ДРС.

На следующем этапе работы проводили оценку антибактериальной активности полученных дисперсий. Для этого определяли минимальные подавляющие концентрации (МПК) дисперсий и применяли метод диффузии в агар в соответствии с [5]. Для проведения данных исследований были выбраны образцы с максимальным содержанием серебра в пересчете на исходное количество прекурсора (нитрата серебра), равное примерно 300 мкг/мл. В качестве тестовых культур использовали 2 штамма грамотрицательных бактерий (*Escherichia coli* ATCC 25922 и *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853) и 2 штамма грамположительных бактерий (*Bacillus cereus* ATCC 10702 и *Staphylococcus aureus* ATCC 29213).

Во всех экспериментах дисперсии проявили биологическую активность по отношению к использованным тест-культурам. Из анализа величин МПК и диаметров зон ингибирования было установлено, что бо́льшая активность наблюдается по отношению к грамотрицательным бактериям, особенно – к *Escherichia coli* ATCC 25922. При этом заметного влияния молекулярной массы биополимера в проведенных экспериментах выявлено не было.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность направленного синтеза наночастиц серебра заданного размера (40–90 нм) в водных растворах хитозанов разной молекулярной массы. Полученные дисперсии проявляют антибактериальную активность и представляют интерес для широкого круга задач, в том числе для медицины и фармации.

### Литература

1. Хитозан / Под ред. К.Г. Скрябина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. М.: Центр «Биоинженерия» РАН. 2013. 593 с.
2. Хайруллин Р.З., Филиппова Ю.А., Шакирова Д.Р., Куликов С.Н. // Инфекция и иммунитет. 2012. Т. 2, №1–2. С.335.
3. Uryupina O.Ya., Urodskova E.K., Zhavoronok E.S., Vysotskii V.V., Senchikhin I.N. // Colloid J. 2019. V. 81, no. 2. P. 194–198.
4. Uryupina O.Ya., Urodskova E.K., Tikhonov V.E., Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N. // Colloid J. 2021. V. 83, no. 1. P. 142–150.
5. CLSI M100 S25 Performance standards for antimicrobial susceptibility testing, January 2015.



УДК 544

**НОВАЯ ПИРЕНИЛ-ИМИДАЗОПОРФИРИНОВАЯ ДИАДА КАК РАЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ РЕЦЕПТОР ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ<sup>1</sup>****Шепелева И.И.<sup>1</sup>, Бирин К.П.<sup>2</sup>, Абдулаева И.А.<sup>2</sup>, Мартынов А.Г.<sup>2</sup>,  
Селектор С.Л.<sup>1</sup>, Горбунова Ю.Г.<sup>2,3</sup>**<sup>1</sup>Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: [shepelevairene@gmail.com](mailto:shepelevairene@gmail.com)<sup>2</sup>Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31 корп. 4<sup>3</sup>ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

Изучаемая в данной работе диада демонстрирует неожиданный для типичных флуоресцентных сенсоров отклик на присутствие нитроароматических аналитов в растворе. Наиболее вероятно, это связано со взаимной переориентацией фрагментов диады, вызванной встраиванием аналита в полость, формируемую имидазолилпиреновой и бутоксифенильной группами диады.

The dyad studied in this work demonstrates a response to the presence of nitroaromatic analytes in solutions that is unexpected for typical fluorescent sensors. Most likely, it is associated with mutual reorientation of the dyad's moieties caused by embedding of the analyte into the cavity that, in turn, is formed by imidazolylpyrene and butoxyphenyl groups of the dyad.

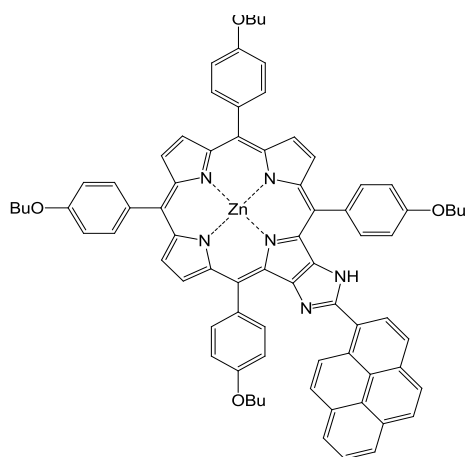


Рис. 1. Структурная формула ZnPIP

Нитроароматические соединения (НС) широко применяются в химической промышленности: в производстве пестицидов, красителей, пиротехники и лекарственных средств. В то же время высокоактивная химическая природа НС обусловила их негативное влияние на окружающую среду [1], а при определенных условиях — детонацию [2]. Поэтому вопросы обнаружения утечек НС и предотвращения их использования в террористических целях особенно актуальны.

В ряду различных методов обнаружения НС [3] можно выделить применение ратиометрических химических сенсоров, механизмом действия которых обеспечивается внутренняя калибровка регистрируемого сигнала, гарантирующая более надежный результат на выходе по сравнению с аналогами на основе одного флуорофора. В представленной работе был изучен отклик на присутствие НС в растворах нового цинкового комплекса

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (грант № 075-15-2020-782).

пиренил-имидазопорфирина (ZnPIP) (рис. 1), который, как предполагалось, благодаря наличию двух флуорофорных фрагментов — пиренового и порфиринового — позволит получать радиометрический отклик, основанный на включении–выключении безызлучательного переноса энергии (NrET) между этими фрагментами. При этом пиреновый флуорофор (являющийся донором энергии в ZnPIP) рассматривается в качестве рецептора HC, и его электростатическое и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие с HC должно приводить к перераспределению энергии его возбужденного состояния и, как следствие, ослаблению NrET на порфириновый фрагмент и уменьшению интенсивности флуоресценции ZnPIP в целом.

Однако в эксперименте было обнаружено, что вышеописанного явления не происходит. Напротив, при взаимодействии ZnPIP с HC наблюдается рост интенсивности эмиссии пирена, не ведущий вместе с тем к усилению эмиссии порфирина при возбуждении системы в полосу поглощения пирена. Такое нетипичное для флуоресцентного сенсора поведение ZnPIP может быть связано с разворотом пиренового фрагмента ортогонально по отношению к порфириновому макроциклу благодаря встраиванию молекул HC в полость, образуемую имидазолилпиреновой и бутоксифенильной группами (рис. 2). Возникающая конформация препятствует NrET и блокирует вращение пиренового фрагмента, служившее, по-видимому, основной формой релаксации его возбужденного состояния до взаимодействия с HC, что, в свою очередь, приводит к разгоранию его флуоресценции.

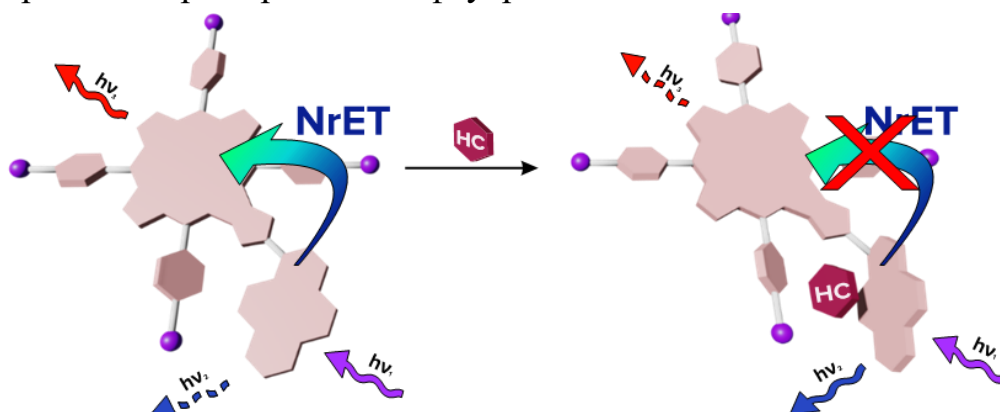


Рис. 2. Предполагаемый механизм взаимодействия ZnPIP с HC

При этом, несмотря на то что донорный и акцепторный фрагменты диады становятся фотофизически независимыми друг от друга, радиометрический отклик сенсора будет обеспечен возможностью независимой регистрации собственной флуоресценции порфирина, которая может использоваться в качестве внутреннего репера, для всех состояний сенсора.

#### Литература

1. Kulkarni, M., Chaudhari, A. Microbial remediation of nitro-aromatic compounds: an overview. // J. Environ. Manage. 2007. 85(2). P. 496–512.
2. Akhavan, J., The Chemistry of Explosives, 3<sup>rd</sup> ed. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2011, 181 p.
3. Giannoukos, S., Brkić, B., Taylor S., et al. Chemical Sniffing Instrumentation for Security Applications. // Chem. Rev. 2016. 116. P. 8146–8172.

УДК 544

**СТИМУЛОТРОПНЫЕ ЧАСТИЦЫ-КОНТЕЙНЕРЫ ИЗ  
КРЕМНЕЗЕМА: СИНТЕЗ НА ГИБРИДНОМ ТЕМПЛАТЕ,  
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА****Шишмакова Е.М.**

*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4;  
e-mail: [alena\\_shishmakova@mail.ru](mailto:alena_shishmakova@mail.ru)*

Продemonстрирована возможность создания многофункциональных частиц-контейнеров из кремнезема. Исследовано влияние условий синтеза частиц на их структурно-морфологические характеристики и содержание капсулированных соединений. Изучены особенности перехода этих соединений в окружающую среду и возможность управления этим процессом.

The possibility of creating multifunctional silica containers is demonstrated. The influence of particle synthesis conditions on their structure, morphology and the loading capacity are investigated. The features of encapsulated compounds release into the environment and the possibility of controlling this process are studied.

Весьма актуальной на сегодняшний день является проблема капсулирования функциональных соединений различной природы, в частности лекарственных препаратов, обладающих низкой растворимостью в воде. Обеспечение адресной доставки и возможность контролируемого высвобождения таких соединений в организме представляют существенный интерес для их биомедицинского применения. Носителями лекарств могут служить мезопористые частицы-контейнеры (МЧК) из  $\text{SiO}_2$ , характеризующиеся низкой токсичностью, большой удельной поверхностью и упорядоченной системой пор [1].

Классическим способом получения МЧК является золь-гель синтез на темплатах из мицелл инертных ПАВ (т.е. выполняющих только структурообразующую функцию), которые удаляют из частиц по окончании процесса их формирования. Загрузку лекарственного препарата в мезопористые частицы  $\text{SiO}_2$  осуществляют путем сорбции из раствора. Однако имеется ряд недостатков, связанных с низкой емкостью таких структур и сложностью контроля высвобождения целевого вещества в окружающую среду. В работе [2] нами продемонстрирован новый подход, заключающийся в совмещении стадий синтеза МЧК и их загрузки целевым соединением, мицеллы которого являются темплатом. Предложенный одностадийный подход позволяет значительно повысить емкость частиц, а

также получать многофункциональные МЧК, содержащие два и более биологически активных соединения.

В работе [3] была впервые продемонстрирована возможность синтеза МЧК на мицеллах дифильного антисептика мирамистина с предварительно солубилизированным гидрофобным природным соединением куркумином, обладающим широким спектром фармакологического действия. Целью данной работы является получение информации о влиянии условий синтеза частиц на их структуру и емкость, а также исследование особенностей перехода инкапсулированных соединений в окружающую среду и возможности управления скоростью этого процесса.

Исследовано влияние условий синтеза на морфологию МЧК. Показано, что в нейтральной среде формируются сферические частицы, в то время как в щелочной среде образуются МЧК продолговатой формы. Полученные частицы характеризуются упорядоченной пористой структурой и содержат значительное количество капсулированных соединений (1 г препаратов / г  $\text{SiO}_2$  и более).

Продemonстрирована возможность управления скоростью десорбции лекарственных препаратов из таких МЧК в дисперсионную среду с различным рН. Показано, что скорость этого процесса увеличивается при понижении рН. Показано, что модификация поверхности частиц полидопамином (ПДА) позволяет более тонко управлять этим процессом. При этом дополнительные возможности открываются за счет способности ПДА поглощать излучение ближнего ИК-диапазона.

Такие многофункциональные МЧК могут быть использованы для создания новых лекарственных форм куркумина, обеспечивающих его высокую растворимость в воде, направленную доставку и контролируемое высвобождение.

### Литература

1. *Argyo C., Weiss V., Brauchle C., Bein T.* // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 435–451.
2. *Дементьева О. В., Виноградова М. М., Фролова Л. В., Огарев В. А., Кузнецов Ю. И., Рудой В. М.* // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. С. 22–27.
3. *Наумова К.А., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 478–486.

УДК 544.478.32

# ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА UiO-66 И ФОСФОНАТ-ЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНАТА НИКЕЛЯ (II)

**Шлыков И.В., Бирин К. П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.**

Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [ivan.shlykov.materials@mail.ru](mailto:ivan.shlykov.materials@mail.ru)

В работе показан подход к пост-синтетической модификации металл-органического координационного полимера UiO-66 с использованием 5,10,15,20-тетракис-(4-фосфонатофенил)-порфирина никеля(II).

The approach for post-synthetic modification of metal-organic framework UiO-66 using 5,10,15,20-tetrakis-(4-phosphonatophenyl)-porphyrinate of nickel(II) is demonstrated.

Высокопористые Zr(IV)-содержащие металл-органические координационные полимеры (МОКП) привлекают интерес ученых в виду их исключительных свойств, проявляющихся в высокой термической, химической и механической стабильности. Порфирины имеют множество областей применения, в том числе они используются в качестве фотокатализаторов. Синтез гибридных материалов на основе МОКП и порфиринов позволит создать новые высокоэффективные гетерогенные фотокатализаторы. Преимуществом таких катализаторов является простота их регенерации. Также при пост-синтетической модификации поверхности МОКП порфирины распределяются только по поверхности материала, что позволит улучшить эффективность их использования.

Для получения 5,10,15,20-тетракис-(4-фосфонатофенил)-порфирина никеля(II) (Ni-H<sub>8</sub>TPPP) были реализованы два подхода (Схема 1).

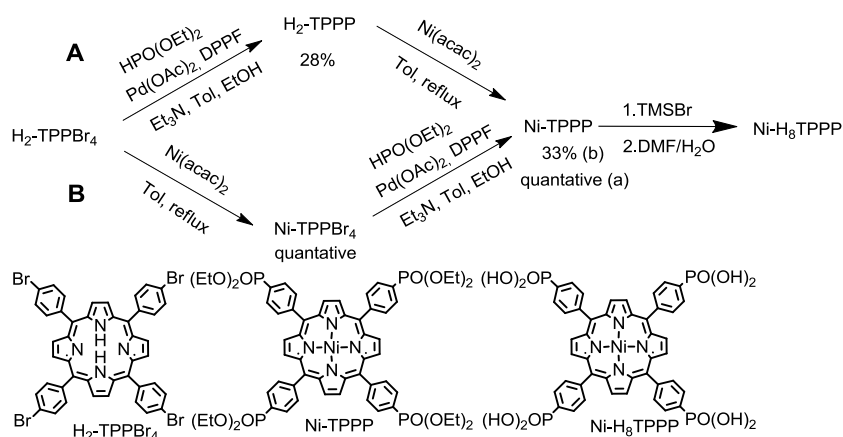


Схема 1. Синтез Ni-H<sub>8</sub>TPPP.

Исходный UiO-66 был получен по описанному в литературе подходу [1]. Полученный материал был охарактеризован рядом физико-химических методов. Согласно данным РЭМ, синтезированный UiO-66 представляет собой октаэдрические кристаллиты с размером ок. 130 нм. Кроме того, была определена удельная площадь поверхности материала с использованием метода БЭТ, которая составила 1181 м<sup>2</sup>/г. Структура материала была подтверждена РФА.

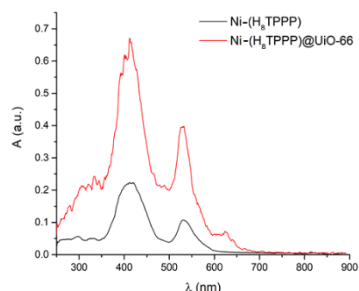


Рис. 3. Спектр диффузного отражения Ni-(H<sub>8</sub>TPPP) и Ni-(H<sub>8</sub>TPPP)@UiO-66.

МОКП на электронную структуру порфирина.

По данным РФА материал остался кристаллическим. Согласно РЭМ (Рис. 4), размер кристаллитов практически не изменился, однако удельная площадь поверхности гибридного материала уменьшилась до 612 м<sup>2</sup>/г. Эта также особенность доказывает модификацию частиц материала.

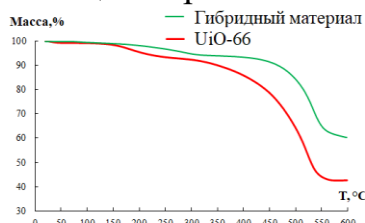


Рис. 5. ТГА Ni-(H<sub>8</sub>TPPP) и Ni-(H<sub>8</sub>TPPP)@UiO-66.

Также целевое вещество было охарактеризовано при помощи ИК- спектроскопии (Рис. 6). В целом, анализ ИК-спектральных данных указывает на депротонирование фосфонатных групп при иммобилизации и позволил предположить бидентатный мотив связывания.

Разработанный подход в дальнейшем предполагается использовать для получения каталитически активных гибридных материалов.

#### Литература

1. Birin K. P. et. al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66, № 2. P. 193 -201.

Синтеза гибридного материала проводили в сольвотермальных условиях исходя из UiO-66 и Ni-H<sub>8</sub>TPPP. Продукт реакции был охарактеризован набором физико-химических методов анализа. Для изучения влияния иммобилизации на электронную структуру порфирина была использована спектроскопия диффузного отражения (Рис. 3). Отсутствие сдвигов полос свидетельствует о слабом влиянии

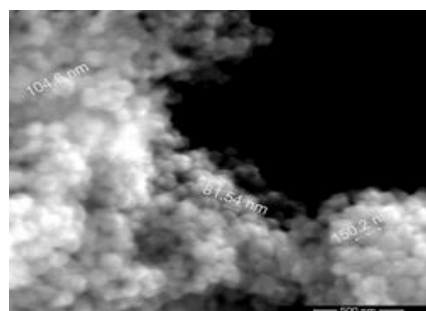


Рис. 4. РЭМ гибридного материала

По данным ТГА (Рис. 5) полученный гибридный материал стабилен в том же температурном диапазоне, что и исходный UiO-66. Сравнение кривых позволило оценить долю порфирина в гибридном материале, равную 18% по массе.

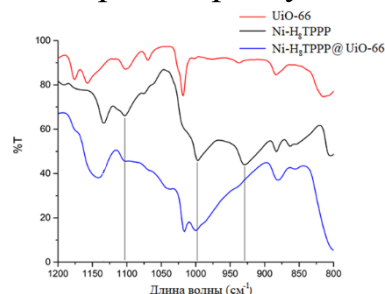


Рис. 6. ИК UiO-66, Ni-(H<sub>8</sub>TPPP) и Ni-(H<sub>8</sub>TPPP)@UiO-66.



УДК 544.47

**НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛ-АННЕЛИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНЫ ДЛЯ  
ОРГАНИЧЕСКОГО ФОТОКАТАЛИЗА****Шремзер Е.С.,<sup>1</sup> Бирин К.П.,<sup>1</sup> Горбунова Ю.Г.,<sup>1,2</sup> Цивадзе А.Ю.<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup> *Лаборатория Новых физико-химических проблем, ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [esshremzer@edu.hse.ru](mailto:esshremzer@edu.hse.ru)*<sup>2</sup> *ИОНХ РАН, 119071, Москва, Ленинский пр-т., д.31*

В результате исследования был разработан подход к синтезу ряда новых гетероцикл-аннелированных порфиринов, с различным размером цикла. Анализ электронных спектров поглощения позволил выявить влияние периферийной модификации макроцикла порфирина на расширение его ароматической системы.

An approach to the synthesis of new heterocycle-appended porphyrins with different cycle sizes was developed. The analysis of UV/Vis spectra revealed the effect of peripheral modification of the porphyrin macrocycle on the expansion of its aromatic system.

Благодаря нетривиальной ароматической структуре порфирины, как класс соединений, характеризуется целым рядом уникальных физико-химических свойств. Данные соединения являются эффективными фотосенсибилизаторами, в связи с чем они используются в процессах генерации синглетного кислорода и находят свое применение в различных областях, включая медицину, катализ и химию материалов. Для эффективного использования в этих значимых областях такие фотосенсибилизаторы должны удовлетворять ряду критериев, в частности обладать высокой химической и фотостабильностью, широким диапазоном фотоактивации, характеризоваться высокой эффективностью генерации синглетного кислорода.

Возможность модификации молекулы порфирина позволяет управлять его физико-химическими свойствами. Одним из способов функционализации является расширение ароматической системы, с сохранением стабильности полученных соединений. Это может быть достигнуто путем аннелирования порфиринов с различными гетероциклами, что позволяет получить широкий ряд различных типов сопряженных систем.

Для получения гетероцикл-аннелированных порфиринов был использован ранее разработанный подход, предполагающий восстановление 2-нитро-3-аминопорфирина **1a** до 2,3-диаминопорфирина **2a** и его последующая конденсация с  $\alpha$ -дионами [1]. На основании данного подхода был получен ряд новых пиразинопорфиринов с расширенной ароматической системой (Схема 1).

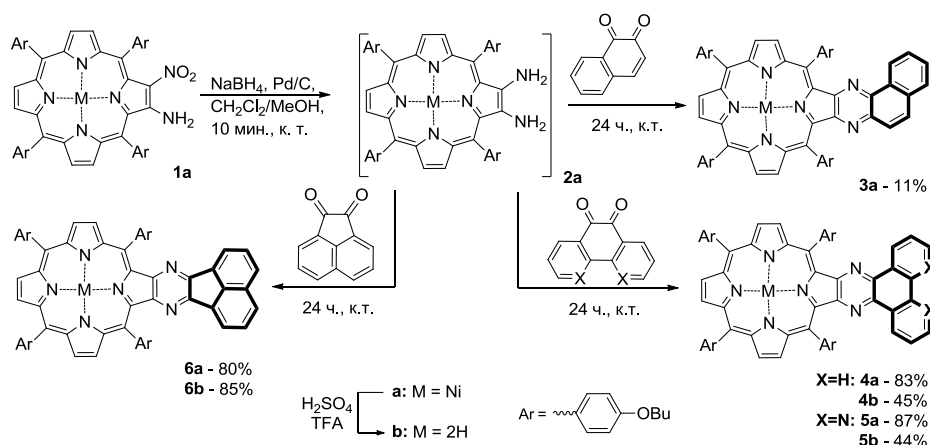


Схема 1. Получение новых пиразин-аннелированных порфиринов и их металлокомплексов

Модификация макроцикла порфирина также может быть осуществлена посредством расширения самого гетероциклического фрагмента. Так, конденсация 2,3-диаминопорфирина **1a** с ацетилацетоном и фталевым альдегидом позволила получить порфирины, содержащие на периферии семичленный **7a** и восьмичленный гетероциклы **8a**.

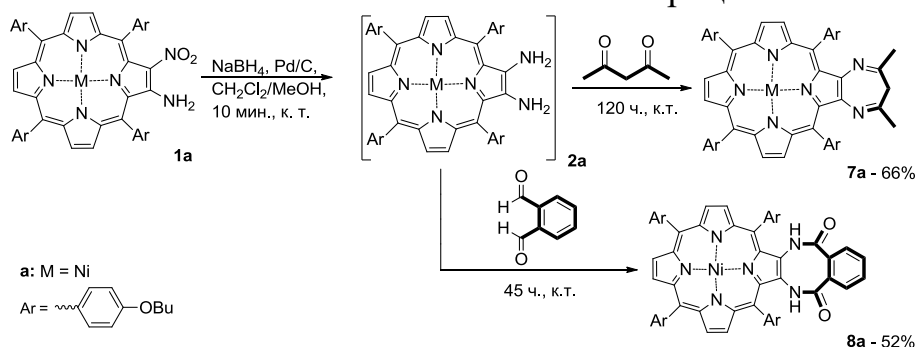


Схема 2. Получение новых порфиринов с расширенным гетероциклическим аннелированным фрагментом

Интересно, что в спектре поглощения пиразин-аннелированных порфиринов **3-6a** по мере увеличения числа аннелированных бензольных колец в наблюдается возрастающий батохромный сдвиг. Напротив, для порфиринов, аннелированных с семи- (**7a**) и восьмичленным (**8a**) гетероциклами, данной тенденции не наблюдается, при этом положения полос в спектрах поглощения данных соединений близки к значениям для соответствующего симметричного тетраарилпорфирина, что указывает на отсутствие сопряжения этих фрагментов и, соответственно, отсутствие расширения ароматической системы макрогетероцикла.

В дальнейшем полученный ряд новых порфиринов с модифицированной ароматической системой планируется использовать в фотокаталитических тестах.

#### Литература

1. Birin, K. P. et al. // Dyes and Pigments. – 2018. – Т. 156. – Р. 243-249.



**СЕКЦИЯ**  
**«ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОЛЛОИДНО-**  
**ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ,**  
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА**  
**И АДсорбЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ»**

*Председатель секции –  
академик РАН Л.Б. Бойнович*

*Ученый секретарь –  
О.А. Котова*



УДК 544

**ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ АКТИВАЦИИ НА  
КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА  
СОСТАВА «Al-2B-C<sub>графит</sub>», ПОЛУЧЕННОГО  
В ПАВ-СОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ**

**Булатников Д.А.<sup>1</sup>, Ягудин Л.Д.<sup>1,2</sup>, Неволин Ю.М.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория физико-химической механики и механохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [bulatnikov@phych.ea.ru](mailto:bulatnikov@phych.ea.ru)

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9

<sup>3</sup>ИФХЭ РАН, Лаборатория физико-химических методов локализации радиоактивных  
элементов

В работе продемонстрирована возможность получения парафинизированных композиционных порошков состава «Al-2B-C<sub>графит</sub>». Исследована зависимость энерговыделения системы от продолжительности механической обработки.

The work demonstrated the possibility of obtaining paraffinized composite powders of the composition "Al-2B-C<sub>graphite</sub>". The dependence of the energy release of the system on the duration of machining is investigated.

Метод механического легирования широко применяется для получения энергонасыщенных композиционных материалов. Перспективной энергетической композицией является система «Al-2B-C<sub>графит</sub>». Исследуемая система обладает высоким значением энерговыделения, однако, как и другие подобные композиции, чувствительна к воздействию влаги воздуха. Введение различных модификаторов, таких как парафин, на этапе легирования позволяет повысить устойчивость конечного композиционного материала к внешним воздействиям. Добавка в систему ПАВ облегчает диспергирование и замедляет процессы «холодной сварки». Молекулы ПАВ, в сочетании с парафином, адсорбируются на поверхности композиционных частиц, тем самым формируя на них защитный слой [1].

Цель работы – исследовать влияние продолжительности механообработки на реакционную способность композиционного порошка «Al-2B-C<sub>графит</sub>», полученного в ПАВ-содержащей среде.

Композиционный порошок получали путем совместной механической обработки смеси порошков Al (АСД-4), В (Б-99В), коллоидного графита и парафина в течение 3-12 минут. В качестве размольной среды применялся раствор SPAN-80 в гексане. После механической обработки порошки помещали в сушильный шкаф при температуре 40 °С до полного испарения гексана и затем просеивали через сито с диаметром ячейки 355 мкм.

Установлено, что механическая обработка менее трех минут нецелесообразна из-за отсутствия выраженного измельчения. При времени

же обработки более 12 минут достигается баланс процессов сварки и измельчения и можно говорить о существенной неизменности структуры частиц при дальнейшей обработке.

Увеличение продолжительности механической обработки с 3 до 12 минут приводит к локализации экзотермического пика в области 640 °С (рис. 1).

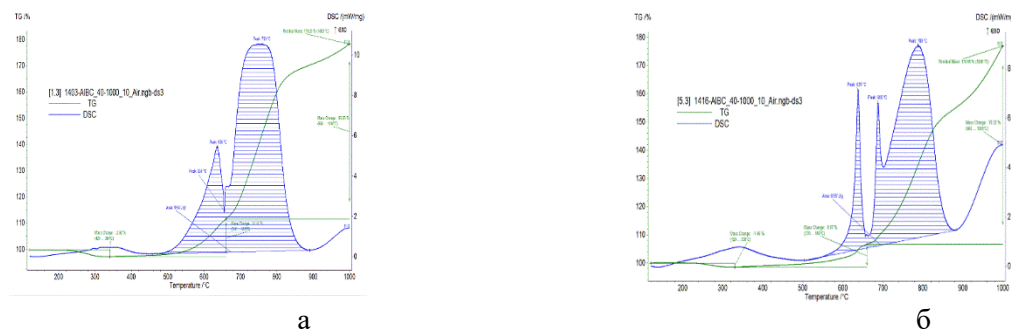


Рис. 1. ДСК- и ТГА- кривые активированной в течение 3(а) и 12(б) минут порошковой смеси «Аl-2В-С-графит»



Рис. 2. График зависимости энерговыделения системы от продолжительности обработки

Увеличение длительности обработки с 3 до 7 минут приводит к повышению удельной теплоты процесса с 8,6 кДж/г до 8,9 кДж/г (рис. 2). Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к снижению энерговыделения в системе, что вызвано вторичным укрупнением композиционных частиц. Характер зависимости коррелирует с результатами исследований морфологии активированных частиц: при продолжительности обработки 7-9 минут процесс агрегации тормозится за счет разрушения крупных композиционных частиц, что приводит к формированию частиц изометричной формы.

На основании полученных результатов установлена возможность получения парафинизированных композиционных порошков состава «Аl-2В-С-графит» с теплотой сгорания до 8,9 кДж/г. Увеличение времени обработки с 3 до 7 мин приводит к повышению энерговыделения системы на 3,5%. Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к вторичному укрупнению частиц, что значительно ухудшает полноту реакции горения в воздухе.

## Литература

1. Ходаков Г. С. Физико-химическая механика измельчения твердых тел. Москва: Коллоид. журн, 1998. Т. 60, №5. С. 684-697.

**УДК 544**

## **ОСОБЕННОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ ТРИАЗИНОВЫХ ГЕРБИЦИДОВ НА ПОРИСТОМ ГРАФИТИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ<sup>1</sup>**

**Гриневич О.И.**

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-  
спектрометрии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [oksigrinevich@gmail.com](mailto:oksigrinevich@gmail.com)*

Изучено хроматографическое поведение некоторых сим-триазиновых гербицидов на пористом графитированном углероде (ПГУ) и октадецилсиликагеле (ОДС). Предложен механизм удерживания, объясняющий наблюдаемые особенности удерживания соединений на ПГУ по сравнению с ОДС.

Chromatographic behavior of some *s*-triazine herbicides on porous graphitic carbon (PGC) and octadecylsilica (ODS) is studied. A possible retention mechanism explaining retention features observed on PGC compared to ODS is proposed.

Пористый графитированный углерод (ПГУ) – широко используемый сорбент для обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ), который способен разделять схожие по структуре соединения за счет смешанного сорбционного механизма на плоской поверхности графита. В настоящее время удерживание гетероциклических соединений на ПГУ недостаточно изучено, в связи с чем было проведено хроматографическое исследование некоторых триазиновых гербицидов (симазин, атразин, семерон, пропазин, прометрин) при их адсорбции на ПГУ по сравнению с октадецилсиликагелем (ОДС). При помощи молекулярного моделирования были рассчитаны константы адсорбции, которые позволили оценить вклад стерических эффектов в удерживание сорбатов на плоской поверхности графита.

Обнаружено, что порядок элюирования сорбатов на ПГУ не совпадает с наблюдаемым на ОДС, а также отмечены улучшения в разделении смеси гербицидов и форме хроматографических пиков при использовании углеродного сорбента. Предложен механизм удерживания исследованных триазиновых гербицидов на ПГУ, основанный на электростатических взаимодействиях полярных заместителей в

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 075-15-2020-782.

гетероциклическом ядре с плоской поверхностью графита. По мере удлинения углеводородного заместителя аминогруппы в молекулах гербицидов происходит частичное экранирование аминогруппы и, как следствие, ослабление взаимодействия атома азота с поверхностью графита и так называемого «полярного эффекта» на ПГУ.

Показано, что для моделирования адсорбции подобных соединений на графите необходима разработка улучшенной методики, которая должна учитывать не только стерические эффекты, но и вклад других типов взаимодействий, в том числе, вероятность образования водородных связей.

По результатам проведенной работы была опубликована статья в журнале *Reviews in Analytical Chemistry* [1].

#### Литература

1. *Grinevich O., Khesina Z., Buryak A.* Abnormal retention of s-triazine herbicides on porous graphitic carbon // *Reviews in Analytical Chemistry*. 2022. V. 41. № 1. P. 1–9.

УДК 544.723.23

## СОРБЕНТЫ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР<sup>1</sup>

Князева М.К.<sup>1</sup>, Гринченко А.Е.<sup>1</sup>, Школин А.В.<sup>1</sup>, Фомкин А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН<sup>1</sup>

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [knyazeva.mk@phycbe.ac.ru](mailto:knyazeva.mk@phycbe.ac.ru)

Образец МОКС Al-BTC обладает удельной площадью поверхности  $S_{\text{БЭТ}} \sim 1500 \text{ м}^2/\text{г}$ , а также содержит микро- и мезопоры с объемами  $W_0 = 0.53 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $W_{\text{ме}} = 1.22 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно. Параметры Al-BTC превосходят характеристики адсорбента A520, Адсорбция  $\text{CO}_2$  на образце Al-BTC составляет 44.8% масс. при 216.6 К и давлении 120 кПа.

The MOF Al-BTC sample has a specific surface area of  $S_{\text{БЭТ}} \sim 1500 \text{ м}^2/\text{г}$ , and also contains micro- and mesopores with volumes  $W_0 = 0.53 \text{ см}^3/\text{г}$  and  $W_{\text{ме}} = 1.22 \text{ см}^3/\text{г}$ , respectively. The parameters of Al-BTC exceed the characteristics of adsorbent A520, the adsorption of  $\text{CO}_2$  on the Al-BTC sample is 44.8% by weight. at 216.6 K and a pressure of 120 kPa.

Выбросы парниковых газов в атмосферу при сжигании топлива, в том числе  $\text{CO}_2$ , приводят к изменению климата Земли. К тому же углекислый газ может выступать в качестве исходного сырья в различных промышленных процессах: для производства хладагентов, полимеров, химикатов, косметики или удобрений. В связи с этим перспективным и целесообразным методом улавливания  $\text{CO}_2$  является обратимая физическая адсорбция [1].

Среди эффективных адсорбентов различных газов внимание привлекает класс металл-органических каркасных структур (МОКС). Такие материалы являются перспективными благодаря ряду преимуществ: различная геометрия; регулярная нанопористая структура; высокие значения адсорбционных характеристик [2]. Разработка технологии систем хранения газов на основе МОКС является актуальной и важной задачей для эффективного аккумулирования  $\text{CO}_2$ .

В работе представлены МОКС на основе трехвалентного металла алюминия, который в структуре образует кислотные центры Льюиса  $\text{Al}^{3+}$ . Наличие таких адсорбционных центров благоприятным аспектом для связывания гидроксильных групп  $\text{OH}$ , которые в свою очередь имеют высокую энергию взаимодействия с  $\text{CO}_2$ . Поэтому применение структуры Al-BTC, синтезированной на основе методики, представленной в работе [3] является перспективным для улавливания  $\text{CO}_2$ .

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018.

Пористую структуру МОКС исследовали по изотерме стандартного пара азота при 77 К, полученную с помощью анализатора Quantochrome iQ. Изотерма адсорбции азота для образца Al-ВТС имеет обратимую часть и петлю гистерезиса, что указывает на наличие в пористой структуре микро- и мезопор. Структурно-энергетические характеристики Al-ВТС определяли с использованием Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), уравнения Кельвина и уравнения БЭТ. Результаты проведенного адсорбционного анализа Al-ВТС представлены в табл.1. Для сравнения, были проведены адсорбционные исследования на промышленном образце МОКС А520, результаты расчета СЭХ также представлены в табл.1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики МОКС на основе алюминия.

| Адсорбент | $W_0$ ,<br>см <sup>3</sup> /г | $E_0$ ,<br>кДж/моль | $x_0$ , нм | $a_0$ , ммоль/г | $E$ ,<br>кДж/моль | $S_{БЭТ}$ ,<br>м <sup>2</sup> /г | $W_{ме}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г | $S_{ме}$ ,<br>м <sup>2</sup> /г |
|-----------|-------------------------------|---------------------|------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Al-ВТС    | 0.59                          | 15.1                | 0.79       | 17.1            | 5.0               | 1440                             | 0.70                             | 370                             |
| A520      | 0.44                          | 23.5                | 0.51       | 12.6            | 7.8               | 1010                             | 0.07                             | 15                              |

По данным таблицы следует, что синтезированный образец Al-ВТС имеет высокоразвитую пористую структуру с удельной площадью поверхности  $S_{БЭТ} \sim 1500$  м<sup>2</sup>/г, а также содержит микро- и мезопоры с объемами  $W_0 = 0.53$  см<sup>3</sup>/г и  $W_{ме} = 1.22$  см<sup>3</sup>/г соответственно. Значения удельной площади поверхности и объема микро- и мезопор усинтезированного образца Al-ВТС выше, чем значения для промышленного МОКС адсорбента А520, а значит он проявляет лучшую адсорбционную способность по отношению к адсорбции газов.

Адсорбция углекислого газа на образце Al-ВТС, предварительно регенерированном при 403К, исследована при температурах от 216.6 К до 293 К и давлениях до 10 МПа. Адсорбция СО<sub>2</sub> при стандартной температуре  $T = 273$  К на образце Al-ВТС составляет  $a = 14.6$  ммоль/г при давлении 4 МПа, а на промышленном образце А520  $a = 10.7$  ммоль/г, что на ~25% меньше при тех же условиях.

В ходе работы установлено, что Al-ВТС является более эффективным адсорбентом по сравнению промышленным аналогом МОКС А520, что позволяет применять его в системах аккумулирования СО<sub>2</sub>.

#### Литература

1. Taravat Ghanbari, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO<sub>2</sub> adsorption // Science of the Total Environment. 2020. V. 707. P. 135090.
2. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. // Успехи химии. 2019. Том 88, №9. С.925. Батракова М.К., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Ширяев А.А., Высоцкий В.В. // Изд. Наука М.: Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53, № 6, С. 563.



**УДК 544**

## **СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНОГО СОСТОЯНИЯ НА ОКРАШЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ**

**Кузина Е.А.**

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,  
119071, Москва. Ленинский проспект, д. 31, к. 4;  
e-mail: [kuzina.katya26.01@gmail.com](mailto:kuzina.katya26.01@gmail.com)*

В данной работе представлен новый метод получения супергидрофобного состояния на окрашенных поверхностях. Проверена стойкость полученных образцов при контакте с водой и при абразивной нагрузке.

A new method for obtaining a superhydrophobic state on painted surfaces has been presented. The durability of the samples in contact with water and abrasive wear resistance were tested.

Краски используются в авиации для обеспечения защитно-декоративных свойств. Однако, во многих ситуациях такая защита оказывается недостаточно эффективной: краска истирается, не защищает в полной мере от коррозии, отслаивается от перепадов температуры, покрывается льдом. Поэтому возникла необходимость создать более эффективное покрытие. В данной работе впервые описана методика придания окрашенным поверхностям супергидрофобных свойств. По данным литературы, супергидрофобные покрытия являются одними из наиболее надежных защитных покрытий.

В представленном исследовании получали текстуру путем лазерной обработки слоя краски, нанесенного на поверхность углепластика. Чтобы получить на поверхности различные текстуры, меняли такие параметры, как мощность лазера, скорость обработки, частоту и длительность импульса. Далее, на поверхностях с полученной иерархической шероховатостью увеличивали концентрацию хемосорбционно-активных центров и хемосорбировали фтороксисилан.

Из серии разработанных покрытий были выбраны два типа с лучшими характеристиками смачивания (углы смачивания  $170,7 \pm 0,7$ , углы скатывания  $4,0 \pm 0,8$ ).

Супергидрофобные поверхности склонны к деградации при их длительном нахождении в условиях эксплуатации. Поэтому созданные покрытия испытывали на стойкость при контакте с водой и на абразивную стойкость.

Путем подбора постлазерной обработки удалось получить покрытия, демонстрирующие сохранение супергидрофобных свойств после 24 часов контакта с водой и после интенсивной абразивной нагрузки.

УДК 004.422.8:543.51

**СОЗДАНИЕ ПРОГРАММНОГО МОДУЛЯ  
ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ****Лебедев В. В.**

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии  
и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [glory.leb@gmail.com](mailto:glory.leb@gmail.com)*

Работа посвящена созданию программного модуля для автоматизированной идентификации сигналов соединений в масс-спектрах. Сделан вывод о недостаточности функционала существующих программных продуктов для интерпретации масс-спектров. Представлен алгоритм работы предлагаемого модуля.

This report proposes the program module for automated identification of signals of various compounds in mass spectra. Capabilities of existing software are shown to be insufficient for interpretation of mass spectra. The algorithm of proposed module's functioning is presented alongside.

Масс-спектрометрия – это метод исследования, использующийся для определения элементного и изотопного состава вещества. В основе масс-спектрометрии лежит ионизация, т.е. воздействие на изучаемое вещество для образования ионов и их дальнейшего распада. Далее образованные ионы разделяются по отношению их массы к заряду в масс-анализаторе и регистрируются детектором для формирования сигнала.

В качестве примеров масс-спектральных данных в работе рассматриваются спектры неорганических соединений, полученные сотрудниками лаборатории ФХОХиХМС ИФХЭ. Спектры были зарегистрированы на масс-спектрометре серии Bruker Flex с лазерно-десорбционной ионизацией.

В исходных масс-спектрах могут наблюдаться явления, затрудняющие идентификацию изучаемого вещества. В качестве примеров таких явлений можно привести фоновые сигналы в области высоких масс, систематические сдвиги интенсивности сигналов для всех или некоторых наблюдаемых в спектре соотношений массы к заряду и т.д.

Таким образом, перед интерпретацией масс-спектра необходимо провести его предварительную обработку. Для этой цели существуют специальные программы и программные пакеты.

Функционал подобных программ и пакетов нацелен в первую очередь на улучшение визуального представления масс-спектра. При этом существующие масс-спектрометрические программные продукты не

позволяют выполнить идентификацию пиков, то есть установить соответствие между обнаруженными пиками и фрагментами изучаемого вещества. Как итог, интерпретация масс-спектра выполняется преимущественно вручную. В связи с этим была предпринята попытка создания программного модуля, который позволил бы автоматизировать идентификацию части пиков в масс-спектре.

Рассмотрим алгоритм работы такого модуля. Вначале выполняются чтение файла с результатами работы масс-спектрометра, загрузка спектра и его обработка в соответствии с командами исследователя.

По окончании обработки исследователь может провести поиск пиков определённых соединений в спектре. Для начала работы требуется указать химические элементы, которые могут входить в состав искомых соединений, и максимальное число атомов одного элемента в соединении.

На основе входных данных производится генерирование химических формул молекул со всеми возможными комбинациями числа атомов каждого из указанных элементов. Для каждой сгенерированной формулы выполняется пять действий.

- 1) Расчёт теоретического изотопного распределения [1].
- 2) Сопоставление теоретических и экспериментальных данных путём поиска локального максимума в экспериментальном спектре на заданной окрестности  $\varepsilon$  для каждого расчётного массового пика.
- 3) Запись сведений о найденных экспериментальных пиках в матрицу и нормализация столбца с интенсивностями.
- 4) Расчёт среднего значения по модулям разности интенсивностей каждого экспериментального и расчётного массового пика.
- 5) Сравнение рассчитанного среднего значения с пороговым и принятие решения относительно того, совпадают ли распределения интенсивностей (т.е., найдено ли соединение в спектре), или нет.

По окончании поиска на экран выводятся формулы соединений, найденных в спектре, или уведомление о том, что при данных настройках соединения, содержащие указанные элементы, в спектре не найдены.

Самым важным достоинством разрабатываемого модуля является возможность быстрого сравнения теоретического и экспериментального распределений частиц.

К недостаткам можно отнести то, что исследователь всё равно должен делать предположения относительно того, сигналы от соединений с какими элементами присутствуют в экспериментальном спектре.

При развитии модуля стоит использовать более сложные математические модели для улучшения точности поиска и уменьшения влияния настроек, вводимых исследователем-оператором, на результат.

## Литература

1. Yergey, J. A. A general approach to calculating isotopic distributions for mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* (1983), **52**(2-3), 337–349.

УДК 544

**ИЗУЧЕНИЕ ФОТОАКТИВНОСТИ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ  
ТИТАН/ВОДНЫЙ РАСТВОР ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ****Матабаева А.У.**

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [aigerim\\_matabaeva@mail.ru](mailto:aigerim_matabaeva@mail.ru)*

В работе показано, что текстурирование поверхности Ti лазером позволяет получить полупроводник  $\text{TiO}_2$  для преобразования солнечной энергии при взаимодействии с электролитом. Также исследовано влияние pH на вольтамперную характеристику и фото-ЭДС материала образца.

The paper shows that texturing the Ti surface with a laser makes it possible to obtain a  $\text{TiO}_2$  semiconductor for converting solar energy when interacting with an electrolyte. The effect of pH on the volt-ampere characteristic and photo-EMF of the sample material was also investigated.

Одна из ключевых задач современного материаловедения связана с поиском нового наиболее эффективного, чистого и дешевого способа преобразования солнечной энергии. В связи с этим большой интерес в последнее время привлекает фотоэлектрохимический способ преобразования солнечной энергии с помощью ячеек с полупроводниковыми электродами. Однако полупроводники, используемые для производства солнечного топлива, должны соответствовать нескольким условиям, таким как низкая стоимость материалов, поглощение в видимой области и долгосрочная стабильность в растворе. Оксид титана, который широко используется благодаря высокому пропусканию в видимой области спектра, большому значению коэффициента преломления света, контролируемой удельной электропроводности, хорошей адгезии к различным поверхностям, высокой химической стойкостью и своим фотокаталитическими свойствами является очень перспективным для создания материалов для инновационной энергетики.

Целью данной работы являлось получение и изучение фотоактивных поверхностных слоев на титане. В качестве исходного материала использовался титан марки BT1-0, поверхность которого была обработана лазерным излучением. Текстурирование проводилось при комнатной температуре в открытой атмосфере. Режим лазерной абляции с последующим осаждением образовавшихся в плазме наночастиц оксида титана приводит к формированию иерархической шероховатости на

поверхности титана. Далее образец помещается в трехэлектродную ячейку, где приводится в контакт с раствором электролита. В качестве электролита использовался 0.5 М водный раствор NaCl.

Впервые обнаружена фотоактивность полупроводника при контакте с электролитом после лазерной обработки. Текстурирование с помощью лазерного излучения дало образование оксидного слоя, который при взаимодействии с электролитом благодаря совместному формированию внутреннего двойного электрического слоя в полупроводнике и диффузного слоя в электролите дает наибольшие значения фото-ЭДС. При этом показано, что максимальные фототоки возникают в нейтральном электролите. Также для дальнейшего исследования поставлены следующие задачи, которые помогут нам достичь наилучших результатов: подбор параметров лазерной обработки для получения наибольшего значения фото-ЭДС и фототока с одновременным формированием защитных свойств фотоактивного слоя. Это позволит при использовании фотоактивности материала защитить его от коррозии и других деградирующих факторов, которым подвержены большинство полупроводников.

#### **Литература**

1. Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимические преобразования солнечной энергии. – М.: Химия, 1990.
2. Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. – М.: Наука, 1983.

УДК 544.72:544.08

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА  
ЛЬДА НА ПОВЕРХНОСТЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СМАЧИВАНИЕМ****Чулкова Е.В.**

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [chulkova\\_liza@mail.ru](mailto:chulkova_liza@mail.ru)*

В настоящей работе новый подход к исследованию прочности адгезионного контакта льда к твердым поверхностям применен для оценки влияния температуры среды и смачивания твердой поверхности водными средами на сдвиговую прочность адгезионного контакта.

In this study, a new approach for studying the ice adhesion strength to solids was used to assess the effect of the ambient temperature and the wettability of a solid surface by aqueous media on the shear strength of the adhesive contact.

Сверхнормативное накопление льда на твердых поверхностях в холодную погоду вызывает серьезные проблемы для линий электропередач, телекоммуникационных сетей, радаров, самолетов, вертолетов, кораблей, ветряных турбин. Поэтому важное значение приобретает проблема контроля адгезии льда к поверхностям. Надежное измерение адгезии и управление ею позволит предотвращать или контролировать накопление льда на конструкциях, эксплуатирующихся в открытых атмосферных условиях.

Широко используемые стратегии удаления льда, такие как, например, обработка химическими веществами, нагрев или механическое удаление льда, обладают серьезными недостатками из-за больших трудозатрат или в виде пагубных последствий для окружающей среды, связанных с химическими веществами, замедляющими замерзание, и потреблением энергии для расплавления льда. Эффективным пассивным методом предотвращения или уменьшения накопления льда является нанесение покрытий, защищающих от обледенения. Наиболее перспективным решением проблемы атмосферного обледенения в настоящий момент представляется применение гидрофобных и супергидрофобных покрытий в качестве противообледенительных. Однако, в литературе можно найти большое количество противоречивых данных по прочности адгезионного контакта льда как к необработанным поверхностям, так и к поверхностям с различными покрытиями, что во многом связано с применением ненадежных методов измерения. В связи с этим, многие фундаментальные вопросы, касающиеся как поведения, так и

величины прочности адгезионного контакта льда к разным поверхностям остаются нерешенными.

В данной работе для измерения адгезии льда к гидрофильным, гидрофобным и супергидрофобным поверхностям будет использована разработанная в лаборатории установка, основанная на измерении центробежной силы в моменты отрыва льда от поверхности. Влияние смачивания и температуры на прочность адгезионного контакта будет рассмотрено для образцов из алюминиевого сплава с различным смачиванием. Используемый метод впервые позволил получить статистически надежные экспериментальные данные, указывающие на влияние температуры на значения прочности адгезионного контакта льда. Была показана существенная зависимость температурного поведения и величины сдвиговой прочности контакта льда с поверхностями от характера их смачивания водой.

УДК 543.51

**ИЗУЧЕНИЕ ИОНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ  
С АНОМАЛЬНО БОЛЬШИМ СДВИГОМ СТОКСА****Ярыкин Д.И.**

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии  
и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [d.yarykin@rambler.ru](mailto:d.yarykin@rambler.ru)*

Проведено сравнение обычных органических люминофоров и люминофоров с аномально большим Стоксовым сдвигом в условиях ионизации электронами и лазерного возбуждения.

A comparison was made of ordinary organic luminophores and luminophores with an anomalously large Stokes shift under the conditions of ionization by electrons and laser excitation.

Масс-спектрометрические методы широко применяются для выяснения механизмов ионизации органических молекул. Масс-спектрометрия с ионизацией электронами – исторически первый и до сих пор наиболее распространенный метод, основанный на возбуждении электронов молекулы внешним электронным пучком. Масс-спектрометрия с лазерной десорбционной ионизацией – быстрый, простой в использовании и подготовке образцов метод исследования, основанный на возбуждении молекул образца лазерными импульсами [1].

Органические люминофоры – молекулы с системой сопряженных связей, имеющие широкий спектр практического применения. Особое место занимают органические люминофоры с аномально большим Стоксовым сдвигом [2].

В настоящей работе рассматриваются особенности поведения таких люминофоров по сравнению с обычными органическими люминофорами в условиях лазерной десорбционной ионизации и ионизации электронами. Установлены закономерности процессов ионизации и фрагментации. Вычислены и проанализированы значения относительной интенсивности молекулярного иона в полученных масс-спектрах.

**Литература**

1. Le Pogam P. et al. Matrix-Free UV-Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry as a Versatile Approach for Accelerating Dereplication Studies on Lichens. // Anal. Chem. 2015. V. 87. P. 10421–10428.
2. Болотин Б. М. Органические люминофоры с аномально большим сдвигом Стокса. // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 1. С. 18–24.



**СЕКЦИЯ**  
**«ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ**  
**МАТЕРИАЛОВ, ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И ДРУГИХ**  
**МАТЕРИАЛОВ ОТ КОРРОЗИИ И ОКИСЛЕНИЯ»**

*Председатель секции –  
д.х.н. Ю.И. Кузнецов*

*Ученый секретарь –  
к.х.н. Л.Б. Максеева*



УДК 544.654.2

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ Ni-B<sub>4</sub>C

Адилова С.С., Дровосеков А.Б., Поляков Н.А.

Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [sabina.adilova3@yandex.ru](mailto:sabina.adilova3@yandex.ru)

Исследовано влияние добавки карбида бора к сульфатному и сульфатному электролитам никелирования на содержание B<sub>4</sub>C в композиционном электрохимическом покрытии (КЭП) Ni-B<sub>4</sub>C и парциальный катодный выход по току никеля (ВТ<sub>Ni</sub>).

The effect of boron carbide addition to sulfamate and sulfate nickel plating electrolytes on the B<sub>4</sub>C content in the Ni-B<sub>4</sub>C composite electrochemical coating (CEC) and the partial cathodic current efficiency of nickel (CE<sub>Ni</sub>) has been investigated.

При получении КЭП использовали электролиты следующих составов (г/л):

1. Сульфаматный электролит: Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O – 350; NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 15; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 25; сахарин – 2,0; лаурилсульфат натрия – 0,5; B<sub>4</sub>C – 20; pH 4,0; t = 50 °C.
2. Сульфатный электролит: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 200; NaCl – 10; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 25; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (б/в) – 40; MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 50; B<sub>4</sub>C – 20; pH 5,0; t = 25 °C.

Перемешивание и подогрев электролитов осуществляли посредством магнитной мешалки при скорости вращения якоря 300 об/мин. В качестве анодов использовали чистый (99 %) никель. Продолжительность электролиза составляла 1 час.

Установлена возможность получения КЭП Ni-B<sub>4</sub>C при использовании обоих типов электролита. При этом содержание карбида бора в покрытиях возрастает при снижении катодной плотности тока (i<sub>k</sub>). Из сульфатного электролита могут быть электроосаждены КЭП с несколько более высоким содержанием карбида бора, чем из сульфаматного. КЭП с максимальным содержанием карбида бора (10 вес.%) получено из сульфатного электролита при i<sub>k</sub> = 0,5 А/дм<sup>2</sup>.

ВТ<sub>Ni</sub> снижается при возрастании i<sub>k</sub>, причем снижение ВТ<sub>Ni</sub> более заметно в сульфаматном электролите (до 76 % при i<sub>k</sub> = 1 А/дм<sup>2</sup>). В сульфатном электролите ВТ<sub>Ni</sub> составляет от 90 до 96 % при i<sub>k</sub> = 0,5 – 2,0 А/дм<sup>2</sup>.

Оценка внутреннего напряжения покрытий, осажденных из сульфатного и сульфаматного электролитов, показала, что пластина, осажденная из сульфатного электролита при 20°C имеет изгиб, характерный для высоких внутренних напряжений растяжения, а пластины осажденные из сульфаматного электролита при 20° и 50°C не имеют изгиба, что говорит об отсутствии внутренних напряжений в покрытии. Осаждения проводили в течение 4 часов при  $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$ .

Таким образом, использование сульфатного электролита при получении КЭП Ni-B<sub>4</sub>C представляется более предпочтительным по сравнению с сульфаматным электролитом вследствие более высокого  $ВТ_{Ni}$  и большего обогащения КЭП B<sub>4</sub>C, однако покрытия, осажденные из сульфатного электролита, имеют высокое внутреннее напряжение.

УДК 621.793

## ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ХРОМЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ<sup>1</sup>

**Афанасьева А.В.<sup>1</sup>, Ботрякова И.Г.<sup>1</sup>, Глухов В.Г.<sup>1</sup>, Редькина Г.В.<sup>2</sup>,  
Поляков Н.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН, 119071, Москва,  
Ленинский проспект, д.31, корп.4; e-mail: [grottopna@mail.ru](mailto:grottopna@mail.ru)

<sup>2</sup> Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов, ИФХЭ  
РАН, 117342, Москва Обручева ул., 40, e-mail: [kuznetsov@ipc.rssi.ru](mailto:kuznetsov@ipc.rssi.ru)

В работе приводятся результаты исследований супергидрофобных композитов на основе хромовой матрицы и нитридов ниобия и тантала. В частности изучались морфология поверхности и устойчивость к коррозии.

The paper presents the results of studies of superhydrophobic composites based on a chromium matrix and niobium and tantalum nitrides. In particular, surface morphology and corrosion resistance were studied.

Супергидрофобность – это явление крайне низкого смачивания водой. За счёт химической модификации можно сделать ровную поверхность гидрофобной, но чтобы достичь супергидрофобности требуется наведение шероховатости, достаточной для удержания между влагой и покрытием прослойки воздуха.

К сожалению, зачастую поверхностные структуры, необходимые для достижения требуемого уровня шероховатости получают уязвимыми к механическим воздействиям. Данная работа посвящена одному из самых перспективных направлений, с точки зрения создания механически прочной шероховатости – осаждению композитов с хромовой матрицей с включением частиц нитридов ниобия и тантала. Так как растворы шестивалентного хромирования считаются экологически опасными, использовался раствор трёхвалентного хромирования с добавлением 5 г/л смеси частиц 70ти нанометровых Nb<sub>2</sub>N и Ta<sub>2</sub>N в соотношении 1:1. Для дальнейшей гидрофобизации использовался спиртовой раствор стеариновой кислоты концентрацией 10 мМ, в который образцы погружались на 15 минут. В качестве подложки использовалась медь.

Опыты показали, что угол смачивания у подобных покрытий может достигать 164 град. и увеличивается с ростом плотности тока Рис.1. Как

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

видно из снимков СЭМ Рис.2 подобные результаты обеспечиваются сложной глобулярной структурой с развитой полимодальной шероховатостью. Предположительно, частицы нитридов осаждаются в виде разного размера агломератов, а не отдельных частиц, что и позволяет получить столь развитую поверхность. Согласно результатам полученным на атомно силовом микроскопе для аналогичного покрытия полученного при плотности тока  $80 \text{ А/дм}^2$ , средняя квадратичная шероховатость поверхности составляет  $0,61 \text{ мкм}$ .

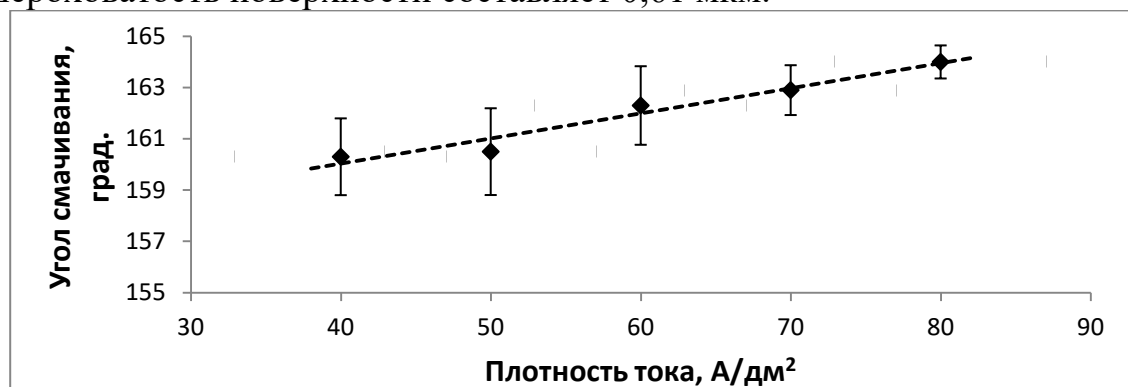


Рис. 1 Зависимость угла смачивания от плотности тока. Время осаждения 3 минуты.

Так же для проверки коррозионной стойкости образцы, полученные при плотности тока  $80 \text{ А/дм}^2$  в течение 1 минуты, были помещены в камеру соляного тумана Рис.3. Покрытие выдержало более 79 часов без коррозионных поражений, при этом оставаясь супергидрофобным. Даже после начала коррозионных процессов покрытие оставалось гидрофобным.

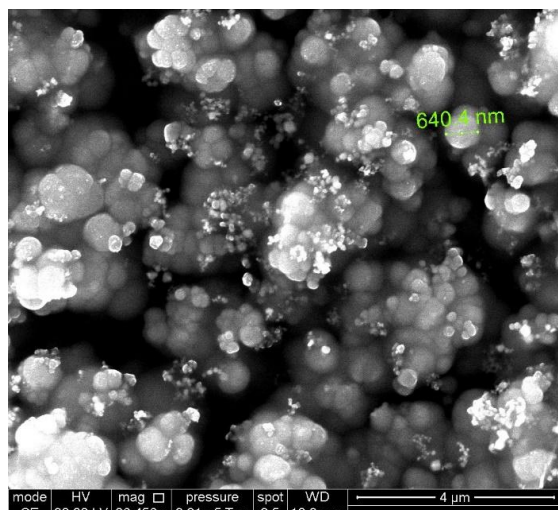


Рис.2 Снимок СЭМ. Плотность тока  $80 \text{ А/дм}^2$ , время осаждения 1 мин.

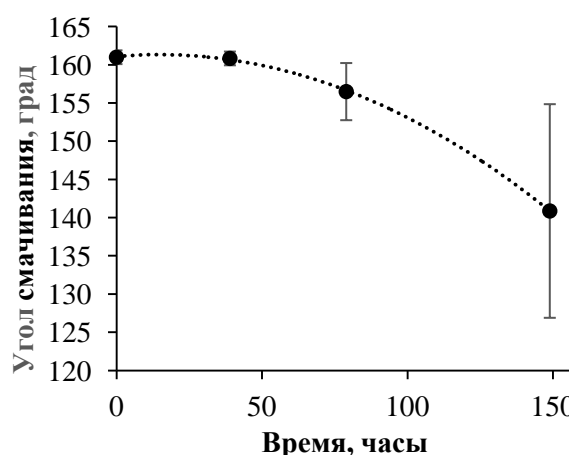


Рис.3 Испытания в КСТ. Плотность тока  $80 \text{ А/дм}^2$ , время осаждения 1 мин.

Резюмируя изложенное выше, можно сказать, что композиты на базе хрома и нитридов ниобия и тантала оказались более чем пригодны для создания супергидрофобных поверхностей и перспективны с точки зрения практического приложения.

УДК 620.193.7

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭП718 НА СОПРОТИВЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ В НЕЙТРАЛЬНОЙ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

**Воркель В.А.<sup>1</sup>, Богданов Р.И.<sup>1</sup>, Гаврюшина М.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
Каширское ш., 64 корпус 1, Москва, 115409; e-mail: [vvorkel@mail.ru](mailto:vvorkel@mail.ru)

<sup>2</sup> Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

В работе представлены результаты электрохимических исследований образцов сплава ЭП718 в исходном и термообработанном состояниях. Показано снижение сопротивления сплава развитию локальной коррозии в растворе 3,5 мас.% NaCl после термической обработки, связанное с образованием сульфидов сложного состава. Установлено зарождение метастабильных питтингообразных повреждений в пассивной области потенциалов вне зависимости от состояния сплава.

The paper presents the experimental results of electrochemical tests of as-received and heat-treated EP718 specimens. The decreased local corrosion resistance in 3.5 wt.% NaCl solution after heat treatment has been shown. It is associated with the formation of complex sulfides. The nucleation of metastable pit-like defects in passive region has been established regardless of the alloy condition.

В настоящее время активно продолжается разработка сплавов системы Ni-Cr-Fe с широкой областью применения [1, 2]. При эксплуатации конструктивных элементов и изделий из данных материалов в водных средах, содержащих хлориды, возможно образование локальных коррозионных повреждений, которые могут являться местами зарождения трещин. Коррозионная стойкость и механические свойства сплава зависят от его структурно-фазового состояния, которое задается термомеханической обработкой при изготовлении. Следовательно, совершенствование технологии производства и обработки сплава ЭП718 позволит получать отечественные материалы для надежного применения во многих областях промышленности. В этой связи оценка влияния термической обработки сплава ЭП718 на сопротивление локальной коррозии является актуальной задачей.

В работе исследован сплав ЭП718 в исходном состоянии и после термической обработки по режиму: закалка (1050 °C/2 ч, охлаждение в воде) и старение (800 °C/5 ч, охлаждение вместе с печью до температуры



400 °С, затем охлаждение на воздухе). Потенциодинамические и потенциостатические измерения проведены в азрируемом водном растворе 3,5 мас.% NaCl в трехэлектродной ячейке, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, а вспомогательным – графитовый. В потенциодинамическом режиме поляризация проведена от начального потенциала -1000 мВ (ХСЭ) в анодном направлении со скоростью развертки 0,2 мВ/с. В потенциостатическом режиме время выдержки составляло 5 минут, диапазон исследуемых потенциалов – от +350 до +1150 мВ (ХСЭ), шаг изменения потенциала – 20, 30 и 50 мВ. Металлографические исследования поверхностей образцов проведены с помощью оптической микроскопии. Элементный анализ осуществлен методами растровой электронной микроскопии.

По результатам потенциодинамических измерений показано, что при обоих состояниях сплава ЭП718 на анодных кривых наблюдаются колебания тока в пассивной области потенциалов. Потенциостатические измерения и металлографический анализ показали, что локальные увеличения плотности тока в области потенциалов от +350 мВ до +1100 мВ (ХСЭ) связаны с зарождением метастабильных питтингообразных повреждений. Дальнейшее смещение потенциала в положительную сторону активирует стабильный рост питтингов и развитие межкристаллитной коррозии сплава в обоих состояниях. Тем не менее, сплав в исходном состоянии имеет меньшие значения потенциала и плотности тока, соответствующие началу пассивации, и более положительное значение потенциала питтингообразования. Это свидетельствует о меньшем сопротивлении сплава ЭП718 развитию локальной коррозии после термической обработки, что, вероятно, связано с образованием сульфидов сложного состава.

Дополнительно для сравнительной оценки сопротивления материала развитию локальных коррозионных повреждений в исходном и термообработанном состояниях было выполнено 3D-моделирование формы образовавшихся питтингов.

#### Литература

1. Khar'kov, A.A. et al. Comparative Analysis of Corrosion-Resistant Alloys Inconel 718 and ÉP718 // Chemical and Petroleum Engineering. 2019. Vol. 54. №. 9–10. p. 771–778.
2. Strasser, A. Ford, P. ZIRAT17 Special Topic Report. High Strength Nickel Alloys for Fuel Assemblies // Advanced Nuclear Technology International. Mölnlycke, Sweden, 2012. p. 1–38.

УДК 621.793

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ХРОМА <sup>1</sup>

**Глухов В.Г., Афанасьева А.В., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А.**

*Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН, 119071, Москва,  
Ленинский проспект, д.31, корп.4; e-mail: [grottopna@mail.ru](mailto:grottopna@mail.ru)*

В работе приводятся результаты исследований супергидрофобных композитов на основе хрома и меди. В частности, изучались морфология поверхности, устойчивость к коррозии и механическая прочность.

The paper presents the results of studies of superhydrophobic composites based on chromium and copper. In particular, surface morphology, corrosion resistance and mechanical strength were studied.

Супергидрофобные покрытия — это перспективное направление разработок, которое заслуженно привлекает внимание тысяч учёных по всему миру. Благодаря способности отталкивать воду подобные поверхности могут защищать изделия от коррозии, обледенения, предавать им свойство самоочищения и защищать их от таких нежелательных явлений как ток утечки и конденсация влаги. Одним из препятствий на пути повсеместного внедрения супергидрофобных покрытий является часто свойственная им низкая механическая стойкость. Для достижения супергидрофобности недостаточно химической модификации поверхности, требуется также наведение требуемого уровня полимодальной шероховатости, которая достигается с помощью создания сложнопрофилированных микроструктур. Эти структуры зачастую либо сами имеют «ажурное» строение и низкую прочность, либо крепятся на тонком основании или имеют слабую адгезию к защищаемой подложке.

В данной работе требуемой морфологии поверхности достигали путём электроосаждения композитов на основе меди и хрома. За счёт включения в покрытие агломератов твёрдых наночастиц удавалось достичь требуемой шероховатости, в то время как равномерно осаждаемый металл надёжно скреплял частицы с подложкой и заполнял пустоты в основании структур.

В случае с композитами на основе меди за основу был взят классический серноокислый электролит меднения, в который вводили частицы карбида кремния в концентрации 40 г/л и ЦТАБ в концентрации 30 ммоль/л в качестве ПАВ. Для осаждения хромовых композитов использовали сульфатно-оксалатный электролит трёхвалентного

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

хромирования с добавкой 5 г/л нитридов ниобия и тантала, взятых в массовом соотношении 1:1. В случае с хромом на растущей поверхности осадка присутствует плёнка из полупродуктов восстановления ионов хрома(III), гидрофилизирующая поверхность, поэтому частицы нитридов хорошо включаются в покрытие без использования ПАВ.

Как можно видеть на фотографиях, сделанных с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 1), описание, данное для поверхностей ранее, соответствует действительности. Их механическая прочность подтверждена качественными испытаниями – оба покрытия выдерживают тампонирующее фильтровальной бумагой, что не достижимо для многих супергидрофобных покрытий, например, покрытий, полученных на предельном диффузионном токе (дендритных).

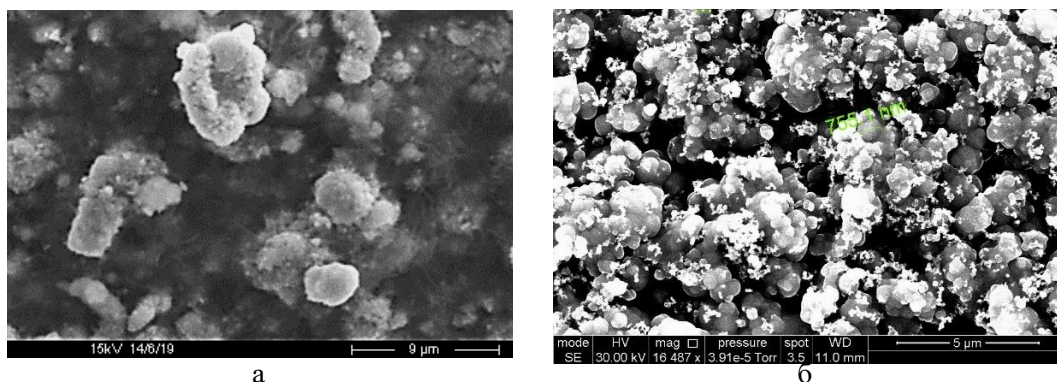


Рис.1 Снимки СЭМ. Композиты: а – Cu-SiC, б – Cr-Nb<sub>2</sub>N:Ta<sub>2</sub>N

После обработки в стеариновой кислоте образцы медного композита ( $i = 10 \text{ А/дм}^2$ ;  $t = 2,5 \text{ мин}$ ) имели угол смачивания  $162^\circ \pm 1,2$ , образцы композита на основе хрома ( $i = 80 \text{ А/дм}^2$ ;  $t = 1 \text{ мин}$ ) –  $161^\circ \pm 4$ .

Для того чтобы дополнительно подтвердить функциональные свойства покрытий, были проведены коррозионные испытания в камере соляного тумана. Покрытие на основе меди оставалось супергидрофобным более 72 часов и первые следы коррозии были обнаружены на 84 часу эксперимента. Его аналог на основе хрома оставался супергидрофобным более 79 часов и первые следы коррозии были обнаружены на 149 часу наблюдений.

Из приведённых выше данных можно сделать вывод, что электрохимическое осаждения композитов является перспективным направлением для создания супергидрофобных поверхностей. Полученные в рамках данной работы поверхности не только превосходят свои аналоги с точки зрения механической прочности, но и не уступают им с точки зрения самой супергидрофобности и, как следствие, коррозионной стойкости.

УДК 621.357.75

## ПРОБЛЕМАТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАДИОНУКЛИДНОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ<sup>1</sup>

**Ершова Н.А.<sup>1</sup>, Поляков Н.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;

e-mail: [nadineershova@gmail.com](mailto:nadineershova@gmail.com)

<sup>2</sup> Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

В работе затрагиваются основные проблемы технологического моделирования и аналитического контроля процесса радионуклидного никелирования. Определены условия ведения процесса, которые позволяют осаждать 99,998% радионуклидного материала из цитратно-аммиачного электролита полной выработки.

The paper outlines specifics of technological and analytical process control for electrochemical plating of Ni-63. The conditions of the process were determined, which allow to successfully plate 99,998% of the Ni-63 from the ammonia-citrate electrolyte designed for plating until exhaustion.

Никелирование — один из наиболее распространенных гальванических процессов благодаря привлекательному виду, высокой коррозионной стойкости и механическим свойствам никелевых покрытий. Исследования в данной области уже несколько десятилетий имеют узкую направленность и прикладной характер ввиду глубокой общей проработанности научного направления. Одним из таких узконаправленных вопросов являются особенности нанесения тонкопленочных радионуклидных никелевых покрытий, нашедших свое применение как в производстве закрытых радионуклидных источников (ЗРИ), так и в развивающейся сфере бетавольтаических источников питания для микро-электромеханических систем (МЭМС) [1].

Максимальная целесообразная толщина наносимого радионуклидного покрытия определяется толщиной самоэкранирования бета-частиц в никеле и составляет 1,5-3 мкм в зависимости от сплошности и плотности упаковки слоя [2]. Предельная допустимая концентрация (ПДК) содержания радионуклида никель-63 в сточных водах составляет 91 Бк/мл. Срок службы никелевого бета-источника составляет от 5 до 30 лет, что обуславливает высочайшие требования к отсутствию инклюзивных загрязнений, которые могли бы вследствие ионизации привести к коррозионному повреждению покрытия. Характер

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке АО «РИТВЕРЦ».

взаимосвязи между ионизационным током источника и удельной активностью наносимого радионуклида (рис.1) делает нецелесообразным использование растворимых никелевых анодов, что ставит под сомнение возможность применения электролитов постоянной концентрации.

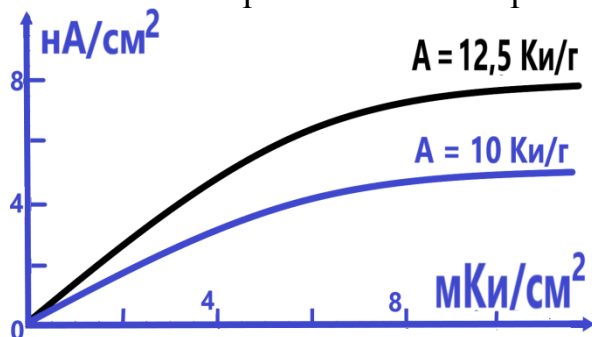


Рис. 1. Взаимосвязь ионизационного тока и удельной активности радионуклидного слоя.

Совокупность перечисленных обстоятельств обуславливает необходимость разработки ультраразбавленного электролита никелирования полной выработки, т.е. позволяющего осаждать металл из него без остатка. Один из возможных составов был разработан совместно с АО «РИТВЕРЦ» (г.Санкт-Петербург)

на базе цитратно-аммиачного электролита. Предложенный состав (0,1M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,1-0,2M  $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 1,5-2,5M  $\text{NH}_3$ , 0,8-1,5M  $\text{N}_2\text{H}_2$ , искомое количество Ni-63 в форме  $\text{NiCl}_2$ ) позволяет получать полублестящие никелевые слои субмикронной и микронной толщины при начальной концентрации металла в электролите от 0,5 ммоль/л до 15 ммоль/л.

Применение метода изотопных индикаторов и жидкосцинтилляционного спектрометрического комплекса (ЖССК) СКС-07П «Кондор» позволило установить, что в гальваностатическом режиме при плотности тока 5 мА/см² выработки электролита по металлу в 99,998% удается достичь за 750 минут.

Остаточное содержание радионуклида в электролите соответствует уровню 10 ПДК и в ходе естественного разбавления при промывании ячейки снижается до допустимых значений.

Таким образом, практическое применение предложенного электролита и метода изотопных индикаторов в совокупности с ЖССК решает ряд обозначенных выше проблем технологического моделирования и аналитического контроля процесса радионуклидного никелирования.

### Литература

1. Bormashov V S at al // Diamond and Related Materials. 2018. № 84. P. 41-47
2. Alam T R, Pierson M A and Prelas M A // App. Radiation and Isotopes. 2017. № 130. P. 80-89

**УДК 621.793**

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ  
ЭЛЕКТРОДЕ Pt(111) ИЗ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО  
РАСТВОРИТЕЛЯ<sup>1</sup>**

**Зайцев О.И., Молодкина Е.Б., Эренбург М.Р., Руднев А.В.**

*Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН, 119071, г. Москва,  
Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: [olza2000@yandex.ru](mailto:olza2000@yandex.ru)*

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) привлекают все больший интерес в качестве неводных сред для электроосаждения металлов и сплавов. В данной работе исследованы электросорбция и фазовое осаждение Cu на Pt моно- и поликристаллическом электродах из ГЭР на основе холинхлорида и этиленгликоля.

Deep eutectic solvents (DESs) attract ever greater interest as nonaqueous media for the electrodeposition of metals and alloys. In this work, we study the electrosorption and phase deposition of Cu on single- and polycrystalline Pt electrodes from DES based on choline chloride and ethylene glycol.

Электроосаждение металлов из глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) привлекает все большее внимание исследователей [1], поскольку эти растворители обладают рядом преимуществ, таких как термическая, химическая и электрохимическая стабильность, низкая летучесть, хорошая ионная проводимость, легкий и недорогой синтез, биоразлагаемость и низкая токсичность. Зарождение и рост осадка меди (осаждение при недонапряжении (UPD) и перенапряжении (OPD)) хорошо изучены в водных растворах [2]. По этой причине эти процессы можно использовать в качестве модельных при изучении электроосаждения в новых электрохимических средах, таких как ГЭР. В данной работе исследованы процессы UPD и OPD Cu из ГЭР на основе холинхлорида и этиленгликоля (Рис. 1а), содержащем 10 мМ CuCl. В качестве подложки использовали моно- и поликристаллический электроды: Pt(111) и Pt(poly), соответственно. Исследование проводили с помощью регистрации циклических вольтамперограмм (ЦВА) и in situ и ex situ сканирующей зондовой микроскопии. На ЦВА наблюдаются два катодных пика, соответствующих восстановлению Cu(II) до Cu(I) и Cu(I) до Cu(0), и два анодных пика, соответствующих обратным процессам (см. обозначения на Рис. 1б). В случае Pt(111) на ЦВА присутствуют дополнительные катодные (K1, K2) и анодные (A1, A2) пики (отсутствуют для ЦВА на Pt(poly)). Острая форма пика A1 характерна для фазовых переходов в адсорбционном слое на поверхности

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.



монокристаллических электродов. Суммарный заряд, полученный интегрированием пиков A1 и A2, равен заряду образования/растворения полного монослоя адатомов меди на Pt(111) по реакции  $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}_{\text{ad}}$  (Cu UPD). С помощью *in situ* сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) показано, что фазовый осадок (OPD) в данной системе растет послойно (двумерно и эпитаксиально) даже при достаточно высоких перенапряжениях (Рис. 2). При этом осаждение меди происходит при восстановлении одновалентных ионов  $\text{Cu}^+$ . Эти результаты в ГЭР существенно отличаются от результатов, получаемых в водных растворах, где обычно ионы  $\text{Cu}^+$  нестабильны и как UPD, так и OPD происходят в процессе двухэлектронного восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Кроме того, в отличие от ГЭР, в водном растворе (10 mM  $\text{CuSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) наблюдается трехмерный рост фазового осадка.

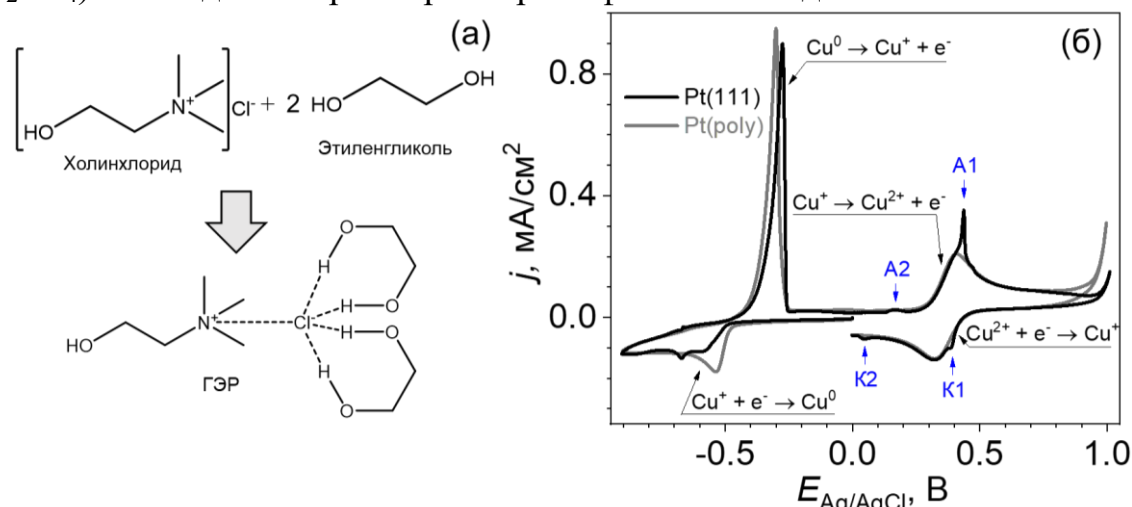


Рис 1. (а) Образование ГЭР. (б) ЦВА в ГЭР + 10 mM  $\text{CuCl}$  на Pt(111) (черная линия) и Pt(poly) (серая линия). Скорость развертки – 0.01 В/с

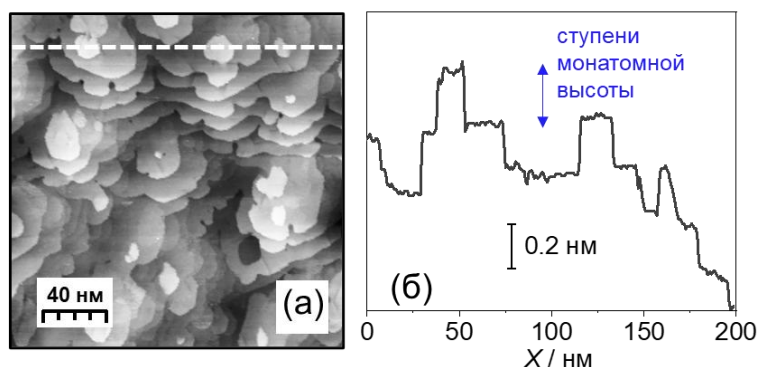


Рис 2. (а) *In situ* СТМ-изображение Pt(111) в ГЭР + 10 mM  $\text{CuCl}$  при -0.9 В. Направление сканирования снизу вверх. (б) Вертикальный профиль вдоль пунктирной линии на (а).

### Литература

1. Endres F., Abbott A., MacFarlane D. Electrodeposition from Ionic Liquids. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017.
2. Herrero E., Buller L. J., Abruña H. D. Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and other materials // Chemical Reviews. – 2001. – Т. 101, № 7. – С. 1897-1930.



УДК 669.248

# НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

**Коровкин А.В.<sup>1,2</sup>, Дроздова Ю.В.<sup>2</sup>, Цупак Т.Е.<sup>1</sup>, Поляков Н.А.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>11125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, [andrea69@inbox.ru](mailto:andrea69@inbox.ru)

<sup>2</sup>22141400, Московская область, г. Химки, ул. Бурденко, д. 1, НПО Энергомаш имени академика В.П. Глушко, Химки, Россия, [energomasch-625@ya.ru](mailto:energomasch-625@ya.ru)

<sup>3</sup>33119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, лаборатория строения поверхностных слоев, Москва, Россия, [grottopna@mail.ru](mailto:grottopna@mail.ru)

В ракетно-космической отрасли для защиты деталей, работающих в диапазоне температур от  $-174^{\circ}\text{C}$  до  $+600^{\circ}\text{C}$  в среде окислителя, применяется никелевое покрытие. В данной работе проведены исследования свойств никелевых покрытий, полученных из альтернативных электролитов, при высоких скоростях осаждения.

In the rocket and space industry, a nickel coating is used to protect parts operating in the temperature range from  $-174^{\circ}\text{C}$  to  $+600^{\circ}\text{C}$  in an oxidizer environment. In this paper, the properties of nickel coatings obtained from alternative electrolytes at high deposition rates have been studied.

Были составлены электролиты с использованием в качестве буферных добавок ряда органических соединений [1], [2] и с рабочими плотностями тока от 1 до 15 А/дм<sup>2</sup>. Из составленных электролитов были получены никелевые покрытия различной толщины, некоторые свойства которых представлены далее.

Коррозионные испытания в камере солевого тумана Ascott S 120iP по ГОСТ 9.401-91 проводились на образцах из материалов 03X12H10МТР и 03X9H9K5M3-ВД без покрытия, с никелевым покрытием из сульфатно-сукцинатно-хлоридного электролита толщиной 9 мкм и, для сравнения, с кадмиевым хромированным покрытием толщиной 9 мкм. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Коррозионные испытания образцов

| Материал      | 03X12H10МТР |    |       | 03X9H9K5M3-ВД |    |       |
|---------------|-------------|----|-------|---------------|----|-------|
| Покрытие, мкм | -           | H9 | Кд9хр | -             | H9 | Кд9хр |
| Время, ч      | 60          | 41 | 60    | 24            | 24 | 60    |

Зависимость микропористости никелевого покрытия от толщины, определенного по ГОСТ 9.302-88 методом наложения фильтровальной бумаги, представлена на рисунке.

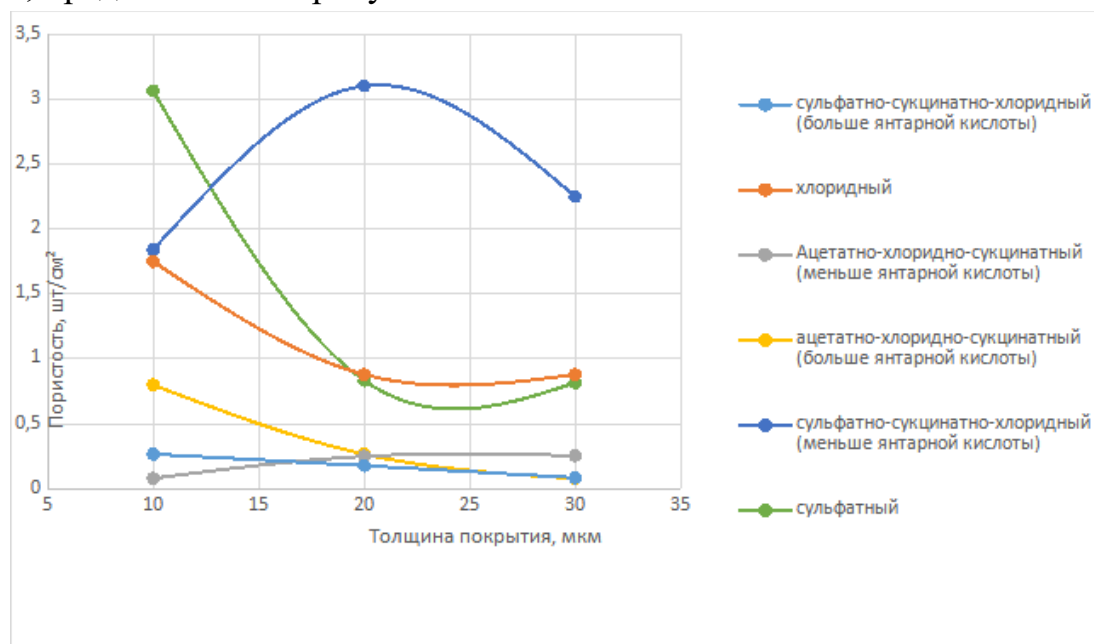


Рис. Зависимость микропористости от толщины никелевого покрытия.

Оценка стойкости никелевого покрытия, полученного на жаропрочном никелевом сплаве из сульфатно-сукцинатно-хлоридного электролита, в среде газообразного окислителя проводилась по режимам, представленным в таблице 2.

Таблица 2. Оценка стойкости никелевого покрытия

| Номер режима | Расчетная температура, °С | Полученная температура, °С | Временной промежуток, с |
|--------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 1            | 600                       | -558                       | 35-40                   |
| 2            | 600                       | -610                       | 48-49                   |
| 3            | 650                       | -648                       | 57-62                   |
| 4            | 700                       | -708                       | 79-84                   |

По результатам воздействия потока газа-окислителя при высоких температурах никелевое покрытие выдержало испытание.

#### Литература

1. Цупак Т.Е. Высокопроизводительные процессы электроосаждения никеля и сплава никель-фосфор из электролитов, содержащих карбоновые кислоты // Автореф. дис. ... докт. тех. наук. М.: РХТУ, 2008.
2. Пащенко М.С., Двойных И.Г., Коровкин А.В., Цупак Т.Е. // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. XXI, №9, С.49-53

УДК 620.197.3

## СУПЕРГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 РАСТВОРАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Куделина А.А.<sup>1,2</sup>, Семилетов А.М.<sup>1</sup>, Кузнецов Ю.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов, ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [semal1990@mail.ru](mailto:semal1990@mail.ru)

<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе показана возможность супергидрофобизации поверхности алюминиевого сплава Д16, предварительно подвергнутого лазерной обработке, а затем модифицированного в этанольных растворах органических кислот. Защитная способность формируемых покрытий оценивали электрохимическими и коррозионными испытаниями.

The possibility of superhydrophobization of the surface of aluminum alloy D16, subjected to laser treatment and then modified in ethanol solutions of organic acids, is shown. The protective ability of the formed coatings was evaluated by electrochemical and corrosion tests.

Алюминий и его сплавы широко применяются как конструкционные материалы во многих областях промышленности. Ранее для повышения коррозионной стойкости алюминия и его сплавов в качестве ингибиторов коррозии (ИК) использовали соединения Cr (VI), однако, ввиду ужесточения экологических требований, использование хроматсодержащих ИК ограничивается [1]. В некоторых случаях они успешно заменяются нетоксичными неорганическими [2] и органические ИК [3, 4].

В последнее время гидрофобные и супергидрофобные (СГФ) поверхности привлекают большое внимание исследователей благодаря различным возможностям их применения: для получения самоочищающихся, антиобледенительных, противобиообрастающих и коррозионностойких материалов [5].

В настоящей работе показана возможность получения СГФ покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16, предварительно подвергнутого лазерной обработке (ЛО), а затем модифицированного в этанольных растворах карбоновых (лауриновая (ЛК), стеариновая (СК), олеиновая (ОЛК), линоленовая (ЛинК)) и фосфоновых (октадецилфосфоновая (ОДФК) и додецилфосфоновая (ДДФК)) кислот при  $t = 18-20^{\circ}\text{C}$  в течение  $\tau_{\text{обр}} = 1$  ч.

В ряду исследованных карбоновых кислот наиболее эффективной в достижении СГФ состояния ЛО поверхности сплава оказалась СК,  $\Theta_c = 159^{\circ}$ , а среди фосфоновых кислот - ОДФК,  $\Theta_c = 159^{\circ}$ .

Результаты испытаний необработанных образцов сплава Д16 в камере солевого тумана показывают его невысокую коррозионную стойкость,  $\tau_{\text{кор}} = 2,5$  ч. Однако ЛО и дальнейшая модификация поверхности СГФ пленками значительно повышает  $\tau_{\text{кор}}$  (Рис.). Для образцов, модифицированных в растворах неперелых карбоновых кислот ОлК и ЛинК  $\tau_{\text{кор}} = 144$  и 48 ч, для ЛК  $\tau_{\text{кор}} = 237$  ч, а СК,  $\tau_{\text{кор}} = 384$  ч. Обработка образцов сплава фосфоновыми кислотами оказывается эффективнее, так для ДДФК и ОДФК,  $\tau_{\text{кор}} = 576$  и 648 ч соответственно.

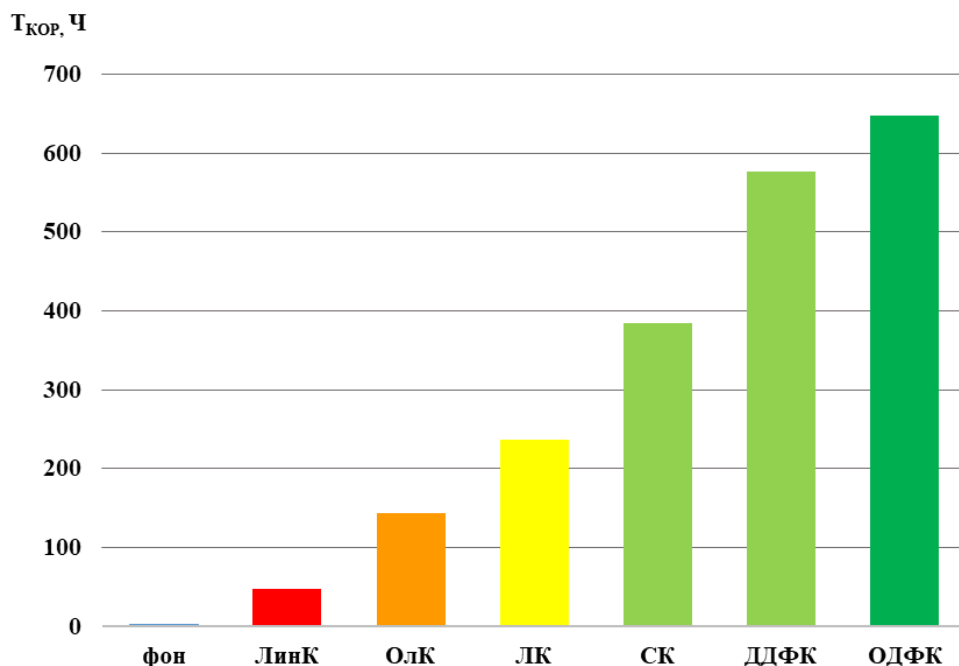


Рис. Время до появления первых коррозионных поражений  $\tau_{\text{кор}}$  на образцах сплава Д16 с СГФ пленками в камере солевого тумана

### Литература

1. *Kendig M.W., Buchheit R.G.* Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings // *Corrosion*. 2003. Vol. 59. P. 379-400.
2. *Oleinik S.V., Malygina E.M., Zimina Y.M.* The effects of temperature on the chemical oxidation of AMg-3 alloy in molybdate-containing solutions // *Prot. Met.* 2007. Vol. 43. P. 674-678.
3. *Kuznetsov Yu I.* Triazoles as a class of multifunctional corrosion inhibitors. A review. Part 3. 1,2,3-Benzotriazole and its derivatives. Aluminium alloys // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2020. Vol. 9. P. 1121-1168.
4. *Semiletov A.M., Chirkunov A.A., Kuznetsov Yu.I.* Protection of D16 alloy against corrosion in neutral aqueous solutions and in an aggressive atmosphere using organic inhibitors // *Protect. Met. & Physical Chem. Surf.* 2020. Vol. 56. P. 1285-1292.
5. *Zhang D., Wang L., Qian H., Li X.* Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // *J. Coat. Technol. Res.* 2016. Vol. 13. P. 11-29.

УДК 544

**ЗАЩИТА МЕДИ И ЕЁ СПЛАВА МНЖ5-1 ОТ КОРРОЗИИ В  
НЕЙТРАЛЬНОМ ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ НАТРИЕВЫМИ  
СОЛЯМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ<sup>1</sup>**

**Кузнецов И.А.<sup>1,2</sup>, Агафонкина М.О.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах  
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

<sup>2</sup>Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ  
РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: [anarenen@gmail.com](mailto:anarenen@gmail.com)

В работе исследованы соединения класса дикарбоновых кислот, а именно алкилмалоновые кислоты вида  $R-CH(COOH)_2$ , где R = этил, бутил, гептил и нонил, на меди и сплаве МНЖ5-1. Получены изотермы адсорбции алкилмалонатов с различной длиной алкила на окисленной поверхности меди. Проведены коррозионные испытания в водном растворе хлорида натрия. Степень защиты коррелирует со свободной энергией адсорбции, рассчитанной по полному уравнению Темкина. Изучено влияние добавок меркаптобензотиазола (МБТ) к КАП-25 (смесь алкенилянтарных кислот) на его защитные свойства на меди и МНЖ5-1 в водном растворе хлорида натрия.

The compounds of the dicarboxylic acid class, namely alkylmalonic acids of the form  $R-CH(COOH)_2$ , where R = ethyl, butyl, heptyl and nonyl, on copper and the alloy MNZh5-1 were studied. Adsorption isotherms of alkylmalonates with different alkyl lengths on the oxidized copper surface were obtained. Corrosion tests in aqueous solution of sodium chloride have been carried out. The degree of protection correlated with the free energy of adsorption calculated by the full Temkin equation. The influence of mercaptobenzothiazole (MBT) additives to KAP-25 (mixture of alkenylsuccinic acids) on its protective properties on copper and MNZh5-1 in aqueous sodium chloride solution was studied.

Традиционными ингибиторами коррозии меди являются органические соединения класса азолов. Эти вещества относятся к 3 классу опасности, поэтому проводятся исследования для поиска менее токсичных веществ, обладающих теми же свойствами. Показано [1, 2], что ими могут быть соли карбоновых кислот. Они адсорбируются на

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №20-03-00101 “Адсорбция анионов дикарбоновых кислот на меди и её сплавах и пассивация их в нейтральных растворах”).

поверхности металла своей карбоксильной группой, а гидрофобный радикал, направленный от металла в раствор образует защитный слой. Предположительно, вещества на основе малоновой и янтарной кислоты за счет наличия двух карбоксильных групп будут прочнее связываться с поверхностью, нежели вещества с одной такой группой в составе, или  $\alpha,\omega$ -дикарбоновые кислоты с тем же количеством атомов углерода. Алкилмалоновые кислоты, в отличие от  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот, ещё не исследованные в качестве ингибиторов коррозии меди вещества.

Эллипсометрическим методом показано, что при увеличении алкила в структуре алкилмалоновых кислот свободная энергия адсорбции возрастает. Коррозионные испытания металлических пластин, которые выдерживались в растворе 0.01 М NaCl с добавками ингибитора (0.2, 0.5, 1, 1.5, 2 и 3 ммоль/л) и без, показали, что защитная способность алкилмалонатов также возрастает, если брать вещества с более длинной углеводородной цепочкой. Коррозионные испытания меди и сплава в растворах 0.01 М NaCl и 3.5% NaCl показали, что повысить защитные свойства КАР-25 можно используя его в композиции с МБТ при их соотношении 7.1:1 по массе и общей концентрацией  $\approx 1$  г/л.

#### Литература

1. *Kuznetsov Yu.I.*, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2016. 5. №4. С. 282–318.
2. *Андреева Н.П., Кузнецов И.А., Кузнецов Ю.И., Агафонкина М.О.*, // *Коррозия: материалы, защита*. 2021. №1. С. 33-42.

УДК 621.793

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ХРОМ-АЛМАЗ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА Cr(III)

**Майорова В.С.<sup>1</sup>, Поляков Н.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Российских химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
РФ 1250747 Москва, Миусская площадь, д. 9; e-mail: [victoriama10rova@yandex.ru](mailto:victoriama10rova@yandex.ru)

<sup>2</sup> Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН, РФ 119071 Москва,  
Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Получены композиционные электрохимические покрытия на основе трехвалентного хрома из сульфатно-оксалатного электролита. Микротвердость покрытий хром-алмаз достигает 25 ГПа.

Composite electrochemical coatings based on trivalent chromium from sulfate-oxalate electrolyte have been obtained. The microhardness of chromium-diamond coatings reaches 25 GPa.

Была показана возможность получения композиционных электрохимических хром-алмазных покрытий из электролита трёхвалентного хромирования с добавлением наноалмазов [1]. Принципиальное отличие таких покрытий от осадков хрома из электролитов шестивалентного хромирования с добавками ультрадисперсных алмазов – большое количество включений дисперсных частиц.

В качестве добавок использовались как первичный продукт синтеза – алмазная шихта, так и модифицированные наноалмазы. Идентификация алмазов в КЭП хром-алмаз из сульфатно-оксалатных растворов электролитов Cr(III) затруднена из-за наличия в их составе фазы карбидов хрома. Однако на поверхности осадков хром-алмаз методом растровой электронной микроскопии фиксировалось большое количество дисперсных включений. Микрорентгеноспектральный анализ химического состава покрытий показал, что содержание углерода в области, где фиксировались частицы алмаза, в целом, было больше в образцах с добавками, чем в образцах без частиц.

Существенно большее количество включений алмаза в хромовые покрытия из растворов на основе Cr(III), чем из растворов Cr(VI), по-видимому, определяется особенностями кинетики электроосаждения хрома, в частности, меньшей толщиной катодной пленки из полупродуктов восстановления ионов хрома при электролизе растворов Cr(III) [2].

### Литература

1. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 2. С. 117-122
2. Поляков Н.А. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 9. С. 963-979.



УДК 620.197.3

**КАМЕРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ****Макарова О.С.***Лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

Исследовано влияние пленок смесевых камерных ингибиторов на коррозионное и элеткрохимическое поведение оцинкованной стали. Установлено, что наиболее эффективны ингибиторы на основе ИФХАН-121. Электрохимические исследования позволили установить, что их пленки проявляют блокировочно-активационный механизм защитного действия.

The effect of films of mixed chamber inhibitors on the corrosion and electrochemical behavior of galvanized steel was studied. It was found that the most effective inhibitors based on IFHAN-121. Electrochemical studies have allowed us to establish that the films of mixed KIN exhibit a blocking-activation mechanism of protective action.

Цинкование углеродистой стали – распространённый способ противокоррозионной защиты. Цинк на поверхности стали помимо механической блокировки проявляет протекторное действие [1]. Обеспечивая сохранность стальной подложки даже в дефектах покрытия [2]. В современной промышленности гальванически полученное цинковое покрытие подвергается пассивации в растворах, содержащих фосфат-анионы (фосфатирование) или хромит-анионы (хромитирование). Получаемые в таких растворах конверсионные пленки имеют хорошую коррозионную стойкость и повышают твердость покрытия. а для повышения их противокоррозионных свойств их пропитывают органическими компонентами (ЩИТ, Цинколак, Барьер-001). Однако, ряд операций после нанесения покрытия при производстве изделий, таких как пайка или опрессовка полимерами, не допускает формирование на поверхности цинка конверсионных покрытий. В таких ситуациях необходимо обеспечить сохранность цинкового покрытия до и после пайки или опрессовки. Для решения таких задач целесообразно применять средства временной защиты.

В работах [3-4] была показана возможность применения камерного способа пассивации металлов и сплавов для защиты цинка и оцинкованной стали от атмосферной коррозии в процессе межоперационного хранения. Суть камерной пассивации заключается в кратковременной обработке металла в парах органических соединений



(камерных ингибиторов - КИН) при повышенных температурах [5]. За время обработки на поверхности металлов формируются тончайшие оксидно-ингибиторные пленки, эффективно предотвращающие возникновение коррозионных поражений. В работе [6] был проведен скрининг с целью подобрать органические соединения и их композиции, эффективно защищающие как цинк, так и сталь.

В данной работе исследованы в качестве перспективных ингибиторов коррозии оцинкованной стали смесевые композиции рекомендованные в работе [6]: ИФХАН-121+Октадециламин (ОДА), ИФХАН-121+Полиамин А (ПА), ИФХАН-154+ОДА, ИФХАН-154+ПА, Олеиновая кислота (ОЛК)+ПА.

Электрохимические исследования показали, что все пленки КИН, кроме ИФХАН-154+ОДА подавляют анодное растворение цинка покрытия Ц12 и облагораживают потенциал пробоя, а анализ спектров электрохимического импеданса позволил сделать заключение о смешанном блокировочно-активационном механизме действия смесевых КИН.

Наихудший результат показала смесь ИФХАН-154+ОДА: она активировала анодное растворение цинка и разблагораживала потенциал пробоя. Наилучшее защитное действие проявили смеси на основе ИФХАН-121.

Результаты электрохимических исследований подтверждаются ускоренными коррозионными испытаниями в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги на образцах (Рис. 1).

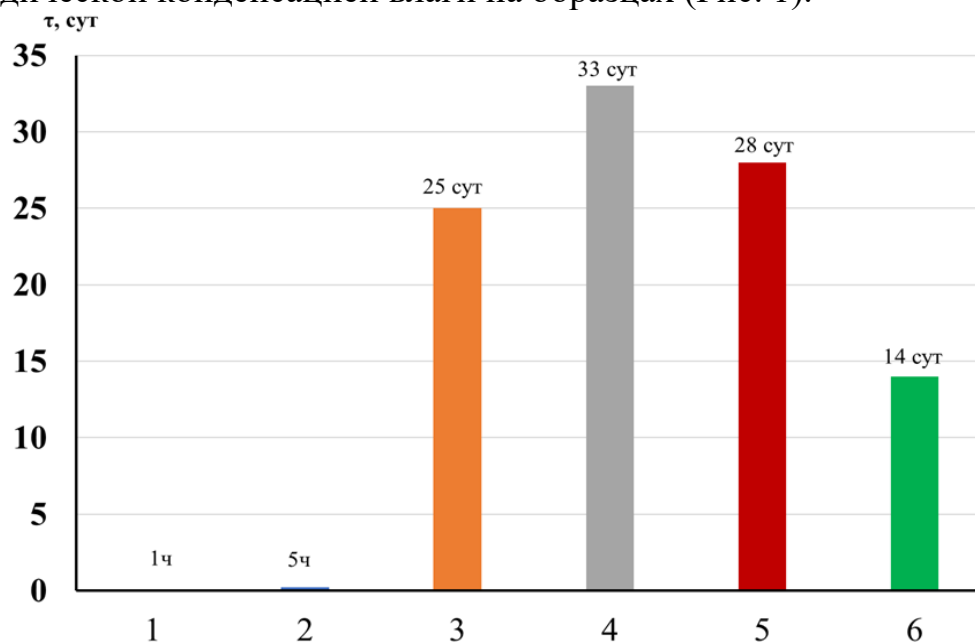


Рис. 1. Результаты коррозионных испытаний образцов оцинкованной стали без КО – 1 и с КО в парах ИФХАН-154+ОДА – 2, ИФХАН-154+ПА – 3, ИФХАН-121+ОДА – 4, ИФХАН-121+ПА – 5, ОЛК+ПА – 6

Наиболее эффективны среди смесевых КИН пленки полученные в парах

ИФХАН-121+ОДА и ИФХАН-121+Ур. Они не только обеспечивали максимальное время полной защиты поверхности оцинкованной стали, но и не менее 7 суток предотвращали развитие первых коррозионных поражений.

Выводы:

1. Разработаны смесевые камерные ингибиторы, эффективно предотвращающие коррозию оцинкованной стали.
2. Наибольшим защитным эффектом обладают смеси на основе ИФХАН-121.
3. Выявлено, что эффективные смеси проявляют смешанный блокировочно-активационный механизм торможения коррозии.

#### Литература

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. Москва «Глобус» 2008г. 248 с.
2. В. А. Козлов и М. О. Месник. Основы коррозии и защиты металлов, Иваново, ИГХТУ, 2011, 177 с.
3. Гончарова О.А., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н. Парофазная защита цинка от атмосферной коррозии малолетучими органическими ингибиторами. // Коррозия: материалы, защита. – 2018. – №8. – С. 8-13.
4. А.Yu. Luchkin, O.S. Byvsheva, O.A. Goncharova, N.N. Andreev, S.S. Vesely Chamber corrosion inhibitor of zinc plated steel IFKhAN-154. // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2021. - №. 2. – pp. 662–675.
5. Патент РФ 2 649 354 Способ защиты металлов от атмосферной коррозии. 10.03.2017.
6. Бетретдинова О.А., Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н. Камерная защита оцинкованной стали. 1. Скрининг эффективности ингибиторов коррозии цинка и стали. // Коррозия: материалы, защита. – 2020. – №7. – С. 33-37.

**УДК 66.03**

## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-АЛМАЗ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА**

**Малий И.В., Поляков Н.А.**

<sup>1</sup> *Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [grottopna@mail.ru](mailto:grottopna@mail.ru)*

Оптимизирован процесс осаждения композиционного электрохимического покрытия никель-алмаз для алмазного режущего инструмента с гальванической никелевой связкой.

Для заращивания алмазных частиц предложено использовать аминокислотный электролит никелирования, который сокращает время нанесения покрытия.

An optimal process has been developed for the plating of a composite nickel-diamond electrochemical coating for a diamond cutting tool with an electrodeposited nickel matrix.

It is suggested to use an aminoacetic nickel plating electrolyte for incorporation of diamond particles, as it reduces the coating time.

Характеристики гальванического композиционного покрытия с алмазами для режущего инструмента сильно зависят от материала матрицы и способа её нанесения. Наиболее часто применяемой матрицей для получения таких покрытий является никель. Это обусловлено сравнительной простотой нанесения никелевых покрытий и высокой стабильностью электролитов никелирования. Зачастую для этих целей применяют электролит Уоттса – раствор 1 из таблицы составов электролитов. Однако он даёт недостаточно хорошие результаты и скорость образования покрытия [1]. Применение электролита никелирования с аминокислотной и пиколиновой кислотами - раствор 2 из таблицы, позволило значительно ускорить процесс получения покрытия и снизить внутренние напряжения в никелевой матрице [2].

Была обнаружена трещиноватость никелевой матрицы, которая повышает вероятность скорого ее разрушения во время работы. Данную проблему решили наращиванием более толстого слоя никелевого покрытия и использованием двухслойного покрытия никель/хром. Хром осаждали из сульфатно-оксалатного электролита трёхвалентного хромирования [3]. Данный электролит не агрессивен по отношению к алмазам, имеет высокий выход по току хрома и скорость осаждения покрытия. Также хром из данного электролита обладает большей износостойкостью. Применение многослойного покрытия обусловлено

тем, что газовыделение даже при трёхвалентном хромировании не позволяет алмазам надежно закрепиться в гальваническом покрытии.

Таблица – Составы электролитов

| Компоненты/<br>концентрация<br>(г/л)      | Квалификация | ГОСТ    | 1<br>раствор | 2<br>раствор |
|---|--------------|---------|--------------|--------------|
| $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Ч            | 4465-74 | 355          | 300          |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | ЧДА          | 4038-74 | 55           | 30           |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$                   | ЧДА          | 9656-75 | 37.5         | -            |
| $\text{HCl}$                              | ХЧ           | 3118-77 | -            | -            |
| $\alpha$ -аминоуксусная<br>кислота        | ЧДА          | 5860-75 | -            | 20           |
| 2-пиридинкарбоновая<br>кислота            | ЧДА          | -       | -            | 5            |

Трубчатые сверла с алмазным композиционным покрытием, полученным таким способом, пригодны для сверления стекол. Сверло с финишным слоем 20 мкм хромового покрытия показало в 2-3 раза большую износостойкость в сравнении с чисто никелевым покрытием. Процесс производства композиционного алмазного покрытия с гальванической связкой может быть значительно ускорен при использовании электролитов типа аминоксусного, а износостойкость металлической матрицы может быть повышена путем применения двуслойного покрытия никель/хром

#### Литература

1. Каданер Л.И. Справочник по гальваностегии. – Киев: Техника, 1976. – 254 с.
2. Авторское свидетельство SU 1357463.
3. Поляков Н. А. Формирование композиционных электрохимических хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов на основе  $\text{Cr(III)}$  // *Электрохимия*. — 2016. — Т. 52, № 9. — С. 963–979.

УДК 678.019.391

## ВЛАГОСТОЙКОСТЬ ЭПОКСИ-АРАМИДНОГО КОМПОЗИТА

**Мельников В.В.<sup>1</sup>, Ненашева Т.А.<sup>2</sup>, Далинкевич А.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>АО ЦНИИСМ, г. Хотьково Московской области

<sup>2</sup>Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [dalinkevich@yandex.ru](mailto:dalinkevich@yandex.ru)

В работе изучена аномальная диффузия влаги в эпоксиарамидный однонаправленный композит. Предложена кинетическая модель диффузии и найдено, что снижение прочности и модуля упругости при растяжении материала снижается линейно с равновесной концентрацией сорбированной воды.

Anomalous diffusion of moisture into an epoxy-aramid unidirectional composite is studied in this work. A kinetic model of diffusion is proposed and it is found that the decrease ultimate tensile strength and elastic modulus of the material decreases linearly with the equilibrium concentration of sorbed water.

Особенностью эпоксиарамидных композитов является их влажочувствительность, т.е. способность к снижению их механических свойств в результате физикохимического взаимодействия полярных компонентов композита (эпоксидной матрицы и арамидного волокна) с влагой окружающей среды.

В работе изучены кинетические закономерности сорбции паров воды в эпоксидном однонаправленном органопластике на основе жгута Руслан и эпоксидного связующего ЭДТ-10 при температуре 25 - 80°C и относительной влажности 50 - 95% и характер влияния воды на механические свойства материала. Найдено, что диффузия влаги в композит имеет аномальный характер и для формально-кинетического описания влагопереноса (т.е. всей сорбционной кривой) был использован метод модифицированного времени и было получено следующее выражение для зависимости  $D(t)$ , :

$$D(t) = D_2 + (D_1 - D_2) \exp(-kt) \quad (1)$$

где:  $k$  – эффективная константа,  $D_1 = 1,4 \cdot 10^{-5}$  и  $D_2 = 2,1 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/час значения коэффициента диффузии на начальном и позднем этапе сорбции при температуре 60°C и относительной влажности 95%.

Снижение прочности при растяжении и модуля упругости достигало 22-25% и происходило линейно с равновесной концентрацией (1,5 - 5,4%) сорбированной влаги.

УДК 620.197.3

**ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА  
ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА МГ90 ОРГАНИЧЕСКИМИ  
ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ****Минькин М.С., Лучкина В.А., Кузнецов Ю.И.**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ  
РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [scuderiaf54@gmail.com](mailto:scuderiaf54@gmail.com)*

В настоящей работе показано, что применение лазерной обработки для создания полимодальной шероховатости на сплаве Мг90 с последующей обработкой в растворах стеариновой, олеиновой и октадецилфосфоновой кислот позволяет достичь супергидрофобного состояния его поверхности.

In this work, it is shown that the use of laser ablation to create a polymodal roughness on magnesium alloy Mg90 makes it possible to achieve a superhydrophobic state for stearic, oleic, and octadecylphosphonic acids. Among the studied acids, the most effective hydrophobizing agent is octadecylphosphonic acid.

Создание супергидрофобных (СГФ) покрытий на поверхности сплавов Mg - является перспективным методом защиты их от атмосферной коррозии. Формирование СГФ покрытий, как правило, состоит из двух этапов, где на первом формируют полимодальную шероховатость поверхности, а на втором проводят модификацию в растворах гидрофобизаторов [1]. В последние годы набирает популярность применение лазерной обработки для формирования полимодальной шероховатости [2]. Поверхность непосредственно после лазерного текстурирования является супергидрофильной и требует дополнительной модификации в виде термической обработки или нанесения гидрофобизирующего агента (ГФА) [3].

В качестве ГФА в настоящей работе использованы следующие ингибиторы коррозии (ИК): олеиновая (ОлК), стеариновая (СК) и октадецилфосфоновая (ОДФК) кислоты. Концентрация этанольных растворов ОлК и СК составляла 10 ммоль/л. Для модификации сплава Мг90 ОДФК, как и для Al [4] использовали ее 1 ммоль/л в этаноле.

Для того чтобы оценить влияние предобработки поверхности на водоотталкивающие свойства покрытий кислот использовали: зачищенные образцы, со средней высотой неровностей  $h_{н1} = 1.99$  мкм, образцы, травленные в течение 10 минут в 30 мл/л растворе  $\text{HNO}_3$  ( $h_{н2} = 3.41$  мкм), а также образцы, подвергнутые лазерной обработке (ЛО). Экспериментально были подобраны 3 варианта параметров ЛО,

позволяющих сформировать на пластинах Мг90 поверхностную шероховатость со средней высотой неровностей:  $h_{н3} = 11,19$  мкм,  $h_{н4} = 19,20$  мкм и  $h_{н5} = 25,54$  мкм соответственно. Шероховатости зачищенных образцов достаточно только для достижения гидрофобного состояния поверхности Mg с использованием СК или ОДФК. Однако при увеличении  $h_n$  удается добиться СГФ свойств поверхности даже при использовании ОлК (Рис. 1).

Согласно результатам коррозионных испытаний в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги, наилучшими защитными свойствами обладают покрытия ОДФК, полученные на образцах с шероховатостью  $h_{н5} = 25,54$  мкм (Рис. 2).

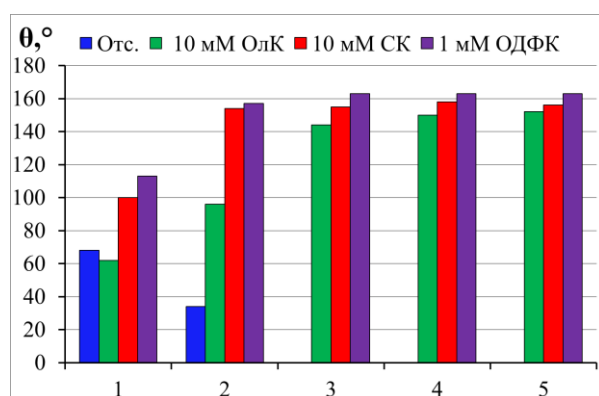


Рис. 1 – Результаты измерений краевого угла смачивания воды для образцов с поверхностной шероховатостью  $h_{н1-5}$  без и после модификации ГФА

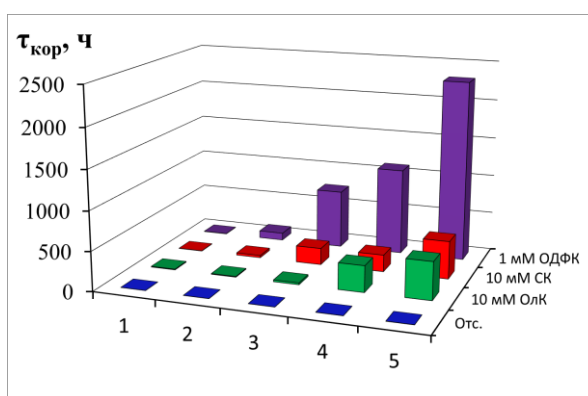


Рис. 2 – Результаты коррозионных испытаний во влажной атмосфере образцов, с поверхностной шероховатостью  $h_{н1-5}$  без и после 60 мин модификации в растворах ГФА или ИК

В более жестких условиях камеры соляного тумана были проведены испытания для образцов с  $h_{н5}$ , обработанных растворами исследованных ИК. Наилучшими защитными свойствами обладали покрытия ОДФК, защищая от появления первых признаков коррозии ( $\tau_{кор}$ ) в течение 192 ч, что в 2,5 и 3,9 раза больше, чем для СК и ОлК соответственно.

## Литература

1. Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Синебрюхов С.Л., Вялый И.Е., Пашинин А.С., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Супергидрофобные композиционные покрытия на поверхности магниевого сплава // Вестник ДВО РАН. 2013. № 5.
2. Ijaola A.O., Bamidele E.A., Akisin C.J., Bello I.T., Oyatobo A.T., Abdulkareem A., Farayibi P.K., Asmatulu E. Wettability Transition for Laser Textured Surfaces A Comprehensive Review // Surfaces And Interfaces, 2020, 21, 100802.
3. Dongsong Wei, Jinguo Wang, Huiyuan Wang, Yan Liu, Shuyi Li, Dawei Li. Anti-corrosion behaviour of superwetting structured surfaces on Mg-9Al-1Zn magnesium alloy // Applied Surface Science, 2019, 483, 1017–1026.
4. Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Архипушкин И.А., Казанский Л.П. Модификация поверхности сплава АД31 октадецилфосфоновой кислотой для его защиты от атмосферной коррозии // Коррозия: материалы, защита, 2020, 5, 13–20.



УДК 543.552:577.182.76

**ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ Ni-W-P И Ni-Mo-P  
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА****Мягкова И.Н.<sup>2</sup>, Поляков Н.А.<sup>1,2</sup>, Евсеев А.К.<sup>3</sup>, Дровосеков А.Б.<sup>1</sup>,  
Горончаровская И.В.<sup>3</sup>, Шабанов А.К.<sup>3</sup>**<sup>1</sup> Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;<sup>2</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20<sup>3</sup> ГБУЗ «Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В.  
Склифосовского ДЗМ», 129090, Москва, Большая Сухаревская площадь, дом 3  
e-mail: [cabbage-omm@mail.ru](mailto:cabbage-omm@mail.ru)

Статья посвящена исследованию возможностей использования сплавов Ni-W и Ni-W-P в качестве функционального покрытия электрохирургического инструмента. Показано, что инструмент с покрытием указанными сплавами обладает улучшенными операционных характеристиками по сравнению с инструментом без покрытия.

This article is devoted to the possibilities of the Ni-W and Ni-W-P alloys use as functional coating of the electrosurgical electrodes. It has been shown that electrodes coated with these alloys have improved performance compared to uncoated electrodes.

В современной оперативной практике одной из наиболее частых процедур является электрохирургия, основанная на разрушении биологических тканей переменным током высокой частоты (свыше 200 кГц) за счет его преобразования в тепловую энергию. Несмотря на ряд преимуществ электрохирургии (быстрота операции, минимизации оперативного вмешательства, снижение риска развития послеоперационных осложнений), в процессе эксплуатации происходит налипание тканей, образование нагара и коррозия инструмента, что приводят к снижению эффективности и неблагоприятным явлениям. В связи с этим, весьма актуальным является разработка новых функциональных покрытий электрохирургического инструмента, лишенных отмеченных выше недостатков [1-3].

Сплавы никеля, например, Ni-Cr и Ni-Ti, уже давно нашли свое место для биомедицинского применения [4, 5]. Еще одними из перспективных сплавов, благодаря своей высокой твердости и коррозионной стойкости, является Ni-W и Ni-W-P, предлагаемые как альтернатива хромовым покрытиям.

Целью данной работы являлось сравнительное исследование электрохирургических электродов с покрытием сплавами Ni-W и Ni-W-P в экспериментах *in vitro*.

В работе использовали электрохирургические монополярные электроды-ножи (Shenzhen YKS Technology Co., Ltd., Ктиай), рабочая





поверхность которых была покрыта сплавами Ni-W и Ni-W-P толщиной 15 мкм из сернокислого электролита. Модельные эксперименты на образце ткани проводили с использованием электрохирургической установки Valleylab Force FX (Medtronic, Ирландия) в режимах «Резание» (50 В) и «Коагуляция» (50 и 100 В). После отработки электроды выдерживали в спирте, очищали поверхность от нагара и остатков тканей и производили исследование поверхности электродов.

Прежде всего, была проведена оценка операционных характеристик электрохирургического инструмента в экспериментах *in vitro*, а именно степени прикладываемого усилия к инструменту при разрезе ткани и обугливанию ткани при работе. Было показано, что инструмент с покрытием сплавами Ni-W и Ni-W-P обладает лучшими характеристика по сравнению с инструментом без покрытия, что выражалось в снижении требуемого усилия в режиме «резание» и уменьшении обугливания ткани в режиме «коагуляция» (Табл. 1). При сравнении электрохирургического инструмента с покрытием, наибольшая эффективность отмечена для инструмента с покрытием сплавом Ni-W-P.

При визуальной оценке состояния поверхности электродов после их очистки от остатков тканей было отмечено, что степень нагара и цвета побежалости снижаются в ряду сталь – Ni-W – Ni-W-P (Табл. 1).

**Таблица 1. Внешний вид разреза ткани и поверхность отработанного электрохирургического инструмента.**

| Образец  | Внешний вид разреза ткани   | Внешний вид поверхности электрода после работы                                       |
|----------|---|--|
| Контроль |  |  |
| Ni-W     |  |  |
| Ni-W-P   |  |  |

Таким образом, полученные данные могут свидетельствовать о перспективах дальнейших исследований сплавов на основе Ni-W в качестве функционального покрытия электрохирургического инструмента.

УДК 620.197.3

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ РАСТВОРОВ  
МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ЖЕЛЕЗА (III)<sup>1</sup>****Панова А.В., Андреева Т.Э., Авдеев Я.Г.**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ  
РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [avdeevavdeev@mail.ru](mailto:avdeevavdeev@mail.ru)*

Потенциометрическое изучение растворов  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и их смесей, содержащих катионы  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$ , позволило выяснить детали механизма защитного действия композиции ингибитора ИФХАН-92, KNCS и уротропина на коррозию низкоуглеродистых сталей в растворах кислот, содержащих соли  $\text{Fe(III)}$ .

Potentiometric study of  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solutions and their mixtures, containing cations  $\text{Fe(III)}$  and  $\text{Fe(II)}$ , made it possible to elucidate the details of the mechanism of the protective action of a composition of the inhibitor IFKhAN-92 with KNCS and urotropine on the corrosion of low-carbon steels in acid solutions, containing  $\text{Fe(III)}$  salts.

Потенциометрическим методом изучены 2,0 М  $\text{HCl}$ , 2,0 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2,0 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и их смеси (20÷95°C), содержащие катионы  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$ . Показано, что добавка уротропина в растворы смесей фосфорной кислоты с  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащие соли  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$ , снижает их окислительную способность. Наиболее сильно этот эффект проявляется в системе содержащей  $\text{HCl}$  (рис. 1). Снижение окислительной способности исследуемых смесей кислот, содержащих соли  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$ , добавками уротропина является результатом связывания  $\text{Fe(III)}$  в комплексные соединения с фосфат анионами и уротропином. Такие комплексы  $\text{Fe(III)}$  обладают низкой окислительной способностью [1].

Полученный результат важен для развития теоретических представлений в области ингибиторной защиты металлов. Ингибиторная защита сталей в растворах минеральных кислот, в случае накопления в них дополнительного окислителя – катионов  $\text{Fe(III)}$ , возможна при выполнении двух условий. Во-первых, окислительная способность катионов  $\text{Fe(III)}$  должна быть снижена связыванием их в комплексные соединения анионами, образующимися при диссоциации кислоты. В

<sup>1</sup> Исследование выполнено в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Тема «Развитие фундаментальных научных основ защитного действия ингибиторов коррозии металлов в газовых и конденсированных средах, нанокompозитах, лакокрасочных и конверсионных покрытиях» (№ госрегистрации АААА-А18-118121090043-0).

качестве такой кислоты можно использовать индивидуальную  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или ее смеси с другими кислотами. Во-вторых, должен быть подобран достаточно эффективный ингибитор кислотной коррозии, который способен одновременно сильно замедлять восстановление протонов и комплексных соединений  $\text{Fe(III)}$  с анионами кислотных остатков. Этому свойству во многом отвечает композиционный ингибитор на основе 3-замещенного 1,2,4-триазола (ИФХАН-92) и  $\text{KNCS}$  [2]. Появляется дополнительный путь воздействия на эту систему, позволяющий повысить в ней эффективность защиты стали [1]. В состав ингибитора нужно вводить комплексообразующий компонент, который переведет  $\text{Fe(III)}$  в еще более прочные комплексные соединения, окислительная способность которых крайне низкая. Эффект еще большего снижения окислительной способности катионов  $\text{Fe(III)}$  облегчит торможение их восстановления ингибитором. В качестве дополнительного комплексообразующего компонента для исследуемых нами систем наиболее удобен уротропин, который также сам в композициях с другими соединениями может выступать в роли эффективного ингибитора коррозии стали.

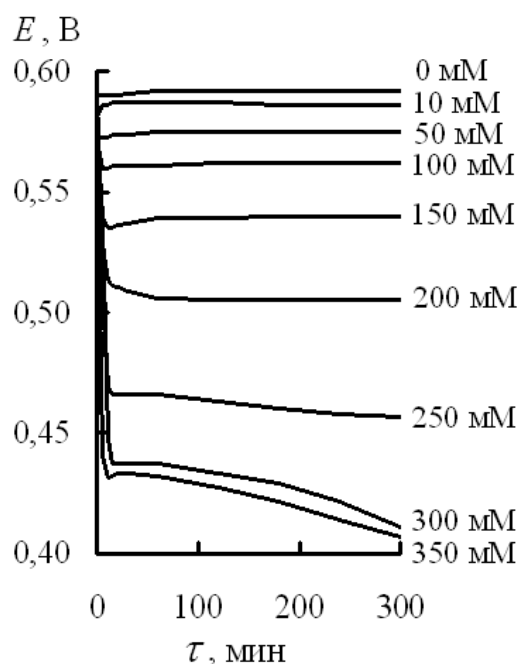


Рис. 1. Потенциал Pt-электрода в  $1,0 \text{ M HCl} + 1,0 \text{ M H}_3\text{PO}_4 + 0,05 \text{ M Fe(III)} + 0,05 \text{ M Fe(II)}$  после введения в раствор добавок уротропина различной концентрации.  $t = 60^\circ\text{C}$ .

### Литература

1. Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2020. V. 9. no. 2. P. 571-583. doi: 10.17675/2305-6894-2020-9-2-12.
2. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2014. №1. С. 18-25.

УДК 620.197.3

**ИНГИБИРОВАНИЕ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ  
ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ ДОДЕЦИЛФОСФОНАТОМ НАТРИЯ И  
ЕГО КОМПОЗИЦИЯМИ С ТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ<sup>1</sup>****Рожков А.С., Редькина Г.В., Сергиенко А.С.***Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов**ИФХЭ РАН,**119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4**e-mail: [rozhkov\\_andrew@mail.ru](mailto:rozhkov_andrew@mail.ru)*

Исследована эффективность послойной пассивации оцинкованной стали додецилфосфонатом натрия и триалкоксисиланами для защиты от атмосферной коррозии. Получены тонкие фосфонат-силоксановые покрытия с высокой стабильностью защитных и гидрофобных свойств в коррозионно-агрессивных атмосферах.

The efficiency of layer-by-layer passivation of galvanized steel with sodium dodecylphosphonates and trialkoxysilanes for protection against atmospheric corrosion has been investigated. Thin phosphonate-siloxane coatings with high stability of protective and hydrophobic properties in corrosive atmospheres have been obtained.

Цинковые покрытия широко используются как эффективное средство противокоррозионной защиты стали. Несмотря на их высокую коррозионную стойкость, особенно в атмосферных условиях, в некоторых случаях требуется применение дополнительных средств противокоррозионной защиты. В настоящее время актуальным является поиск экологически безопасных и эффективных ингибиторов коррозии (ИК) оцинкованной стали взамен токсичным соединениям Cr(VI). Среди множества ИК особое внимание исследователей привлекают органические ИК, образующие тонкие самоорганизующиеся слои на поверхности многих металлов. К таким ИК относятся алкилфосфоновые кислоты и их соли, которые благодаря дифильной структуре их молекул обладают высокой поверхностной активностью и способностью к самоорганизации в адсорбционном слое [1]. В качестве вспомогательных ИК к алкилфосфонатам могут выступать триалкоксисиланы (ТАС), которые также склоны к самоорганизации на поверхности металлов, придавая им гидрофобные, противокоррозионные и адгезионные

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 20-33-90012 «Формирование гидрофобных покрытий алкилфосфонатами и триалкоксисиланами на цинке и оцинкованной стали для защиты их от коррозии»).

свойства [2]. Ранее в [3] предложен способ получения супергидрофобных покрытий на цинке, основанный на лазерной обработке его поверхности с последующей послойной пассивацией в водном растворе додецилфосфоната натрия (ДДФН) и водно-спиртовых растворах винилтриметоксисилана или октилтриэтоксисилана (ОТЭС). Показано, что полимодальная шероховатость поверхности цинка, полученная лазерной обработкой, позволяет достичь ее супергидрофобизации при послойной пассивации ДДФН и ТАС, а также повышения защитных свойств формируемых ими тонких плёнок. В настоящей работе этот способ противокоррозионной защиты исследован применительно к гальванически оцинкованной стали.

О защитных свойствах тонких пленок, полученных на оцинкованной стали в присутствии ДДФН и ТАС, судили по результатам коррозионных испытаний в камерах тепла и влаги и солевого тумана. Оценку шероховатости поверхности металла, толщин поверхностных слоев и их гидрофобных свойств осуществляли методами профилометрии, эллипсометрии и измерением краевого угла смачивания водой. Исследования проводили на воздушно-окисленной гладкой и текстурированной лазером поверхностях оцинкованной стали.

Установлено, что наиболее эффективной является послойная пассивация оцинкованной стали в растворах ДДФН с ОТЭС. Полученные пленки обладают высокими защитными и гидрофобными свойствами в атмосферах 100%-ной влажности и соляного тумана. Полимодальная шероховатость поверхности оцинкованной стали, полученная с помощью лазера, позволяет достичь ее супергидрофобизации при последующей пассивации в растворах ДДФН и ОТЭС и повышения защитных свойств формирующихся тонких плёнок в атмосферных условиях. Сформированные на текстурированной лазером поверхности супергидрофобные фосфонат-силоксановые покрытия обладают высокой стабильностью при длительных коррозионных испытаниях в атмосфере 100%-ной влажности с ежесуточной конденсацией влаги на поверхности. Важно, что такие тонкие пленки значительно превосходят радужное хроматное покрытие по защитным свойствам. Таким образом, предложенный экологически безопасный способ пассивации оцинкованной стали может служить превосходной альтернативой токсичной хроматной обработке для ее защиты от атмосферной коррозии.

#### Литература

1. Kuznetsov Yu. I. // Int. J. Corros. Scale Inhib.. 2017. V. 6. P. 384-427.
2. Mingalyov P.G. and Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. P. 541-557;
3. Redkina, G.V.; Sergienko, A.S.; Kuznetsov, Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9 (4) P. 1550-1563.

УДК 620.197.3

**ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ФОСФОНАТ-СИЛОКСАНОВЫХ ПЛЁНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ<sup>1</sup>****Сергиенко А.С., Редькина Г.В.**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов  
ИФХЭ РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4  
e-mail: [sasha\\_sergienko@mail.ru](mailto:sasha_sergienko@mail.ru)*

Изучено влияние различной морфологии поверхности цинка на гидрофобные и противокоррозионные свойства тонких фосфонат-силоксановых пленок. Показано, что для супергидрофобизации цинка и усиления защитных свойств пленок лазерное текстурирование поверхности предпочтительнее, чем химическое травление.

The effect of different morphology of the zinc surface on the hydrophobic and anticorrosive properties of thin phosphonate-siloxane films was studied. It was shown that laser texturing of the surface is preferable to chemical etching for superhydrophobization of zinc and enhancing the protective properties of films.

Защита металлов от коррозии тонкими пленками органических соединений, с толщиной, не превышающей нескольких десятков нанометров, является популярным направлением в коррозионной науке и практике. В этом отношении особенно перспективны органические ингибиторы коррозии, способные формировать самоорганизующиеся слои на поверхности многих металлов и их оксидов, придавая им ряд ценных свойств: противокоррозионных, адгезионных, гидрофобных. Такими свойствами обладают, например, алкилфосфоновые кислоты и их соли, наличие в молекулах которых гидрофильной реакционноспособной фосфоновой группы и гидрофобного алкила придаёт им дифильную структуру, поверхностную активность и способность к самоорганизации в адсорбционном слое [1]. Они могут быть отличной альтернативой токсичной хроматной пассивации при ингибировании коррозии цинка. Дополнительно повысить эффективность противокоррозионной защиты алкилфосфонатами можно совместным использованием с другими ингибиторами коррозии, в том числе с применением метода послойной пассивации. Для этих целей подходящими кандидатами являются триалкоксисиланы (ТАС), которые наряду с низкой токсичностью также способны к самоорганизации на многих металлах, в том числе цинке [2]. Так, в [3] предложен способ получения супергидрофобных покрытий на

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 20-33-90012 «Формирование гидрофобных покрытий алкилфосфонатами и триалкоксисиланами на цинке и оцинкованной стали для защиты их от коррозии»).

поверхности цинка, используя предварительную лазерную обработку с последующим нагревом и послойной хемосорбцией додецилфосфоната натрия (ДДФН) и ТАС различного строения. Однако, особенности влияния различной морфологии поверхности цинка на свойства пленок, сформированных ДДФН и ТАС, остались неизученными.

В связи с этим в работе исследован состав, строение, защитные и гидрофобные свойства покрытий, сформированных при послойной пассивации в растворах ДДФН и винилтриметоксисилана или октилтриэтоксисилана (ОТЭС) на поверхности цинка с различной морфологией, которая была получена при помощи нескольких режимов лазерной обработки и простого химического травления. Морфологию поверхности цинка после лазерной обработки или химического травления исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Параметры шероховатости поверхности определяли профилометрическим методом. Качественный и количественный анализ фосфонат-силоксановых покрытий, полученных на гладкой и текстурированной поверхностях цинка, проводили методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Защитные свойства фосфонат-силоксановых пленок оценивали по результатам электрохимических измерений в хлоридсодержащем нейтральном водном растворе, а также прямых коррозионных испытаний в камерах тепла и влаги и соляного тумана. О гидрофобных свойствах покрытий и их стабильности судили по изменению величины статического краевого угла смачивания водой во времени при коррозионных испытаниях в камере тепла и влаги.

Показано, что все исследуемые способы текстурирования поверхности цинка усиливают гидрофобные свойства тонких фосфонат-силоксановых покрытий. Различия в смачиваемости поверхности цинка зависят в совокупности от ее морфологии и гидрофобности используемых ИК. Гидрофобизация или даже супергидрофобизация цинка с фосфонат-силоксановыми покрытиями не всегда обеспечивает его высокую коррозионную устойчивость в агрессивных атмосферах. Для усиления антикоррозионных свойств получаемых покрытий эффективнее предварительная лазерная обработка, чем химическое травление. На высокоразвитой поверхности с полимодальной шероховатостью, обогащенной оксидом цинка, формируется наиболее толстое и менее дефектное фосфонат-силоксановое покрытие, прочно связанное поверхностью. Использование ОТЭС вместе с ДДФН оказывается наиболее эффективным с точки зрения противокоррозионной защиты. Согласно результатам рентгенофотоэлектронной спектроскопии механизм адсорбции наиболее эффективной композиции ингибиторов (ДДФН и ОТЭС) на поверхностях цинка с различной морфологией одинаков.

#### Литература

1. Kuznetsov Yu. I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2017. – № 6. – P. 384-427;
2. Mingalyov P.G. and Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. – 2006. – V. 75. – P. 541-557;
3. Redkina, G.V.; Sergienko, A.S.; Kuznetsov, Yu.I. // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2020. – № 9 (4). – P. 1550-1563.

УДК 544

**ПАССИВАЦИЯ СТАЛИ СТ3 В ПАРАХ ЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТЫ  
И ЕЕ СМЕСЯХ****Цветкова И.В.***Лаборатория окисления и пассивации металлов ИФХЭ РАН,  
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4*

В данной работе исследовано влияние пленок лауриновой кислоты, а также ее солей, сформированных в процессе парофазной обработки на коррозионные и электрохимические свойства стали Ст3. Показано, что тройные смесевые ингибиторы более эффективны по сравнению с индивидуальными соединениями и бинарной смесью. Электрохимические и коррозионные методы доказывают эффективность пленки.

In this paper, the effect of lauric acid films, as well as its salts formed during vapor-phase treatment on the corrosion and electrochemical properties of steel St3 is investigated. It has been shown that triple compound inhibitors are more effective compared to individual compounds and binary mixture. Electrochemical and corrosion methods prove the effectiveness of the film.

Современное производство – процесс, состоящий из большого количества промежуточных операций. Часто он не непрерывен и подразумевает межоперационное хранение металлических полуфабрикатов [1, 2]. Такое хранение требует специальных мер по защите металлов от коррозии. Согласно рекомендациям [3], хранение изделий при интервале между производственными операциями более 4 - 6 ч после механической обработки уже требует использования средств временной защиты от коррозии. Использование парофазных ингибиторов коррозии – активно применяемый метод временной защиты металлов и сплавов. Камерная пассивация – новый и активно развивающийся способ временной защиты металлов и сплавов, который заключается в кратковременной обработке металлических изделий парами малолетучих при н.у. соединений в герметичном объеме при повышенной температуре [4]. При этом на поверхности формируются наноразмерные защитные слои, эффективно защищающие металл от атмосферной коррозии.

В настоящей работе исследовано коррозионное и электрохимическое поведение стали, обработанной парами лауриновой кислоты (ЛК), октадециламина (ОДА) и их смесью. Созданы и исследованы трехкомпонентные КИН на основе ЛК. В качестве 3- го компонента апробированы 1,2,3-1Н-бензотриазол (БТА) и его производные: толитриазол (ТТА), 5-хлор-1,2,3-1Н-бензотриазол (ХБТА).



Комплексом коррозионных и электрохимических методов показано, что часовая обработка стальных образцов при 120°C в парах КИН увеличивает коррозионную стойкость металла. Среди индивидуальных компонентов наибольший защитный эффект проявляет ЛК и ОДА: они обеспечивают время полной защиты стали в условиях 100% влажности с периодической конденсацией влаги больше соответственно в 192 и 144 раза по сравнению с необработанным металлом. Остальные камерные ингибиторы (КИН) существенно уступают им в защитном действии (Рис. 1).

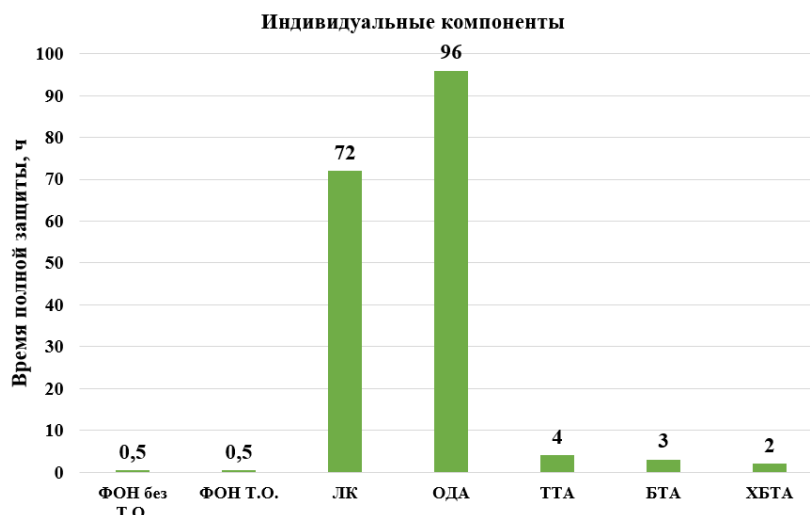


Рис. 1. Результаты коррозионных испытаний стальных образцов до и после КО без и в присутствии индивидуальных КИН при 120°C в течение 1ч.

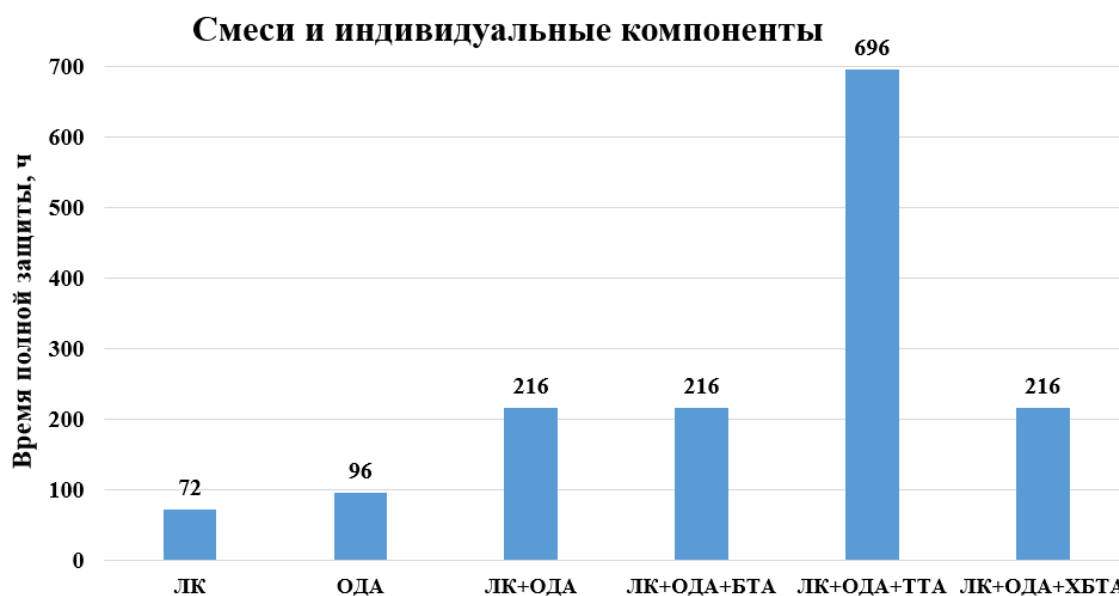


Рис. 2. Результаты коррозионных испытаний стальных образцов до и после КО без и в присутствии индивидуальных КИН, бинарной смеси и тройных смесей при 120°C в течение 1ч.

Бинарная смесь оказалась более эффективной, по сравнению с индивидуальными компонентами. Самыми эффективными оказалась смесь ЛК+ОДА+ТТА (Рис. 2.).

Результаты коррозионных испытаний подтверждаются результатами вольтамперометрических исследований и СЭИ.

Максимальное защитное последствие на стали Ст3 проявляла пленка сформированная в парах ЛК+ОДА+ТТА, обеспечивающая 29 суток полной защиты металла в условиях 100% влажности при периодической конденсации влаги на образцах.

Эллипсометрические исследования поверхности Ст3 показали, что в процессе пассивации формируются наноразмерные оксидно-ингибиторные плёнки гидрофобизирующие поверхность металла.

#### **Литература**

1. М.Н. Кондратьева, Е.В. Бalandина Экономика и организация производства. УлГТ. 2013. 98 с.
2. Анализ хозяйственной деятельности в промышленности / Под ред. В.И. Стражева. Минск. Высшая школа. 2008. 527 с.
3. ГОСТ Р 9.518. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Межоперационная противокоррозионная защита. Общие требования.
4. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии // Практика противокоррозионной защиты, 2017. №4. с.7-12.

УДК 621.793.162

**ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ CVD ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ  
МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ ВОЛЬФРАМА И ИХ  
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ<sup>1</sup>**

**Шапоренков А.А.**

*Лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [89107200786@mail.ru](mailto:89107200786@mail.ru)*

Работа посвящена изучению процесса формирования из фторсодержащих газовых смесей CVD покрытий на основе метастабильных фаз вольфрама, а именно его  $\alpha$  и  $\beta$  модификаций, определению граничных условий формирования фазовых состояний и исследованию эксплуатационных характеристик покрытий.

The work is devoted to the study of the process of formation of CVD coatings based on metastable phases of tungsten from fluorine-containing gas mixtures, namely, its  $\alpha$  and  $\beta$  modifications, the determination of the boundary conditions for the formation of phase states and the study of the operational characteristics of the coatings.

Низкотемпературный метод химического осаждения из газовой смеси гексафторида вольфрама, водорода и пропана позволяет получать покрытия системы W-C широкого диапазона концентраций углерода:  $\alpha$ W,  $\alpha$ W+W<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>C, W<sub>2</sub>C+WC<sub>1-x</sub> и WC<sub>1-x</sub> [1]. Суть метода заключается в химическом преобразовании газофазных реагентов в адсорбционном слое на поверхности покрываемого изделия. Процесс можно проводить при температурах выше 300 °С, однако оптимальный температурный интервал - 500-600 °С. Данный метод лег в основу подхода к синтезу метастабильных фаз вольфрама, который был опробован в настоящей работе, когда в газофазную систему WF<sub>6</sub>+H<sub>2</sub> вводятся малые дозы пропана. Процесс осаждения проводили в проточном реакторе с горячей стенкой. В качестве температуры осаждения была выбрана середина оптимального температурного интервала - 550 °С. С целью формирования различных фазовых составов в работе регулировали соотношение расходов газофазных реагентов и общее давление. Были получены слои следующих фазовых составов:  $\alpha$ W,  $\alpha$ W+W<sub>2</sub>C,  $\beta$ W,  $\alpha$ W+ $\beta$ W. Все полученные композиции с  $\alpha$ W содержат существенно больше углерода, чем это предсказывается диаграммой фазового равновесия W-C (определено методом сжигания на анализаторе углерода и серы Leco CS-600): содержание углерода может достигать 3% (ат.), причем большая его

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-33-90068.

часть содержится в неравновесном твердом растворе углерода в вольфраме. Фаза  $\beta W$  при ее осаждении из газовой фазы также стабилизируется углеродом, однако его содержание в ней существенно выше и достигает 22-25%. Впервые была получена смесь  $\alpha W + \beta W$  и определены условия формирования этой композиции. При этом не удалось воспроизводимо получить слои состава  $\beta W + W_2C$ , а переход от синтеза  $\beta W$  к формированию  $W_2C$  представляется крайне резким в выбранном диапазоне параметров эксперимента.

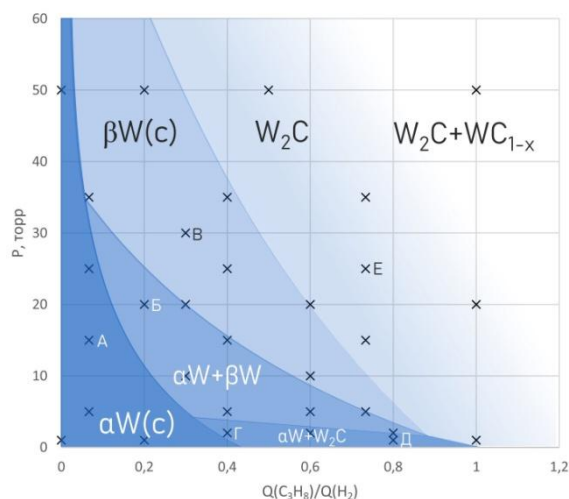


Рис. 1. Условия формирования различных фазовых состояний в системе AW- BW.

На основании полученных данных была построена фазовая диаграмма химического газофазного синтеза слоев системы  $\alpha W - \beta W$  с малым содержанием углерода (рис. 1). В соответствии с ней определяющую роль в фазообразовании играют общее давление в системе ( $P$ , торр) и соотношение расходов пропана и водорода ( $Q(C_3H_8)/Q(H_2)$ ). При малых расходах пропана (до  $0,05 \cdot Q(H_2)$ ) формируется в основном фаза  $\alpha W(C)$ , содержащая до 1% углерода.

Увеличение расхода пропана при давлениях выше 3-5 торр приводит к формированию фазы  $\beta W$ : в смеси  $\alpha W + \beta W$  при давлениях до 35 торр и расходах пропана свыше  $0,07 \cdot Q(H_2)$  и в чистом виде  $\beta W$  при более высоких расходах пропана и давлениях. При давлениях ниже 3 торр фаза  $\beta W$  не формируется вовсе, но наблюдается переход  $\alpha W \rightarrow \alpha W(C) \rightarrow \alpha W(C) + W_2C \rightarrow W_2C$  с ростом расхода пропана.

В работе также представлены результаты изучения коррозионной стойкости и трибомеханических характеристик покрытий. Слои на основе  $\alpha W$  продемонстрировали более высокую износостойкость и антикоррозионную способность в модельном водном растворе 3% NaCl по сравнению с покрытиями  $\beta W$ , что объясняется напряженным состоянием покрытий.

## Литература

1. The formation of tungsten and tungsten carbides by cvd synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes / V. V. Dushik, N. V. Rozhanskii, V. O. Lifshits et al. // Materials Letters. — 2018. — Vol. 228, no. 10. — P. 164–167.

**СЕКЦИЯ  
«ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАДИОАКТИВНЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ, РАДИОЭКОЛОГИЯ И  
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ»**

*Председатель секции –  
член-корреспондент РАН Б.Г. Еришов*

*Ученый секретарь –  
к.х.н. С.П. Раздрокина*



**УДК 620.193.81**

**ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ МАРКИ Ст3 В УСЛОВИЯХ,  
МОДЕЛИРУЮЩИХ ПГЗРО “ЕНИСЕЙСКИЙ”**

**Абрамова Е.С.<sup>1</sup>, Сафонов А.В.<sup>1</sup>, Гладких Н.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

<sup>2</sup> *Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: [gorchicta246@mail.ru](mailto:gorchicta246@mail.ru)*

В работе проведена оценка скорости коррозии стали марки Ст3 в экспериментах, моделирующих геохимические условия в ПГЗРО “Енисейский”. Особое внимание уделено комплексным механизмам коррозии, в присутствии агрессивных компонентов среды и микрофлоры. Установлено, что наибольший вклад в развитие коррозии вносит наличие сульфат-ионов, влияющих на развитие сульфатвосстанавливающих бактерий, основным метаболитом которых является сероводород.

The work assessed the corrosion rate of steel grade St3 in experiments simulating geochemical conditions in “Yeniseisky” DGR. Special attention is paid to complex mechanisms of corrosion, in the presence of aggressive components of the medium and microflora. It was established that the greatest contribution to the development of corrosion is made by the presence of sulfate ions that affect the development of sulfate reducing bacteria, the main metabolite of which is hydrogen sulfide.

В соответствии с требованиями Международного агентства по атомной энергетике (МАГАТЭ) при захоронении высокоактивных отходов необходимо использовать систему многобарьерной защиты. В пункте глубинного подземного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) “Енисейский” (г. Железногорск Красноярского края) предполагается использование стальных контейнеров для стеклянных матриц с РАО. Сталь будет окружена глинистым барьером для предотвращения попадания влаги, которая будет подвергать поверхность материала коррозии. При деградации барьеров безопасности коррозия стали будет иметь комплексный механизм, в котором вклад микробных процессов может быть значителен.

Целью данной работы является экспериментальная оценка скорости коррозии стали марки Ст3 и комплексных (химических и биологических) механизмов в условиях, моделирующих ПГЗРО «Енисейский».

В экспериментах использовали микробные сообщества подземных вод, полученных из зоны расположения будущего хранилища

«Енисейский» и глинистых материалов, которые предполагается использовать в хранилище. Исследования проводили в модельных растворах, имитирующих геохимические условия ПГЗРО. Установлено, что в присутствии микроорганизмов без дополнительного стимулирования скорость коррозии увеличилась в 2-3 раза. Дополнительное стимулирование водородом и сульфат-ионами приводило к интенсификации процесса в 5 и 30 раз соответственно. Наибольший вклад в микробную коррозию вносят агрессивные микробные метаболиты: органические кислоты, сероводород и углекислый газ. Весомый вклад в развитие микробной коррозии вносили сульфат-ионы, которые в ходе метаболизма бактерий, восстанавливаются до сероводорода.



УДК 620.193.81

## ИЗМЕНЕНИЕ БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТА ПРИ МИКРОБНОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ<sup>1</sup>

**Артемьев Г.Д.<sup>1</sup>, Попова Н.М.<sup>1</sup>, Жаркова О.В.<sup>2</sup>, Мартынов К.В.<sup>2</sup>,  
Сафонов А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

<sup>2</sup> Лаборатория радиационного контроля и экологических проблем обращения с  
радиоактивными и токсичными отходами ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: [artemyev56@gmail.com](mailto:artemyev56@gmail.com)

Наиболее перспективным материалом для барьеров при сооружении ПГЗРО и консервации приповерхностных хранилищ РАО считаются бентонитовые глины, поскольку они обладают рядом важных свойств: низкие фильтрационные характеристики, набухаемость и высокая плотность, высокая сорбционная емкость для многих радионуклидов. В данной работе представлены результаты биогенных изменений хакасского бентонита месторождения «10 хутор».

Bentonite clays are considered to be the most promising material for barriers in the construction of underground deep burials of radioactive waste and preservation of near-surface storage of radioactive waste, since they have a number of important properties: low filtration characteristics, swelling and high density, high sorption capacity for many radionuclides. This paper presents the results of biogenic changes of the Khakass bentonite deposit "10 Khutor".

Использование глин в инженерно-геологических работах, особенно при создании инженерных барьеров безопасности на радиационно-опасных объектах требует комплексного обоснования их долговременной безопасности. Особенное внимание уделяется оценке безопасности глинистым инженерным барьерам при сооружении ПГЗРО и при консервации приповерхностных хранилищ РАО. Одной из причин деградации глинистых материалов, помимо химических и физико-химических факторов могут быть микробные процессы, поскольку микроорганизмы в значительном количестве находятся в самой глине, в геологической среде, в составе вод. При этом глины могут являться источником органического вещества и необходимых элементов для их развития. Данные процессы уже много лет активно изучаются в мире и на сегодняшний день можно сказать, что в результате микробного

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 20-05-00602 А.

воздействия могут изменяться минеральный состав глинистых минералов, а также химические и физические свойства глин. Данные процессы в условиях хранилищ могут быть низкоинтенсивными, однако на протяжении сотен и тысяч лет, могут вносить значимый вклад.

Целью данной работы была оценка биогенных изменений фильтрационных и сорбционных свойств образцов хакасского бентонита, месторождения 10 хутор, которое планируется использовать в российском ПГЗРО «Енисейский», а также в ряде других объектов.

В качестве основного материала в работе была использована полиминеральная бентонитовая глина компании «Бентонит» хакасского месторождения 10 хутор.

Навеску глины массой 100 мг помещали во флакон 250 мл, в который наливалась вода, отобранная из скважины, находящейся на территории будущего ПГЗРО «Енисейский» (Красноярский край) состава (мг/л):  $\text{HCO}_3^-$  – 173,8,  $\text{CO}_2$  – 16,2,  $\text{K}^+$  – 2,04,  $\text{Na}^+$  – 52,62,  $\text{Mg}^{2+}$  – 14,9,  $\text{Ca}^{2+}$  – 11,3.

Интенсивность протекания микробных процессов в глинистых материалах зависит от состава глин, в первую очередь от содержания биофильных элементов (K, Na, Mg, Ca, Fe, Mn, Co, Zn, Cu, Ni и Mo), а также от содержания сопутствующих минералов. Процесс микробного восстановления железа является основным в преобразовании или разрушении глинистых минералов, так как при его выщелачивании их межслоевого пространства изменяется заряд слоя, что приводит к изменению структурной решетки минерала, а также может привести к ее разрушению и образованию аморфного кремнезема.

Через 30 суток на микробном образце обнаружено большее количество живых клеток и биопленок по сравнению с исходным. При визуальном осмотре было обнаружено изменение цвета и образование локальных черных вкраплений, что говорит об активном микробном процессе, а также о накоплении минеральных новых фаз.

В условиях данного эксперимента и при использовании методов XRD-анализа и ДСК/ТГ/ДТГ преобразование одного минерала в другой не наблюдалось, однако обнаружено разрушение монтмориллонита и некоторых сопутствующих минералов (КПШ, плагиоклазы). Наблюдались изменения физикохимических свойств, а именно агрегация глинистых частиц за счет образования микробных биопленок, что приводит к прочности на одноосное сжатие и ухудшению фильтрационных свойств. Микробное преобразование образца привело к снижению коэффициента распределения для цезия почти на порядок, и значительное увеличение сорбционной емкости для урана и нептуния, за счет обрастания полисахаридными микробными биопленками.

УДК 620.193.81

**ИУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГАЛОТОЛЕРАНТНОЙ  
УЛЬТРАМИКРОБАКТЕРИИ PSEUDOMONAS SP. NP21570,  
ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ СВЕРХСОЛЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ВБЛИЗИ  
ХРАНИЛИЩА РАО НИИАР**

**Барина А.В.<sup>1</sup>, Попова Н.М.<sup>1</sup>, Бабич Т.Л.<sup>2</sup>, Сафонов А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

<sup>2</sup> *Лаборатория нефтяной микробиологии Институт Микробиологии  
им. С. Н. Виноградского РАН,  
117312, Москва, проспект 60-летия Октября, д. 7, корп. 2*

Миграция долгоживущих радионуклидов (U, Pu, Np, Tc и др.) В подземных водах возможна за счет псевдоколлоидного переноса, в котором микробактерии (клетки размером не более 300 нм) могут быть частицами-носителями. В этой работе штамм ультрамикробактерии *Pseudomonas sp. NP21570* был изолирован и идентифицирован из глубокого водоносного горизонта с глубины 1210 м. Было проведено полногеномное исследование изолята, установлена структура поверхностного полисахарида для оценки механизмов хелатирования актинидов. Был проанализирован метаболический потенциал штамма с использованием биохимических полосок API 50 и API 20.

Migration of long-lived radionuclides (U, Pu, Np, Tc and etc.) in groundwater is possible through pseudo-colloidal transfer, in which microbacteria (cells not exceeding 300 nm) can be the carrier particles. In this work, the *Pseudomonas sp. NP21570* strain was isolated and identified from a deep aquifer from a depth of 1210 m. It belongs to a group of bacteria for which halotolerant ultramicroforms have never been found. A genome-wide study was carried out, the structure of the surface polysaccharide was established to assess the mechanisms of actinide chelation. We also analyzed the metabolic potential of the strain isolated by us using API 50 and API 20 biochemical strips.

Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов НИИАР (г. Димитровград) проводится в глубинные водоносные горизонты (более 1000 м) с высоким естественным солесодержанием, превышающем 100 г/л. Миграция компонентов радиоактивных отходов в подземных водах, в первую очередь долгоживущих радионуклидов (U, Pu, Np, Tc и др.) в подобных геохимических условиях мало исследована. Одним из механизмов миграции радионуклидов является коллоидный транспорт. Разновидностью коллоидного переноса является так называемый псевдоколлоидный перенос, когда радионуклид мигрирует в

сорбированной на поверхности частице форме. Такими частицами-переносчиками могут быть микробактерии – клетки особо мелких размеров, не превышающих 300 нм.

В данной работе из глубинного водоносного горизонта с глубины 1210 м был выделен и идентифицирован штамм *Pseudomonas* sp. NP21570. Он относится к группе бактерий, которой никогда ранее не находили галотолерантные ультрамикроформы. Данная культура относится к новому виду и для ее характеристики было проведено полногеномное исследование, установлена структура поверхностного полисахарида для оценки механизмов хелатирования актинидов.

Установлено, что штамм способен расти в широком спектре солесодержания от 1 до 250 г/л. Был проведен анализ метаболического потенциала выделенного нами штамма с помощью биохимических стрипов API 50 и API 20. Установлено, что штамм может использовать в углеводном метаболизме Глицерин, D-ксилозу, D-глюкозу, Фруктозу, D-маннитол, D-мальтозу, D-мелибиозу, на Крахмал, Глюконат, 2-Кетоглюконат, D-галактозу, D-маннозу, Генциобиозу, D-фукозу, L-аргинин, L-лизин, L-орнитин, Уреазу, Желатин, D-мелибиозу, L-арабинозу. Важно отметить, что культура в анаэробных условиях была способна восстанавливать нитрат до  $N_2$ , и вероятно технеций до диоксида.

УДК 621.039.543.7

## ПОИСК НОВЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ<sup>1</sup>

**Бездомников А.А. , Рогачева Ю.И., Скребцов М.И., Баулин Д.В.**

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [jlexarus@yandex.ru](mailto:jlexarus@yandex.ru)*

Проведены квантово-химические расчеты структур комплексов с щелочными металлами, определен критерий для прогнозирования литий селективности органических экстрагентов. На основе обнаруженных соединений разработаны новые экстракционные системы для селективного извлечения лития.

Quantum-chemical calculations of the structures of complexes with alkali metals were performed and a criterion for predicting the lithium selectivity of organic extractants was determined. New extraction systems for selective extraction of lithium were developed on the basis of the discovered compounds.

Долгое время добыча лития была сконцентрирована на минеральных источниках сырья из-за высокого содержания в них лития и низкого содержания близких по свойствам к литию элементов (Na, K, Mg). Из-за резко возросшего в 21-ом веке спроса на литий и ограниченности минеральных источников литиевого сырья, всё чаще рассматриваются альтернативные источники, такие как водные рассолы (геотермальные воды, соленые озёра, морская вода) и отработанные литий-ионные аккумуляторы. Запасов лития для удовлетворения спроса достаточно только в водных рассолах, где особенно остро строит проблема селективного извлечения лития из-за его низкой концентрации и крайне высоких концентраций Na, K и Mg.

Методом квантово-химических расчетов на основе известных литиевых экстрагентов был определен критерий для прогнозирования литий-селективности ранее неизученных соединений. Таким образом, были обнаружены новые литий-селективные экстрагенты, с которыми удалось выделить литиевые комплексы и исследовать их методом ИК-спектроскопии.

На основе обнаруженных экстрагентов были разработаны экстракционные системы, которые показали высокую степень извлечения лития и высокие коэффициенты разделения щелочных металлов из многокомпонентных рассолов, моделирующих природные рассолы.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2020-782).

УДК 544

## РАДИОЛИЗ ТАУТОМЕРОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНА

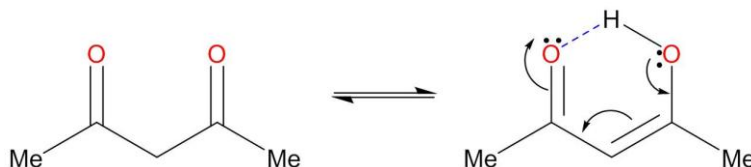
**Власов С.И., Пономарев А.В.**

Лаборатория электронно-лучевой конверсии энергоносителей ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [kuranakh95@mail.ru](mailto:kuranakh95@mail.ru)

Благодаря преобладанию енольной формы, в ацетилацетоне реализуется уникальный механизм радиолитического образования уксусной кислоты и ацетона с участием ОН радикалов. Образованию тяжелых продуктов предшествует перенос С-радикальных центров с периферии молекулы в центр.

Due to the predominance of the enol form, acetylacetone implements a unique mechanism of radiolytic formation of acetic acid and acetone with the participation of OH radicals. The formation of heavy products is preceded by the transfer of C-radical centers from the periphery of the molecule to the center.

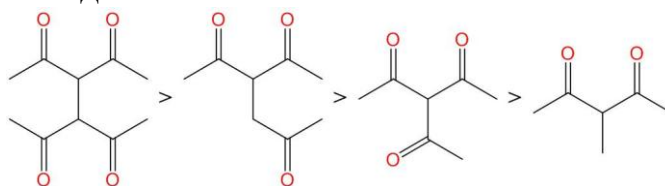
Предшествующие исследования радиолиза одноосновных алкилкетонов показали, что радиолитические превращения протекают с участием енольных интермедиатов, хотя исходно содержание енолов не превышает тысячных долей процента. Даже при кипении, кетоформа энергетически выгоднее, чем енольная форма. В свою очередь, в дикетонах при нормальных условиях содержание енольной формы сравнимо или даже выше, чем кето-формы. Настоящая работа посвящена исследованию влияния кето-енольного таутомеризма на радиолитические превращения ацетилацетона, где стабилизация енольной формы обусловлена довольно сильной внутримолекулярной водородной связью, длина которой идеально совпадает с длиной О-Н связи в карбоновых кислотах. Благодаря этому, равновесный состав ацетилацетона при комнатной температуре включает около 76% молекул в енольной форме:



Образцы осушенного и дважды перегнанного ацетилацетона облучали 8 МэВ ускоренными электронами при комнатной температуре и при кипении. Продукты анализировались газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектором. Ранее радиолиз ацетилацетона, как и других дикетонов, не исследовался. Однако, из предшествующих масс-спектроскопических и термохимических исследований ацетилацетона

известно, что наиболее слабой является центральная С-С связь. Примерно вчетверо реже отщепляется концевая метильная группа.

Наши исследования свидетельствуют, что доминирующими продуктами радиолiza являются уксусная кислота и ацетон. Их содержание увеличивается с ростом поглощенной дозы и температуры. При комнатной температуре практически не обнаруживаются продукты, тяжелее ацетилацетона. Однако радиолiz кипящих образцов приводит к почти двум десяткам тяжелых соединений, среди которых доминируют продукты рекомбинации радикалов, возникающих при разрыве С-Н, С-С связей в центре молекулы. Выходы основных продуктов рекомбинации уменьшаются в последовательности:



Анализ влияния поглощенной дозы излучения и температуры образца на состав продуктов радиолiza показывает, что в холодном ацетилацетоне ключевую роль в радиолитических превращениях играет «эффект клетки». Он ограничивает миграцию крупных радикалов, приводя к их обратной рекомбинации, но не препятствует реакциям малых радикалов, таких как Н, ОН и СН<sub>3</sub>, с молекулами растворителя. Как следствие, преобладают продукты присоединения малых радикалов к двойной связи енола. Интермедиаты реакций ОН радикала с ацетилацетоном нестабильны и распадаются с преимущественным образованием уксусной кислоты и ацетона. В кипящих образцах эффект клетки устраняется и ассортимент продуктов увеличивается до 40 соединений. Доказана термическая нестабильность ацетильных радикалов.

Среди ключевых особенностей радиолiza ацетилацетона можно отметить следующие: 1) Реализуется уникальный механизм конверсии таутомера ацетилацетона в уксусную кислоту и ацетон; 2) При комнатной температуре доминируют процессы мономолекулярного распада возбужденных молекул, что обусловлено эффектом «клетки», приводящим к регенерации ацетилацетона и затрудняющим миграцию тяжелых радикалов от места своего образования; 3) Ассортимент продуктов радиолiza существенно расширяется в кипящем ацетилацетоне за счет продуктов перекрестной радикальной рекомбинации; 4) Любой разрыв скелетной связи приводит к интермедиатам, для которых кето-форма энергетически выгоднее.



## УДК 621.039.75

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ  $^{90}\text{Sr}$  И  $^{137}\text{Cs}$  НА ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХВолков И.Н.

*Лаборатория физико-химических методов локализации радиоактивных элементов  
ИФХЭ РАН, 117342, Москва, ул. Обручева, д.40; e-mail: [volckow.il@yandex.ru](mailto:volckow.il@yandex.ru)*

В данной работе исследованы сорбционные свойства радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  по отношению к природным глинистым материалам. Исследуемые образцы каолиновых глин относятся к Кампановскому и Глуховецкому месторождениям, а образцы бентонитовых глин – к Зырянскому и Таганскому месторождениям.

This work is a study of the sorption properties of radionuclides  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in relation to natural clay materials. The studied samples of kaolin clays belong to the Campanovsky and Glukhovetsky deposits, and samples of bentonite clays belong to the Zyryansky and Tagansky deposits.

Исследование сорбционных свойств радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  связано с их мобильностью и их способностью постепенно накапливаться в живых организмах, поступая через пищевые цепочки. Радионуклиды  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  представляют наибольшую радиационную опасность в первые десятилетия эксплуатации хранилища, что требует от барьерных смесей значительную поглощающую способность в отношении данных изотопов [1]. При изучении сорбционных характеристик природных материалов в отношении радионуклидов рассматривались особенности минерального и химического составов образцов, их удельная поверхность и емкость катионного обмена[2].

В ходе экспериментов были получены кинетические зависимости, pH зависимости и изотермы сорбции, а также данные селективной десорбции. Отдельно проводилось насыщение бентонитовых образцов неактивными солями стронция и цезия. В результате рентгеновской дифракции насыщенных образцов отмечено изменение межплоскостного расстояния, что свидетельствует о протекании процесса сорбции по механизму ионного обмена. Оптимальными характеристиками в отношении радионуклидов стронция и цезия обладают бентонитовые глины. По данным селективной десорбции наиболее высокое содержание прочно-фиксируемых форм обладает образец природного материала Глуховецкого месторождения, но он обладает наименьшей сорбционной способностью по отношению к исследованным радионуклидам.

**Литература**

1. Обручиков А. В., Тюпина Е. А. Обращение с радиоактивными отходами. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2014. – с. 188.
2. Волков И.Н., Жаркова В.О., Карасева Я.Ю., Лысакова Е.И., Захарова Е.В. Сорбция  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  на глинах, используемых при сооружении барьеров безопасности в хранилищах радиоактивных отходов. - Известие вузов. Ядерная энергетика. - №1 – 2021.- с. 167.



УДК 620.193.81

## СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ И СЕЛЕНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ<sup>1</sup>

**Волков И.Н.<sup>1</sup>, Макаров А.В.<sup>1</sup>, Соловьева Д.А.<sup>2</sup>, Сафонов А.В.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория физико-химических методов локализации  
радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,

117342, Москва, ул. Обручева, д.40; e-mail: [volckow.il@yandex.ru](mailto:volckow.il@yandex.ru)

<sup>2</sup>МГУ им М.В. Ломоносова Химический факультет, кафедра радиохимии 119234,  
Москва, Ломоносовский проспект, д.1

<sup>3</sup>Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

Получены количественные параметры сорбционной емкости для селена и технеция, в статических условиях в аэробных и анаэробных режимах. Установлено, что для технеция наиболее многообещающими минералами являются стибнит, аурипигмент, галенит и сфалерит, для селена стибнит, пирротин, марказит. Установлено, что доминирующим механизмом иммобилизации анионов является их восстановление.

The quantitative parameters of the sorption capacity for selenium and technetium were obtained under static conditions in aerobic and anaerobic modes. It was found that for technetium the most promising minerals are stibnite, orpiment, galena and sphalerite, for selenium stibnite, pyrrhotite, and marcasite. It was found that the dominant mechanism of anion immobilization is their reduction.

В атомной энергетике остро стоит проблема захоронения радиоактивных отходов (РАО), содержащих долгоживущие радионуклиды в анионной форме. К таким радионуклидам относится технеций <sup>99</sup>Tc и <sup>79</sup>Se, с периодами полураспада 213000 и 327000 лет соответственно. Оба радионуклида характеризуются высокой миграционной активностью в биосфере и низкой способностью иммобилизоваться в матричных и барьерных материалах. Единственной надежной малорастворимой формой для иммобилизации селена является восстановленный селенид, для технеция диоксид. Таким образом, для обеспечения иммобилизации технеция и селена в матричных и барьерных материалах необходима их модификация добавками, способными восстанавливать эти элементы или включать их в структуру. Наиболее многообещающими добавками в обоих случаях являются сульфидные минералы.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-03-00617.

Целью данной работы является поиск сульфидных минералов, для иммобилизации селена и технеция, а также оценка механизмов их взаимодействия.

При поиске в различных коллекциях минералов и минерального сырья были подобраны природные серосодержащие материалы, сульфидные и сульфатные минералы: халькопирит, сфалерит, стибнит, висмутин, борнит, киноварь, пирротин, пирит, скутеррудит, галенит, марказит, магнетит, аурипигмент, целестин,  $ZnS$ ,  $PbS$ .

Получены количественные параметры сорбционной емкости для селена и технеция, в статических условиях в аэробных и анаэробных режимах. Установлено, что для технеция наиболее многообещающими минералами являются стибнит, аурипигмент, галенит и сфалерит, для селена стибнит, пирротин, марказит. Рассчитаны коэффициенты распределения анионов на материалах. Установлено, что доминирующим механизмом иммобилизации анионов является их восстановление.

УДК 544.7

## ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ <sup>1</sup>

**Ершов В.А.<sup>1,2</sup>, Тарасова Н.П. <sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория радиационно-химических превращений материалов, ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [vadersh@yandex.ru](mailto:vadersh@yandex.ru)

<sup>2</sup> РХТУ имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Изучено электронное состояние и физико-химические свойства наночастиц серебра, образующихся при восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$  в деаэрированном водном растворе. Исследовано изменение концентрации электронов в наночастице серебра в зависимости от величины смещения полосы ЛППР.

The electronic state and physico-chemical properties of silver nanoparticles formed during the reduction of  $\text{Ag}^+$  ions in deaerated aqueous solution were studied. The change in the electron concentration in a silver nanoparticle depending on the magnitude of the shift of the LPPR band was studied.

Под воздействием УФ-облучения в деаэрированном растворе ионов  $\text{Ag}^+$  ( $1\text{--}3 \times 10^{-4}$  М/л<sup>-1</sup>), с содержанием оксалат-ионов ( $2\text{--}5 \times 10^{-4}$  М/л<sup>-1</sup>), образуется устойчивый гидрозоль серебра, содержащий наноразмерные частицы металла.

Полоса поглощения локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) при  $\sim 400$  нм, присущая наночастицам серебра, появляется и возрастает по интенсивности с увеличением времени фотохимического воздействия. Спустя примерно 130 сек действия УФ-света завершается формирование гидрозоля серебра в условиях проведения эксперимента. Положение максимума полосы ЛППР по сравнению с исходным положением сдвигается при этом примерно на 19 нм (от 401 до 382 нм), а её ширина уменьшается почти вдвое (от примерно 80 нм до 40 нм). Размер полученных наночастиц (ПЭМ) составил  $10,4 \pm 2,2$  нм, а гидродинамический размер мицеллы составил  $12,1 \pm 1,9$  нм.

В процессе формирования гидрозоля было сделано несколько измерений методом ДРС, значения составили 11–13 нм, т.е. заметного увеличения размера при последующем фотохимическом восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$  не происходило. По-видимому, это является следствием того, что ион-радикалы восстанавливают ионы  $\text{Ag}^+$  до атомов  $\text{Ag}^0$  в объеме

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования, проект № АААА-А16-116121410087-6.

раствора. По-видимому, импульсное воздействие УФ-света преимущественно увеличивает число НЧ в объеме раствора, но заметно не влияет на их размеры.

Интенсивность поглощения межзонных электронных переходов (МЗЭП) в области 200–300 нм увеличивается с ростом времени действия УФ-света без изменения её положения и формы в отличие от ЛППР. Увеличение оптической плотности поглощения МЗЭП по мере действия УФ-света отражает рост числа восстановленных атомов серебра в наночастицах.

Согласно теории Ми–Друде [1, 2], положения полос оптического поглощения связаны с относительными концентрациями электронов в металле соотношением

$$n_e^f / n_e^i = (\lambda_{\max}^i / \lambda_{\max}^f)^2$$

где индексы *i* и *f* относятся к начальному и конечному состояниям наночастицы при протекании некоторого процесса с изменением концентрации электронов.

В результате преобразования вышеуказанного уравнения, получаем:

$$\Delta n_e \approx \frac{2n_e^i}{\lambda_{\max}^i} \Delta \lambda$$

Данное уравнение устанавливает прямую зависимость изменения концентрации электронов в наночастице металла от величины смещения полосы ЛППР. Чем больше смещение полосы в область коротких волн, тем выше концентрация электронов и, напротив, чем больше смещение полосы в область длинных волн, тем меньше концентрация электронов в металле. В процессе восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  происходит смещение полосы ЛППР  $\Delta \lambda$  и изменение относительной концентрации электронов проводимости  $\Delta n$  в наночастицах. Смещение на 19 нм в “синюю” область вызвано увеличением плотности свободных электронов в них примерно на 10%. Увеличение концентрации свободных электронов в металле вызвано разными причинами – снижением концентрации потенциалобразующих ионов  $\text{Ag}^+$ , адсорбированных на поверхности частиц, вследствие их восстановления, а на конечной стадии “накачкой” электронами частиц, разряжающимися на них радикалов-восстановителей  $\text{CO}_2^-$ .

Выявлено, что  $\zeta$ -потенциал возрастает в процессе синтеза от  $\sim -90$  мВ до  $\sim -115$  мВ. Данное изменение коррелируется с увеличением электронной плотности на поверхности НЧ.

### Литература

1. C. F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley, New York, 1983.
2. U. Kreibitz and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Springer, Berlin, 1995.

УДК 621.039.7

## ГЛИНИСТО-УГЛЕРОДНЫЙ БАРЬЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ<sup>1</sup>

**Макаров А.В.<sup>1</sup>, Сафонов А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория физико-химических методов локализации радиоактивных элементов  
ИФХЭ РАН, 117342, Москва, ул. Обручева, д.40; e-mail: [ya.alexmakar@yandex.ru](mailto:ya.alexmakar@yandex.ru)

<sup>2</sup> Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,

Разработан композитный глинисто-углеродный барьерный материал для иммобилизации технеция в хранилищах РАО, который количественно и необратимо извлекает пертехнетат-ион из водного раствора. Материал обладает низкой водопроницаемостью и оптимальными сухой плотностью и текучестью, что позволяет возводить барьеры методом сухой засыпки.

A composite clay-carbon barrier material has been developed for the immobilization of technetium in RW storage facilities, which quantitatively and permanently extracts the pertechnetate ion from an aqueous solution. The material has low water permeability and optimal dry density and fluidity, which makes it possible to erect barriers by dry filling.

Иммобилизация долгоживущего <sup>99</sup>Tc является одной из наиболее сложных задач, с которыми приходится сталкиваться при захоронении радиоактивных отходов. Данный радионуклид находится в анионной форме (TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>), что затрудняет его надёжную фиксацию как в матричных, так и в барьерных материалах. Бентонитовые глины, которые являются распространёнными компонентами, используемыми для строительства инженерных барьеров, не способны предотвращать миграцию высокорастворимых окисленных форм технеция. Для решения задачи иммобилизации пертехнетат-иона ранее предлагались углеродные добавки, позволяющие количественно извлекать и надёжно удерживать технеций в его окисленной форме (Makarov et al, 2021). Поэтому целью данной работы являлась оценка физико-химический и сорбционных характеристик композитных глинистых барьерных материалов.

В рамках данного исследования была проведена модификация бентонитовых глинистых материалов природными и промышленными углями различного генезиса, добавленными в количестве 5 масс.%. В качестве основы барьерного материала были выбраны бентонитовые глины месторождений 10-й Хутор (Хакасия), Берёзовское (Татарстан) и Динозавровое (Казахстан).

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-03-00617.

Антрацит Омсукчанского угольного бассейна, кокс Кузнецкого бассейна и активированные угли марок АГ-3 и КАУ продемонстрировали высокую способность к иммобилизации технеция в окислительных условиях при значениях коэффициента разделения, превышающих  $10^3$  мл/г. Полученные композитные материалы характеризуются низкой водопроницаемостью ( $K_p < 1 \cdot 10^{-11}$  м/с при сухой плотности 1,1-1,2 г/см<sup>3</sup>), что является обязательным для инженерных барьеров. Данные материалы легкотекучие ( $ff > 4$ ), что позволяет возводить глинистые барьеры путем сухой засыпки без полостей. Количественная иммобилизация технеция происходит в течение первого дня взаимодействия, при этом на прочносвязанные формы приходится более 90 % всего технеция в барьерном материале.

#### Литература

1. Makarov, A.V., Safonov, A.V., Konevnik, Y.V., Teterin, Y.A., Maslakov, K.I., Teterin, A.Y., Karaseva A.Y., German K.E. and Zakharova, E.V. Activated carbon additives for technetium immobilization in bentonite-based engineered barriers for radioactive waste repositories. J. Hazard. Mater. 2021. Т. 401. С. 123436.

УДК 548.312/.315+546.718

**НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ТИОМОЧЕВИНОЙ ДЛЯ  
СТАБИЛИЗАЦИИ Tc(III). СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И  
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, АНАЛИЗ НЕВАЛЕНТНЫХ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

**Новиков А.П.**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория анализа радиоактивных материалов ИФХЭ РАН  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [tony.novickoff@yandex.ru](mailto:tony.novickoff@yandex.ru)

<sup>2</sup>РУДН, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Аннотация: В работе были получены и охарактеризованы методом РСА комплексы  $[TcTu_5X]X_2$ , (где  $X = Cl, Br, Tu =$  тиомочевина). В качестве исходного соединения использовали пертехнетат аммония. Охарактеризованы также побочные продукты синтеза -  $(Tu_2)Cl_2$ ,  $(Tu_2)Br_2$ ,  $(Tu_2)[TcBr]_6Br_2 \cdot 3H_2O$ . Установлены важнейшие структурные характеристики полученных соединений Tc(III) и проведен анализ невалентных взаимодействий в них и побочных продуктах.

Abstract: In this work, complexes  $[TcTu_5X]X_2$ , (where  $X = Cl, Br, Tu =$  thiourea) were obtained and characterized by X-ray diffraction analysis. Ammonium pertechnetate was used as a starting compound. Synthesis by-products -  $(Tu_2)Cl_2$ ,  $(Tu_2)Br_2$ ,  $(Tu_2)[TcBr]_6Br_2 \cdot 3H_2O$  - have also been characterized. The most important structural characteristics of the obtained Tc(III) compounds were established, and the analysis of non-bonded interactions in them and by-products was carried out.

В настоящей работе были синтезированы в виде монокристаллов два новых комплекса  $[(TcTu_5X)X_2]$ , где  $X = Cl$  (**1**),  $Br$  (**2**),  $Tu =$  тиомочевина. Синтез проводили по методике описанной в [1]. К раствору  $Tu$  в  $EtOH$  и  $HX$ , добавляли пертехнетат аммония и в результате через несколько часов выпадали ярко-красные кристаллы. Проведено их рентгеноструктурное исследование (автодифрактометр Bruker КАРРА АРЕХ II) и анализ поверхности. В работе нами были получены и охарактеризованы побочные продукты реакции, содержащие двухзарядные катионы дитиомочевины:  $(Tu_2)Cl_2$  (**3**),  $(Tu_2)Br_2$  (**4**),  $(Tu_2)_2[TcBr]_6Br_2 \cdot 3H_2O$  (**5**). Последнее соединение получено впервые. Для соединения **3** структура известна, для **4** – соединение уже известно, но структура определена впервые.

Комплексы  $[TcTu_5X]X_2$  кристаллизуются в достаточно редкой для соединений такого типа пространственной группе  $P1$ . Однако в [1] был получен centrosymmetric комплекс  $[TcTu_6]Cl_3$ , кристаллизующийся в моноклинной сингонии. Атом технеция в  $[TcTu_5X]X_2$  связывается с пятью

молекулами тиомочевины координационными связями через атомы серы и с атомом галогена. Во внешней сфере есть два галогенид-аниона. Расстояния Tc–S в **1** в среднем составляют 2,42(2) Å, как и в [1], но связь Tc–S в *транс*-положении к атому хлора короче и составляет 2,386(3) Å, что обеспечивает более прочное связывание атома технеция с молекулой тиомочевины. Расстояния Tc–S в **2** немного длиннее, чем в **1**, среднее расстояние составляет 2,44(2) Å. Однако связь Tc–S в *транс*-положении к атому брома наоборот удлиняется и составляет 2,473(2) Å. В **1** заметно трансвлияние атома Cl. Расстояния Tc–Hal составляют 2,419(3) и 2,533(2) Å в **1** и **2** соответственно. Расстояния C–S в молекулах тиомочевины составляют в среднем 1,73(4) Å в обоих комплексах, что соответствует расстоянию в молекуле свободной тиомочевины 1,71 Å. Отличие углов Tc–S–C от 180° вероятно может быть связано с ионным характером координационной связи.

В **1** и **2** образуются две бифуркатные внутримолекулярные водородные связи между аминогруппами и атомами серы в **1** и атомами серы и атомом брома в **2**. Внутримолекулярные водородные связи типов N–H···S и N–H···Hal придают дополнительную стабильность полученному комплексу. Атомы серы участвуют только во внутримолекулярных H-связях. Упаковку можно представить как чередующиеся катионные и анионные слои параллельные плоскости (010). Межмолекулярные H-связи типа N–H···Hal связывают как катионы в слоях, так и катионы с внешнесферными галогенид-ионами, образуя тем самым трехмерный каркас.

В отличие от **1** и **2**, в исследованных ранее комплексах Tc(III) с тиомочевинной в структурах или присутствуют молекулы растворителя [1] или используется производное тиомочевины, содержащее фенильные кольца, что сильно увеличивает объем комплекса и делает его более гидрофобным.

Анализ невалентных взаимодействий показал, что в соединениях **1** и **2** основной вклад вносят ван-дер-ваальсовы взаимодействия типа H···H (40.8–42.3%) и водородные связи Hal···H/H···Hal и H···S/S···H, которые в сумме составляют 41.6–44.5%. При понижении температуры (структура **1** была определена при температурах 296 и 100 K) происходит незначительное уменьшение доли H···H контактов и H-связей. При замене галогена (Cl на Br) незначительно повышается доля водородных связей и уменьшается доля ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Было показано, что введение тиомочевины в глину повышает иммобилизацию Tc, что может объясняться образованием подобных комплексов, но объяснению механизма процесса будет посвящена наша дальнейшая работа.

#### Список литературы

1. Abrams, M. J., Davison, A., Faggiani, R., Jones, A. G. & Lock, C. J. L. (1984). *Inorg. Chem.* **23**, 3284–3288.



УДК 541.11:543.572.3:544-971.2

## ОЦЕНКА ВЗРЫВООПАСНОСТИ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ АЦЕТОГИДРОКСАМОВУЮ И АЗОТНУЮ КИСЛОТЫ

**Объедков А.С.<sup>1,2</sup>, Большакова И.А.<sup>1,2</sup>, Калистратова В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория Радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [Arseniyobedkov@yandex.ru](mailto:Arseniyobedkov@yandex.ru)

<sup>2</sup> РХТУ имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Исследована термическая стабильность азотнокислых смесей ацетогидроксамовой кислоты (АГК) при давлении выше атмосферного. В диапазоне 70-120°C наблюдали два экзотермических эффекта. Проведено сравнение термической устойчивости азотнокислых смесей АГК и карбогидразида. Уранилнитрат незначительно снижает их термическую стойкость.

The thermal stability of nitric acid mixtures of acetohydroxamic acid (AHA) at above atmospheric pressure was investigated. Two exothermic effects were observed in the range 70-120°C. The thermal stability of nitric acid mixtures of AHA and carbohydrazide was compared. Uranyl nitrate slightly reduces their thermal stability.

В технологических операциях на радиохимических предприятиях при переработке отработавшего ядерного топлива применяются смеси восстановителей с азотнокислыми окислителями. Они используются для изменения валентности металлов, входят в состав растворов для нейтрализации  $\text{HNO}_3$  и аммиачных маточников. Восстановители могут содержаться в жидких отходах, накапливаться на фильтрах вместе с окислителями. Большую опасность представляет высушивание азотнокислых растворов, содержащих восстановители, так как при достижении определенной температуры смеси вспыхивают подобно пиротехническим составам или пороху.

В связи с этим целью данной работы стало получение информации о термической устойчивости азотнокислых растворов восстановителей различного состава при нагреве образцов до 250°C. Исследование проводилось методом ДСК со скоростью нагрева 5 К в минуту. В работе изучались азотнокислые растворы ацетогидроксамовой кислоты (АГК) и карбогидразида (КГ). Для определения термической устойчивости смесей восстановителей были выбраны следующие составы: АГК с ГН и КГ с ГН. Концентрация азотной кислоты в растворах составляла 0,8, 1,6 и 3,2 моль/л. Влияние уранил нитрата (УН) на термическую стабильность восстановителей изучено для растворов с 3,2 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

Линейных нагрев азотнокислого раствора АГК показал, что при увеличении концентрации азотной кислоты удельный тепловой эффект реакции возрастает с 10 Дж/г до 67 Дж/г. Аналогичный результат получен и для азотнокислых растворов КГ, а максимальное значение удельного теплового эффекта в 3.2 моль/л  $\text{HNO}_3$  составило 374 Дж/г.

Для смеси АГК с ГН значение удельного теплового эффекта не превышает 150 Дж/г и не зависит от концентрации  $\text{HNO}_3$ . Для раствора КГ с ГН увеличение концентрации  $\text{HNO}_3$  сопровождалось резким скачком значения удельного теплового эффекта. Так, для раствора КГ с ГН в 1.6 моль/л  $\text{HNO}_3$  он составил 123 Дж/г, а для раствора КГ с ГН в 3.2 моль/л  $\text{HNO}_3$  уже 631 Дж/г.

Экзотермические тепловые эффекты для раствора АГК с ГН в 3.2 моль/л  $\text{HNO}_3$  с УН наблюдали в интервале температур от 90 до 210°C. Для данной смеси максимальная величина суммарного теплового эффекта составила  $1650 \pm 8$  Дж/г<sub>восст.</sub> Для смеси КГ с ГН в 3.2 моль/л  $\text{HNO}_3$  температурные диапазоны протекания реакций находятся между 110 и 210°C. При этом тепловой эффект составляет  $70 \pm 4$  Дж/г<sub>восст.</sub>

В результате работы установлено, что азотнокислые растворы АГК характеризуются большей термической стабильностью по сравнению с растворами КГ. Однако для двухкомпонентных азотнокислых растворов восстановителей определено, что при 0,8 моль/л  $\text{HNO}_3$  смесь КГ с ГН термически более стабильна по сравнению со смесью АГК с ГН. Увеличение концентрации  $\text{HNO}_3$  приводит к резкому скачку значения удельного теплового эффекта для раствора КГ с ГН, что существенно снижает его термическую стабильность. Добавление соли нитрата уранила в азотнокислые растворы восстановителей оказывает слабое влияние на термическую устойчивость смесей, увеличивая тепловыделение на 10–15%.

УДК 620.19

## СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕХНЕЦИЯ ПРИ ДОЛГОВРЕМЕННОМ ЗАХОРОНЕНИИ<sup>1</sup>

**Попова Н.М.<sup>1</sup>, Волков М.А.<sup>1</sup>, Сафонов А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [missis\\_96@mail.ru](mailto:missis_96@mail.ru)

Работа посвящена оценке биологического воздействия на металлический технеций в виде катаной фольги, отожженного при температуре 900°C и неотожженного электролитического покрытия технеция на медной фольге. Микробное обрастание металлического технеция возможно, значительных изменений не отмечено.

The assessment of the biological effect on metallic technetium in the form of rolled foil, electrolytic coating of technetium on copper foil unannealed and annealed at a temperature of 900°C was made in this work. Microbial fouling of metallic technetium is possible; no significant changes were noted.

Наибольшие объемы технеция-99 образуются как побочные продукты деления в ядерном реакторе. При ежегодном накоплении более 14 тонн технеция [1] большая часть подвергается захоронению. Для долговременного захоронения наиболее перспективна металлическая форма. Устойчивость технеция к химической коррозии была доказана еще в середине прошлого века, в связи с чем актуально применение пертехнетатов как антикоррозионных агентов [2]. Ряд исследований посвящен изучению растворимых соединений технеция, способных восстанавливаться под воздействием микроорганизмов [3, 4], однако работ, отражающих особенности биологического воздействия на  $Tc^0$ , в доступной литературе нет.

Целью данной работы является изучение воздействия живых организмов на металлический технеций на примере бентосных фильтраторов (р. *Mytilus*, *Balanus*) в условиях повышенного соледержания и микроорганизмов (*Shewanella xiamenensis* dcb 2-1) в пресных условиях. Для проведения экспериментов была использована катаная фольга и медная фольга с электролитическим покрытием технеция, как отожженная при температуре 900°C, так и без температурного воздействия. Для анализа были применены следующие методы: жидкостная сцинтилляция, электронная микроскопия с EDX, металлографическая микроскопия.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда

В результате проведенного исследования было выявлено, что появление макрообрастателей возможно только при наличии биопленки микроорганизмов, экранирующей поверхность технеция. Микроорганизмы при этом не оказывают существенного влияния на процессы растворения металла и не изменяют его морфологии. Отмечено, что микробное обрастание происходит на шероховатых участках поверхности и в местах локального включения других химических элементов, являющихся браком при изготовлении фольги.

### Литература

1. Трошкина И. Д., Озава М., Герман К. Э. Предисловие // Редкие элементы в ядерном топливном цикле / Под ред. И. Д. Трошкина. — Издательство РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2018. — С. 5–10.
2. G. H. Cartledge. The Mechanism of the Inhibition of Corrosion by the Pertechnetate Ion. I. The Origin and Nature of Reaction Products. J. Phys. Chem. 1955. 59, 979.
3. Marshall M.J., et al. Hydrogenase- and outer membrane c-type cytochrome-facilitated reduction of technetium(VII) by *Shewanella oneidensis* MR-1. Environ. Microbiol. 2008. 10(1), 125–136.
4. Lloyd J.R., et al. Reduction of technetium by *Desulfovibrio desulfuricans*: biocatalyst characterization and use in a flowthrough bioreactor. Appl Environ Microbiol. 1999. 65(6), 2691-2696.

УДК 544.541

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В  
Al-Fe-P МАТРИЦАХ В ПРОЦЕССЕ РАСПАДА СТРОНЦИЯ И  
НАКОПЛЕНИИ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ЦИРКОНИЯ**

**Прусаков И.Л.<sup>1</sup>, Стефановская О.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: rc-jka@mail.ru

<sup>2</sup> Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: olga-stef@yandex.ru

Изучение влияния эквиатомной замены Sr на Zr и  $\gamma$ -облучения на фазовый состав, структуру и свойства Al-Fe-P матриц, составы которых в первом приближении моделируют радиоактивный распад  $^{90}\text{Sr}$  в остеклованных формах РАО.

Study of the influence of equiatomic substitution of Sr for Zr and  $\gamma$ -irradiation on the phase composition, structure and properties of Al-Fe-P matrices, the compositions of which, in the first approximation, simulate the radioactive decay of  $^{90}\text{Sr}$  in vitrified forms of radioactive waste.

Основным промышленным способом обращения с высокоактивными отходами (ВАО) является их остекловывание, в России для этого применяют стекла на основе алюмофосфатной матрицы [1]. Основными источниками излучения в ВАО являются  $\beta$ -распад продуктов деления ( $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ) и  $\alpha$ -распад актинидных элементов (U, Np, Pu, Am и Cm), каждый из которых приводит к физическим и химическим изменениям в остеклованных отходах. Скорости реакций спонтанного деления и  $\alpha$ -нейтронов очень низки и не вносят существенного вклада в общее воздействие радиации; в то время как  $\beta$ -распад является основным источником излучения в течение первых сотен лет хранения, поскольку он исходит от более короткоживущих продуктов деления (например, период полураспада  $^{90}\text{Sr}$  составляет 28,8 года).  $\beta$ -распад продуктов деления ответственен за высокую радиоактивность и повышенные температуры в первое время хранения отходов. Кроме того, остеклованные отходы подвергаются влиянию  $\gamma$ -излучения, которое может оказывать влияние на свойства стекла [2]. Взаимодействие различных видов радиационного излучения со стеклом достаточно широко изучено для стекол на основе боросиликатных матриц [3-5], и гораздо меньше внимания уделено стеклам на алюмофосфатной матрице [6,7].

$^{90}\text{Sr}$  претерпевает  $\beta$ -распад, переходя в радиоактивный иттрий  $^{90}\text{Y}$ , который имеет период полураспада в 64 часа и в процессе  $\beta$ -распада с энергией 2,28 МэВ превращается в стабильный  $^{90}\text{Zr}$ , который существенно отличается своими химическими свойствами от  $^{90}\text{Sr}$ , что может вызвать ряд изменений в структуре. В данной работе были подобраны и синтезированы материалы на основе Al-Fe-P матрицы, которые ранее были

рекомендованы коллегами и имели сравнительно невысокие показатели выщелачивания основных элементов [8]. Состав материал можно представить в виде следующей стехиометрической формулы  $\text{Na}_3\text{Sr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{AlFeP}_4\text{O}_{15}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), он в первом приближении моделируют процесс радиоактивного распада  $^{90}\text{Sr}$  с течением времени до  $^{90}\text{Zr}$ . К сожалению, эквиатомная замена не моделирует образование локальных дефектов в процессе распада, но тем не менее можно проанализировать влияние изменения состава и изучить полученные стабильные материалы. В работе говорится о макроколичествах накопления циркония, т.к. в реальных остеклованных формах РАО его содержание заметно ниже.

Ряд образцов подвергался  $\gamma$ -облучению на установке ГИК-7-2 с источником  $^{60}\text{Co}$ . Полученные образцы исследовали на рентгеновском дифрактометре EMPYREAN ( $\text{CuK}_\alpha$  излучение). Также планируется исследование структуры на ИК-Фурье спектрофотометре Shimadzu IR Prestige 21 и на растровом электронном микроскопе Coхem EM-30AXP с приставкой EDS (для определения изменений в элементном составе в случае перехода материала тигля в расплав или улетучивании компонентов).

Материалы получали отливкой расплава на металлическую поверхность и путем охлаждения расплава в отключенной печи (мягкий отжиг). После охлаждения расплава образцы были изучены визуально, наблюдалась кристаллизация в материалах, содержащих более 2,5% мол. Zr. Причем в отожженных образцах материал в объеме имел серый цвет, а ближе к поверхности становился белым. Фазовый анализ показал присутствие  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_3(\text{Fe,Al})_2(\text{PO}_4)_3$ , также не исключается присутствие непровара тугоплавкого  $\text{ZrO}_2$ . Работа по изучению продолжается, использование ИК и СЭМ методов позволит более детально оценить изменения в будущем.

#### Литература

1. Ваишман А. А. и др. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами //М.: ЦНИиатоминформ. – 1997.
2. Weber W. J. et al. Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition //Journal of Materials Research. – 1997. Т. 12. №. 8. С. 1946-1978.
3. Ewing R. C., Weber W. J., Clinard Jr F. W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste //Progress in nuclear energy. – 1995. Т. 29. №. 2. С. 63-127.
4. Manara A. et al. Radiation damage in silica-based glasses: Point defects, microstructural changes and possible implications on etching and leaching //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B– 1984. – Т. 1. – №. 2-3. – С. 475-480.
5. Sato S. et al. Radiation effect of simulated waste glass irradiated with ion, electron and  $\gamma$ -ray //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 1984-№2-3 С.534-537.
6. Jegadeesan P. et al. Ion irradiation induced crystallization in iron phosphate glass–TEM investigations //Adv Mater Lett. – 2015. – Т. 6. – С. 224-227.
7. Sun K. et al. Radiation-Induced Nanostructures in an Iron Phosphate Glass //MRS Online Proceedings Library Archive. – 2003. – Т. 792.
8. Glazkova I. S. et al. Iron oxidation state and coordination, and hydrolytic durability of sodium-aluminum iron phosphate glasses //Progress in Nuclear Energy. – 2017. – Т. 94.

УДК 620.193.81

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ<sup>1</sup>

**Савойско Н.Е.<sup>1</sup>, Тюпина Е.А.<sup>1</sup>, Сафонов А.В.<sup>2</sup>**

<sup>2</sup> Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии ИФХ,  
Кафедра химии высоких энергий и радиоэкологии,  
125047, г. Москва, Мусковская площадь, д. 9  
e-mail: [nsavoysko@mail.ru](mailto:nsavoysko@mail.ru)

В работе проведен скрининг железосодержащих природных и искусственных материалов с высокой сорбционной емкостью для технеция и создание барьерных смесей на их основе. Установлено, что максимальная эффективность сорбции наблюдалась у порошка  $\text{Fe}^0$ , железа карбонильного,  $\text{FeO}$ . Установлено, что у образцов природных железистых кварцитов с добавлением 5 (масс %) ПЖВ, произошло увеличение сорбции с 55% до 98%, что показывает высокую перспективность полученных смесей в качестве барьерного материала для технеция.

The aim of this work is to screen iron-containing natural and artificial materials with a high sorption capacity for technetium and create barrier mixtures based on them. It was found that the maximum sorption efficiency was observed for the  $\text{Fe}^0$  powder, carbonyl iron,  $\text{FeO}$ . • It was found that in the samples of natural ferruginous quartzites with the addition of 5 (wt%)  $\text{Fe}^0$  powder, there was an increase in sorption capacity from 55% to 98%, which shows that the resulting mixtures are highly promising as a barrier material for technetium.

Техногенный технеций образуется как продукт деления U-235 и других делящихся ядер в ядерных реакторах всех типов и в случае переработки отработанного ядерного топлива попадает в радиоактивные отходы. Тенденция увеличения уровня выгорания ядерного топлива приведет к еще большему повышению накопления этого радионуклида. Из-за этого по мере развития ядерной энергии он может вносить существенный вклад в радиационную дозу, получаемую населением. Важным аспектом опасности технеция является продолжительный период полураспада и высокая растворимость окисленной формы пертехнетата. По этой причине он практически не задерживается на породах и инженерных барьерах. Железосодержащие материалы сейчас являются

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-03-0061.

достаточно популярными для иммобилизации технеция, поскольку железо может приводить к его восстановлению и минерализации.

Целью данной работы является скрининг железосодержащих природных и искусственных материалов с высокой сорбционной емкостью для технеция и создание барьерных смесей на их основе.

Были взяты различные природные мономинералы железа, среди которых пирит, сидерит, гематит, порошки восстановленного железа, оксиды железа, наночастицы магнетита, а также железистые кварциты из болотных железистых месторождений республики Беларусь.

Установлено, что максимальная эффективность сорбции наблюдалась у ПЖВ, железа карбонильного,  $\text{FeO}$  при этом у магнетита, гематита, эффективность не превышала 5%. Сорбция на железистых кварцитах не превышала 60 %. Время достижения сорбционного равновесия на образцах кварцитов достигало от нескольких недель до месяца, что и также говорит о возможном восстановительном механизме.

Последовательное выщелачивание  $^{99}\text{Tc}$  железосодержащих материалов по модифицированному методу Тессьера показало, что наибольшее количество технеция находилось в прочнофиксированной форме, что вероятно связано с восстановлением технеция и возможно с включением его в кристаллическую решетку минералов.

Установлено, что у образцов природных железистых кварцитов с добавлением 5 (масс %) ПЖВ, произошло увеличение сорбционной емкости с 55% до 98%, что показывает высокую перспективность полученных смесей в качестве барьерного материала для технеция. Полученные материалы обладают низкой себестоимостью и просты в получении.



**УДК 544**

**ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ С 1,2-  
БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)-2-МЕТИЛПРОПАНОМ**

**Сиволап А.А.**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория химии трансурановых элементов ИФХЭ РАН,  
117342 Москва, улица Обручева, дом 40, стр. 1

<sup>2</sup> РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., 9  
e-mail: [ali.lap@bk.ru](mailto:ali.lap@bk.ru)

Исследование посвящено изучению взаимодействия, в частности, комплексообразования f-элементов с органическим лигандом - 1,2-бис(дифенилфосфинил)-2-метилпропаном (далее L) – одним из производных дифосфинооксида, которые являются весьма перспективными соединениями для использования в процессах выделения, разделения и очистки f-элементов. В настоящей работе представлено изучение физико-химических свойств L и его комплексообразования с шестивалентными актинидами.

УДК 544.541

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВАО ПРИ РАЗЛИЧНЫХ  
УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА****Скворцов М.В.<sup>1</sup>, Стефановская О.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [shtak@inbox.ru](mailto:shtak@inbox.ru)

Изучено влияние условий синтеза кристаллических материалов для иммобилизации актинид - редкоземельной фракции ВАО на их фазовый состав. Синтезированы кристаллические материалы двумя различными методами: холодного прессования и спекания в печи сопротивления при температурах 1300, 1350, 1400 °С, и индукционного плавления в «холодном тигле» (ИПХТ) при температурах 1600-1700 °С. Анализ фазового состава полученных образцов проведен с помощью дифрактометра Empyrean.

The influence of the conditions of synthesis of crystalline materials for the immobilization of the actinide - rare-earth fraction of VAO on their phase composition. Crystalline materials were synthesized by two different methods: cold pressing and sintering in corundum crucibles in a resistance furnace at temperatures of 1300, 1350, 1400 °C, and induction melting in a "cold crucible" (IPHT) at temperatures of 1600 - 1700 °C. The phase composition of the obtained samples was analyzed using an Empyrean diffractometer.

Для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) в настоящее время используют метод остекловывания. Стекла в качестве матричных материалов имеют ряд недостатков, среди которых невысокая емкость по отношению к компонентам отходов и способность кристаллизоваться с течением времени, что приводит к увеличению скорости выщелачивания. Все это делает актуальным поиск новых материалов, таких, как кристаллические матрицы на титанатной, цирконатной и смешанной основах [1,2]. К перспективным матрицам для актинидов и РЗЭ фракции ВАО относятся материалы на основе пирохлора и муратаита. [2] В данной работе изучено влияние условий синтеза на фазовый состав и структурные особенности матричных материалов на основе муратаита.

Синтезированы образцы составов, масс. %:

**TZ-11** – 55 TiO<sub>2</sub>, 10 MnO, 10 CaO, 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 ZrO<sub>2</sub>, 5 CeO<sub>2</sub>, 5 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**TZ-12** – 50 TiO<sub>2</sub>, 10 MnO, 10 CaO, 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 ZrO<sub>2</sub>, 10 Cd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Образцы получены методом плавления и кристаллизации в электропечи при температурах 1300, 1350, 1400 °С и на установке ИПХТ при температурах 1600 - 1700 °С.

Образцы кристаллических матриц изучены методом рентгенофазового анализа на приборе EMPYREAN.

На основе результатов рентгенофазового анализа показано, что в образце TZ-11, содержащем равные количества цезия и гадолиния, полученного при температуре 1300 °С, преобладают муратаит и цирконолит и есть дополнительные фазы – перовскит и кричтонит (рис.1). Дифрактограмма образца, полученного при температуре 1300 °С, характеризуется наличием большого числа рефлексов, отражающих незавершенность процессов минералообразования. При увеличении температуры синтеза до 1350 °С, в образце также формируются фазы муратаита и цирконолита с небольшой примесью перовскита и кричтонита. При дальнейшем увеличении температуры до 1400 °С происходит завершение реакций минералообразования и формирование основных фаз – муратаита и цирконолита и примесной фазы - перовскита. Образец, полученный методом ИПХТ также состоит из муратаита, цирконолита и дополнительной фазы – перовскита, относительное количество фаз цирконолита и перовскита в нем больше, по сравнению с образцом, полученным в печи сопротивления при температуре 1400 °С.

Определено что в образце TZ-12, содержащем гадолиний, полученного при температуре 1300 °С, преобладает муратаит, имеются цирконолит, перовскит и примесь кричтонита (рис. 2). Дифрактограмма образца, содержащего гадолиний, полученного при температуре 1300 °С, характеризуется наличием большого числа рефлексов, отражающих незавершенность процессов минералообразования. При увеличении температуры синтеза до 1350 °С, в образце формируются фазы муратаита и цирконолита с небольшой примесью кричтонита. При дальнейшем увеличении температуры до 1400 °С происходит завершение реакций минералообразования и формирование двух основных фаз – муратаита и цирконолита. Фазовый состав образца, полученного методом прессования и спекания при температуре 1400 °С аналогичен образцу, полученному методом ИПХТ.

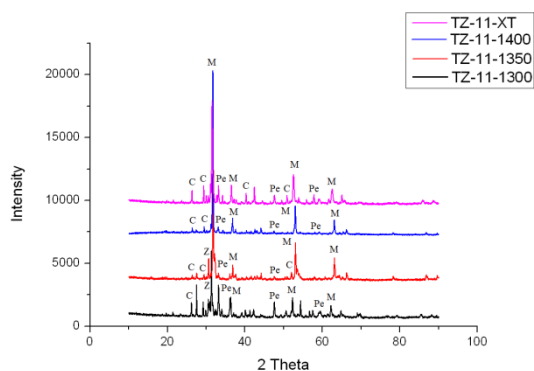


Рис. 1 Дифрактограммы образца TZ-11

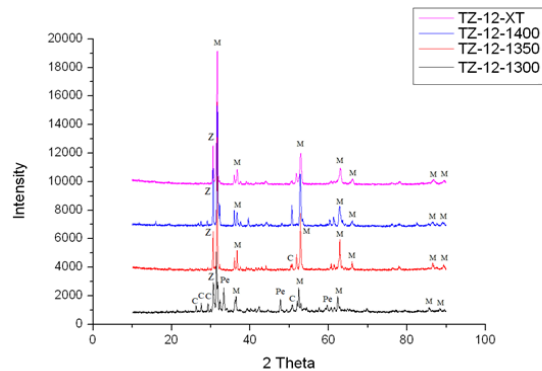


Рис. 2 Дифрактограммы образца TZ-12

## Литература

1. Adams J.W., Botinelly T., Sharp W.N., Robinson K. // Am. Mineral. 1974. Vol. 59. P. 172-175.
2. Ercit T.S., Hawthorne F.C. // Can. Mineral. 1995. Vol. 33. P. 1223-1227.

УДК 544

РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПЛАСТИКОВ В  
ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ<sup>1</sup>Хусяинова Д.Н., Холодкова Е.М., Пономарев А.В.*Лаборатория электронно-лучевой конверсии энергоносителей ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [imatdinova@bk.ru](mailto:imatdinova@bk.ru)*

Доказано влияние режима облучения электронным пучком и положения образца при облучении на поверхностное окисление и стабильность окислительного эффекта в полиолефинах. Разработаны и опробованы прототипы устройств для непрерывного окисления пластиковых порошков под действием ускоренных электронов.

The influence of the regime of irradiation with an electron beam and the position of the sample during irradiation on the oxidation of the surface and the stability of the oxidation effect in polyolefins has been proved. Prototypes of devices for continuous oxidation of plastic powders under the action of accelerated electrons have been developed and tested.

Одна из острейших глобальных проблем состоит в неимоверно быстром накоплении пластиковых отходов и очень слабой их переработке. До сих пор удается возвращать в экономику не больше 9% отработавших пластиков. Более того, более 75% пластиковых отходов это неразделимые, переплетенные, смеси полиэтиленовых и полипропиленовых пленок и волокон. По мнению экспертов, основные пути утилизации таких смесей – пиролиз или иммобилизация в долговечные строительные материалы, асфальт и бетон. Однако для повышения совместимости полиолефинов с битумом и цементными растворами нужны вспомогательные адгезивы или высокая степень поверхностного окисления. Цель данной работы – разработка эффективных способов поверхностного окисления пластиков и анализ стабильности окисленного эффекта.

Для иммобилизации нужны пластики в виде порошка, причем измельченного до облучения. Однако сухой порошок пылит, электролизуется, а иногда плавится или воспламеняется под мощным электронным пучком. Поэтому в настоящей работе впервые исследовали окисление в слое воды, насыщаемой воздухом. Разработаны и опробованы прототипы устройств для непрерывного радиолитического окисления под действием горизонтального (использован принцип газлифта) и вертикального (использован принцип пенной флотации) пучка электронов.

Сравнивалось окисление (см. Рис.) на поверхности (R) и в глубине ( $0.7 \text{ г/см}^2$ ) пластикового порошка (полиэтилен или полипропилен) в потоке

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках контракта № 24429 с МАГАТЭ.

воздуха (M1), в потоке воды, барботируемой воздухом (M2), а также в аэрируемом растворе муравьиной кислоты (M3). Степень окисления оценивалась по результатам адгезионных испытаний, проводимых сразу после облучения (P1), через 4 ч хранения при 70 °С (P2), через 24 ч хранения при комнатной температуре (P3) и через 28 ч хранения, из которых последние 4 ч образцы выдерживались при 70 °С (P4). Образцы хранились на воздухе.

В случае полиэтилена, наилучшая адгезия достигается при облучении на глубине 0.7 г/см<sup>2</sup>, т.е. при максимуме поглощения энергии. Причем и на воздухе, и в воде, и в растворе муравьиной кислоты, максимальная адгезия наблюдается сразу после облучения. Во время хранения, адгезия существенно снижается за исключением образцов, облученных в аэрируемом растворе муравьиной кислоты. В случае полипропилена, адгезия образцов, облученных на воздухе, возрастает во время хранения, как при комнатной температуре, так и при нагреве. В присутствии воды или кислоты пост-радиационная адгезия полипропилена еще выше и стабильнее. Причем облученные полипропиленовые пленки или волокна невозможно оторвать от битума или эпоксидной матрицы. Рассмотрен механизм поверхностного окисления полиолефинов.

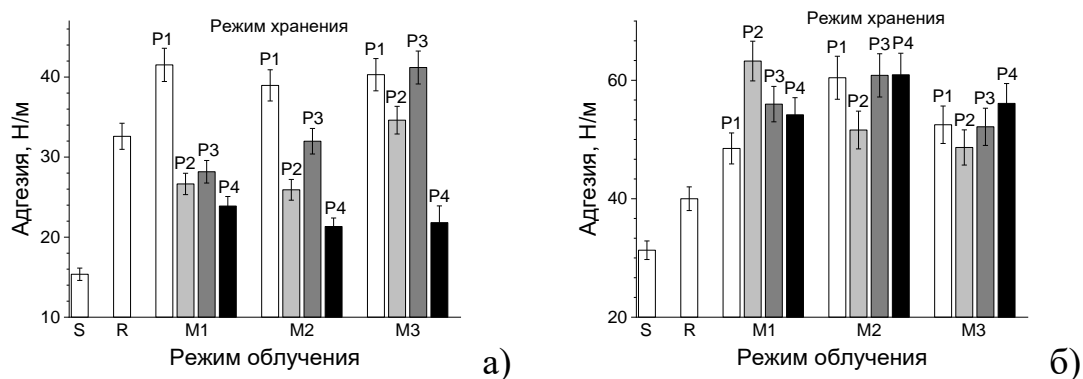


Рис. Адгезия полиэтилена (а) и полипропилена (б). S –необлученный образец; R – образец, облученный на глубине 0.03 г/см<sup>2</sup>.

Предварительные эксперименты с замещением цемента порошком полиэтилена показали, что неокисленный порошок (2-3%) снижает прочность бетона почти на 100 МПа или на четверть, тогда как окисленный - ухудшает прочность не более, чем на 5% или не ухудшает вовсе. Таким образом, разработаны и опробованы прототипы устройств для непрерывного поверхностного окисления пластиковых порошков под действием ускоренных электронов. Доказано влияние режима облучения и положения образца на поверхностное окисление. Показано повышение стабильности окислительного эффекта при облучении пластиков в растворе аэрируемой муравьиной кислоты. Результаты свидетельствуют, что радиационное окисление увеличивает совместимость пластиков с дорожно-строительными связующими.

УДК 544

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭКСТРАКЦИЮ  
РЗЭ И ТОРИЯ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ<sup>1</sup>****Шаров В.Э.<sup>1,2</sup>, Костикова Г.В.<sup>1</sup>, Жилов В.И.<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Лаборатория новых физико-химических проблем, ИФХЭ РАН,  
117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1<sup>2</sup>Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д. И. Менделеева,  
125047 Москва, Миусская пл., 9e-mail: [sharov.vladislav.4444@gmail.com](mailto:sharov.vladislav.4444@gmail.com)

С целью изучения процессов комплексообразования, протекающих в экстракционных системах  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  - TODGA, было проведено исследование температурных зависимостей коэффициентов распределения данных элементов при их экстракции TODGA из минеральных кислот. Получены энтальпии экстракции для 17 элементов при экстракции их из азотной, соляной и серной кислот.

In order to study the complexation processes occurring in the extraction systems  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  - TODGA, we studied the dependences of the distribution coefficients of these elements on temperature during their extraction with TODGA from mineral acids. The enthalpies of extraction were obtained for 17 elements during their extraction from nitric, hydrochloric and sulfuric acids.

Тетраоктилдигликольамид (TODGA) сочетает в себе наличие амидных и сложноэфирной групп и хелатирующий эффект, что делает его хорошим комплексообразователем по отношению к катионам металлов, являющихся жесткими кислотами Льюиса, в частности, к редкоземельным элементам (РЗЭ). В настоящее время TODGA все больше привлекает внимание исследователей с точки зрения использования его для разделения, выделения и концентрирования лантаноидов и минорных актиноидов. Данный экстрагент проявляет большую селективность к трем- и четырехзарядным катионам. В ряду же лантаноидов экстрагируемость увеличивается с увеличением атомного номера. Проведенные ранее исследования показывают, что экстракционное поведение скандия схоже с поведением тяжелых лантаноидов. Было показано, что с помощью TODGA можно осуществлять групповое разделение РЗЭ, а также отделять их от тория – основной радиоактивной примеси в минеральном сырье, которое служит источником лантаноидов.

В качестве завершающей части исследования комплексообразования необходимо исследовать термодинамические параметры этого процесса. В

---

<sup>1</sup> Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ по Гранту №18-29-24134 мк.

качестве разбавителей использовались декан и смесь декан-деканол (объемное соотношение 90:10 соответственно). При использовании в качестве разбавителя додекана наблюдается медленное расслаивание фаз, которое, однако, существенно улучшается при повышении температуры. Необходимо отметить, что при увеличении полярности разбавителя коэффициенты распределения металлов при экстракции TODGA должны уменьшаться вследствие блокировки активных групп молекулы экстрагента молекулами разбавителя. В данном же случае добавление спирта приводит к улучшению экстрагируемости РЗЭ и тория и препятствует выделению второй органической фазы (что наблюдалось для экстракционных систем с использованием в качестве разбавителя додекана). Таким образом, для реализации технологических процессов извлечения, разделения и концентрирования РЗЭ необходимо использовать в качестве разбавителя додекан с добавкой высокомолекулярного спирта.

Зависимость коэффициента распределения ( $D$ ) металла от температуры в координатах  $\ln D - 1/T$  представляет собой прямую, тангенсом угла наклона которой является величина  $-(\Delta H/R)$ , где  $\Delta H$  – энтальпия экстракции,  $R$  – универсальная газовая постоянная. На подобных зависимостях для систем РЗЭ – TODGA (для тяжелых лантаноидов, иттрия и скандия) наблюдаются точки перегиба в температурном интервале 15-30°C. Это свидетельствует об образовании нескольких различных экстрагируемых соединений в различных температурных интервалах.

Известно, что TODGA способен образовывать ассоциаты при контакте с минеральными кислотами. Этот процесс наиболее изучен для азотнокислых растворов. Показано, что с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  в равновесной водной фазе увеличивается число молекул TODGA, входящих в ассоциат. Для концентрации  $\text{HNO}_3$  в 1М этот параметр равен 4. Нами были исследованы зависимости сольватных чисел от температуры при экстракции  $^{177}\text{Lu}$  из 1М  $\text{HNO}_3$ , 2М  $\text{HCl}$ , 2,9 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  TODGA в смеси додекан-деканол (об. отн. 90:10). Для азотно- и солянокислых растворов при 17°C наблюдаются сольватные числа близкие к 4, при 40 °C – близкие к 3, при 22 °C же имеется усредненная картина, при которой сольватные числа принимают средние значения (~3,5). Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что при низких температурах экстракция осуществляется ассоциатами  $(\text{TODGA})_4$ , которые с увеличением температуры разрушаются, что приводит к образованию неагрегированных молекул TODGA, посредством которых и осуществляется экстракция. Строение экстрагированных комплексов в данном случае можно описать как  $[\text{Lu}(\text{TODGA})_4]^{3+}$  при 17 °C и  $[\text{LuTODGA}_3]^{3+}$  при 40 °C. Для сернокислых растворов получение подобных данных затруднено вследствие существенно худшей экстрагируемости РЗЭ в таких системах. Стоит отметить, что с ухудшением экстракции интервал

образования комплексов РЗЭ с агрегированными молекулами TODGA смещается в область более низких температур. Для систем с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в интервале температур 17-22°C наблюдается только плато, соответствующее образованию смешанных комплексов. Исследования в области более низких температур лишены смысла ввиду невозможности реализации технологических процессов в этих условиях.

На основании вышесказанного можно сделать следующий вывод: при экстракции РЗЭ и скандия TODGA в разных интервалах температур образуются различные экстрагируемые соединения. Реакции экстракции лантаноидов неагрегированными молекулами TODGA следует изучать при температурах выше 25 °C. При этом зависимости коэффициентов распределения (D) металлов от температуры линеаризуются в координатах  $\ln D - 1/T$ , что позволяет получить значения энтальпий экстракции. Следует отметить, что значения энтальпий, полученные для индикаторных ( $^{177}\text{Lu}$ ) и весовых количеств стабильного Lu отличаются незначительно. Реакции экстракции всех РЗЭ и скандия из азотно- и солянокислых растворов экзотермические (значения энтальпий лежат в интервале -95 – -60 кДж/моль). Для сернокислых растворов данные параметры меньше по абсолютному значению (-60 – -30 кДж/моль). Для тория эффекты, связанные с экстракцией агрегированными молекулами TODGA отсутствуют, а значения энтальпий лежат в интервале от -45 до -30 кДж/моль.



**СЕКЦИЯ  
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

*Председатель секции –  
д.х.н. В.Н. Андреев*

*Ученый секретарь –  
к.х.н. Л.А. Бекетаева*



УДК 544.653.3

## ЭФФЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ТОКООБРАЗУЮЩИХ РЕАКЦИЙ В ЩЕЛОЧНЫХ ТЭ

**Вернигор И.Е., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.**

*Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,  
119071, Москва Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: [msnoviinna@gmail.com](mailto:msnoviinna@gmail.com)*

Синтезированы и исследованы электрокатализаторы на основе модифицированных (О и N атомами) углеродных нанотрубок (УНТ) в реакции восстановления кислорода (РВК) и в реакции окисления водорода в щелочном электролите.

Electrocatalysts based on modified (O and N atoms) carbon nanotubes (CNTs) were synthesized and studied in the oxygen reduction reaction (ORR) and in the reaction of hydrogen oxidation in an alkaline electrolyte.

Использование в ТЭ щелочного электролита с относительно низкой коррозионной активностью позволяет расширить круг конструкционных материалов и материалов, пригодных для создания катодных и анодных катализаторов. Целью данной работы, является установление закономерностей синтеза катализаторов с заданными свойствами для повышения эффективности токообразующих реакций для щелочных ТЭ.

В качестве материала носителя были выбраны УНТ, благодаря возможности настраивать их электронные свойства путем модификации, с целью увеличения их стабильности и каталитической активности. По данным РФЭС, функционализация в щелочи приводит к образованию небольшого числа гидроксильных групп на поверхности. Последующее допирование азотом и приводит к формированию пиридиновых и пиррольных форм азота. Разница в электроотрицательности между N (3.0) и C (2.55) вызывает смещение электронной плотности от атомов C к соседним атомам N, а наличие неподелённой электронной пары атома N повышает электронодонорные свойства УНТ [1]. Такие изменения электронной структуры приводят к росту гидрофильной поверхности, по данными эталонной контактной порометрии, к смещению дзета-потенциала поверхности в отрицательную сторону, измеренного методом динамического светорассеяния, и к росту электропроводности. Эти свойства позволяют рассматривать УНТ, допированные N, как собственно катализаторы РВК в щелочной среде.

Активность УНТ<sub>NaOH-N</sub> в РВК в щелочном электролите обусловлена отрицательно заряженной поверхностью модифицированных УНТ, на которой OH<sup>-</sup> ионы не адсорбируются и не препятствуют адсорбции и

восстановлению кислорода. УНТ<sub>NaOH-N</sub> и FeCo/УНТ<sub>NaOH</sub> по активности в РВК в щелочном электролите приближаются к Pt-катализаторам. Согласно результатам ускоренного коррозионного тестирования, УНТ<sub>NaOH-N</sub> характеризуются высокой стабильностью, в то время как относительное снижение электрохимически активной поверхности Pt-катализатора составляет порядка 50%. Кроме того, для УНТ<sub>NaOH-N</sub> форма поляризационной кривой (ПК) восстановления O<sub>2</sub> в щелочном электролите с добавлением 1М этанола не изменяется. Таким образом, допированные O и N атомами УНТ толерантны к этиловому спирту и являются перспективными катализаторами РВК в спиртово-воздушных ТЭ в щелочной среде.

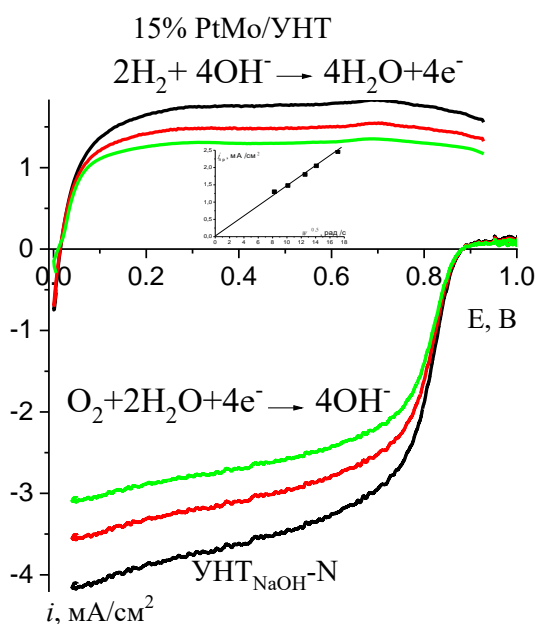


Рис.1. Поляризационные кривые восстановления O<sub>2</sub> и окисления H<sub>2</sub>. 5мВ/с, 650, 980, 1500 об/мин, 0.15мг/см<sup>2</sup>.

и стабильность, чем катализатор 40%PtSn.

Согласно полученным данным, среди исследованных катализаторов наилучшие свойства в РВК проявляют УНТ, допированные N. В отношении реакции окисления водорода наилучшие характеристики соответствуют катализатору с уменьшенным содержанием платины – 15%PtMo/УНТ<sub>NaOH</sub>.

### Литература

1. Gong, K.; Du, F.; Xia, Z.; Durstock, M.; Dai, L. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction // Science. 2009, 323, P. 760–764.

Исследован ряд катализаторов, нанесенных на УНТ<sub>NaOH</sub>: RuNi, RuV, 15%PtMo, 40%PtSn, в реакции окисления водорода в щелочной среде. Для RuNi, RuV ПК проходят через максимум при 0.15В, положительнее 0.20В наблюдается окисление поверхности Ru. Это подавляет адсорбцию и последующее окисление водорода. ПК Pt-содержащих катализаторов характеризуются наличием площадки предельного тока, а его величина зависит от скорости вращения электрода. Зависимость  $\log i - \sqrt{\omega}$  (Рис.1, вставка) является прямолинейной, следовательно, наблюдаемый ток является предельным диффузионным. Согласно полученным транзидентам тока катализатор PtMo, содержащий до 15% платины, проявляет большую активность

УДК 53.05; 53.091

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕЛКА М1 ВИРУСА ГРИППА А С  
ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ НА РАННИХ СТАДИЯХ  
ВИРУСНОГО ИНФИЦИРОВАНИЯ<sup>1</sup>****Дениева З.Г., Батищев О.В.**

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [zaret03@mail.ru](mailto:zaret03@mail.ru)*

В настоящей работе мы исследовали кинетику адсорбции матричного белка М1 и его NM-домена вируса гриппа А на модельных липидных мембранах и показали, что этот белок способен изменять структуру липидного бислоя в условиях ранних эндосом.

In the present study, we investigated the adsorption of the M1 matrix protein and its NM-domain of influenza A virus using various model lipid membranes. We demonstrated that this protein tends to change the structure of the lipid bilayer in conditions of early endosomes.

Вирус гриппа А является одним из наиболее изученных представителей оболочечных вирусов, способных вызывать как сезонные эпидемии, так и масштабные пандемии. Он инфицирует клетку путем эндоцитоза. Основным этапом инфицирования является процесс слияния вирусной и клеточной мембран, катализируемый гемагглютинином (НА). Считается, что закисление среды внутри эндосомы приводит к активации НА и образованию поры слияния. Однако, для выхода вирусного генома в цитоплазму необходимо разрушить каркас из матричного белка М1, который расположен под липидной оболочкой вирусной частицы. Роль белка М1 на этапе слияния вируса с эндосомой не до конца ясна. Например, при закислении среды внутри эндосомы М1 десорбируется с мембраны или же участвует в расширении поры слияния? Какие участки белка могут отвечать за его реорганизацию на данной стадии проникновения вируса в клетку?

В данной работе мы изучили кинетику адсорбции полноразмерного белка М1 и его NM-домена на различных модельных липидных мембранах в условиях ранних эндосом. Мы показали, что данный белок является активным участником процесса перестройки вирусной мембраны в ходе эндоцитоза. Понижение рН среды с 7.0 до рН 5.0 приводит к разрушению мембраны при наличии адсорбированного на ней белка, причем эффект зависит от липидного состава бислоя.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-54-14006).

## УДК 544

**РАСЧЁТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОР-СОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ С РАЗЛИЧНЫМИ СТЕПЕНЯМИ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕДОКС ПОТЕНЦИАЛА И PH РАСТВОРА <sup>1</sup>****Задёр П.А. <sup>1</sup>, Конев Д.В. <sup>1,2</sup>, Воротынцев М.А. <sup>1</sup>**

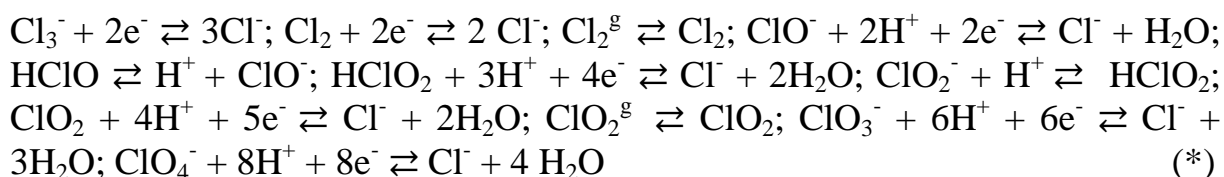
<sup>1</sup> Лаборатория проточных редокс-батарей и электроактивных материалов ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5; e-mail: [paul.zadyor@gmail.com](mailto:paul.zadyor@gmail.com)

<sup>2</sup> ИПХФ РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, Пр-т. Академика Семёнова, 1

В работе проводился термодинамический расчет равновесного и квазиравновесных составов водных растворов хлор-содержащих веществ с различными степенями окисления атомов хлора в зависимости от редокс-потенциала и pH раствора. Анализ состава раствора выполнен для трёх предельных вариантов редокс-превращений внутри системы.

Thermodynamic calculation of the equilibrium and quasi-equilibrium compositions of aqueous solutions of Cl-containing substances of its various oxidation states has been carried out as a function of redox potential and pH of solution. Such analysis has been performed for three limiting variants.

В расчётах рассматривались хлор-содержащие соединения со степенями окисления атома хлора от -1 до +7 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2$  в растворённой и газовой формах,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  в растворённой и газовой формах,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ), способные обратимо переходить друг в друга в результате протонирования/депротонирования, химических, физических и электрохимических процессов, например:



где индекс "g" – означает, что вещество находится в газовой форме над раствором.

Следует подчеркнуть, что скорости большинства таких электрохимических процессов (особенно это касается процессов, содержащих соединения атомов хлора с положительной степенью окисления, в которых происходит перенос нескольких электронов) очень малы, поэтому равновесие между соответствующими Cl-содержащими

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда РФ, проект № 20-63-46041.

соединениями достигается через цепочку химических реакций, включающих соединения промежуточных степеней окисления, что, однако, приводит к тем же равновесным отношениям для концентраций.

Работа посвящена расчётам равновесных и квазиравновесных составов растворов указанных хлор-содержащих веществ в зависимости от редокс-потенциала,  $E$ , и pH при суммарной концентрации атомов хлора 0.5 М.

Ввиду очень низких значений  $pK_a$  сильных кислот:  $HCl$ ,  $HClO_3$  и  $HClO_4$ , их недиссоциированные формы не учитывались.

Константы парообразования, депротонирования, химических и электрохимических равновесий были взяты из литературных источников [1-4].

Пример результатов вычислений представлен на рисунке 1 в линейных и полулогарифмических координатах.

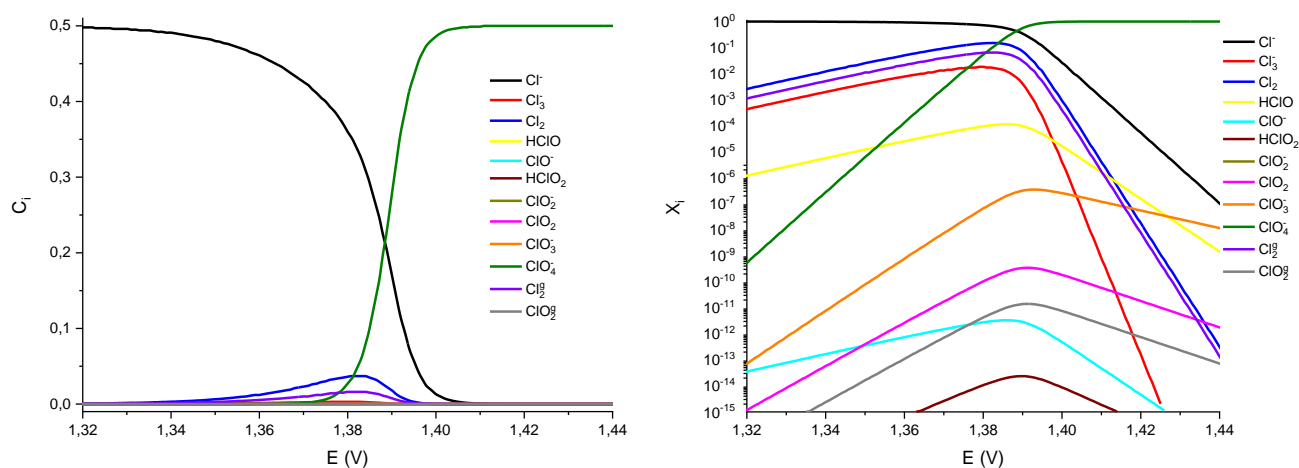


Рис. 1. Зависимость равновесной системы от редокс потенциала,  $E$ , при  $pH=0$  и общей концентрации Cl-атомов,  $C_{TOT}=0.5M$ .

## Литература

1. Bard A.J. Standard potentials in aqueous solutions. Marcel Dekker Inc., New York, 1985.
2. Sander R., Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. Germany. 1999.
3. Fa'bia'n I., Gordon G. // Complex Formation Reactions of the Chlorite Ion // Inorg. Chem. 1991. vol. 30. pp. 3785-3787.
4. Stanbury D.M., Figlar J.N. // Vanishingly slow kinetics of the  $ClO_2/Cl^-$  reaction: its questionable significance in nonlinear chlorite reactions // Coordination Chemistry Reviews. 1991. vol. 187, №1, pp 223-232.

УДК 544

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕЛКА-ПРЕДШЕСТВЕННИКА БЕТА-АМИЛОИДА С МОДЕЛЬНЫМИ БИОЛОГИЧЕСКИМИ МЕМБРАНАМИ <sup>1</sup>****Краснобаев В.Д.<sup>1,2</sup>, Батищев О.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31к5; e-mail: [krasnobaev@phystech.edu](mailto:krasnobaev@phystech.edu)

<sup>2</sup> МФТИ (НИУ), 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

Белок-предшественник бета-амилоида (APP) играет ключевую роль в развитии болезни Альцгеймера. Его патогенность может зависеть от липидного окружения, в частности, от фазового состояния мембраны. Некоторые исследования связывают это с тем, что основным компонентом жидко-упорядоченной липидной фазы является холестерин, взаимодействие с которым может регулировать активность APP.

Amyloid precursor protein (APP) plays a key role in the development of Alzheimer's disease. Its pathogenicity may depend on the lipid environment, in particular, on the phase state of the membrane. Some studies attribute this to the fact that the main component of the liquid-ordered lipid phase is cholesterol, an interaction with which can regulate the activity of APP.

С помощью атомно-силовой микроскопии на модельных липидных мембранах нами было обнаружено, что в зависимости от содержания холестерина в липидном бислое изменяются структуры, формируемые белком APP. Кроме того, наблюдается заметное общее смещение распределения белковых формирований в сторону жидко-неупорядоченной липидной фазы и границы фаз по сравнению с жидко-упорядоченной.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-54-74001.



УДК 544.6

**ВЛИЯНИЕ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ  
АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ННК GE<sup>1</sup>****Кудряшова Ю.О.<sup>1</sup>, Гаврилин И.М.<sup>1,2</sup>, Кулова Т.Л.<sup>1</sup>, Скундин А.М.<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: <mailto:Yulia.kudryashova@mail.ru><sup>2</sup> МИЭТ, 119071, Зеленоград, площадь Шокина, д.1.

Необходимость применения добавки виниленакарбоната (ВК) к стандартному электролиту на основе пропиленкарбоната (ПК) для литий- и натрий-ионных аккумуляторов обусловлена повышением их стабильности и снижением необратимой емкости при циклировании анодов на основе нитевидных нанокристаллов германия (ННК Ge), синтезированных как было описано в [1].

The need to use an additive of vinylene carbonate (VC) to a standard electrolyte based on propylene carbonate (PC) for lithium- and sodium-ion batteries is due to an increase in their stability and a decrease in irreversible capacity when cycling anodes based on filamentous germanium nanocrystals (Ge NNC) synthesized as described in [1].

Установлено, что добавка 2 масс. % ВК к 1М LiClO<sub>4</sub> в смеси ПК-диметоксиэтан (ДМЭ) (7:3) приводит к снижению необратимой емкости ННК Ge до 360 мАч/г, в то время как без добавки она составляла 1900 мАч/г. Кроме того, обратимая (анодная) емкость ННК Ge в электролите с добавкой ВК составила около 1500 мАч/г, а в электролите без добавок не превышала 1000 мАч/г. Необратимая емкость на первом цикле нитевидных наноструктур германия в натрийсодержащем электролите (1 М NaClO<sub>4</sub> в ПК-ЭК (1:1)), составила 75 и 21.5 мАч/г в электролите без добавки виниленакарбоната и с добавкой виниленакарбоната, соответственно.

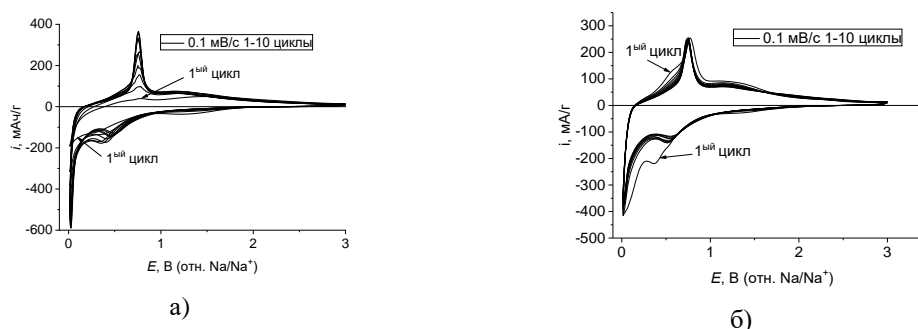


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы нитевидных наноструктур германия в натрийсодержащем электролите без добавки (а) и с добавкой 2 % виниленакарбоната (б). Скорость развертки потенциала и номера циклов указаны на рисунках

**Литература**

I. M. Gavrilin, V. A. Smolyaninov, A. A. Dronov, S. A. Gavrilov, A. Yu. Trifonov, T. L. Kulova, A. A. Kuz'mina, and A. M. Skundin // *Russ. J. Electrochem*

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-79-10312.

УДК 544.6.018.22

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОТКЛИКА МАССИВА ЗАГЛУБЛЕННЫХ НАНОЭЛЕКТРОДОВ<sup>1</sup>****Леонтьев А.П., Напольский К.С.***МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1;**e-mail: [Leontyev@inorg.chem.msu.ru](mailto:Leontyev@inorg.chem.msu.ru)*

Пористые плёнки анодного оксида алюминия активно применяются для формирования массивов (заглубленных) нанoeлектродов и темплатного электроосаждения металлов. В ходе данной работы с помощью численного моделирования хроноамперограмм и вольтамперограмм изучены особенности использования темплата.

Porous anodic aluminium oxide films are widely used in templated electrodeposition and for the preparation of (recessed) nanoelectrodes arrays. Here the features of porous film modified electrodes were studied using numerically simulated current transients and cyclic voltammograms.

Массивы заглубленных нанoeлектродов на основе пористых плёнок анодного оксида алюминия (АОА) являются универсальной платформой для создания электрохимических сенсоров [1]. В этом случае функциональный материал на поверхности нанoeлектрода окружён стенками пор, что может существенно увеличить операционную и механическую стабильность сенсора. Кроме того, АОА широко применяется в качестве матрицы для темплатного электроосаждения массивов одномерных наноструктур (нанонитей, нанотрубок) [2]. В обоих случаях важно понимать, какие особенности вносит в систему непосредственно темплат.

В данной работе мы предлагаем численное решение диффузионной задачи для системы, в которой и окисленная, и восстановленная формы находятся в растворе. Хроноамперограммы и вольтамперограммы окислительно-восстановительных процессов рассчитывали с помощью численного решения второго уравнения Фика. Ввиду малости диаметра пор и расстояния между ними, радиальной составляющей диффузии пренебрегали. Особенностью моделируемой системы является переход от внутренней диффузии в каналах темплата к внешней. Поэтому в систему уравнений вводили дополнительное краевое условие непрерывности диффузионного потока: интегральный поток вещества к поверхности темплата должен быть равен интегральному потоку ионов внутри его каналов.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90277) и гранта Президента РФ (МК-1959.2020.3).

На хроноамперограммах можно выделить три характерных участка. На первом этапе диффузионный фронт развивается внутри цилиндрических пор, в результате чего транзистент тока описывается уравнением Коттрела, если площадь массива нанoeлектродов умножить на пористость темплата. На больших временах диффузионный слой значительно превышает толщину темплата, и ток стремится к значению диффузионного тока для плоского электрода. Время начала переходного этапа, в соответствии с уравнением Коттрелла, зависит от толщины пористой плёнки и не зависит от её пористости.

Циклические вольтамперограммы ведут себя аналогично хроноамперограммам. При высоких скоростях развёртки плотность тока пика пропорциональна пористости темплата, а расстояние между пиками подчиняется классической Николсоновской зависимости (рис. 1). При низких скоростях развёртки темплат эквивалентен тонкой изолирующей плёнке, которая эффективно уменьшает кинетический ток и, как следствие, кажущуюся константу скорости. В переходном диапазоне скоростей развёртки наблюдается локальный максимум расстояния между пиками. В окрестности оптимальной скорости развертки потенциала внешний диффузионный поток настолько велик, что значительно замедляет расхождение ионов в устье пор, в результате чего форма вольтамперограмм приближается к стационарной, а расстояние между пиками увеличивается. При использовании темплатов толщиной 50 мкм максимум расстояния между пиками наблюдается при скорости развертки потенциала около 10 мВ/с.

#### Литература

1. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Leontiev A.P., Klimenko A.A., Napolskii K.S. // Beilstein J. Nanotechnol. 2021, 12, С. 957–964.
2. Давыдов А.Д., Волгин В.М. // Электрохимия 2016, 52, №12, С. 905–933.

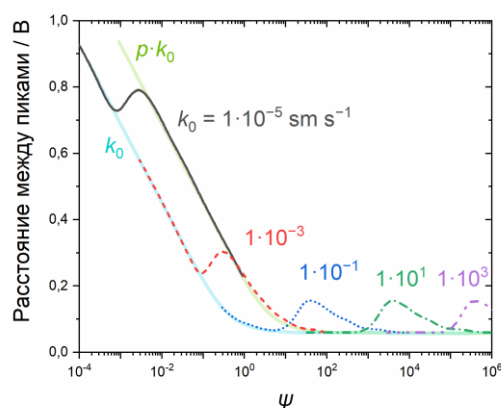


Рис. 1. Зависимость расстояния между пиками на численно смоделированных циклических вольтамперограммах от параметра  $\Psi$  для окислительно-восстановительных пар с константой скорости  $1 \cdot 10^{-5} \text{ см с}^{-1}$  (сплошная линия),  $1 \cdot 10^{-3} \text{ см с}^{-1}$  (штриховая линия),  $1 \cdot 10^{-1} \text{ см с}^{-1}$  (линия из точек),  $1 \cdot 10^1 \text{ см с}^{-1}$  (штрихпунктирная линия) и  $1 \cdot 10^3 \text{ см с}^{-1}$  (штрихпунктирная линия с двумя точками). параметры моделирования:  $\phi = 50 \text{ мкм}$ ,  $p = 10\%$ ,  $\alpha = 0.5$ ,  $E^0 = 0 \text{ В}$ ,  $E_{CT} = 0.5 \text{ В}$ ,  $E_{OEP} = -0.5 \text{ В}$ ,  $C_{OX} = 1 \text{ мМ}$ ,  $D_{OX} = D_{RED} = D_{OX,S} = D_{RED,S} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ .

УДК 544.65

# ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АКТИВНОЙ МАССЫ СЕРНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ<sup>1</sup>

Ли С.А.<sup>1,2</sup>, Рыжикова Е.В.<sup>1,2</sup>, Скундин А.М.<sup>1,2</sup>, Кулова Т.Л.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет «МЭИ»,  
111250, Москва, Красноказарменная улица, д.14; e-mail: [li.sergey.99@mail.ru](mailto:li.sergey.99@mail.ru)

Известно, что характеристики литий-серных аккумуляторов зависят от многих факторов, в том числе от состава и способа приготовления активной массы серного электрода. Именно этой теме и посвящено данное исследование.

Is known the characteristics of lithium-sulfur batteries depend on many factors, including the composition and method of preparing the active mass of the sulfur cathode. This research is devoted to this topic.

В данной работе было исследовано влияние способа синтеза активных веществ серного электрода на характеристики литий-серных аккумуляторов. Были протестированы четыре

вида активной массы для положительных электродов аккумулятора. В первой активной массе использовалась смесь серы, электропроводящей добавки в виде сажи и ПВДФ, во второй использовались композит серы и мезопористого углерода (МПУ), обработанного в процессе приготовления азотной кислотой  $\text{HNO}_3$ , в третьей массе был такой же состав,

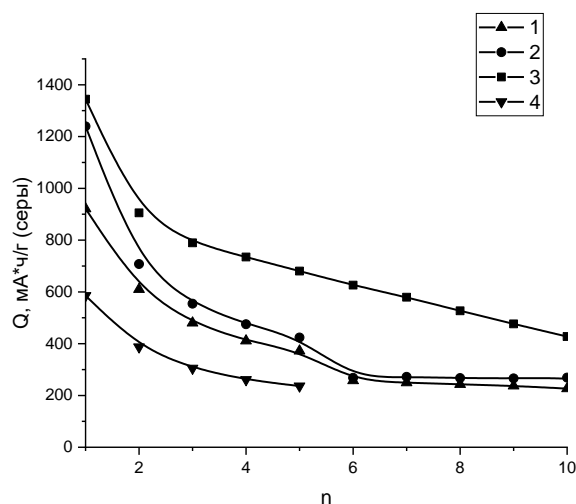


Рисунок 1. Зависимости разрядной ёмкости ( $Q$ ) от номера цикла ( $n$ ) аккумуляторов с разными активными массами серного электрода: 1 - с МПУ без обработки  $\text{HNO}_3$ , 2 - с МПУ после обработки  $\text{HNO}_3$ , 3 - с сажей, 4 - с УНТ.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

но углерод ничем не обрабатывался, а в четвертом случае роль электропроводящей добавки в композите играли углеродные нанотрубки (УНТ).

На рисунке 1 видно, что обработка мезопористого углерода азотной кислотой способствует некоторому росту начальной ёмкости аккумулятора; серный электрод с сажой имеет более высокую ёмкость по сравнению с тем, в котором использовался МПУ, но также имеет большую скорость деградации; серный электрод с УНТ имеет наиболее низкую начальную ёмкость, но относительно малую скорость деградации.

Исходя из вышеописанных результатов, можно сделать вывод, что обработка углеродных добавок азотной кислотой может привести к улучшению характеристик литий-серного аккумулятора. Сажа является наиболее подходящим претендентом в качестве проводящей добавки серного катода.

УДК 554.653.2/3

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В  $\text{Li}^+$  СОДЕРЖАЩЕМ  
АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ВРАЩАЮЩЕМся ДИСКОВОМ  
ЭЛЕКТРОДЕ С КОЛЬЦОМ**

**Панченко Н.В.<sup>1,2</sup>, Богдановская В.А.<sup>1</sup>, Радина М.В.<sup>1</sup>, Кузов А.В.<sup>1</sup>  
Андреев В.Н.<sup>1</sup>, Новиков В.Т.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина, Российской академии наук, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия; e-mail: [nadv.09@yandex.ru](mailto:nadv.09@yandex.ru)*

На вращающемся дисковом электроде с кольцом определена роль природы растворителя и материала положительного электрода в реализации пути и механизма формирования  $\text{Li}_2\text{O}_2$  на электроде из стеклоуглерода и углеродных нанотрубок в электролите на основе  $\text{LiClO}_4$  и апротонных растворителей: ДМСО, ДМФА, тетраглим.

On a rotating ring- disk electrode the role of the nature of the solvent and the material of the positive electrode in the path and mechanism of the formation of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  on the glassy carbon and carbon nanotubes electrodes in the  $\text{LiClO}_4$  electrolyte and solvents DMSO, DMF, tetraglyme was investigated.

Высокое перенапряжение реакции восстановления кислорода (РВК) и окисления  $\text{Li}_2\text{O}_2$  до  $\text{O}_2$  на положительном электроде, вызванное осаждением неэлектропроводного пероксида лития ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) – продукта РВК в апротонном  $\text{Li}^+$ содержащем электролите – снижает характеристики  $\text{Li}-\text{O}_2$  аккумулятора. Формирование  $\text{Li}_2\text{O}_2$  осуществляется как в объёме раствора, так и на поверхности электрода. Реализация объёмного пути способствует осаждению на электроде  $\text{Li}_2\text{O}_2$  в форме тороидов, которые окисляются более эффективно по сравнению с плёнками  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , формирующимися непосредственно на электроде. Вклад того или иного пути зависит от сольватирующей способности растворителя и природы материала положительного электрода. С целью изучения пути РВК в зависимости от этих параметров в настоящей работе использовали вращающийся дисковый электрод с кольцом (ВДЭК).

Измерения проводили на дисковом (стеклоуглерод) и кольцевом (Au) электроде. ЦВА, записанные на ВДЭК в электролите на основе  $\text{LiClO}_4$  и растворителей ДМФА, ДМСО и тетраглима представлены на рис.1. Величина  $Q_{\text{Кольца}}$ , полученная интегрированием тока на кольце, пропорциональна содержанию  $\text{O}_2^-$  на кольце. Сопоставление этих величин

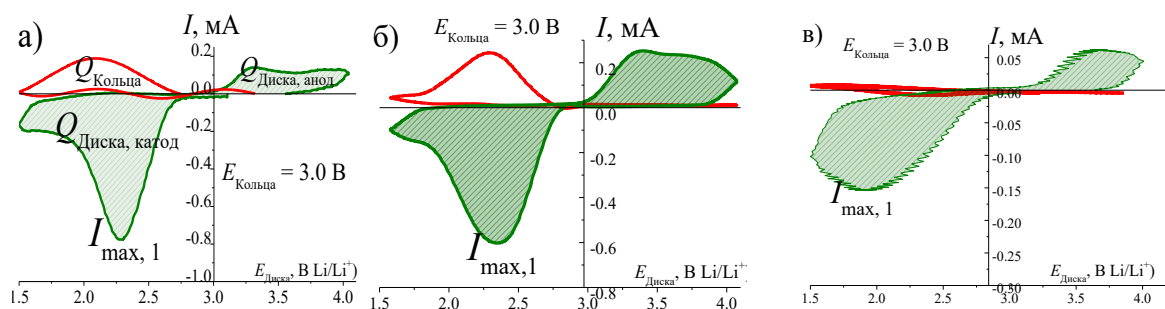


Рис.1. ЦВА, полученные на ВДЭК в электролите 0.25 М LiClO<sub>4</sub>: а) ДМФА б) ДМСО в) тетраглим;  $Q$  на ЦВА – величины количества электричества, пошедшего на процессы:  $Q_{\text{Диска, катод}}$  – восстановление O<sub>2</sub> на диске ( $I_{\text{max, 1}}$  – ток в максимуме пика восстановления),  $Q_{\text{Диска, анод}}$  – окисление Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на диске,  $Q_{\text{Кольца}}$  – окисление супероксида на кольце.

в трёх растворителях позволяет заключить, что в ДМСО и ДМФА генерируется наибольшее содержание O<sub>2</sub><sup>•−</sup>. В свою очередь, это свидетельствует об объёмном пути формирования Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Низкая величина  $Q_{\text{Кольца}}$ , полученная для тетраглима, указывает на формирование Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на поверхности дискового электрода. Корреляция  $Q_{\text{Кольца}}$  и величины ДЧ (ккал/моль: ДМСО = 29.8, ДМФА = 26.6, тетраглим = 16) отражает ключевую роль сольватации Li<sup>+</sup> в реализации пути формирования Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в апротонном растворителе.

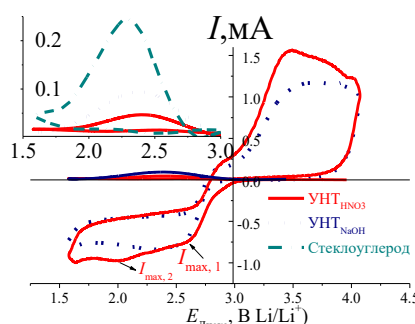


Рис.2. ЦВА, полученные в электролите на основе ДМСО на: УНТ<sub>NaOH</sub>, УНТ<sub>HNO3</sub>. ЦВА на кольцо для стеклоуглерода из рис.1б.

Замена гладкого электрода на пористый материал сопровождается изменением ЦВА (рис.2), связанными с особенностями структуры УНТ. Снижение величины  $Q_{\text{Кольца}}$  вызвано формированием O<sub>2</sub><sup>•−</sup> в глубине пор УНТ, препятствующим переходу частицы на кольцо. Отсутствие пассивации на УНТ, вызывающей снижение тока ( $I_{\text{max,1}}$ ) на стеклоуглероде (рис.1), обеспечивается за счёт большой площади поверхности и пористости УНТ, что позволяет получить плато катодного предельного тока (рис.2). Наличие катодной волны при потенциале около 2.0 В ( $I_{\text{max, 2}}$ ) на УНТ<sub>HNO3</sub> соответствующей образованию Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> через адсорбцию LiO<sub>2</sub> на поверхности электрода [1], и её отсутствие на УНТ<sub>NaOH</sub> и стеклоуглероде свидетельствует о разных механизмах формирования Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в зависимости от природы материала.

Методом ВДЭК показано, что наряду с природой растворителя материал электрода является активным участником в РВК, который влияет на механизм и путь образования Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в апротонном электролите.

### Литература

1. Alina I. Inozemtseva et al. On the catalytic and degradative role of oxygen-containing groups on carbon electrode in non-aqueous ORR. Carbon, 2021, 176, 632 – 641.



УДК 577.352.335

**ВЛИЯНИЕ АМФИПАТИЧЕСКИХ ПЕПТИДОВ НА  
КЛАСТЕРИЗАЦИЮ ЛИПИДНЫХ ЖИДКО-УПОРЯДОЧЕННЫХ  
ДОМЕНОВ<sup>1</sup>****Пинигин К.В., Галимзянов Т.Р., Акимов С.А.**

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: [pinigin@phystech.edu](mailto:pinigin@phystech.edu)*

В рамках теории упругости липидных мембран показано, что амфипатические пептиды приводят к повышению энергетического барьера слияния жидко-упорядоченных доменов, что может приводить к неправильной регуляции кластеризации доменов и неблагоприятным последствиям для нормальных клеточных процессов.

Within the framework of the theory of lipid membrane elasticity, we show that amphipathic peptides lead to the increase in the fusion energy barrier of liquid-ordered domains, which can lead to the misregulation of domain clustering and adverse consequences for normal cellular processes.

Гетерогенный липидный состав клеточных мембран живых клеток приводит к фазовому разделению, в результате которого образуются жидко-упорядоченные домены, также называемые рафтами. Мембранные компоненты могут по-разному распределяться между фазами, в некоторых случаях накапливаясь в рафтах. Определённые клеточные процессы, такие как иммунный ответ, передача сигнала или поляризованная сортировка, задействуют слияние доменов малого размера, что позволяет активировать взаимодействие различных рафтовых компонентов. В данной работе [1, 2] в рамках классической теории упругости, адаптированной для липидных мембран, мы показали, что при адсорбировании амфипатических пептидов на мембрану, содержащую жидко-упорядоченные домены, происходит повышение энергетического барьера слияния доменов. Амфипатические пептиды в настоящее время рассматриваются как перспективные антимикробные средства. Результаты данной работы показывают, что воздействие таких пептидов на здоровые клетки организма может приводить к неправильной регуляции кластеризации доменов и неблагоприятным последствиям для нормальных клеточных процессов. Это указывает на необходимость более тщательного тестирования амфипатических пептидов при использовании их в качестве лекарственных средств.

**Литература**

1. Pinigin K.V., Galimzyanov T.R., Akimov S.A. // Membranes. 2021. 11. № 11. С. 797.
2. Pinigin K.V., Galimzyanov T.R., Akimov S.A. // Biol. membrany. 2021. 38. № 3. С. 163.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



УДК 544.653; 621.355

# ФОСФИД ГЕРМАНИЯ - НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ<sup>1</sup>

**Рыжикова Е.В.<sup>2</sup>, Кулова Т.Л.<sup>1</sup>, Скундин А.М.<sup>1</sup>, Кудряшова Ю.О.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ»,  
111250, Москва, Красноказарменная улица, д.14; e-mail: [jeny4880523@gmail.com](mailto:jeny4880523@gmail.com)

Методом испарения-конденсации красного фосфора на поверхность нитевидных наноструктур германия был синтезирован фосфид германия (GeP). Установлено, что синтезированный GeP способен обратимо внедрять натрий.

Germanium phosphide (GeP) is synthesized by red phosphorus evaporation-condensation on the surface of germanium nanowires. The synthesized GeP was found to be capable of reversibly inserting sodium.

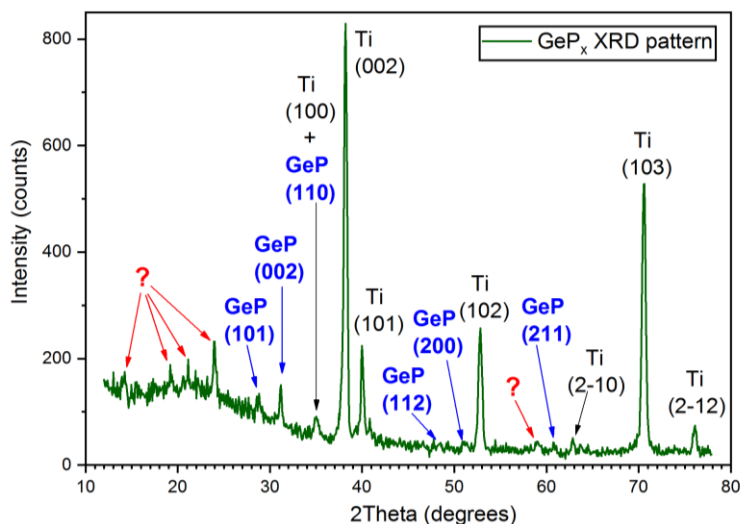


Рис. 1. Рентгенограммы образца GeP на титановой подложке.

Разработка новых энергоёмких анодных и катодных материалов позволит натрий-ионным аккумуляторам увеличить свою конкурентоспособность на мировом рынке. Фосфид германия – один из перспективных материалов для отрицательных электродов, имеющий высокую удельную ёмкость (причем теоретические значения

достигают 1550 мАч/г), а также способный к обратимому внедрению ионов натрия с образованием сплавов  $\text{Na}_y\text{Ge}$  и  $\text{Na}_z\text{P}$ , где  $(0 < y \leq 3,75)$  и  $(0 < z \leq 3)$ . В настоящей работе был синтезирован фосфид германия для

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 21-13-00160).

определения его способности работать в качестве отрицательного электрода (анода) натрий-ионного аккумулятора.

Синтез фосфида германия состоял из нескольких стадий: сначала на титановую пластинку были нанесены нитевидные нанокристаллы германия (GeNK), такой метод описан в [1]; далее в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона образцы GeNK помещали в ампулы, добавляли красный фосфор и герметично закрывали. Затем эти ампулы помещали в трубчатую печь, нагревали до температуры 650 °С, выдерживали в течение 30 мин., а затем оставляли на естественное охлаждение. Таким образом, обработкой нановолокон германия парами красного фосфора (методом испарения-конденсации) был получен фосфид германия GeP, структура которого была определена рентгеноструктурным и электронно-дисперсионным анализами. На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированного образца. Здесь хорошо видны пики от титановой подложки, а также большой набор пиков, относящихся к фосфиду германия GeP.

Электрохимические измерения GeP проводили в трехэлектродных ячейках, в которых рабочий электрод – фосфид германия, вспомогательный и электрод сравнения изготовлены из натрия, накатанные на подложку из никелевой фольги. Электроды разделяли полипропиленовым сепаратором толщиной 15 мкм. В качестве электролита использовали 1 М NaClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбонат – этиленкарбонат (1:1). Содержание воды в электролитах, определенное методом кулонометрического титрования по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 15 ppm. Все операции по сборке ячеек и заливке их электролитом проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона.

По результатам циклической вольтамперометрии сделан вывод, что полученный материал способен к обратимому внедрению ионов натрия, и может использоваться для отрицательных электродов в натрий-ионных аккумуляторах. Обратимая ёмкость фосфида германия составляет около 1300 мАч/г при токе 0.017 С и около 130 мАч/г при токе 0.28 С.

### Литература

1. Gavrilin I.M., Smolyaninov V.A., Dronov A.A., Gavrilov S.A., Trifonov A.Yu., Kulova T.L., Kuz'mina A.A. and Skundin A.M. // Electrochemical insertion of sodium into nanostructured materials based on germanium. *Mendeleev Commun.*, 28 (2018) 659.

УДК 544.653.3

# АБИОТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ НА ДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ЗОЛОТО И ПЛАТИНУ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ

**Сударев Г.М., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.**

<sup>1</sup> Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: [SudarevGM@yandex.ru](mailto:SudarevGM@yandex.ru)

Проведены модельные исследования трёх каталитических систем на основе Pt и Au, синтезированных на разных носителях. Определена эффективность катализаторов в процессе окисления глюкозы, установлен наиболее активный катализатор и устойчивый носитель для него.

Investigations of three catalytic systems based on Pt and Au synthesized on different carriers have been carried out under model conditions. The efficiency of catalysts in the process of glucose oxidation has been determined, the most active catalyst and stable carrier for it have been established.

Реакция электроокисления глюкозы является одной из первых изучаемых электродных реакций и протекает многостадийно с образованием ряда промежуточных продуктов. В настоящее время глюкоза

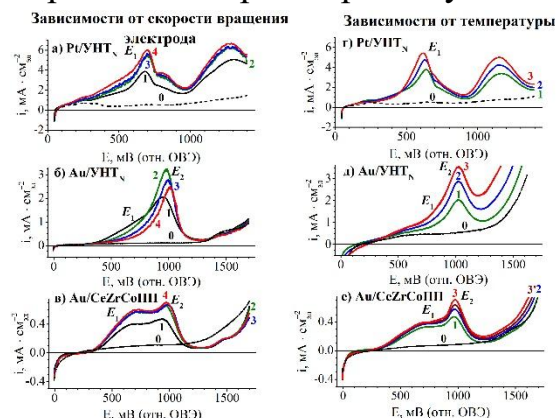


Рис. 7. Прямой ход ЦВА в фоновом растворе (0 – стационарный электрод, 30 °С) и в присутствии 0.05 М  $C_6H_{12}O_6$  при разных скоростях вращения электрода (1 – стационарный электрод; 2 – 650 об · мин<sup>-1</sup>; 3 – 940 об · мин<sup>-1</sup>; 4 – 1530 об · мин<sup>-1</sup>) и разных температурах на стационарном электроде (1 – 30 °С; 2 – 40 °С; 3 – 50 °С; 3' – 45 °С).

( $C_6H_{12}O_6$ ), как органический субстрат, используется в различных электрохимических процессах: в абиотических и биотопливных элементах  $C_6H_{12}O_6/O_2$  проводят её анодное окисление и катодное восстановление не только с целью выработки электроэнергии, но и для получения важных промежуточных продуктов, таких как глюконовая ( $C_6H_{12}O_7$ ), глюкариновая ( $C_6H_{10}O_8$ ) кислоты и сорбит ( $C_6H_{14}O_6$ ), соответственно. В дальнейшем эти продукты могут быть использованы в медицинской и пищевой промышленности [1].

Полиольным методом на разных носителях (углеродные нанотрубки (УНТ) и смесь оксидов Ce и Zr) были синтезированы три катализатора: один на основе Pt (19 масс. %

Pt/УНТ<sub>N</sub>) и два на основе Au (24 масс. % Au/УНТ<sub>N</sub> и 10 масс. % Au/CeZrCoПП<sup>1</sup>).

Исследования проводили в трёхэлектродной электрохимической ячейке с пространственно разделёнными электродами, заполненной фосфатным буферным раствором (рН = 8). Использовали методы циклической вольтамперометрии, также использовался метод вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Циклические вольтамперограммы (ЦВА) записывали в фосфатном буферном растворе в присутствии 0.05 М С<sub>6</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>6</sub> на стационарном и вращающемся электроде (рис. 1а, б, в) и при разных температурах раствора на стационарном электроде (рис. 1г, д, е). Наибольшие пиковые плотности тока окисления С<sub>6</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>6</sub> до С<sub>6</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>7</sub> были получены для катализатора Pt/УНТ<sub>N</sub>. Показано, что при переходе от стационарного электрода к вращающемуся во всех трёх случаях наблюдается повышение пиковой плотности тока окисления С<sub>6</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>6</sub>, а при дальнейшем увеличении скорости вращения заметных изменений пиковой плотности тока не происходило, что может свидетельствовать о том, что процесс окисления С<sub>6</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>6</sub> протекает преимущественно в адсорбированном состоянии. При увеличении температуры происходит увеличение пиковой плотности тока окисления С<sub>6</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>6</sub>, для выбора рабочей температуры топливного элемента С<sub>6</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>6</sub>/О<sub>2</sub> необходимо определить оптимальную температуру.

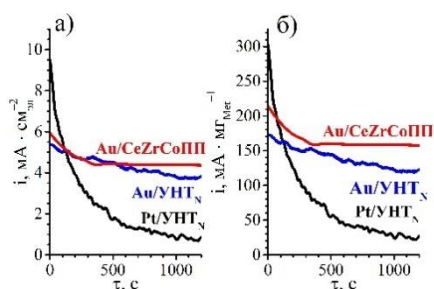


Рис. 8. Транзиенты плотности тока, выраженные в удельных геометрических (а) и массовых (б) показателях.

Также исследовали процесс электроокисления С<sub>6</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>6</sub> во времени при потенциалах её окисления ( $E_1$ ,  $E_2$ , рис. 1). Записывали транзиенты плотности тока при этих потенциалах (рис. 2а, б). Наиболее устойчивый транзист и, следовательно, наименьшее падение плотности тока, был получен для катализатора Au/CeZrCoПП.

Катализатор Au/CeZrCoПП является перспективным для электроокисления С<sub>6</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>6</sub>, т.к. показал хорошую устойчивость по плотности тока во времени. Необходимо оптимизировать состав данного катализатора с целью повышения его характеристик и дальнейшего использования в топливном элементе С<sub>6</sub>Н<sub>12</sub>О<sub>6</sub>/О<sub>2</sub>.

### Литература

1. Opallo M., Dolinska J. Glucose Electrooxidation. In: Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry. – Elsevier. – 2018. – V. 5.2. – P. 633–642. doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.13331-1

<sup>1</sup> Смесь оксидов Се и Zr была предоставлена ИОНХ РАН. Обработана в лаборатории электрокатализа ИФХЭ РАН методом пиролиза в инертной атмосфере в присутствии тетраметоксифенилпорфирина кобальта (СоПП).

УДК 544.653

**ДЕГРАДАЦИЯ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ОКСИДА НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА, АЛЮМИНИЯ ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ<sup>1</sup>****Чиркова Е.В.<sup>1,2</sup>, Кулова Т.Л.<sup>1</sup>, Гаврилин И.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ»,  
111250, Москва, Красноказарменная улица, д.14; e-mail: [jenvy4880523@gmail.com](mailto:jenvy4880523@gmail.com)

Исследована зависимость разрядной ёмкости электродов на основе  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) при длительном циклировании. Установлено, что на первых 10–15 циклах деградация NCA связана с ростом твердоэлектролитной пленки и увеличением сопротивления переноса заряда. На последующих циклах деградация NCA связана с замедлением диффузии лития в NCA.

The dependence of the discharge capacity of electrodes based on  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) during long-term cycling has been investigated. It was found that in the first 10–15 cycles, the degradation of NCA is associated with an increase in the solid electrolyte film and an increase in the charge transfer resistance. In subsequent cycles, the degradation of the NCA is associated with a slowdown in the diffusion of lithium in the NCA.

Слоистый оксид никеля, кобальта, алюминия ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , NCA) является перспективным материалом положительного электрода (катода) для литий-ионных аккумуляторов. Его практическая разрядная емкость составляет более 200 мАч/г, что превышает разрядную емкость широко используемого в настоящее время кобальтата лития ( $\text{LiCoO}_2$ ). Основной недостаток NCA – деградация при циклировании. В настоящем исследовании с помощью методов хронопотенциометрии, циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса изучены причины деградации NCA при циклировании.

Электроды для электрохимических исследований были изготовлены из коммерческого  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (GELON, China) по стандартной намазной технологии [1]. Электрохимические измерения NCA проводили в трехэлектродных ячейках, в которых NCA был рабочим электродом, а два литиевых электрода – вспомогательным и электродом сравнения. В качестве электролита использовали 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбонат-диметоксиэтан (7:3). Содержание воды в электролитах определено методом кулонометрического титрования по Фишеру и не превышало

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-79-10312).

15 ppm. Сборка ячеек проводилась в уже упомянутом герметичном перчаточном боксе.

По результатам циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии и спектроскопии электрохимического импеданса сделан вывод, что на первых 10–15 циклах деградация NCA связана с ростом твердоэлектролитной пленки на частицах NCA и увеличением сопротивления переноса заряда. На последующих циклах деградация NCA связана с изменением процесса твердофазной диффузии лития в NCA.

### Литература

1. Kuz'mina A.A., Kulova T.L., Tuseeva E.K., Chirkova E.V. Specific Features in the Low-Temperature Performance of Electrodes of Lithium-Ion Battery // Russian Journal of Electrochemistry, 56 (2020) 899.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

## СЕКЦИЯ

### «ОБЪЕДИНЕННАЯ СЕКЦИЯ КАНДИДАТОВ НАУК»

#### НЕУСТОЙЧИВЫЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ

*Волков М.А.* ..... 6

#### НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗМЕРЕНИЮ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ КОНТАКТА ЛЬДА С ЛЬДОФОБНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

*Емельяненко К.А., Филин Д.В.* ..... 7

#### СТРУКТУРИЗАЦИЯ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНOK НА СПЛАВЕ МА8

*Лучкин А.Ю.* ..... 9

#### ГИДРОФОБНЫЕ И ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНOK ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АДЗ1

*Семилетов А.М.* ..... 12

#### ПОИСК ЛИГАНДОВ ДЛЯ НОВЫХ ОСТЕОТРОПНЫХ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ В РЯДУ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

*Цебрикова Г.С. 1, Баулин В.Е. 2, Рагулин В.В. 2, Соловьев В.П. 1,  
Митрофанов Ю.А. 3, Клементьева О.Е. 3, Кодина Г.Е. 3, Цивадзе  
А.Ю.* ..... 14

#### ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В КАЧЕСТВЕ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ И МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

*Шолохова А.Ю.* ..... 16

## СЕКЦИЯ

### «ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

#### ПРЕДОРГАНИЗАЦИЯ ДИТИА-АЗА-КРАУН-ЭФИРНОГО ХРОМОИОНОФОРА НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО СВЯЗЫВАНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ

*Александрова А.В., Бакиров А.В., Щербина М.А., Селектор С.Л.* ..... 21

# СИНТЕЗ, ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ НОВЫХ КАТИОННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ-ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ АФДТ

*Бунин Д.А., Мартынов А.Г., Сафонова Е.А., Константинова А.Н., Батищев О.В., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.....* 23

## САМОСБОРКА УЛЬТРАТОНКИХ ГИБРИДОВ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕН/ОКСИД ГРАФЕНА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ: НОВЫЙ МЕТОД СИНЕРГЕТИЧЕСКОГО УСИЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА БЕЗ ДОПИРОВАНИЯ

*Гусарова Е.А., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Александров А.Е., Аверин А.А., Тамеев А.Р., Калинина М.А.* 25

## ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАТОВ ФОСФОРА (V)

*Ефимова И.А., Сафонова Е.А., Акасов Р.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. ....* 27

## СИНЕРГИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СМЕСИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТРИЦ НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА

*Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Некрасов А.А.....* 29

## ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНЫ ДЛЯ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Коробков С.М., Бирин К.П., Ходан А.Н., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. ....* 31

## РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

*Куцыбала Д.С., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Селектор С.Л.....* 33

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПИРИДИН-СОДЕРЖАЩЕГО ЙОДИДНОГО КЛАСТЕРА МОЛИБДЕНА(II) И ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА(II)

*Лобода П.А., Волостных М.В., Синельщикова А.А., Киракосян Г.А., Горбунова Ю.Г., Соколов М.Н., Цивадзе А.Ю... ..* 35

## МОДУЛЯЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ $\text{VOIPY}$ В 2D-СИСТЕМАХ С ПОМОЩЬЮ ПРЕДОРГАНИЗАЦИИ КАТИОНАМИ $\text{Zn}^{2+}$

*Матюшенкова В.М., Александрова А.В., Шокуров А.В., Волкова Ю.А., Селектор С.Л.....* 37



# БАКТЕРИОСТАТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИАМИННЫХ СИСТЕМ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ОЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА

*Меркулова М.С., Жаворонок Е.С., Седишев И.П., Сенчихин И.Н. .... 39*

## УПОРЯДОЧЕННЫЕ АНСАМБЛИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОПРОВОДОВ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ДВУХПАЛУБНЫХ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПАВ

*Наумова А.Д., Звягина А.И., Александров А.Е., Кузьмина Н.В.,  
Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Калинина М.А..... 41*

## ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАТИОННОГО ПОРФИРИНА И СИЛИКАГЕЛЯ

*Никулин В.О., Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. .... 43*

## АМБИВАЛЕНТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОРФИРИНОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

*Нугманова А.Г., Сафонова Е.А., Школин А.В., Тамеев А.Р.,  
Калинина М.А..... 45*

## НОВЫЙ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫЙ ФТАЛО- ОКСАНТРЕНОЦИАНИНАТ ИТТРИЯ(III): СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ АГРЕГАЦИИ

*Овченкова А.Е., Сафонова Е.А., Мартынов А.Г., Сенчихин И.Н.,  
Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. .... 47*

## ПИРАЗИНОПОРФИРИНЫ КАК ОСНОВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Поливановская Д.А., Абдулаева И.А., Бирин К.П., Горбунова Ю.Г.,  
Цивадзе А.Ю. .... 49*

## НОВЫЕ ЛАНТАНИД-СОДЕРЖАЩИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ

*Слободская С.С., Цебрикова Г.С., Илюхин А.Б., Иванова И.С.,  
Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю..... 51*

## СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ И СОЛЕЙ ЦИРКОНИЯ (IV)

*Торопов П.А., Синельщикова А.А., Горбунова Ю.Г. .... 53*

## ОЦЕНКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НАНОДИСПЕРСИЙ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ ХИТОЗАНОВ)

|  |    |
|--|----|
| <i>Уродкова Е.К., Урюпина О.Я., Жаворонок Е.С., Грамматикова Н.Э.,<br/>Сенчихин И.Н.</i> .....   | 55 |
| НОВАЯ ПИРЕНИЛ-ИМИДАЗОПОРФИРИНОВАЯ ДИАДА КАК<br>РАЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ РЕЦЕПТОР ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ<br>НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ      |    |
| <i>Шепелева И.И., Бирин К.П., Абдулаева И.А., Мартынов А.Г.,<br/>Селектор С.Л., Горбунова Ю.Г.</i> .....                                   | 57 |
| СТИМУЛОТРОПНЫЕ ЧАСТИЦЫ-КОНТЕЙНЕРЫ ИЗ КРЕМНЕЗЕМА:<br>СИНТЕЗ НА ГИБРИДНОМ ТЕМПЛАТЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА                                     |    |
| <i>Шишмакова Е.М.</i> .....  | 59 |
| ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-<br>ОРГАНИЧЕСКОГО КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА<br>UO-66 И ФОСФОНАТ-ЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНАТА<br>НИКЕЛЯ (II) |    |
| <i>Шлыков И.В., Бирин К. П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</i> .....  | 61 |
| НОВЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛ-АННЕЛИРОВАННЫЕ ПОРФИРИНЫ ДЛЯ<br>ОРГАНИЧЕСКОГО ФОТОКАТАЛИЗА  |    |
| <i>Шремзер Е.С., Бирин К.П., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</i> .....  | 63 |

## СЕКЦИЯ

### «ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И АДсорбЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ»

|  |    |
|--|----|
| ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ АКТИВАЦИИ НА КИНЕТИКУ<br>ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА СОСТАВА<br>«Al-2B-C <sub>графит</sub> », ПОЛУЧЕННОГО В ПАВ-СОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ |    |
| <i>Булатников Д.А., Ягудин Л.Д., Неволин Ю.М.</i> .....  | 67 |
| ОСОБЕННОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ ТРИАЗИНОВЫХ ГЕРБИЦИДОВ<br>НА ПОРИСТОМ ГРАФИТИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ   |    |
| <i>Гриневич О.И.</i> .....   | 69 |
| СОРБЕНТЫ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-<br>ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР   |    |
| <i>Князева М.К., Гринченко А.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.</i> .....  | 71 |

## СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНОГО СОСТОЯНИЯ НА ОКРАШЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Кузина Е.А. .... 73

## СОЗДАНИЕ ПРОГРАММНОГО МОДУЛЯ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Лебедев В. В. .... 74

## ИЗУЧЕНИЕ ФОТОАКТИВНОСТИ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ТИТАН/ВОДНЫЙ РАСТВОР ПОСЛЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

Матабаева А.У. .... 76

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА ЛЬДА НА ПОВЕРХНОСТЯХ С РАЗЛИЧНЫМ СМАЧИВАНИЕМ

Чулкова Е.В. .... 78

## ИЗУЧЕНИЕ ИОНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ С АНОМАЛЬНО БОЛЬШИМ СДВИГОМ СТОКСА

Ярыкин Д.И. .... 80

**СЕКЦИЯ****«ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ,  
ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ  
ОТ КОРРОЗИИ И ОКИСЛЕНИЯ»**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ Ni-B<sub>4</sub>C

Адилова С.С., Дровосеков А.Б., Поляков Н.А. .... 83

## ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ХРОМЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Афанасьева А.В., Ботрякова И.Г., Глухов В.Г., Редькина Г.В., Поляков Н.А. .... 85

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ЭП718 НА СОПРОТИВЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ В НЕЙТРАЛЬНОЙ ХЛОРИДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Воркель В.А., Богданов Р.И., Гаврюшина М.А. .... 87

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ФОРМИРОВАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ХРОМА

Глухов В.Г., Афанасьева А.В., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А. .... 89

|   |     |
|---|-----|
| ПРОБЛЕМАТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАДИОНУКЛИДНОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ   |     |
| <i>Ершова Н.А., Поляков Н.А.</i> .....  | 91  |
| ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОДЕ РТ(111) ИЗ ГЛУБОКОГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ               |     |
| <i>Зайцев О.И., Молодкина Е.Б., Эренбург М.Р., Руднев А.В.</i> .....  | 93  |
| НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ |     |
| <i>Коровкин А.В., Дроздова Ю.В., Цупак Т.Е., Поляков Н.А.</i> .....   | 95  |
| СУПЕРГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16 РАСТВОРАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ                                |     |
| <i>Куделина А.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И.</i> .....   | 97  |
| ЗАЩИТА МЕДИ И ЕЁ СПЛАВА МНЖ5-1 ОТ КОРРОЗИИ В НЕЙТРАЛЬНОМ ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ НАТРИЕВЫМИ СОЛЯМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ     |     |
| <i>Кузнецов И.А., Агафонкина М.О.</i> .....   | 99  |
| ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ХРОМ-АЛМАЗ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА Cr(III)   |     |
| <i>Майорова В.С., Поляков Н.А.</i> .....  | 101 |
| КАМЕРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ  |     |
| <i>Макарова О.С.</i> .....  | 102 |
| ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-АЛМАЗ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА   |     |
| <i>Малий И.В., Поляков Н.А.</i> .....   | 105 |
| ВЛАГОСТОЙКОСТЬ ЭПОКСИ-АРАМИДНОГО КОМПОЗИТА  |     |
| <i>Мельников В.В., Ненашева Т.А., Далинкевич А.А.</i> .....   | 107 |
| ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА МГ90 ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ                 |     |
| <i>Минькин М.С., Лучкина В.А., Кузнецов Ю.И.</i> .....  | 108 |
| ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ Ni-W-P И Ni-Mo-P ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА                                 |     |
| <i>Мягкова И.Н., Поляков Н.А., Евсеев А.К., Дровосеков А.Б., Горончаровская И.В., Шабанов А.К.</i> .....              | 110 |

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ ЖЕЛЕЗА (III)

*Панова А.В., Андреева Т.Э., Авдеев Я.Г.* ..... 112

## ИНГИБИРОВАНИЕ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ ДОДЕЦИЛФОСФОНАТОМ НАТРИЯ И ЕГО КОМПОЗИЦИЯМИ С ТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ

*Рожков А.С., Редькина Г.В., Сергиенко А.С.* ..... 114

## ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ФОСФОНАТ-СИЛОКСАНОВЫХ ПЛЁНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

*Сергиенко А.С., Редькина Г.В.* ..... 116

## ПАССИВАЦИЯ СТАЛИ СТЗ В ПАРАХ ЛАУРИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СМЕСЯХ

*Цветкова И.В.* ..... 118

## ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ CVD ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ ВОЛЬФРАМА И ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

*Шапоренков А.А.* ..... 121

**СЕКЦИЯ****«ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,  
РАДИОЭКОЛОГИЯ И РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ»**

## ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ МАРКИ СТЗ В УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПГЗРО “ЕНИСЕЙСКИЙ”

*Абрамова Е.С., Сафонов А.В., Гладких Н.А.* ..... 125

## ИЗМЕНЕНИЕ БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТА ПРИ МИКРОБНОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ

*Артемьев Г.Д., Попова Н.М., Жаркова О.В., Мартынов К.В.,  
Сафонов А.В.* ..... 127

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГАЛОТОЛЕРАНТНОЙ УЛЬТРАМИКРОБАКТЕРИИ PSEUDOMONAS SP. NP21570, ВЫДЕЛЕННОЙ ИЗ СВЕРХСОЛЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ВБЛИЗИ ХРАНИЛИЩА РАО НИИАР

*Барина А.В., Попова Н.М., Бабич Т.Л., Сафонов А.В.* ..... 129

# ПОИСК НОВЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ

*Бездомников А.А., Рогачева Ю.И., Скребцов М.И., Баулин Д.В. .... 131*

# РАДИОЛИЗ ТАУТОМЕРОВ АЦЕТИЛАЦЕТОНА

*Власов С.И., Пономарев А.В. .... 132*

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ $^{90}\text{Sr}$ И $^{137}\text{Cs}$ НА ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

*Волков И.Н. .... 134*

# СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ И СЕЛЕНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

*Волков И.Н., Макаров А.В., Соловьева Д.А., Сафонов А.В. .... 135*

# ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

*Ершов В.А., Тарасова Н.П. .... 137*

# ГЛИНИСТО-УГЛЕРОДНЫЙ БАРЬЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ

*Макаров А.В., Сафонов А.В. .... 139*

# НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ТИОМОЧЕВИНОЙ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ $\text{Tc(III)}$ . СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, АНАЛИЗ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

*Новиков А.П. .... 141*

# ОЦЕНКА ВЗРЫВООПАСНОСТИ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ АЦЕТОГИДРОКСАМОВУЮ И АЗОТНУЮ КИСЛОТЫ

*Объедков А.С., Большакова И.А., Калистратова В.В. .... 143*

# СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕХНЕЦИЯ ПРИ ДОЛГОВРЕМЕННОМ ЗАХОРОНЕНИИ

*Попова Н.М., Волков М.А., Сафонов А.В. .... 145*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В $\text{Al-Fe-P}$ МАТРИЦАХ В ПРОЦЕССЕ РАСПАДА СТРОНЦИЯ И НАКОПЛЕНИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ЦИРКОНИЯ

*Прусаков И.Л., Стефановская О.И. .... 147*

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

*Савойско Н.Е., Тютина Е.А., Сафонов А.В. .... 149*

# ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ С 1,2-БИС(ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ)-2-МЕТИЛПРОПАНОМ

*Сиволап А.А.*..... 151

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВАО ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА

*Скворцов М.В., Стефановская О.И.*..... 152

## РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПЛАСТИКОВ В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

*Хусяинова Д.Н., Холодкова Е.М, Пономарев А.В.* ..... 154

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭКСТРАКЦИЮ РЗЭ И ТОРИЯ ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ

*Шаров В.Э., Костикова Г.В., Жилов В.И.* ..... 156

### СЕКЦИЯ

### «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

## ЭФФЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ТОКООБРАЗУЮЩИХ РЕАКЦИЙ В ЩЕЛОЧНЫХ ТЭ

*Вернигор И.Е., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.*..... 161

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕЛКА М1 ВИРУСА ГРИППА А С ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ НА РАННИХ СТАДИЯХ ВИРУСНОГО ИНФИЦИРОВАНИЯ

*Дениева З.Г., Батищев О.В.* ..... 163

## РАСЧЁТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОР-СОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ С РАЗЛИЧНЫМИ СТЕПЕНЯМИ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕДОКС ПОТЕНЦИАЛА И PH РАСТВОРА

*Задёр П.А., Конев Д.В., Воротынцев М.А.* ..... 164

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕЛКА-ПРЕДШЕСТВЕННИКА БЕТА-АМИЛОИДА С МОДЕЛЬНЫМИ БИОЛОГИЧЕСКИМИ МЕМБРАНАМИ

*Краснобаев В.Д., Батищев О.В.*..... 166

ВЛИЯНИЕ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ  
АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ НК GE

*Кудряшова Ю.О., Гаврилин И.М., Кулова Т.Л., Скундин А.М. .... 167*

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО  
ОТКЛИКА МАССИВА ЗАГЛУБЛЕННЫХ НАНОЭЛЕКТРОДОВ

*Леонтьев А.П., Напольский К.С. .... 168*

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АКТИВНОЙ МАССЫ  
СЕРНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ  
АККУМУЛЯТОРОВ

*Ли С.А., Рыжикова Е.В., Скундин А.М., Кулова Т.Л. .... 170*

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В  $\text{Li}^+$  СОДЕРЖАЩЕМ  
АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ВРАЩАЮЩЕМся ДИСКОВОМ  
ЭЛЕКТРОДЕ С КОЛЬЦОМ

*Панченко Н.В., Богдановская В.А., Радина М.В., Кузов А.В.,  
Андреев В.Н., Новиков В.Т. .... 172*

ВЛИЯНИЕ АМФИПАТИЧЕСКИХ ПЕПТИДОВ НА  
КЛАСТЕРИЗАЦИЮ ЛИПИДНЫХ ЖИДКО-УПОРЯДОЧЕННЫХ  
ДОМЕНОВ

*Пинигин К.В., Галимзянов Т.Р., Акимов С.А. .... 174*

ФОСФИД ГЕРМАНИЯ - НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ  
ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ  
АККУМУЛЯТОРОВ

*Рыжикова Е.В., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Кудряшова Ю.О. .... 175*

АБИОТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ НА ДИСПЕРСНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ЗОЛОТО И ПЛАТИНУ,  
СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ

*Сударев Г.М., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н. .... 177*

ДЕГРАДАЦИЯ КАТОДОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ОКСИДА  
НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА, АЛЮМИНИЯ ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ

*Чиркова Е.В., Кулова Т.Л., Гаврилин И.М. .... 179*



*Научное издание*

**XVI КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ И  
СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2021»**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

*Издано в авторской редакции и корректуре.*

*Подготовка материалов: Т.А. Кулькова*

*Дизайн обложки: Н.А. Поляков*

*Печать: Д.Н. Тюрин*

Формат 60х84/16. Бумага офсетная.

Подписано в печать 20.12.2021

Тираж 30 экз. Заказ № 47

Отпечатано в Федеральном  
государственном бюджетном учреждении науки  
Институте физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
<https://phyche.ac.ru>