

Минобрнауки России

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

**ХІХ КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН
ФИЗИКОХИМИЯ - 2025**

17-21 февраля 2025



Тезисы докладов



Москва



Минобрнауки России

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

**ХІХ КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН
«ФИЗИКОХИМИЯ – 2025»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

17 – 21 ФЕВРАЛЯ 2025

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 – 2025: XIX Конференция молодых ученых,
аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 17 – 21 февраля, 2025. *Сборник тезисов
докладов.* — М.: ИФХЭ РАН, 2025. – 214 с.

ISBN 978-5-00202-833-7

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. Основная цель данного мероприятия заключается в ознакомлении молодых ученых с перспективами и современными достижениями в области фундаментальных и прикладных наук, включая коллоидно-поверхностные явления и адсорбционные процессы, физикохимию нано- и супрамолекулярных систем, физико-химические проблемы коррозии и защиты от неё, электрохимию, защитные покрытия, кристаллизацию, радиохимию и химию 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 и предназначены для широкого круга специалистов, работников научно-исследовательских групп и организаций, а также для 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 978-5-00202-833-7

© Авторы научных статей, 2025

© ИФХЭ РАН

Организаторы конференции

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

Председатель конференции

академик РАН А.Ю. Цивадзе

Заместители председателя

академик РАН Л.Б. Бойнович
член-корреспондент РАН А.К. Буряк
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 544.65

**БЕСТОКОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО
ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА Pd(Mo₂C); ЕГО КОРРОЗИОННЫЕ
И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹****Жуликов В.В.¹, Ханин Д.А.², Черкасов Д.И.³**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
115409, г. Москва, Каширское ш. 31³ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
e-mail: vladimirzh91@gmail.com

Методом бестокового осаждения получен каталитически-активный композиционный материал Pd(Mo₂C). Исследовано коррозионное поведение композиционного материала и его электрокаталитические свойства.

By mean of electroless deposition the catalytic-active composite material Pd(Mo₂C) is prepared. Corrosive behavior of the composite material and its electrocatalytic properties are studied.

В настоящее время сплавы и композиционные материалы на основе палладия рассматриваются в качестве высокоэффективных катализаторов для ряда электрохимических реакций [1] (реакции выделения кислорода, водорода, окисления низкомолекулярных спиртов и карбоновых кислот). Одним из методов синтеза подобных материалов выступает бестоковое осаждение палладия на основы из неблагородных металлов, оксидов или карбидов переходных d-элементов [2]. Карбид молибдена представляет значительный интерес в качестве подобной основы, в связи с его химической устойчивостью в кислых средах, высокой каталитической активностью и низким удельным электрическим сопротивлением.

В работе исследованы кинетические закономерности процесса бестокового осаждения палладия на β - Mo₂C, изучены морфология, состав, структура, коррозионное поведение и электрокаталитические свойства полученного композиционного электродного материала.

Осаждение палладия проводили на дисперсный карбид молибдена (Sky Spring Nanomaterials, Inc., 99.5% Mo₂C, < 1 μm) из растворов PdCl₂ (0,01-0,1 М) в 0,5 М H₂SO₄ при температуре 70 °С. Установлена возможность осаждения палладия на поверхность карбида молибдена как в форме сплошного покрытия, так и в виде отдельных пластин. По данным РФА палладий образует на поверхности частиц карбида молибдена самостоятельную фазу, при этом не наблюдается образования структуры

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

«ядро-оболочка». На основании результатов РФЭС установлено, что палладий в полученном композиционном материале представлен в форме оксида (поверхностный слой) и металла; молибден в формах Mo_2C и MoO_3 . Согласно данным циклической вольтамперометрии, удельная электрохимически-активная площадь поверхности палладия в полученном композиционном материале составляет 10-20 $\text{m}^2/\text{г}$ в зависимости от условий осаждения.

Коррозионное поведение полученного композиционного материала в 0,5 М растворе H_2SO_4 изучено методами линейной и циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов 300-1250 мВ (ОВЭ) с последующим анализом рабочих растворов методом ICP-MS. Кулонометрический анализ поляризационных кривых и данные ICP-MS о составе полученных растворов позволяют сделать вывод о смешанном механизме коррозионного процесса, включающем прямое электрохимическое растворение палладия с образованием Pd^{2+} и формирование поверхностного слоя оксида PdO с его последующим химическим растворением. Обнаружено, что разработанный композиционный материал Pd(Mo_2C) обладает большей коррозионной устойчивостью в исследуемом диапазоне потенциалов по сравнению с электролитическим сплавом Pd-Mo, изученным ранее [3]. Установлено, что палладий повышает скорость растворения Mo_2C в условиях проведения коррозионных испытаний.

Электрокаталитическая активность полученного композиционного материала изучена по отношению к реакциям выделения водорода и окисления муравьиной кислоты. Установлено, что каталитическая активность Pd(Mo_2C) по отношению к реакции выделения водорода в 0,5 М растворе H_2SO_4 сопоставима с промышленными катализаторами на основе Pd(C) при вдвое меньшем содержании палладия в разработанном электродном материале. Обнаружена большая электрокаталитическая активность Pd(Mo_2C) по отношению к реакции окисления муравьиной кислоты по сравнению с электролитическим осадком Pd-Mo, изученным ранее [3]. Установлено, что реакция окисления муравьиной кислоты на Pd(Mo_2C) протекает при потенциалах положительнее 0,125 В (ОВЭ), максимальная скорость достигается при потенциале 300 мВ. Показана устойчивость электрокаталитических свойств полученного материала во времени.

Литература

1. Podlovchenko B. I., Maksimov Yu. M. // J. Electroanal. Chem., 2019, Vol. 840, p. 376-383.
2. Alia S. M., Yan Y. S., Pivovarov B. S. // Catal. Sci. Technol. 2014. Vol. 4. p. 3589–3600.
3. Podlovchenko B. I., Kuznetsov V. V., Zhulikov V. V. // Journal of Electroanal. Chem. 2023. Vol. 931. P. 117178.

УДК 544.35

**ПРОВОДИМОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ ¹****Силкина Е.Ф., Виноградова О.И.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: silkina@polly.phys.msu.ru*

Проводимость концентрированных растворов электролитов веками оставалась ключевой задачей коллоидной науки. Мы показали, что эту проблему решает классический подход ионного электрофореза. Выведенное уравнение точно описывает поведение всех солей до нескольких моль на литр.

The conductivity of concentrated salt solutions has been a challenge for almost a century. We show that univalent salt solutions can be interpreted using a simple model based on classical colloid electrophoresis calculations. We derived an equation that fits data for all salts up to a few mol/l.

Электропроводность — важнейшая характеристика электролитов, значимая для химических и биологических приложений. Она определяет эффективность аккумуляторов и систем накопления энергии, зависит от ионной подвижности. Как метод анализа, измерение электропроводности отличается надёжностью, доступностью и простотой. При этом объёмная электропроводность падает с ростом концентрации: для разбавленных растворов это описывает закон Кольрауша (теоретически обоснованный Онзагером) [1], но для концентрированных растворов аналитическое описание до сих пор отсутствует.

Нами была введена концепция точечно-частичного дуализма ионов, в которой выделенный ион рассматривается как частица с гидродинамическим радиусом R_h , который равен среднему гармоническому радиусов аниона и катиона, а окружающее диффузное облако (ДЭС) образовано точечными противоионами. Выделенный ион взаимодействует со средним полем, образованными остальными ионами.

Благодаря корректному расчету электрофоретической миграции ионов, нам удалось получить простую формулу для описания отношения электропроводности при конечной концентрации соли K к электропроводности при бесконечном разбавлении K_0 :

$$\frac{K}{K_0} = \frac{1}{1 + \rho_h}, \quad (1)$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема госзадания "Физико-химические основы создания новых перспективных материалов" №125012200626-9).

где $\rho_h = \frac{R_h}{\lambda_D}$, λ_D – длина Дебая раствора электролита (обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации c_∞), R_h – среднее гармоническое гидродинамических радиусов аниона и катиона.

Уравнение, включающее только электрофоретический вклад в снижение относительной электропроводности, очень хорошо описывает данные для всех одновалентных неорганических солей до концентраций 3 моль/л. Кроме того, мы показали, что результаты измерений относительной электропроводности, построенные в зависимости от $R_h\sqrt{c_\infty}$, могут быть нанесены на одну универсальную кривую (Рисунок 1).

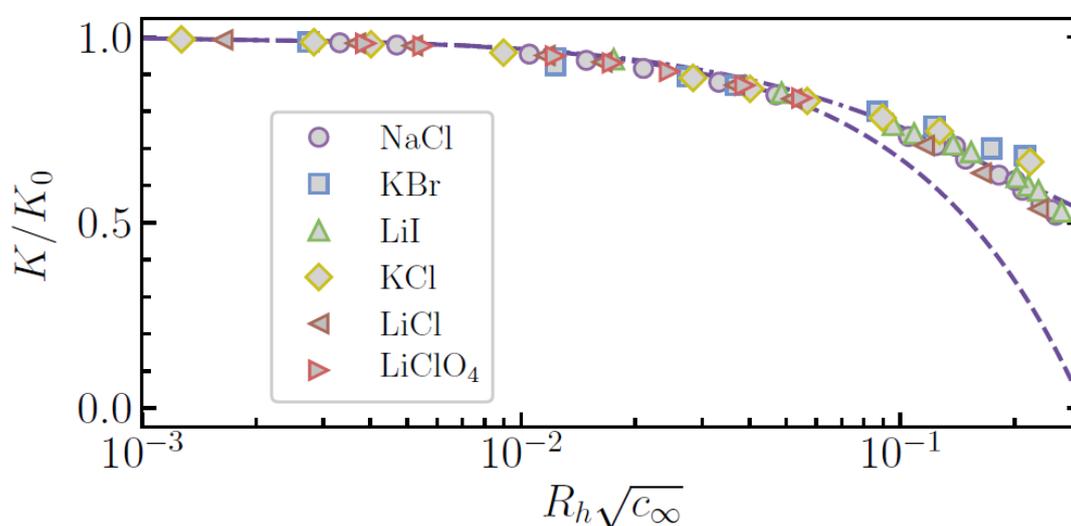


Рисунок 1– Универсальная кривая зависимости $\frac{K}{K_0}$ от $R_h\sqrt{c_\infty}$ для разных стандартных растворов соли [2–5]. Штрих-пунктирная кривая соответствуют уравнению (1). Штриховая кривая рассчитана по формуле Кольрауша ($\frac{K}{K_0} \cong 1 - \rho_h$).

Литература

1. *Onsager L.* On the theory of electrolytes. II //Physikalische Zeitschrift. – 1927. – Vol. 28. – С. 277-298.
2. *Vanysek P.* Electrochemical series //CRC handbook of chemistry and physics. – 2000. – Т. 8. – С. 8-33.
3. *Miller D. G.* Application of irreversible thermodynamics to electrolyte solutions. i. determination of ionic transport coefficients lij for isothermal vector transport processes in binary electrolyte systems1, 2 //The Journal of Physical Chemistry. – 1966. – Vol. 70. – No. 8. – С. 2639-2659.
4. *Lobo V. M. M.* Electrolyte Solutions: Literature Data on Thermodynamic and Transport Properties: Vol. 1. – Universidade de Coimbra, 1984.
5. *Dobos D.* Electrochemical data. A handbook for electrochemists in industry and universities. – Akademiai Kiado, 1975.

УДК 577.352.335**ДЕФОРМАЦИЯ ЛАТЕРАЛЬНОГО СДВИГА В ТЕОРИИ
УПРУГОСТИ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН¹****Пинигин К.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: piniginkv@gmail.com*

С помощью молекулярного моделирования исследованы свойства локального модуля латерального сдвига липидных мембран. Показано, что латеральное давление в цилиндрически изогнутом липидном бислое является анизотропным, что свидетельствует о ненулевом локальном модуле латерального сдвига.

The properties of the local lateral shear modulus of lipid membranes have been investigated using molecular dynamics. It is shown that the lateral pressure in a cylindrically curved lipid bilayer is anisotropic, indicating a non-zero local lateral shear modulus.

Липидные мембраны – фундаментальные биологические структуры, представляющие собой тонкие бислои, образованные липидными молекулами. Самоорганизация липидов обусловлена гидрофобными взаимодействиями между углеводородными хвостами липидов и гидрофильными взаимодействиями между их полярными частями и водной средой. Амфифильность липидов обеспечивает барьерную функцию мембран: липидные бислои отделяют внутреннее содержимое клетки и её органелл от внешней среды.

Изучение липидных мембран имеет огромное значение для развития медицины. Понимание физико-химических механизмов, лежащих в основе заболеваний, связанных с нарушениями мембран и функционирования мембранных белков, позволяет разрабатывать новые методы диагностики и лечения.

Биологические мембраны состоят из разнообразных липидных молекул, отличающихся по химическому составу. Сочетание липидов, отличающихся полярной частью, длиной углеводородных цепей и степенью их насыщенности определяет физические свойства мембраны, среди которых особое значение имеют упругие характеристики. Деформациями мембран сопровождаются многие биологические процессы, такие как эндоцитоз, экзоцитоз, деление клетки и размножение вирусов. Упругие параметры мембран определяют энергетические затраты на деформацию и, следовательно, скорость протекания этих процессов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 122011300058-3.

Каждый липидный монослой, составляющий липидный бислой, может быть охарактеризован тремя независимыми локальными модулями упругости: растяжения-сжатия, поперечного сдвига и латерального сдвига. Наиболее малоизученным остается локальный модуль латерального сдвига из-за присущей липидным монослоям латеральной текучести. Липидные монослои являются жидкими в латеральном направлении, что ставит под вопрос необходимость учета деформации латерального сдвига в функционале их упругой энергии. Латеральная текучесть описывается двумя конкурирующими теоретическими моделями: локальной и глобальной. Локальная модель предполагает, что модуль латерального сдвига равен нулю в каждой точке монослоя, в то время как глобальная модель предполагает, что только интеграл от этого модуля по толщине монослоя равен нулю. Данные модели приводят к существенно различным формам функционала поверхностной упругой энергии липидных монослоев, поскольку от локального модуля латерального сдвига зависят такие важные поверхностные упругие параметры как модуль изгиба, модуль гауссовой кривизны и модуль кручения, которые особенно важны для описания процессов слияния и деления мембран, а также мембранно-опосредованного взаимодействия. Кроме того, данные модели предсказывают различные профили латерального давления в цилиндрически изогнутых бислоях. Локальная модель предсказывает изотропное латеральное давление, в то время как глобальная модель предсказывает анизотропное латеральное давление.

Для того чтобы выяснить, какая из моделей латеральной текучести является верной, в данной работе [1] с помощью компьютерного молекулярного моделирования был измерен тензор давления в цилиндрически изогнутом липидном бислое. Результаты показали наличие анизотропного латерального давления, что опровергает модель локальной латеральной текучести и свидетельствует о ненулевом локальном модуле латерального сдвига. Данные результаты вносят важный вклад в фундаментальные аспекты теории упругости липидных мембран и имеют важное значение для теоретического анализа процессов, сопряженных с деформациями липидных мембран.

Литература

1. *Pinigin K.V.* // *Biomolecules*. 2024. 14. № 11. С. 1471.

УДК 621.039.59**МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ В ОТДЕЛЕНИИ РАДИОХИМИИ ИФХЭ –
ПРОШЛОЕ И НАСТОЯЩЕЕ ¹**

Неволин Ю.М.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: somonka1@gmail.com*

В докладе дана краткая историческая справка о работах с металлическими актинидами и технецием, проводившихся в ИФХЭ ранее. Подробно рассмотрено современное состояние работ по аналогичным тематикам.

The report provides a brief historical background on the work with metallic actinides and technetium previously conducted at the IPCE. The current state of work on similar topics is examined in detail.

Актиниды в металлическом состоянии уникальны с точки зрения полиморфных превращений и физических характеристик. При этом обращение с такими материалами ввиду их высокой химической и радиоактивности представляет трудности. Схожее утверждение справедливо и для технеция.

В прошедшем столетии в ИФХЭ РАН накоплен значительный опыт по получению металлических радиоактивных фаз, а также по их обработке. В частности, разработана процедура получения металлических U, Np, Pu в виде амальгам при катодном восстановлении ацетатных растворов. Для технеция разработаны методы получения металлических покрытий путем электроосаждения, а также изготовления металлических мишеней и фольг заданной геометрии.

Проводимые в настоящее время работы в основном посвящены металлическим фазам, чье присутствие возможно в отработанном ядерном топливе (ОЯТ), а также материалам, пригодным для трансмутации. В первой серии работ изучено влияние технеция на структуру и химическую активность сплавов, содержащих Ru, Rh, Pd, Mo, Re и представляющих собой имитатор так называемых «белых включений», содержащихся в оксидном ОЯТ. Показано, что присутствие технеция существенным образом изменяет микроструктуру сплава и увеличивает его коррозионную стойкость при растворении в 8M азотной кислоте. В исследованных процессах отмечено различие в поведении технеция и его аналога – рения.

Вторая серия работ посвящена исследованию другого типа «белых включений», чье присутствие возможно в нитридном ОЯТ. Такие соединения представляют собой интерметаллиды (ИМС) общей формулой

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №24-73-00335.

UM_3 ($M = Ru, Rh, Pd$). В работе [1] изучено окисление в воздушной среде при нагревании ИМС, содержащих в позиции благородного металла M только атомы одного элемента. Показано, что температура начала окисления сплавов зависит от химической активности БМ и увеличивается в ряду $UPd_3 < URh_3 < URu_3$. В дальнейшем это исследование было расширено на сплавы, содержащие в позиции M несколько металлов, что ближе к реальному составу «белых включений» в ОЯТ. Было показано, что устойчивость к окислению таких смешанных UM_3 на воздухе при нагревании практически не зависит от соотношения Ru, Rh, Pd . В тоже время растворимость таких сплавов в $8M HNO_3$ сильно зависит от соотношения благородных металлов и увеличивается с ростом содержания Pd .

Наконец, третья серия работ, активно реализуемая в настоящее время, связана со структурными и термодинамическими особенностями фаз, присутствующих в системах $U-M$ ($M = Ru, Rh, Pd$). Объектами исследования в настоящее время являются сплавы состава $U_2Ru, URu, U_3Ru_4, U_3Ru_5, URu_3$ и $U_4Rh_3, U_3Rh_4, U_3Rh_5, URh_3$, их структура и фазовые переходы при нагревании.

Литература

1. *Iurii Nevolin, Nikolai Andreadi, Vladimir Petrov, Andrey Shiryayev, Vasiliy Yapaskurt, Tatiana Shatalova, and Sergey Kulyukhin // Journal of Nuclear Materials. 2022. V. 568 P.153885.*

УДК 544.478

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ
СЕРЕБРЯНЫХ И РОДИЕВЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ¹****Ершов В.А., Ершов Б.Г.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: vadersh@yandex.ru*

Катализаторы на основе Ag и Rh получали путем радиационно-химического восстановления ионов металлов. Наночастицы обоих металлов имеют сферическую форму и размеры ~20 и ~3 нм для Ag и Rh. Нанокатализаторы проявляют высокую каталитическую активность в гидрировании 4-нитрофенола борогидридом натрия.

Ag and Rh based catalysts were obtained by radiation-chemical reduction of metal ions. Nanoparticles of both metals have spherical shape and sizes of ~20 and ~3 nm for Ag and Rh. The nanocatalysts exhibit high catalytic activity in the hydrogenation of 4-nitrophenol with sodium borohydride.

Радиационные методы синтеза нанокатализаторов на основе переходных металлов представляют значительный интерес для получения материалов с уникальными свойствами. Метод позволяет контролировать размер получаемых наночастиц, их структуру и состав [1]. К преимуществам относятся использование безвредных и экономически выгодных реагентов, отсутствие вредных побочных продуктов и равномерность формирования атомов металла в основной массе материала.

Катализаторы получали путем радиационно-химического восстановления ионов металлов в водном растворе, заполняющем поры опоры. Метод оказался достаточно эффективным и был реализован для синтеза Ag и Rh нанокатализаторов в мезопорах опоры SiO₂. Наночастицы обоих металлов имеют сферическую форму и размеры ~20 и ~3 нм для серебра и родия, соответственно. Нанокатализаторы проявляют высокую каталитическую активность в гидрировании 4-нитрофенола борогидридом натрия. Отношение $k_{obs}/[\text{Rh-нанокатализатор}]$ составляет $2,2 \times 10^5$ моль⁻¹ л мин⁻¹, в то время как для серебра аналогичное отношение равно $7,3 \times 10^4$ моль⁻¹ л мин⁻¹. Метод позволяет заполнять мезопоры силикагеля наночастицами переходных металлов примерно до 5% масс.

Литература

1. *Hynd Remita, Isabelle Lampre // Materials. 2024. 17. № 2. P. 364.*

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 544.03

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ
ФЕНАЗИНА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ
ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ В СИСТЕМЕ
«ГРАФИТО-ПАСТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД – ПОЛИФЕНАЗИН»¹****Харькова А.С., Лаврова Т.В., Арляпов В.А.**

ФГБОУ ВО ТулГУ, Россия 119071, г. Тула, пр. Ленина, д.92, корп. 4;

e-mail: Anyuta_Zaytseva@mail.ru

Методом циклической вольтамперометрии определены константы скорости переноса электронов в системе «редокс-активный полимер - электрод». Для всех исследуемых полимеров лимитирующей стадией является поверхностная реакция, а полиазур показал наибольшую скорость электронного обмена.

The method of cyclic voltammetry was used to determine the rate constants of electron transfer in the system "redox-active polymer - electrode". For the all polymers, the limiting stage is the surface reaction, and polyazure showed the highest rate of electron exchange.

Наиболее перспективным подходом к разработке медиаторных биосенсорных систем является иммобилизация биоматериала в проводящие полимеры — органические полимеры с сопряженной системой π -связей, в которых электронная проводимость осуществляется за счет делокализованных электронов [1]. Модификацию поверхности графито-пастового электрода полиазуром, полиметиленовым синим, полибриллиантовым крезоловым синим, полифеносафранином методом циклической вольтамперометрии (рис. 1).

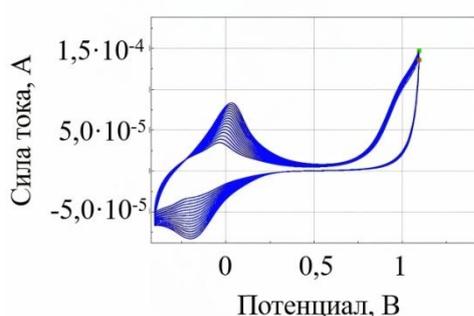


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма при полимеризации азура I.

Скорость электронного обмена в системе «редокс-активный полимер – электрод» может определяться передачей электронов между редокс-частицами полимера (прыжковый механизм) или передачей электронов от редокс-частиц на поверхность электрода (поверхностная реакция). Лимитирующую стадию устанавливают по характеру зависимости предельного анодного тока от скорости развертки

потенциала [2]. Для всех исследуемых систем лимитирующей стадией

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01220, <https://rscf.ru/project/23-73-01220/>.

является поверхностная реакция, применяя модель Лавирона, рассчитаны константы скорости, которые увеличиваются в ряду: полиметиленовый синий ($0,24 \pm 0,05$ см/с) \approx полибриллиантовый крезиловый синий ($0,27 \pm 0,08$ см/с) < полифеносафранин ($0,435 \pm 0,007$ см/с) < полиазур ($0,83 \pm 0,02$ см/с). На основе полученных результатов полиазур выбран для дальнейшей модификации ферментами и формирования биосенсора, при этом по константе скорости превосходя следующие редокс-активные полимеры как 3,7-бис(4-аминофениламино)фенотиазин-5 хлорид ($0,45$ см/с) [3], тример 3,4-этилендиокситиофена, 3,4-пропилендиокситиофена и нафтохинона ($1,1 \times 10^{-2}$ см/с) [4].

Литература

1. Tuğba A, Kübra NÇ, Elif Ö, Öznur I, Esma AÖ. // ChemistrySelect. 2023. Volume 8, Issue 30, e202300819.
2. Sergeev A. V., Rudyak V. Yu., Samodelkin R. A., Kozhunova E. Yu., Chertovicha A. V. // Soft Matter. 2025. Volume 21, P. 411-417
3. Kuzin Y. I., Khadieva A.I., Padnya P.L., Khannanov A., Kutyreva M., Stoikov I.I., Evtugyn G.A. // Electrochimica Acta. 2021. Volume 375. 137985.
4. Oka K., Lofgren R., Emanuelsson R., Nishide H., Oyaizu K., Stromme M., Sjodin // ChemElectroChem. 2020. Volume 7. Issue 15. PP. 3336-3340.

УДК 544.478-03

**УСИЛЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ВО
ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ¹****Нугманова А.Г. ¹, Соколов М.Р. ¹, Александров А.Е. ¹,
Князева М.А. ², Еремчев М.Ю. ², Наумов А.В. ², Бухвалов Д.В. ³,
Кёниг Б. ⁴, Калинина М.А. ¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² МПГУ, Россия 119435, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д.1, стр. 1;³ УрФУ, Россия 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19;⁴ Университет Регенсбурга, Германия D-93040, Регенсбург.e-mail: nugmanovaalsy@gmail.com

Работа посвящена поиску подходов к усилению фотокаталитической активности гибридных систем на основе оксида графена и порфириновых металлоорганических каркасов в реакциях фотодеструкции 1,5-дигидроксонафталина за счет наложения внешнего электрического поля.

The present work is devoted to the exploration of methods for enhancing photocatalytic activity in hybrid systems comprising graphene oxide and porphyrin-based metal-organic frameworks in photodegradation reactions of 1,5-dihydroxonaphthalene, with the application of an external electric field.

Гетерогенный фотокатализ является одним из ключевых направлений развития «зеленых» технологий, способствующих снижению антропогенной нагрузки на окружающую среду и сокращению энерго- и ресурсозатрат в химических процессах, за счет использования солнечного света вместо традиционных источников энергии. Фотокатализ открывает возможности для активного внедрения в промышленность ранее недоступных по экономическим причинам процессов, таких как конверсия CO₂, разложение H₂O, очистка сточных вод от органических загрязнителей. Одним из его недостатков является низкая эффективность. Для решения этой проблемы в качестве фотокатализаторов применяются различные гибридные материалы, которые могут в значительной степени, за счет синергии свойств, увеличить эффективность фотокатализа. Еще одним способом увеличения эффективности может быть использование внешнего поля, в частности, электрического. Наиболее активно, в настоящий момент, используются системы с нанесением фотокатализаторов непосредственно на электроды, которые затем вводятся в реакционную среду. Такой подход позволяет достичь более высокой

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №23-73-00095.

скорости реакций, однако это приводит к отравлению самих электродов, что значительно увеличивает ресурсозатратность процесса.

В данной работе предложен принципиально новый подход к повышению эффективности гибридного фотокатализатора на основе оксида графена (ОГ) и поверхностно-прикрепленного металл-органического каркаса (ПОВМОК) на основе 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирина цинка (II) (ZnTPyP) за счет воздействия внешнего электрического поля (ЭП) в бесконтактной ячейке [1].

Фотокаталитическая активность гибридных материалов была исследована в реакциях фотокаталитической деградации 1,5-дигидрокси нафталина (ДГН) в различных средах. При наложении электрического поля с напряжением до 4 кВ наблюдается увеличение скорости реакций фотодеструкции ДГН почти в два раза как в присутствии кислорода (2.75×10^{-2} мин против 4.7×10^{-2} мин при наложении ЭП), так и в инертной среде (0.8×10^{-2} мин против 1.6×10^{-2} мин при наложении ЭП).

Для определения механизма влияния внешнего электрического поля на фотокаталитическую активность гибридного фотокатализатора с помощью различных физико-химических методов было исследовано его влияние на фотохимические свойства фотокатализатора и образование активных форм кислорода (УФ-видимой и флуоресцентной спектrophотометрии, флуоресцентной микроскопии, время-разрешённой фотолюминесцентной спектроскопии).

Полученные результаты создают рациональную основу для создания новых систем для более эффективного гетерогенного фотокатализа за счет использования внешнего электрического поля без отравления электродов в реакционной среде, что обеспечит более экологичное и экономичное использование природных ресурсов.

Литература

1. *Nugmanova A.G., Sokolov M.R., Alexandrov A.E., Kniazeva M.A., Eremchev I.Y., Naumov A.V., Boukhvalov D.W., König B., Kalinina M.A. // Journal of Materials Chemistry A. 2025. V. 13. №. 1. P. 200-204.*

УДК 544

**СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА
С ФУЛЛЕРЕНАМИ И ИХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ
В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА¹****Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Саяров И.Р.,
Некрасов А.А., Тамеев А.Р.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: kabanovavar@gmail.com*

Исследована электрохимическая полимеризация ЭДОТ в присутствии водорастворимых производных фуллерена и фотоэлектрические характеристики диодных структур со слоями полученных композитов ПЭДОТ с фуллеренами. Продемонстрирована их фоточувствительность в ближней ИК-области спектра.

The electrochemical EDOT polymerization in the presence of water-soluble fullerene derivatives and the photoelectric characteristics of diode structures based on the layers of obtained PEDOT composites with fullerenes are studied. Their photosensitivity in the near-IR region of the spectrum is demonstrated.

Проведено сравнительное исследование электрохимического синтеза поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) (Рис.1а) в присутствии производных фуллерена с гидроксильными группами ($\text{Na}_4[\text{C}_{60}(\text{OH})_x]$, где $x \sim 30$) (NaFl) (Рис.1б) и пятью карбоксилатными группами (КРСФ) (Рис.1в), в водных растворах без добавления фонового электролита. Исследованы электронная структура, морфология, спектроэлектрохимические, электрохимические свойства и ИК-фотопроводимость полученных композитных пленок. Показано, что фуллерены были включены в пленки ПЭДОТ и действовали как допирующие анионы, компенсируя положительные заряды на растущих цепях ПЭДОТ.

Установлено, что структура фуллерена влияет на скорость и характер электроосаждения ПЭДОТ, степень допирования ПЭДОТ и морфологию композитных слоев. Композит ПЭДОТ–КРСФ имеет меньшую длину сопряжения, меньшую степень допирования, а его поверхность более шероховатая. Напротив, NaFl создает более благоприятные условия для образования цепей ПЭДОТ и более однородного и плотного слоя. Продемонстрирована фотопроводимость композитов ПЭДОТ с производными фуллерена в ближнем ИК-диапазоне спектра. Основным результатом воздействия ближнего ИК-излучения на композитные пленки является фотогенерация носителей заряда за счет переноса

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 23-19-00884.

фотовозбужденного электрона с ПЭДОТ на акцепторную молекулу фуллерена, чего не наблюдается при исследовании образцов ПЭДОТ, полученных в отсутствие фуллерена.

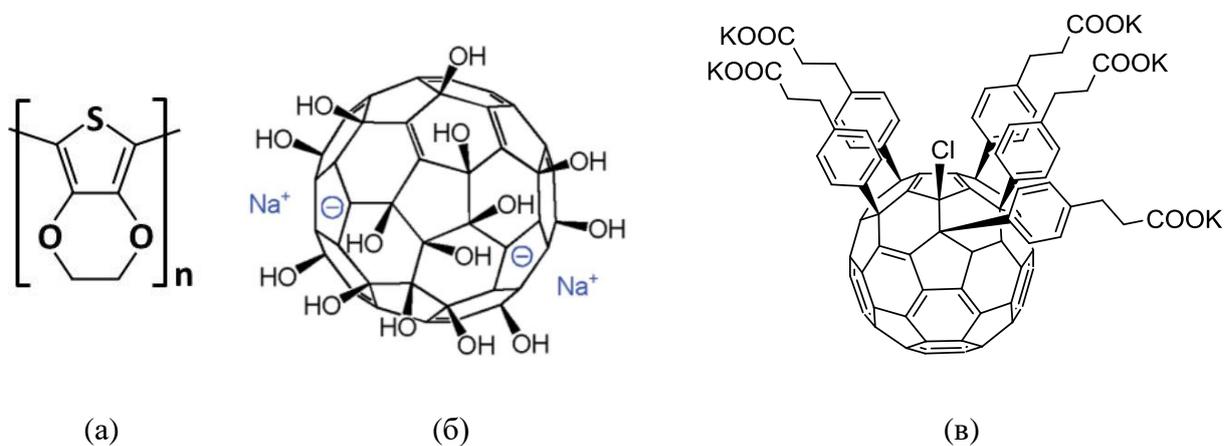


Рис. 1. Структурные формулы ПЭДОТ (а), NaFI (б) и КРСФ (в).

УДК 541.64; 539.199

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ НИЗКОЙ И
ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ¹Шатохина С.А., Ломовской В.А.*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: svetlanka.mazurina@mail.ru*

Выявлено существенное различие в структуре спектров внутреннего трения ПЭНП и ПЭВП в диапазоне температур от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Сравнение образцов проводилось также по изменению их прочностных характеристик с учетом локальных температурно-зависимых изменений модуля сдвига.

A significant difference was revealed in the structure of the internal friction spectra of LDPE and HDPE in the temperature range of $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$. The samples were also compared by changing their strength characteristics, taking into account local temperature-dependent changes in shear modulus.

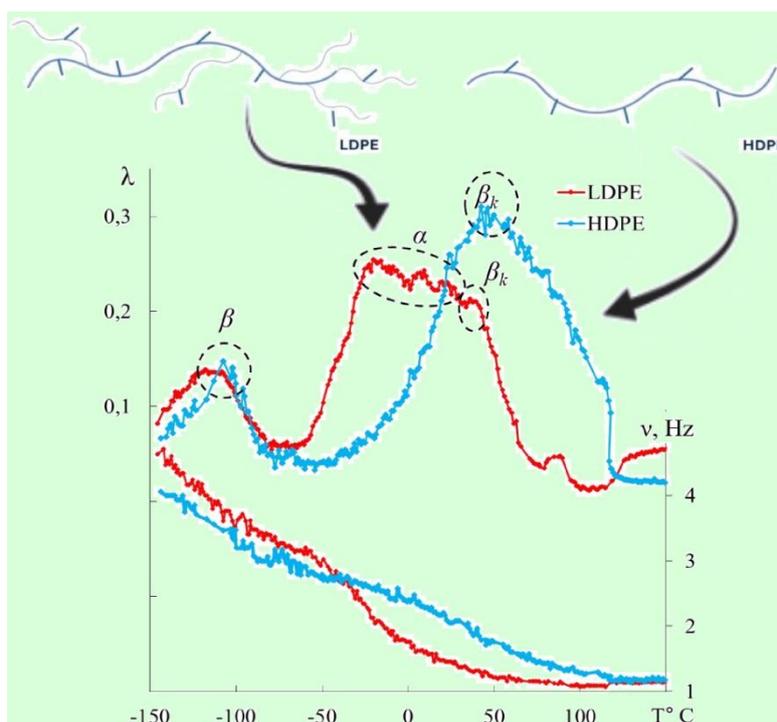


Рис. 1. Спектр внутреннего трения $\lambda = f(T)$ – (А) и температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ – (Б) для ПЭНП (линия красного цвета) и ПЭВП (линия синего цвета).

Было проведено исследование образцов ПЭНП и ПЭВП методом релаксационной спектроскопии в динамическом режиме свободно-затухающих крутильных колебаний. Установлено, что на спектрах

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

внутреннего трения может наблюдаться как два, так и три интенсивных локальных диссипативных процесса в зависимости от плотности исследуемой полиэтиленовой системы (ПЭНП и ПЭВП) и несколько слабо интенсивных диссипативных процессов, расположенных в разных температурных интервалах этого спектра. Эти пики потерь в свою очередь сами представляют собой совокупность наложенных друг на друга диссипативных процессов, что проявляется в расщеплениях этих пиков потерь на составляющие.

Наиболее сложным диссипативным процессом является β_k – процесс. Он определяется подвижностью структурных элементов аморфной фазы, прилегающей к границам различных кристаллических образований в аморфно-кристаллической структуре ПЭ, а также колебательной подвижностью участков цепей в кристаллической фазе. Второй интенсивный пик диссипативных потерь – β , расположен в интервале температур от -140 °С до -90 °С. Следуя Бартеневу Г.М., структурный механизм данного диссипативного процесса определяется подвижностью CH_2 структурно-кинетических элементов.

В области температур от -50 °С до $+50$ °С у ПЭНП отчетливо наблюдаются пики потерь; в то время, как у ПЭВП они, по-видимому, поглощаются низкотемпературной ветвью β_k -процесса. Данные процессы связаны с сегментальной подвижностью структурных элементов макромолекул в аморфной подсистеме ПЭ. Благодаря спектрам внутреннего трения ПЭНП представляется возможным наблюдать данные пики, провести их разделение (в первом приближении непосредственно на спектрах внутреннего трения) и определить их физико-химические и физико-механические характеристики из экспериментальных данных. С ростом температуры происходит увеличение значений энергии активации и времен релаксации этих процессов, связанное с расположением откликающихся подсистем, топологией. Релаксационная микронеоднородность в области температур проявления $\alpha + \beta_k$ – пиков выше у ПЭВП, что свидетельствует о бóльшей разнообразии структурно-кинетических подсистем, ответственных за проявление диссипативных процессов в данном температурном диапазоне.

На температурной зависимости частоты колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемом образце, наблюдается спад, что позволило определить величину и знак дефекта модуля сдвига и установить, что природа возникновения каждого, из высокоинтенсивных локальных диссипативных процессов, наблюдаемых на спектре внутреннего трения, является релаксационной.

Установлено, что ПЭНП обладает меньшей способностью к упругому сопротивлению внешним воздействиям на всем температурном диапазоне. Наибольшие изменения отмечаются в области температур проявления $\alpha + \beta_k$ – диссипативных процессов.

УДК 543.06; 543.9

**ГХ-МС ДЛЯ АНАЛИЗА МЕТАБОЛИЧЕСКИХ ПОТОКОВ.
ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ АМИНОКИСЛОТ¹**

Карнаева А.Е.¹, Нестеренко А.М.²

¹ ИФХЭ РАН, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

² Федеральный центр мозга и нейротехнологий ФМБА России,

г. Москва, ул. Островитянова, д. 1, стр. 10

e-mail: karnaevajun@gmail.com

Измерение содержания аминокислот - важная задача, необходимая для метаболомики и анализа метаболитических потоков. В данной работе изучено влияние различных факторов на циклизацию глутаминовой кислоты. Показано, что решающим фактором является наличие воды в образце, которая может катализировать процесс циклизации глутаминовой кислоты.

Measurement of amino acid content is an important task required for metabolomics and metabolic flux analysis. In this work, the influence of various factors on the cyclization of glutamic acid was investigated. It has been shown that the presence of water in the sample, which can catalyse the cyclization process of glutamic acid, is a critical factor.

В последние годы методы газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) активно используются в двух направлениях анализа клеточного метаболизма: метаболомике и анализе метаболитических потоков. ГХ обеспечивает самое высокое разрешение среди всех стандартных методов хроматографического разделения. Применение ионизации электронным ударом делает возможным сравнение полученных масс-спектров с библиотечными данными, что улучшает и упрощает идентификацию аналитов. Основная сложность метода заключается в необходимости преобразования многих метаболитов в летучие производные путем химической дериватизации. Метаболомика занимается изучением низкомолекулярных метаболитических профилей (таких как промежуточные продукты обмена веществ, гормоны и другие сигнальные молекулы, и вторичные метаболиты). Анализ ¹³C-метаболитических потоков стал одним из основных инструментов в метаболитической инженерии и исследованиях. В то время как метаболомика направлена на определение концентрации метаболитов в клетках, целью анализа является детальная количественная оценка всех метаболитических потоков в центральном метаболизме после добавления в среду ¹³C-меченого источника углерода. С помощью данного метода удалось изучить лучше механизмы реализации Варбург-эффекта в онкотрансформированных клетках [1].

¹ Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госбюджетной темы № 124041900012-4.

В наших экспериментах при ГХ-МС анализе образцов, содержащих дериватизированные аминокислоты, мы обнаружили, что глутаминовая кислота циклизуется до пироглутаминовой кислоты, хотя это не было указано в протоколе, который мы использовали в качестве руководства [2]. Также были замечены образования неизвестных продуктов для серина и аланина. В данной работе изучено влияние различных факторов на циклизацию глутаминовой кислоты в процессе пробоподготовки для ГХ-МС анализа. Изучено влияние температуры и содержания воды на разных стадиях пробоподготовки. Было показано, что решающим фактором является присутствие в большом объеме в образце воды, которая может катализировать процесс циклизации глутаминовой кислоты. Установлено, что использование водно-метанольного раствора (1:1 по объему) позволяет избежать образования пироглутаминовой кислоты. Краткие исследования трех других аминокислот указывают на образование ангидридов для аланина и серина, которое, вероятно, происходит при высушивании из чистых водных растворов.

Литература

1. *Potekhina E. S. et al.* Grubraw, a chemogenetic mitochondrial activator, reveals new mechanisms underlying the Warburg effect //bioRxiv. – 2023. – С. 2023.04. 18.537329.
2. *Long C. P., Antoniewicz M. R.* High-resolution ¹³C metabolic flux analysis //Nature protocols. – 2019. – Т. 14. – №. 10. – С. 2856-2877.

УДК 544.77

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ
НАНОЧАСТИЦ ПОЛИ(D,L-ЛАКТИДА-СО-ГЛИКОЛИДА),
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОСЛОЙНОЙ АДсорбЦИЕЙ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ¹****Кузнецова Е.В.¹, Ванцян М.А.¹, Букреева Т.В.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}**¹ НИЦ КИ, Россия 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д.1;² ИСПМ РАН, Россия 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70e-mail: kuznetsova.kate992@gmail.com

С привлечением комплекса экспериментальных методов установлено влияние послойной адсорбции противоположно заряженных полиэлектролитов поли(этиленimina) и декстрана сульфата на физико-химические характеристики поли(D,L-лактид-со-гликолид) наночастиц.

The influence of layer-by-layer adsorption of opposite charged polyelectrolytes poly(ethylene imine) and dextran sulfate on the physicochemical characteristics of poly(D,L-lactide-co-glycolide) nanoparticles was studied using a complex of experimental techniques.

В настоящее время материалы на основе биоразлагаемых сополимеров D,L-лактида и гликолида находят широкое применение в биомедицине. Так, микро- и наноразмерные частицы, сформированные из поли(D,L-лактида-со-гликолида) (ПЛГА), являются перспективными носителями в рамках адресной доставки различных биологически-активных веществ (БАВ). Для улучшения фармакокинетических параметров ПЛГА наночастиц, а также обеспечения направленной доставки БАВ в целевые ткани и органы по механизму “активного” нацеливания частицы модифицируют различными способами, в том числе послойной адсорбцией противоположно заряженных полиэлектролитов. Подобная модификация также позволяет одновременно загружать в ПЛГА частицы как активные агенты различной природы, так и комбинацию лекарственного средства и агента диагностики.

В данной работе наночастицы на основе ПЛГА (соотношение лактидных : гликолидных звеньев = 75 : 25 мол.%, средневесовая молекулярная масса $M_w = 97000$ г/моль, дисперсность $D = 2.1$) предварительно получали нанопреципитацией. Далее сформированные ПЛГА частицы (гидродинамический диаметр $D_h \sim 130$ нм) модифицировали послойной адсорбцией поликатиона поли(этиленimina) (ПЭИ) с $M_w = 50000$ г/моль и полианиона натриевой соли декстрана сульфата (ДС) с $M_w = 500000$ г/моль (массовое соотношение ПЛГА

¹ Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

сополимер : полиэлектролит = 1 : 1) и загружали модельным веществом цианокобаламином (ЦКОБ). Целью работы было исследование влияния послойной адсорбции полиэлектролитов на физико-химические свойства модифицированных ПЛГА/ПЭИ/ДС наночастиц, нагруженных ЦКОБ.

Для подтверждения успешной адсорбции ПЭИ и ДС на поверхность ПЛГА наночастиц применяли электрофоретическое рассеяния света. С привлечением комплекса методов, а именно динамического рассеяния света, аналитического ультрацентрифугирования и малоуглового рентгеновского рассеяния установлено, что послойная адсорбция полиэлектролитов приводит к росту размера ПЛГА наночастиц, причем толщина полиэлектролитного ПЭИ/ДС слоя составляет ~ 30 нм. С привлечением атомно-силовой микроскопии показано, что не модифицированные ПЛГА наночастицы обладают сферической формой и гладкой поверхностью, тогда как модифицированные ПЛГА/ПЭИ/ДС наночастицы имеют “малиноподобное” строение. По данным УФ-спектрофотометрии содержание ЦКОБ в ПЛГА/ПЭИ/ДС частицах составило 18 масс.%. Кроме того, обнаружено, что при комнатной температуре ЦКОБ практически не высвобождается из частиц в водной дисперсии, тогда как увеличение температуры до 37°C приводит к существенному возрастанию скорости десорбции ЦКОБ.

Таким образом, комплексом экспериментальных методов установлено влияние послойной адсорбции ПЭИ и ДС на параметры ПЛГА наночастиц. Показана принципиальная возможность использования модифицированных ПЛГА/ПЭИ/ДС частиц в качестве носителей гидрофильных БАВ.

УДК 544

**МЕТАЛЛОМАКРОГЕТЕРОЦИКЛЫ И ОРГАНИЧЕСКИЕ
КРАСИТЕЛИ В ДИЗАЙНЕ МАГНИТНО-АКТИВНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ¹****Фараонов М.А., Романенко Н.Р., Назаров Д.И.,
Осипов Н.Г., Конарев Д.В.**

*ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Россия 142432, Московская область,
г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д.1
e-mail: maksimfaraonov@yandex.ru*

В данной работе получена и исследована серия парамагнитных соединений на основе анионов различных металломакрогетероциклов, а также их координационных комплексов с другими органическими красителями.

In this work, a series of paramagnetic compounds based on anions of various metallomacroheterocycles, as well as their coordination complexes with other organic dyes, were obtained and studied.

Металломакрогетероциклы широко используются как основа различных материалов. Они могут образовывать комплексы с парамагнитными металлами, сам лиганд также может быть радикалом. В данной работе получены соединения на основе анионов различных металломакрогетероциклов, исследованы их оптические и магнитные свойства. При восстановлении фталоцианинов меди (II) получены моноанионные соединения с двумя парамагнитными центрами – медь и радикал. Показано, что увеличение числа атомов фтора на периферии макроцикла сопровождается ослаблением внутримолекулярного взаимодействия медь–радикал. В соединении на основе тритиадодекаазагексафирина кобальта наблюдается обратимый внутримолекулярный перенос заряда кобальт – лиганд, который сопровождается изменением спинового состояния комплекса при изменении температуры [1].

Получена серия комплексов на основе тетрафенилпорфиринов металлов с карбонил-содержащими соединениями за счет координации атома кислорода на центральный атом металла-комплексобразователя [2, 3]. Показано, что в зависимости от зарядового и спинового состояния линкера, а также его пространственного расположения в координационных комплексах наблюдается разный характер магнитного взаимодействия.

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

Литература

1. *Nazarov D.I., Kuzmin A.V., Islyaikin M.K., Ivanov E.N., Shestakov A.F., Faraonov M.A., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V.*// *New J Chem.* 2025. № 49. С. 1631.
2. *Nazarov D.I., Faraonov M.A., Nations S.M., Gutsev L.G., Yakushev I.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V.*// *Inorganic Chemistry.* 2024. № 63. С. 22677.
3. *Nazarov D.I., Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V.* // *Dyes and Pigments.* 2024. № 223. С. 111926.

СЕКЦИЯ
«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

*Председатель секции –
академик А.Ю. Цивадзе*

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

УДК 544.77. 022

ОТ МОНОСЛОЁВ ЛЕНГМЮРА К СТАБИЛЬНЫМ НИОСОМАМ ¹**Крылов Д.И., Арсланов В.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: da.krylov228@yandex.ru*

Предложен новый подход к описанию взаимосвязи между везикулярными структурами, состоящими из неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ), и их модельными системами – монослоями Ленгмюра. Детальный анализ термодинамических и динамических свойств монослоев позволил выявить основные параметры, описывающие межмолекулярные взаимодействия в пленках, и на их основе создать стабильные наноносители— ниосомы. Эффективность предложенного подхода для смешанных систем, содержащих НПАВ и холестерин, продемонстрирована на примере их поведения в условиях экстремальных механических нагрузок. Установлена двунаправленная природа влияния холестерина на механические свойства монослоёв НПАВ, как моделей ниосомальных оболочек.

The new approach to the description of the relationship between vesicular structures consisting of non-ionic surfactants (NIS) and their model systems - Langmuir monolayers - has been proposed. A detailed analysis of the thermodynamic and dynamic properties of monolayers allowed to identify the main parameters describing the intermolecular interactions in films and, on their basis, to create stable nanocarriers - niosomes. The effectiveness of the proposed approach for mixed systems containing nonionic surfactants and cholesterol is demonstrated using the example of their behavior under extreme mechanical loads. The bidirectional nature of the influence of cholesterol on the mechanical properties of NIS monolayers as models of niosome membranes has been established.

Клеточная мембрана представляет собой уникальный биологический объект, играющий ключевую роль во многих процессах жизнедеятельности организма. Большое число модельных систем, использующихся для описания поведения клеточных мембран, обусловлено сложностью их структурной организации. Наиболее популярной и универсальной моделью является монослой Ленгмюра, который имитирует один из слоев (leaflet) клеточной мембраны. Более того, монослой липида при сжатии может формировать бислойные структуры, схлопывание которых даёт замкнутые везикулярные частицы, что прямо указывает на взаимосвязь свойств монослоёв на границе раздела воздух/вода и везикул [1]. В свою очередь, синтетические везикулы (липосомы, ниосомы, полимерсомы), созданные по образу и подобию клеток, зарекомендовали себя в качестве систем адресной доставки лекарственных препаратов и темплатов для получения широкого класса новых материалов. Среди синтетических везикул, ниосомы, мембрана которых состоит из неионогенных поверхностно активных веществ,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 23-73-00037).

являются наиболее перспективными частицами, так как они обладают рядом преимуществ перед аналогами, а именно, химической и физической стабильностью, биосовместимостью и низкой себестоимостью. Холестерин является одним из основных компонентов клеточной мембраны и широко используется в качестве добавки при получении везикул. Однако его роль до сих пор остается до конца не изученной из-за адаптивной способности холестерина менять фазовое состояние ламеллярной системы.

В данной работе с помощью монослоёв Ленгмюра нами рассмотрены два подхода, позволяющие предсказывать свойства ниосом: термодинамический, основанный на расчете избыточных термодинамических функций смешанных монослоёв неионогенных ПАВ с холестерином и сопоставлении полученных результатов со стабильностью ниосом тех же составов; и динамический, связывающий реологическое поведение монослоёв и мембран везикул. Корреляция термодинамических параметров монослоёв со стабильностью везикул позволила выявить важную роль холестерина в обеспечении устойчивости частиц. Предложенный подход также внес значительный вклад в объяснение различных путей пересборки везикул после их разрушения в механических полях [2]. Комплексный анализ статических и динамических механических свойств ленгмюровских монослоёв показал, что эти системы имеют высокие значения поверхностной дилатационной вязкости, которая контролирует кинетические процессы релаксации в плоскости слоя. Детальное изучение динамических свойств, основанное на построении частотных зависимостей поверхностной дилатационной упругости и расчете характерной частоты релаксации, позволило установить двунаправленную природу влияния холестерина на механические свойства монослоёв неионогенных ПАВ: как сохранение текучести монослоя, так и увеличение его жесткости. Оценка микровязкости мембран везикул позволила установить корреляционную связь реологических свойств оболочек ниосом и модельных монослоев.

Литература

1. *Arslanov V. V. et al.* On the relationship between the properties of planar structures of non-ionic surfactants and their vesicular analogues–Niosomes //Journal of Colloid and Interface Science. – 2023. – Т. 640. – С. 281-295.
2. *Arslanov V. V., Krylov D. I.* Reassembly of the vesicular structure of niosomes after their destruction in a mechanical field //Journal of Colloid and Interface Science. – 2024. – Т. 662. – С. 342-356.

УДК 547.898:547.313:544.431.24

СИНТЕЗ ПОРФИРИН-ПИРЕНОВЫХ ДИАД¹**Ершов А.К.¹, Герасимова У.А.^{2,3}, Кузнецов Д.Н.¹, Тюрин В.С.³**¹ РГУ им. А.Н. Косыгина, Россия, 119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1;² ИФХЭ РАН, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;³ РТУ МИРЭА, Россия, 119454, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78e-mail: artemiy.ershov.1998@mail.ru

Новые диады порфирина с пиреном были получены путем сочетания галогенированных порфиринов с пиренбороновой кислотой в реакции Сузуки. Два типа диад получены в виде свободных оснований и комплексов никеля и цинка, исследованы их структурные и оптические свойства.

New dyads of porphyrin with pyrene were obtained by combining halogenated porphyrins with pyrenboronic acid in the Suzuki reaction. Two types of dyads were obtained in the form of free bases and nickel and zinc complexes, and their structural and optical properties were studied.

Диады порфиринов привлекают внимание исследователей, поскольку они обладают улучшенными или новыми полезными свойствами, по сравнению с составляющими диаду отдельными компонентами. Ранее нами был получен ряд порфириновых диад различного строения [1-3]. В развитие этого направления в данной работе синтезированы новые диады 5,15-дифенилпорфирина и пирена двух типов: с использованием как прямого соединения компонентов, так и через этиленовый мостик.

Синтез диад осуществляли с помощью реакции Сузуки, условия которой были оптимизированы для используемых субстратов. В качестве электрофильных субстратов реакции были выбраны галогенированные порфирины: 5-бром-10,20-дифенилпорфирилатоцинк (**1**) и 5-(2-йодэтил)-10,20-дифенилпорфирин (**2**) и его цинковый комплекс (**3**). В качестве нуклеофильного субстрата реакции выступала 1-пиренбороновая кислота (**4**). Для мезо-бромпорфирина (**1**) наиболее эффективным катализатором оказался Pd(dba)₂/CyJohnPhos. Реакция проходила в ТГФ при 60 °С в течение суток с выходом 71%. Реакция йодвинильного порфирина **2** с 1-пиренбороновой кислотой катализировалась комплексом PdCl₂/dppf в диоксане при 40°С, протекая за 1 час с выходом 79 % (схема 1).

Электронные спектры поглощения всех диад содержат полосы, обусловленные как пиреновыми, так и порфириновыми компонентами. Максимумы порфириновых полос батохромно смещены относительно порфиринов-предшественников, и все полосы заметно уширены, а полосы

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-23-00561.

в диадах с этиленовым мостиком (**9-11**) смещены и уширены в большей степени, чем в непосредственно связанных (**6-8**). Причиной bathochromного сдвига в полосах поглощения порфиринов является влияние пиренового хромофора. Это влияние слабее в диадах с прямым соединением ароматических циклов и сильнее в диадах с этиленовым мостиком. Сравнивая спектры этих диад и мезо-винилпорфиринов, мы можем заключить, что влияние пиренового фрагмента существенно больше, чем этиленовой группы, что указывает на значительное взаимодействие компонентов в диадах с этиленовым мостиком.

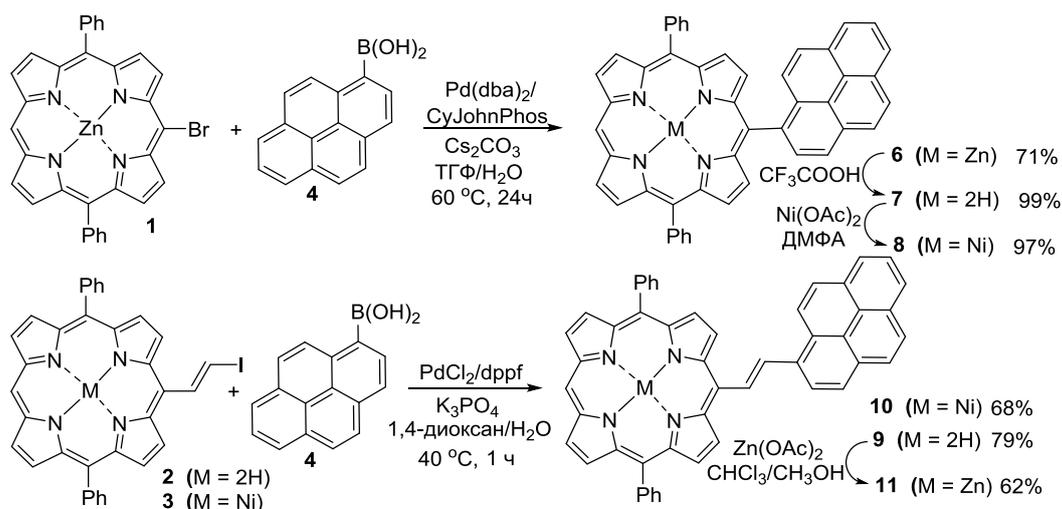


Рис. 1. Схема синтеза ДИАД.

Таким образом, получены новые диады 5,15-дифенилпорфирина с пиреном двух типов: непосредственно связанные и с этиленовым мостиком, а также как в виде свободных оснований, так и в виде комплексов никеля и цинка. Спектры поглощения диад показали отсутствие электронного сопряжения между хромофорами в непосредственно связанных диадах из-за взаимной почти ортогональной ориентации порфиринового и пиренового фрагментов. Однако в диадах, связанных этиленовым мостиком, наблюдалась заметное межхромофорное взаимодействие. Полученные диады могут представлять интерес в качестве потенциальных фотосенсибилизаторов и сенсоров.

Литература

1. Shkirdova A.O., Tyurin V.S., Chernyadyev A.Y., et al. // *New Journal of Chemistry*. 2024. V. 48. № 37. P. 16481.
2. Шкирдова А.О., Тюрин В.С., Замилацков И.А. // *Макрогетероциклы*. 2023. Т.16. № 2. С. 123.
3. Орлова Е.А, Романенко Ю.В., Тюрин В.С. и др. // *Макрогетероциклы*. 2022. Т.15. № 3. С. 139.

УДК 544.77.022.532

**ИЗУЧЕНИЕ САМОСБОРКИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-СПЕЙСЕРНОГО-
ЛИПИДА НА ОСНОВЕ БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНА В
МИЦЕЛЛОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ**

Гринь К.Н.^{1,2}, Димитрева В.А.^{1,3}, Залыгин А.В.^{1,4}, Олейников В.А.^{1,3}

¹ ГНЦ ИБХ РАН, Россия 117997, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.16, корп. 10;

² МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия 119234, г. Москва, тер. Ленинские горы, д.1;

³ НИЯУ МИФИ, Россия 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31;

⁴ ТОП ФИАН, Россия 108840, г. Троицк, ул. Физическая, д. 11;

e-mail: grinkostya@mail.ru

Выполнено молекулярно-динамическое моделирование самосборки β -CD-CMG(4)lin-DOPE в мицеллоподобные агрегаты из четырех начальных структур. По результатам динамики были изучены состав и размеры сформировавшихся кластеров.

Molecular-dynamic modeling of β -CD-CMG(4)lin-DOPE self-assembly into micelle-like aggregates of four initial structures was performed. Based on the results of the dynamics, the composition and dimensions of the formed clusters were studied.

В связи с низкой растворимостью многих лекарственных препаратов в воде, создание систем, повышающих их биодоступность, является одним из передовых направлений современной медицины. Примером таких систем могут быть мицеллы с инкорпорируемым гидрофобным веществом. В данной работе, в качестве мицеллообразующего соединения используется функциональный-спейсерный-липид (ФСЛ) на основе бета-циклодекстрина.

ФСЛ — соединение, состоящее из фосфолипида, связанного с гидрофильной молекулой при помощи линкера (спейсера) [1]. Исследуемый ФСЛ имеет следующую конструкцию: β -CD-CMG(4)lin-DOPE, где CD = циклодекстрин (ЦД) (функциональная часть); CMG = N-карбоксиметилглицин (спейсер), DOPE = диолеилфосфатидилэтаноламин (липид).

Молекула ФСЛ была построена в полноатомном виде в программе Avogadro, при помощи пакета АТВ и модуля PyCGTool была переведена в крупнозернистую (КЗ) модель согласно разметке [2,3], что позволяет уменьшить время и ресурсозатратность расчетов. Из полученной КЗ модели были созданы 4 начальные структуры для проведения молекулярной динамики (МД) в кубической ячейке 25×25×25 нм: случайная (100 молекул), периодическая (108 молекул), бислойная (128 молекул) и премицеллярная (104 молекулы). После, ячейка была заполнена водой и NaCl (C = 0.15 M) согласно силовому полю MARTINI 3.

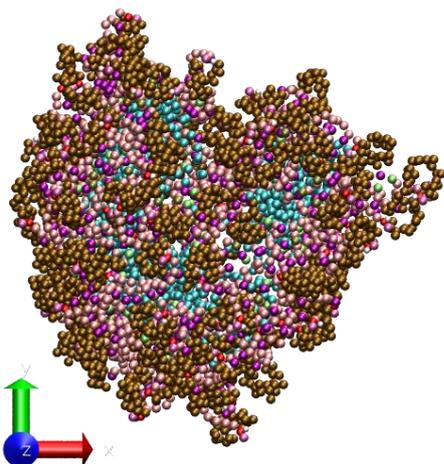


Рис. 1. КЗ модель наночастицы, полученной из премицеллярной начальной структуры.

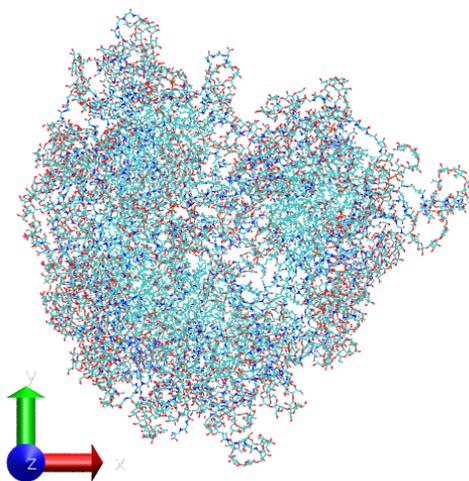


Рис. 2. ПА модель наночастицы, полученная из премицеллярной начальной структуры.

Молекулярная динамика была выполнена в программном пакете GROMACS 2024.3, в силовом поле MARTINI 3: NVT (Bussi-Donadio-Parrinello, 2.75 нс, $\tau_t = 0,1$ пс), NPT (Parrinello-Rahman, 750 пс, $\tau_p = 2$ пс), PBC, МД (leap-frog, 500 нс, шаг = 13 фс).

Анализ результатов МД показал, что из всех начальных структур ФСЛ стремятся сформировать подобные мицеллам наноагрегаты. Для первых трех структур, они состоят из 3-8 молекул ФСЛ, со средним радиусом гирации 19.02 ± 3.90 Å. Также обнаружено, что полученные наночастицы коагулируют за счёт образования донорно-акцепторных связей между циклодекстриновыми кольцами.

Из начальной премицеллярной структуры образуется один мицеллоподобный кластер (рис. 1.) с радиусом гирации 47.94 ± 1.31 Å, состоящий из 104 молекул ФСЛ с полым гидрофобным ядром, внутри которого не наблюдаются молекулы растворителя и ионов. После, для данной наночастицы была восстановлена её полноатомная (ПА) структура при помощи программного пакета VMD (рис. 2.).

Полученная ПА структура в дальнейшем может быть использована

для изучения процессов инкапсуляции гидрофобных лекарственных препаратов при сравнении теоретических МД расчётов с экспериментальными данными, например с результатами малоуглового рентгеновского и динамического рассеяния света.

Литература

1. Korchagina E.Y., Henry S.M. Synthetic glycolipid-like constructs as tools for glycobiology research, diagnostics, and as potential therapeutics // *Biochemistry (Moscow)*. 2015. Vol. 80, № 7. P. 857–871.
2. Grünwald F. et al. Martini 3 Coarse-Grained Force Field for Carbohydrates // *J Chem Theory Comput*. American Chemical Society, 2022. Vol. 18, № 12. P. 7555–7569.
3. Lutsyk V., Wolski P., Plazinski W. Extending the Martini 3 Coarse-Grained Force Field to Carbohydrates // *J Chem Theory Comput*. American Chemical Society, 2022. Vol. 18, № 8. P. 5089–5107.

УДК 544.77.032.1

КИНЕТИКА ДИФФУЗИИ ЦИТОХРОМА С ИЗ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СИСТЕМ ВОДА/АОТ/ИЗОПРОПИЛМИРИСТАТ

Константинова М.А., Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г.

ФГБОУ ВО «КНИТУ», Россия 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68
e-mail: mariakonst01@mail.ru

Получены эффективные трансдермальные системы с микроэмульсионной и жидкокристаллической структурой для доставки цитохрома С. Показано, что в случае микроэмульсий имеет место двухстадийный характер высвобождения введенного компонента, а для жидких кристаллов характерна пролонгированная диффузия.

Effective transdermal systems with microemulsion and liquid crystal structure for the delivery of cytochrome C have been obtained. It has been shown that in the case of microemulsions, there is a two-stage nature of the release of the introduced component, while prolonged diffusion is characteristic of liquid crystals.

Получены самоорганизующиеся биотранспортные системы АОТ/вода/изопрропилмиристат, имеющие структуру обратных микроэмульсий с размером капель 8,7 нм и жидких кристаллов с гексагональной мезофазой. Методом УФ спектроскопии определено, что максимально возможная концентрация белка, которую можно ввести в них при сохранении стабильности и изотропности составляет 0,0125 %. Обнаружены изменения в гексагональной фазе жидких кристаллов в присутствии белка, что проявляется в увеличении температуры фазового перехода и уменьшении энтальпии.

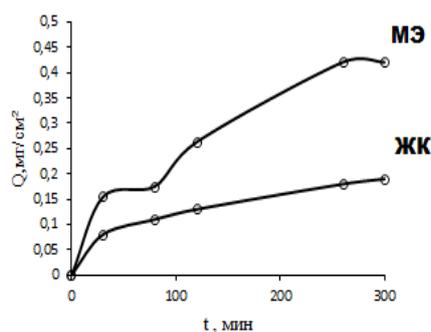


Рис. 1. Кинетика массопереноса цитохрома С в раствор Рингера из МЭ и ЖК

Исследовано высвобождение цитохрома С методом равновесного диализа через полупроницаемую мембрану – модель кожи. Определен максимум поглощения цитохрома, он составляет 409 нм. Обнаружен различный характер диффузии белка. Так, для микроэмульсий он двухступенчатый, так же, как и при высвобождении аминокислот [1,2]. Для жидких кристаллов наблюдается пролонгированный тип релизинга (рис.1). Полученные модельные результаты могут быть использованы для прогнозирования и управления процессами транспорта белков и пептидов с применением самоорганизующихся систем.

Литература

1. Саутина Н.В., Паничкина А.В., Галяметдинов Ю.Г. // [Вестник Казанского технологического университета](#). 2014. Т. 17. №. 5. С. 32-34.
2. Саутина Н.В., Рыбакова А.И., Губайдуллин А.Т., Галяметдинов Ю.Г. // [Жидкие кристаллы и их практическое использование](#). 2020. Т. 20. № 2. С. 91-99.

УДК 543.42

ВЛИЯНИЕ 2:1 КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ КУКУРБИТ[7]УРИЛА НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИМЕТИЛАМИНОПРОИЗВОДНОГО СТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ

Колесникова О.П.¹, Иванов Д.А.², Крюков И.В.², Петров Н.Х.^{1,2}

¹ *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.*
² *Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники (КККиФ) НИЦ «Курчатовский институт», 119421, Москва, ул. Новаторов, 7А-1*
e-mail: Kolesnikova.op@phystech.edu

Методами оптической и времяразрешенной спектроскопии рассмотрено взаимодействие стирилового красителя DASPI с кукурбит[7]урилом в водном растворе.

The interaction of styryl dye DASPI with cucurbit[7]uril in aqueous solution was examined by methods of optical and time-resolved spectroscopy.

Методами оптической спектроскопии рассмотрено взаимодействие стирилового красителя, иодида 4-{(E)-2-[4-(диметиламино)фенил]винил}-1-метилпиридиния (DASPI) с кукурбит[7]урилом в водном растворе (см. рис. 1). Кукурбит[n]урилы являются кавитандами, состоящими из n гликольурильных звеньев, связанных метиленовыми группами [1]. На входе в полость располагаются отрицательно заряженные порталы, благодаря которым катионы стироловых красителей могут образовывать с кукурбитурилами подходящих размеров комплексы включения, инкапсулироваться, что приводит к изменению фотофизических свойств красителей, например, увеличению интенсивности флуоресценции в случае 1:1 комплексов (константа связывания $\lg K_1 = 5.5$) [2].

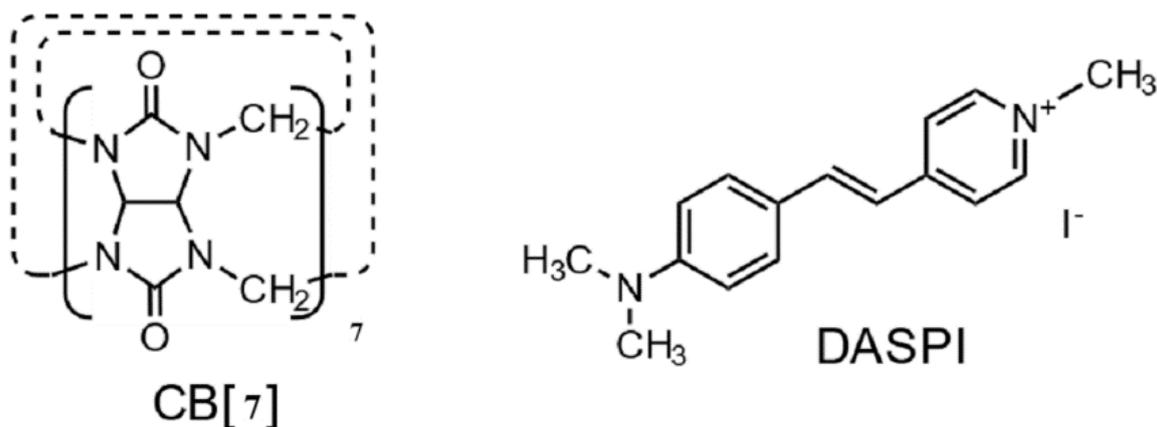


Рис.1. Структурные формулы кукурбит[7]урила и красителя DASPI.

Обнаружено, что формирование 1:2 комплексов включения (константа связывания $\lg K_2 = 5.1$) вызывает сдвиг полосы поглощения в область 330 нм (см. рис. 2). Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах поглощения DASPI в кислой среде ($\text{pH} \approx 3$) [3], что приписывается протонированию красителя.

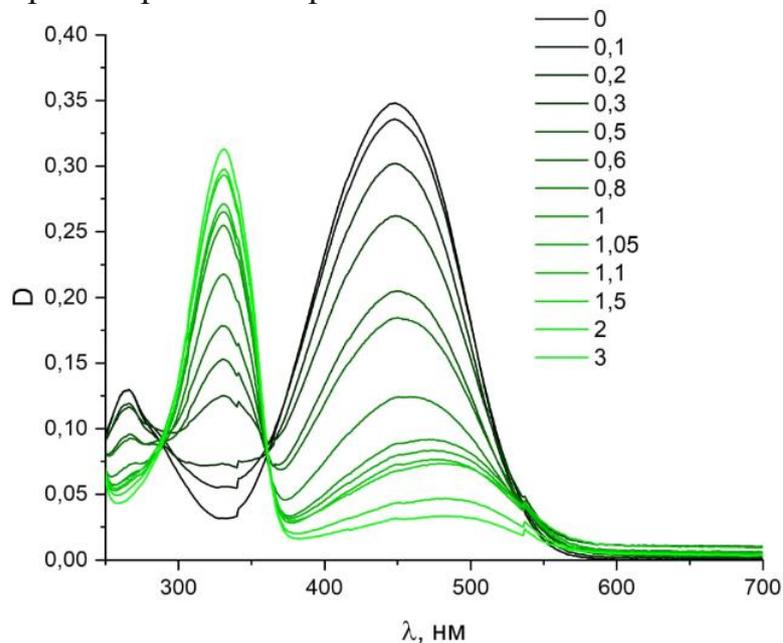


Рис.2. Спектры поглощения DASPI в присутствии CB[7], мольное отношение CB[7] к красителю варьировалось от 0 до 3.

Однако прямые измерения показали, что при всех концентрациях CB[7] pH растворов был больше, чем 5.67. Таким образом, эти изменения можно приписать влиянию электростатического поля порталов CB7 в 1:2 комплексах на сопряженную систему двойных связей DASPI.

Литература

1. Kim K., Murray J., Selvapalam N., Ho Ko Y., Hwang J. // Cucurbiturils: chemistry, supramolecular chemistry and applications. New Jersey, World Scientific, 2018
2. Д. А. Иванов, О. П. Колесникова, И. В. Крюков, Н. Х. Петров // Особенности комплексообразования диметиламинопроизводного стирилового красителя с кукурбит[7]урилом, Химия Высоких Энергий, Т. 59, № 3, 2025 г.
3. Shiguo Sun, Ye Yuan, Zhiyong Li, Si Zhang, Hongyan Zhanga, Xiaojun Peng // Interaction of a hemicyanine dye and its derivative with DNA and cucurbit[7]uril. *New J. Chem.*, 38, 3600-3605, 2014

УДК 544

**ВЛИЯНИЕ АБСОРБЦИИ КАТИОННОГО ПАВ НА СВОЙСТВА
ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ¹****Шишханова К.Б., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.**

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия 119234, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 2.
e-mail: kamillashishkhanova@gmail.com*

Термочувствительные микрогели ПНИПАм широко используются в физико-химических, оптических / фотонных, биологических / биомедицинских областях, например, в качестве каркасов для клеток и биосенсоров [1,2]. Влияние абсорбции катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) на свойства полимерных микрогелей представляет собой актуальную тему для изучения, так как полимерные микрогели обладают уникальной способностью изменять свои размеры и физико-химические характеристики под воздействием внешних факторов, в том числе при добавлении различных ПАВ в систему [3].

Мы провели всестороннее исследование с использованием различных экспериментальных методов, таких как динамическое светорассеяние, изотермическая титрационная калориметрия, измерения дзета-потенциала и флуоресцентная спектроскопия. Результаты показали, что катионные ПАВ абсорбируются на полимерных микрогелях за счет гидрофобных и электростатических взаимодействий. Это взаимодействие приводит к изменению структуры микрогелей и их переходу в заряженное состояние, что, в свою очередь, сдвигает температуру перехода и влияет на размеры микрогелей. Кроме того, взаимодействие с катионным ПАВ существенно изменяет вязкоупругие свойства микрогелей, что может привести к увеличению вязкости растворов и изменению их реологического поведения. Это делает такие системы перспективными для применения в фармацевтике, косметике и других областях.

Также было установлено, что катионные ПАВ могут влиять на термочувствительность микрогелей, изменяя критическую температуру перехода, что позволяет создавать термочувствительные системы с управляемыми свойствами. Таким образом, исследование влияния абсорбции катионного ПАВ на свойства полимерных микрогелей открывает новые возможности для их применения в биосенсорах, целевой доставке лекарств и в качестве загустителей в различных продуктах, что делает данную тематику особенно интересной для научных исследований и практического применения.

Литература

1. *Y. Guana, Y. Zhang. // Soft Matter. 2011, 14.*
2. *4. T. Gan, Y. Guana, Y. Zhang. // J. Mater. Chem., 2010, 20, 5937-5944.*
3. *C. Tam, S. Ragaram, and R. H. Pelton // Langmuir 1994, 10, 418-422.*

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 21-73-30013.

УДК 546.185;546.65;548.315

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ f-ЭЛЕМЕНТОВ¹

**Слободская С.С.¹, Цебрикова Г.С.¹, Соловьев В.П.¹, Илюхин А.Б.²,
Иванова И.С.², Пятова Е.Н.², Баулин В.Е.², Цивадзе А.Ю.¹**

¹ *Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

² *ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31*

³ *ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Московская область,
Черноголовка, Северный проезд, д.1*

e-mail: slobodskayasi@yandex.ru

Исследовано комплексообразование f-элементов с лигандами L, L¹ и L². Определены константы устойчивости и составы комплексов в растворе. Протестированы ионоселективные свойства лигандов. Изучена экстракция РЗЭ с помощью L. Синтезированы координационные соединения f-элементов с L, L¹ и L².

The complexation of f-elements with L, L¹ and L² was studied. The stability constants and compositions of the complexes in solution were determined. The ion-selective properties of the ligands were tested. Extraction of REE using L was investigated. Complexes of f-elements were synthesized.

Поиск новых соединений для эффективного связывания f-элементов является актуальной задачей. Направленно синтезированные соединения находят своё применение в качестве экстрагентов, активных компонентов сорбентов импрегнированного типа и различных мембран (например, ион-селективных электродов) для селективного выделения и аналитического определения ряда промышленно значимых элементов.

В настоящей работе синтезированы соединения, содержащие координационно активные фосфорильные и 8-оксихинолиновые фрагменты: 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропан (L) и новые лиганды дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфин оксид (L¹) и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновая кислота (L²) (рис.1). Совокупностью физико-химических методов изучено комплексообразование редкоземельных элементов (РЗЭ) с L, а также f-элементов (РЗЭ, урана) с L¹ и L².

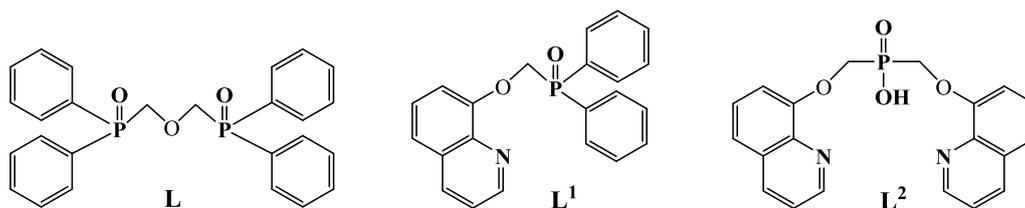


Рис. 1. Структурные формулы лигандов L-L².

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Методом спектрофотометрического титрования с использованием программы CHEMQUI определены константы устойчивости комплексов f-элементов с L, L¹ и L² в этаноле. Установлено, что катионы РЗЭ (Ce³⁺, Tb³⁺, Lu³⁺) образуют с L комплексы Ln³⁺L и Ln³⁺L₂, устойчивость которых возрастает в ряду Ce³⁺ < Tb³⁺ < Lu³⁺ [1]. С лигандами L¹ и L² катионы f-элементов (UO₂²⁺, Lu³⁺) образуют комплексы с соотношением M:L=1:1, устойчивость которых значительно уменьшается в ряду UO₂²⁺L¹ > UO₂²⁺L² > Lu³⁺L¹. Устойчивость комплексов f-элементов с L¹ и L² значительно ниже устойчивости комплексов, образующихся с L.

Протестированы ионоселективные свойства лигандов L и L¹ по отношению к f-элементам. Установлено, что фосфорилподанд L проявляет потенциометрическую селективность к катионам лютеция, а L¹ – к катионам уранила в присутствии катионов РЗЭ, что согласуется со значениями констант устойчивости комплексов.

Изучена экстракционная способность поданда L по отношению к катионам РЗЭ в присутствии ионных жидкостей (ИЖ) метилтриокитиламмоний нитрата (МТОАН) и бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия (C₄mimTf₂N). Установлено, что L извлекает катионы РЗЭ иттриевой подгруппы значительно лучше, чем цериевой, независимо от наличия добавок ИЖ. Использование смеси L-C₄mimTf₂N (2.3:1) приводит к значительному увеличению коэффициента разделения РЗЭ экстрагентом L (SF_{Lu/Ce}(L)=2.19) до значения 110.38.

Синтезированы комплексы РЗЭ с L, которые по данным РСА являются металл-органическими координационными полимерами (МОКП). Методом БЭТ определена величина площади удельной поверхности, исследованы магнитные свойства МОКП. Обнаружено, что комплекс иттербия обладает медленной магнитной релаксацией в поле 2500 Э с величиной энергетического барьера равной ΔE/k_B 24К.

Получены комплексы уранила с лигандами L¹ [UO₂(NO₃)₂L¹] (I) и L² [UO₂(NO₃)₃HL²]·HNO₃·H₂O (II). Состав и строение соединений охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии, для комплекса II структура установлена методом РСА. В комплексе I в координационную сферу U входят атом кислорода фосфорильной группы L¹ и два бидентатных нитрат-аниона, КЧ=7; в комплексе II – атом кислорода депротонированной фосфинатной группы лиганда L², два бидентатных и один монодентатный нитрат-анионы, КЧ=8.

Таким образом изученные лиганды могут быть использованы для извлечения и аналитического определения f-элементов, а их комплексы – в качестве магнитных и сорбционных материалов.

Литература

1. Slobodskaja S.S., Tsebrikova G.S., Solov'ev V.P., Ivanova I.S., Pyatova E.N., Baulin V.E., Safiulina A.M., Tsivadze A.Yu. // Dalton Transactions. 2024. Vol. 53. Issue 42. P. 17361.

УДК 541.183.022

УПРАВЛЕНИЕ КИНЕТИКОЙ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ РЕДОКС-ИЗОМЕРИЗАЦИИ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ¹**Аракчеев А.В.^{1,2}, Мартынов А.Г.², Селектор С.Л.²**¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Миусская пл., д. 9*² *ИФХЭ РАН, Москва, Россия, 119071, Ленинский пр-т д. 31, корп. 4
e-mail: pcss_lab@mail.ru*

В работе продемонстрированы фотоиндуцированные редокс-изомерные переключения краун-замещённых бис-фталоцианинатов самария и европия в монослоях Ленгмюра и плёнках Ленгмюра-Блоджетт. Реализовано управление кинетикой превращений за счет изменения плотности упаковки молекул в монослоях Ленгмюра.

In this work, photoinduced redox isomeric switches of crown-substituted samarium and europium bis-phthalocyaninates in Langmuir monolayers and Langmuir-Blodgett films were demonstrated. A control of the transformation kinetics by changing the packing density of molecules in Langmuir monolayers has been performed.

Фотохромные переключения в супрамолекулярных 2D ансамблях представляют большой интерес для научного сообщества ввиду перспективы создания компактных и быстродействующих устройств молекулярной электроники на их основе.

В данной работе показана возможность фотоиндуцируемой редокс-изомеризации бис-[тетра-(15-краун-5)-фталоцианинатов] самария $\text{Sm}[\text{R}_4\text{Pc}]_2$ и европия $\text{Eu}[\text{R}_4\text{Pc}]_2$ в монослоях Ленгмюра и плёнках Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). На основании анализа UV-Vis спектров поглощения монослоя установлено, что при облучении монослоёв Ленгмюра исследуемых соединений источником УФ происходит редокс-изомеризация комплекса $[\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]^0 \rightarrow [\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})]^0$. Важно подчеркнуть, что при увеличении значения поверхностного давления, при котором проводится облучение, исследуемый процесс ускоряется. После выключения УФ-лампы происходит темновая релаксация, в течение которой комплекс возвращается в стабильное для монослоя состояние $[\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})]^0 \rightarrow [\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]$. Показано, что обратный переход может быть ускорен при облучении монослоя в Q-полосу комплекса.

В работе также продемонстрированы аналогичные обратимые редокс-изомерные фотопереключения в ПЛБ $\text{Eu}[\text{R}_4\text{Pc}]_2$ и $\text{Sm}(\text{Cr}_4\text{Pc})_2$ под действием облучения. С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получены дополнительные доказательства реализации внутримолекулярного переноса электрона между металлом и лигандом в ПЛБ. Показана возможность управления кинетикой таутомерных превращений в ПЛБ за счёт изменения свойств поверхности, на которой формируется плёнка.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-73-00037.

УДК 546.96, 54.057

**БИНАФТОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ РУТЕНИЯ
– НОВЫЕ ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ
АСИММЕТРИЧЕСКОГО ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЯ¹****Дмитриенко А.А.^{1,2}, Кройтор А.П.¹, Мартынов А.Г.¹,
Киракосян Г.А.^{1,4}, Сорокин А.Б.³, Горбунова Ю.Г.^{1,4}, Цивадзе А.Ю.^{1,4}**¹ ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.² МГУ им. М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Колмогорова 1 стр.3,³ IRCELYON, CNRS, 69626, Villeurbanne, France, 2 Av. Albert Einstein⁴ ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31e-mail: das200261@gmail.com

Фталоцианинаты рутения **1-(R)** и **1-(S)** с хиральными бинафтокси-группами были синтезированы исходя из коммерчески доступных (R)- или (S)-бинафтолов. На основе комплекса **1-(R)** была разработана каталитическая система асимметрического циклопропанирования замещенных стиролов эфирами диазоуксусной кислоты. С использованием 0.02 мол. % катализатора была получена серия циклопропанов с *ee* до 83% и *dr* до 499:1. Расчет механизма реакции с использованием DFT позволил объяснить преимущественное образование (S,S) циклопропана.

Ruthenium phthalocyaninates **1-(R)** and **1-(S)** with chiral binaphthoxy groups were synthesized from commercially available (R)- or (S)-binaphthols. A catalytic system for the asymmetric cyclopropanation of substituted styrenes with diazoacetic acid esters was developed based on the **1-(R)** complex. Using 0.02 mol% catalyst, a series of cyclopropanes with *ee* up to 83% and *dr* up to 499:1 were obtained. Calculation of the reaction mechanism using DFT allowed to explain the preferential formation of (S,S) cyclopropane.

Комплексы фталоцианинов широко используются в качестве катализаторов различных типов реакций,¹ однако несмотря на широкий круг описанных хиральных фталоцианинов,² их применение в энантиоселективном катализе ограничено единичными примерами³.

В данной работе исходя из 3-нитрофталоцитрилыла и (R)- или (S)-бинафтолов нами были получены фталоцианинаты рутения **1-(R)** и **1-(S)** с хиральными мостиковыми бинафтокси-группами (Схема 1, а). Фталоцианинаты рутения были охарактеризованы набором физико-химических методов (масс-спектрометрия MALDI TOF, спектроскопия поглощения, кругового дихроизма и ЯМР).

Каталитическая активность комплекса **1-(R)** была исследована в реакции асимметрического циклопропанирования производных стирола эфирами диазоуксусной кислоты. Было показано, что энантиомерные избытки (*ee*) и диастериомерные соотношения (*dr*) замещенных циклопропанов зависят от размера эфирного остатка в молекуле

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-73-01126.

диазосоединения и увеличиваются в ряду этил-, бензил-, трет-бутил диазоацетат. Используя последний в качестве предшественника карбена, нами были получены 12 циклопропанов с выходами до 93%, энантиомерными избытками до 83% и диастериомерными соотношениями до 499:1 (Схема 1, б). Продемонстрировано, что среди круга исследованных субстратов, пара-замещенные стиролы демонстрируют лучшие показатели *dr* и *ee*. Стоит отметить, что нами были получены два синтетических предшественника фармпрепаратов – тикагрелора (*ee* 56%, *dr* 95:5) и транилципромина (*ee* 71%, *dr* 98:2).

Для объяснения стереоселективности механизм реакции циклопропанирования был смоделирован с привлечением теории функционала плотности. Было показано, что энергия активации образования трет-бутил (1*S*,2*S*)-2-фенилциклопропан-1-карбоксилата минимальна в ряду из четырех стереоизомерных циклопропанов, образующихся в ходе реакции, что согласуется с экспериментальными данными (Схема 1, в).

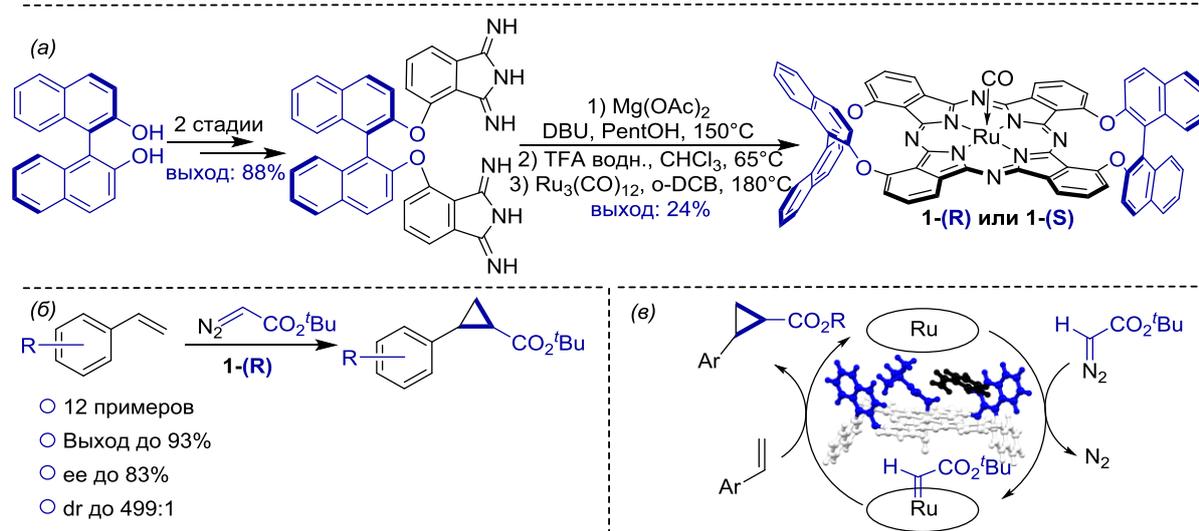


Схема 1. (а) – Синтез хиральных фталоцианинов рутения (**1**-*R* и **1**-*S*); (б) – Реакция асимметрического циклопропанирования катализируемая комплексом (**1**-*R*); (в) – Механизм реакции циклопропанирования и геометрия переходного состояния, приводящего к образованию (*S,S*)-циклопропана, найденная методом *r*²SCAN-3с.

Литература

1. Sorokin A. B. Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis // Chem. Rev. 2013. № 113 (10), С. 8152–8191.
2. Lu H., Kobayashi N. Optically Active Porphyrin and Phthalocyanine Systems // Chem. Rev. 2016. № 116 (10). С. 6184–6261.
3. Kroitor A. P.; Dmitrienko A. A.; Kirakosyan G. A.; Lorentz C.; Martynov A. G.; Gorbunova Y. G.; Tsivadze A. Y.; Sorokin A. B. Designing Ruthenium Phthalocyanine with Chiral Pockets Formed by (1*R*,2*S*,5*R*)-Menthoxy Groups for Enantioselective Catalysis // ACS Catal. 2025, С. 4984–5001.

УДК 541.183.022

ВЛИЯНИЕ ПЕРИФЕРИЙНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ИТТЕРБИЯ НА РЕДОКС-ИЗОМЕРИЗАЦИЮ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА ¹**Соболев А.А. ¹, Аракчеев А.В. ^{2,3}, Мартынов А.Г. ³, Селектор С.Л. ³**

¹ «МИРЭА — Российский технологический университет»,
Москва, Россия, 119454, пр-т Вернадского, д. 78;

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, 125047, Миусская пл., д. 9;

³ ИФХЭ РАН, Москва, Россия, 119071, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4

В работе показана редокс-изомеризация в монослоях Ленгмюра и пленках Ленгмюра-Блоджетт гомолептически и гетеролептически замещённых бис-фталоцианинатов иттербия. Показана повышенная стабильность двухвалентного состояния металлоцентра в гетеролептически замещённом комплексе.

In this work the redox isomerization in Langmuir monolayers and Langmuir-Blodgett films of homoleptically and heteroleptically substituted ytterbium bis-phthalocyaninates has been demonstrated. The increased stability of the metal center bivalent state in the heteroleptically substituted complex was shown.

Разработка супрамолекулярных систем, проявляющих валентную таутомерию, является перспективным направлением в молекулярной электронике благодаря изменению широкого круга физико-химических свойств при таких переключениях.

В данной работе продемонстрирована зависимость условий реализации редокс-изомерных превращений в бис-фталоцианинатах иттербия $[\text{Pc}(\text{R}_2)_4]\text{Yb}[\text{Pc}(\text{R}_1)_4]$ на границе раздела воздух/вода от симметрии замещения фталоцианиновых колец. Рассмотрены 2 соединения: **I** - ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = 15\text{-краун-5}$) и **II** - $\text{R}_1 = 15\text{-краун-5}$, а $\text{R}_2 = (\text{BuO})_2$). При смене локального окружения (при формировании монослоя Ленгмюра на поверхности водной субфазы) в обоих случаях наблюдается эволюция спектров поглощения, характерная для превращения $[\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})]^{0} \rightarrow [\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]^{0}$. Это переключение обусловлено асимметрией состояния комплекса на межфазной границе в положении face-on. При дальнейшем латеральном сжатии монослоя, а также при УФ-облучении гомолептически замещённого комплекса **I** реализуется обратный переход $[\text{Ln}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]^{0} \rightarrow [\text{Ln}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})]^{0}$. В то же время, для гетеролептически замещённого комплекса **II** подобные превращения не характерны ни при высоком давлении, ни при большом времени облучения. Эффект стабилизации двухвалентного состояния металлоцентра в комплексе **I** сохраняется и при переносе плёнок на твёрдые подложки. В ходе исследования выявлено, что реализация перманентной асимметрии комплекса **II** с помощью дизайна гетеролептически замещённого бис-фталоцианината иттербия приводит к стабилизации редокс-изомерного состояния с двухвалентным металлоцентром.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 23-73-00037.

УДК 53.097; 544.032.52

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК
ПЕРОВСКИТА Cs₂AgBiBr₆¹****Саяров И.Р., Тамеев А.Р.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4**e-mail: sayaravir@mail.phyche.ac.ru*

В работе исследованы электрические и оптические свойства двухгалогенидного перовскита Cs₂AgBiBr₆. Показано, что пленки перовскита Cs₂AgBiBr₆, не содержащего Pb, обладают фотопроводимостью в световой полосе 300-600 нм и высокой подвижностью носителей заряда 0.33±0.03 см²/(В·с).

Electrical and optical properties of the halide double perovskite Cs₂AgBiBr₆ were investigated. It was shown that the Pb-free perovskite Cs₂AgBiBr₆ films possess photoconductivity in the light band of 300-600 nm and high carrier mobility of 0.33±0.03 cm²/(V·s).

В последнее десятилетие металлогалогенидные перовскиты широко применяются в качестве фотоактивных материалов. Фотоэлементы на их основе показывают эффективность преобразования световой энергии в электрическую с КПД более 25%. Основные достоинства перовскитов заключаются в возможности настраивания их ширины запрещенной зоны, высоком коэффициенте поглощения света, высоких значениях длины диффузии и подвижности носителей заряда, легкости нанесения тонких пленок. Основная проблема для широкого внедрения перовскитных материалов связана с их нестабильностью на воздухе. Бессвинцовые двухгалогенидные перовскиты лишены этого недостатка. Одним из многообещающих материалов среди них может быть Cs₂AgBiBr₆, который к тому же является экологически чистой альтернативой, так как свинец в нем замещен менее токсичными одно- и трехвалентными катионами [1]. В этой связи актуальной задачей является исследование электрических и оптических свойств Cs₂AgBiBr₆.

Цель работы состояла в исследовании фотопроводимости и подвижности носителей заряда в поликристаллических пленках двухгалогенидного перовскита Cs₂AgBiBr₆. Размер кристаллических зерен, определенный с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, лежал в пределах от 100 нм до 300 нм. Измерения подвижности носителей заряда были выполнены методом темновой инжекции токов, ограниченных пространственным зарядом (ТИ-ТОПЗ). Данный метод был впервые применен для

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №23-19-00884.

исследования перовскита $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$. Принцип метода ТИ-ТОПЗ основан на регистрации переходного тока при подаче на образец импульса постоянного напряжения прямоугольной формы. Момент прибытия инжектированных носителей заряда к коллекторному электроду проявляется в виде пика на сигнале переходного тока. Метод ТИ-ТОПЗ является предпочтительным подходом для характеристики новых материалов, так как позволяет исследовать свойства тонких пленок толщиной, которая приближена к значениям в электронных устройствах [2].

Полученное значение подвижности носителей заряда в пленке толщиной 0,8 мкм равно (0.33 ± 0.03) $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, оно согласуется с результатами измерений ВАХ полевых транзисторов (FET), представленных в литературе [3]. Измерена удельная электрическая проводимость в двух ортогональных направлениях: в плоскости пленки и перпендикулярно к ней. Обнаруженная анизотропия электропроводности обусловлена зависимостью подвижности от межэлектродного расстояния, т.е. от количества межгранулярных барьеров, преодолеваемых носителями заряда [4].

Пленочные образцы $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ показали фотоотклик при облучении светом видимого диапазона спектра (300 нм - 600 нм). При небольших значениях интенсивности светового потока ($17 \text{ мВт}/\text{см}^2$) и напряженности поля ($10^{-2} \text{ В}/\text{см}$) отношение фототока к темновому составило более 5.

Полученные результаты исследования фотопроводимости и подвижности носителей заряда имеют практическую значимость, выступая заделом для оптимизации условий изготовления тонких пленок перовскита $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$.

Литература

1. Biswas I., Dey A., Dalal A., Saha S., Nunzi J-M., Mondal A. Stable, self-biased $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ thin-film based photodetector by three-step vapor-deposition. J. Alloys Compd. 2024, 976, 172903;
2. Weiss O. J., Krause R. K., Hunze, A. Hole Mobility of 1- NaphDATA. J. Appl. Phys. 2008, 103, 043709;
3. Abiram G., Gourji F-H., Pitchaiya S., Ravirajan P., Murugathas T., Velauthapillai D. Air processed $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ lead-free double perovskite high-mobility thin-film field-effect transistors. J. Sci. Rep. 2022, 12, 2455;
4. Li Z., Senanayak S. P., Dai L., Kusch G., Shivanna R., Zhang Y., Pradhan D., Ye J., Huang Y., Sirringhaus H., Oliver R. A., Greenham N. C., Friend R. H., Hoyer R. L. Understanding the role of grain boundaries on charge-carrier and ion transport in $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ thin films. J. Adv. Funct. Mater. 2021, 31, № 49, 2104981.

УДК 544.638.3

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ЧАСТИЦ, ИСПУСКАЮЩИХ ИОНЫ¹

Асмолов Е.С., Васильева В.А., Виноградова О.И.

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: vavasileva@hse.ru

Электрофорез – это явление стационарной миграции заряженных частиц в растворе электролита, возникающее под действием приложенного электрического поля. Исследования электрофореза сыграли огромную роль в развитии науки о коллоидах, а сегодня он используется во многих областях, таких как доставка лекарств и др. [1]. Все известные теории электрофореза, начиная с классической Смолуховского, моделируют коллоидные частицы как инертные. В нашей работе мы рассматриваем каталитические частицы, равномерно выделяющие ионы с поверхности [2].

Крупные, по сравнению с диффузным слоем, частицы, характеризующихся поверхностным потенциалом φ_S и числом Дамкёлера Da , находятся в растворе электролита под действием малого внешнего электрического поля. Da представляет собой отношение потока ионов с поверхности к скорости их диффузионного переноса. Для бесконечно малого Da мы получаем классическую формулу Смолуховского для электрофоретической скорости, которая гласит, что дзета-потенциал частицы равен φ_S и направление миграции определяется его знаком [3].

Для малых значений Da мы показываем, что скорость миграции контролируется в основном φ_S и лишь незначительно зависит от высвобождения ионов, что хорошо аппроксимируется линейной теорией (штриховые прямые на графике). Однако, даже малые Da под действием слабого внешнего электрического поля могут вызвать электрофорез электронейтральных частиц, которые в инертном состоянии были бы неподвижны (зелёная кривая). При больших Da направление миграции и знак дзета-потенциала становятся независимыми от φ_S и определяются исключительно разницей в диффузии высвобождающихся катионов и анионов ($\varphi_S = 1, -1$ соответствуют красной и синей кривым).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема госзадания "Физико-химические основы создания новых перспективных материалов" №125012200626-9)

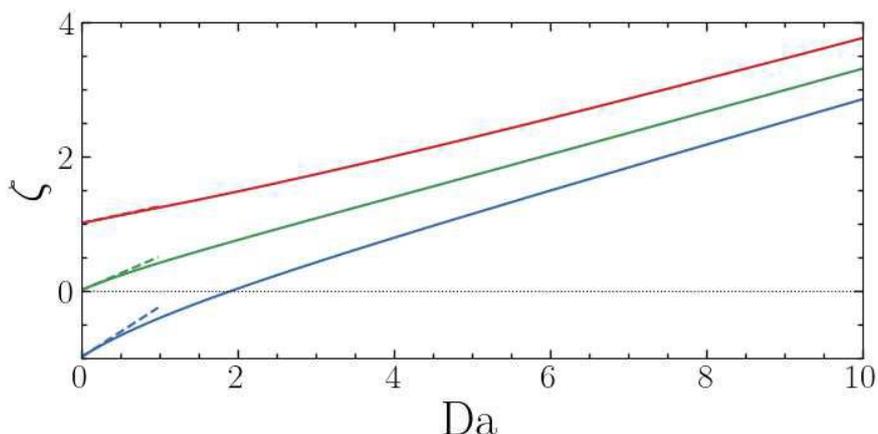


Рис. 1. График зависимости дзета потенциала частицы от Da для $D_+/D_- = 3$, $\varphi_S = 1, 0, -1$ кривые по порядку отображения сверху вниз, штриховые прямые соответствуют аппроксимации линейной теорией для малых Da .

Таким образом, были получены электрофоретическая скорость и дзета потенциал равномерно испускающих с поверхности ионы каталитических частиц и их зависимость от Da и φ_S .

Литература

1. S. T. Chen, C. M. Proctor, and G. G. Malliaras. Materials and device considerations in electrophoretic drug delivery devices. *Sci. Rep.*, 10:7185, 2020.
2. Asmolov E. S., Vasileva V. A., Vinogradova O. I. Electrophoretic velocity of ion-releasing colloidal particles // *Physics of Fluids*. – 2024. – Т. 36. – №. 12.
3. M. von Smoluchowski. *Handbuch der Electricität und des Magnetism*. Vol. 2. Barth, J. A., Leipzig, 1921.

УДК 666.113.4:546-386**ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФАТНОГО СТЕКЛА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ****Седегова Т.Ю.¹, Клишков В.А.²**

*Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого,
Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29
e-mail: TatianaSedegova@yandex.ru*

Галогенидные перовскиты имеют высокий выход люминесценции, что обосновывает потенциал их использования в оптоэлектронике. Применяемые методы их получения не сохраняют их от деградации. В работе предлагается рост кристаллов в стеклообразной матрице на примере фосфатной матрицы для CsPbBr₃ и CsPbCl₃.

Halogenide perovskites have a high luminescence yield, which substantiates potential of their use in optoelectronics. The methods of their production don't preserve them from degradation. In this work, crystal growth in a glassy matrix is proposed using a phosphate matrix for CsPbBr₃ and CsPbCl₃.

Разработка высокоэффективных люминофоров является ключевым элементом для снижения энергопотребления приборов освещения. Основные классы люминофоров, применяемых на сегодня основаны на кристаллических оксидных порошках редкоземельных ионов, обладающих высокой стоимостью. Предлагаемой в работе альтернативой могут служить стеклокристаллические порошки галогенидных перовскитов (ГП). ГП обращают внимание научного сообщества на протяжении нескольких лет благодаря своим особым свойствам: высокому выходу люминесценции, низкой стоимости и доступности исходного сырья. Главным недостатком является их низкая химическая устойчивость [1].

Одним из подходов для минимизации воздействия внешней среды является получение ГП непосредственно в стеклообразной матрице и последующей направленной кристаллизации [2]. Матрица для ГП должна иметь прозрачность в ультрафиолетовом и видимом диапазоне. Кроме того, требуется, чтобы она имела относительно низкую температура синтеза.

По указанным критериям была выбрана фосфатная матрица, в которой получены кристаллы CsPbBr₃, CsPbCl₃ и изучены их спектральные и люминесцентные свойства.

Литература

1. *Samiei S. et al.* Exploring CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) perovskite nanocrystals in amorphous oxide glasses: innovations in fabrication and applications // *Small*. – 2024. – Т. 20. – №. 17. – С. 2307972.
2. *Li S. et al.* CsPbX₃ (X= Cl, Br, I) perovskite quantum dots embedded in glasses: Recent advances and perspectives // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Т. 434. – С. 134593.

УДК 54-44

**СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ И КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ****Горшков А.И.¹, Грибанов Е.Н.²**

*ОГУ им. И.С. Тургенева, Россия 302026, г. Орёл, ул. Комсомольская, д.95
e-mail: gorshkov.a.i@yandex.ru*

В работе синтезированы образцы композиционных материалов на основе плёнок алюмосиликатов, включающих нанокластеры железа и марганца. Определены текстурные характеристики материала в зависимости от условий его синтеза. Систематически изучены фотокаatalитические свойства образцов в реакции деструкции модельного соединения - бриллиантового зеленого.

The paper synthesizes samples of composite materials based on aluminosilicate films, including iron and manganese nanoclusters. The textural characteristics of the material are determined depending on the conditions of its synthesis. The photocatalytic properties of the samples in the degradation reaction of a model compound of brilliant green have been systematically studied.

Материалы, обладающие фотокаatalитическими свойствами, позволяют решить экологическую проблему, связанную с разложением стойких органических загрязнителей в водных и воздушных системах под действием солнечного излучения, сводя к минимуму образование вторичных токсичных побочных продуктов. Данные материалы снижают потребление энергии за счет замены традиционных методов (например, термического окисления, химических реагентов) процессами, активируемыми квантами света, что соответствует принципам "зеленой химии". Алюмосиликаты перспективны при решении поставленной проблемы благодаря структурным особенностям, термической и химической стабильности, а также высокой экономической доступности. Они могут выступать в качестве матрицы-носителя при получении композиционных материалов с улучшенным комплексом свойств.

Целью данной работы явился синтез композиционных материалов на основе алюмосиликатов и систематическое исследование их текстурных характеристик и фотокаatalитических свойств.

На первом этапе работы нами показана возможность электрохимического синтеза алюмосиликатных пленок на алюминиевой подложке в силикатно-щелочных водных растворах. Химическая природа пленок подтверждена методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, ИК-спектроскопии и рамановской спектроскопии.

Установлено, что толщина пленок колеблется от ~1,0 мкм до ~18,5 мкм, а удельная площадь поверхности от ~250 м²/г до ~650 м²/г в

зависимости от условий синтеза (напряжение, состав электролита). При напряжении ниже 8 В характерные элементы поверхности пленки приобретали сферическую форму (диаметр 500 нм – 2,5 мкм), в то время как при более высоких напряжениях формировались объемные структуры кубической формы (длина грани 150-310 нм). Предлагаемый механизм формирования пленки включает образование пористого слоя Al_2O_3 на поверхности подложки, служащего основой для последующего роста алюмосиликата [1]. Модифицирование пленок алюмосиликатов проводили наночастицами марганца и железа путём помещения образцов плёнок в растворы, содержащие кластеры металлов, с одновременным воздействием ультразвука. Адсорбция кластеров на поверхности алюмосиликатной пленки доказана методами АСМ и ИК-спектроскопии по присутствию характерных полос поглощения. Кластеры железа получали методом гидролиза водных растворов $FeCl_3$ с одновременной обработкой ультразвуком (35кГц, 150 Вт, 15 минут), а кластеры марганца получали путем конденсации совместно с реакцией перманганата калия с пероксидом водорода и последующей ультразвуковой обработкой (35кГц, 150 Вт, 15 минут). Размер частиц установлен по данным атомно-силовой микроскопии (АСМ). Средний диаметр частиц железа составил ~ 130 нм, а марганца ~ 120 нм.

Все образцы композиционных материалов протестированы в реакциях фотокаталитической деструкции (254 нм и 365 нм) на модельном органическом соединении - красителе бриллиантовом зеленом. Процесс протекает по кинетике псевдо-первого порядка. Для материалов с кластерами железа максимальная степень деструкции красителя составила ~ 99 % за 60 минут (254 нм), для материалов с кластерами марганца ~ 85% (254 нм), и ~90% (254 нм) для пленки без модифицирования. Анализ полученных данных показывает корреляцию между каталитической активностью пленок и напряжением электролиза, приложенным во время синтеза, что объясняется увеличением удельной поверхности алюмосиликата и более высокой плотностью активных центров в нём.

Таким образом, в данной работе представлен подход к получению композиционных материалов на основе алюмосиликатов и кластеров металлов. Установлены характерные элементы морфологии поверхности образцов и влияние условий синтеза на них. Изучена фотокаталитическая активность материалов. Полученные данные представляют интерес при разработке каталитических систем очистки объектов окружающей среды.

Литература

1. On the Synthesis and Morphology and Formation Peculiarities of an Alumosilicate Film on a Substrate / E. N. Griбанov, A. I. Gorshkov, Y. V. Khripunov [et al.] // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2021. – Vol. 15, No. 1. – P. 16-23.

УДК 541.18

**НАНОДИСПЕРСИИ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ
ОЛИГОХИТОЗАНАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ****Уродкова Е.К.¹, Урюпина О.Я.¹, Жаворонок Е.С.², Сенчихин И.Н.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;² РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова,

Россия 119571, г. Москва, просп. Вернадского, д. 86

e-mail: urodkovakatja@mail.ru

Обсуждаются вопросы синтеза наночастиц серебра (40–90 нм) в водных растворах олигохитозанов. На основе нанодисперсий получены электропроводящие кольцевые осадки, которые также проявили себя в качестве SERS-подложек. Наночастицы рентгеноконтрастны и проявляют выраженную противомикробную активность.

The synthesis of silver nanoparticles (40–90 nm) in aqueous solutions of oligochitosans is discussed. Electrically conductive ring deposits based on nanodispersions were obtained, which also showed themselves as SERS-substrates. The nanoparticles are radiopaque and show pronounced antimicrobial activity.

Наночастицы серебра (AgNPs) представляют интерес для применения в разных приложениях: биомедицинских, оптических, каталитических и т.д. Существует множество подходов синтеза AgNPs, однако все больший интерес вызывают «зеленые» методы, в которых реагенты не оказывают токсического воздействия на окружающую среду и живые организмы. Использование хитозана в синтезе AgNPs является перспективным подходом, поскольку хитозан нетоксичен и биосовместим. Кроме того, сам хитозан уже находит широкое применение, особенно в биомедицинских приложениях. Однако использование высокомолекулярных хитозанов ограничено их плохой растворимостью в воде. Решением данной проблемы может быть применение олигохитозанов, то есть хитозанов с молекулярной массой 2–16 кДа. У таких образцов большая растворимость в воде и меньшая вязкость растворов, а также более высокая противомикробная активность в физиологических условиях. Представленная работа направлена на синтез AgNPs в водных растворах олигохитозанов, исследование механизма взаимодействия олигохитозанов с ионами и наночастицами серебра, анализ кинетики восстановления ионов серебра, изучение противомикробных и рентгеноконтрастирующих свойств наночастиц, а также оценку возможности формирования кольцевых осадков на основе синтезированных нанодисперсий и применения таких осадков в спектроскопии комбинационного рассеяния.

Нами синтезированы наночастицы серебра в высокомолекулярном хитозане [1], где хитозан выступал в качестве восстановителя ионов серебра и стабилизатора наночастиц. Сравнительный анализ показал, что аналогичный синтез AgNPs в водных растворах олигохитозанов сложнее,

чем в высокомолекулярном хитозане: AgNPs с мономодальными распределениями формируются в более узких диапазонах концентраций реагентов [2]. Согласно данным динамического рассеяния света (ДРС), наблюдаемые наночастицы характеризуются размером 40–90 нм в зависимости от условий синтеза и выбранного олигохитозана. Однако, как показала электронная микроскопия (просвечивающая и растровая), одиночные наночастицы имеют размер порядка 10–25 нм и соединены в агрегаты, размеры которых соответствуют данным ДРС [3]. При исследовании нанодисперсий методом порошковой дифрактометрии установлено, что помимо наносеребра в процессе синтеза также формируется фаза AgCl, причем только в ее присутствии образуются агрегаты [3].

На основе синтезированных нанодисперсий сформированы электропроводящие кольцевые осадки [4], которые в дальнейшем исследовании проявили себя как перспективные SERS-подложки [5]. На таких подложках получены хорошо разрешенные спектры комбинационного рассеяния (КР) родамина 6G с капли его раствора с концентрацией 10^{-8} М.

Полученные нанодисперсии проявляют выраженную антибактериальную [3, 6] и антимикотическую активность, а также обладают выраженными рентгеноконтрастными свойствами. В ходе исследований установлено, что противомикробная активность AgNPs практически не зависит от степени восстановления серебра в них, а также от присутствия фазы AgCl.

Таким образом, синтезированные дисперсии представляют интерес для различных применений, в том числе формирования электропроводящих кольцевых осадков и подложек для спектроскопии КР. Стабилизированные олигохитозанами AgNPs обладают противомикробными свойствами по отношению к ряду патогенных микроорганизмов, а также могут выступать в качестве рентгеноконтрастирующих агентов.

Литература

1. Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Жаворонок Е.С., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н. // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81, № 2. С. 263–267.
2. Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Тихонов В.Е., Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н. // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83, № 1. С. 114–122.
3. Urodkova E.K., Uryupina O.Ya., Tikhonov V.E., Grammatikova N.E., Bol'shakova A.V., Sinelshchikova A.A., Zvyagina A.I., Khmelenin D.N., Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N. // *Pharmaceutics*. 2023. V. 15. Article: 2690.
4. Высоцкий В.В., Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Зайцева А.В., Тихонов В.Е. // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82, № 6. С. 668–676.
5. Urodkova E.K., Uryupina O.Ya., Averin A.A., Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N. // *Colloids Surf.*, A. 2025. Under review.
6. Urodkova E.K., Uryupina O.Ya., Zhavoronok E.S., Grammatikova N.E., Kharitonova T.V., Senchikhin I.N. // *ChemistrySelect*. 2023. V. 8, I. 6. Article: e202203609.

УДК 544

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНОКОМПОЗИТЕ «ПВС-Ag»

Родионова К.В., Ломовская Н.Ю., Абатурова Н.А.*ИФХЭ РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4**e-mail: kseniia.rodionova12@gmail.com*

Проведено исследование процессов локальной неупругости в нанокompозитной системе поливиниловый спирт-серебро («ПВС-Ag») в интервале температур (от -150 до +300 °С). Исследование проводилось в режиме свободных затухающего колебательного процесса. Для каждого релаксационного процесса был проведен расчет физико-механических и физико-химических характеристик.

The study of local inelasticity processes in the nanocomposite system polyvinyl alcohol-silver («PVA-Ag») was conducted in a temperature range (from -150 to +300 °C). The study was conducted in the mode of free damped oscillatory process. For each relaxation process, the calculation of physical-mechanical and physical-chemical characteristics was performed.

Образцы «ПВС-Ag» были синтезированы по методике смешения двух растворов: раствор чистого ПВС (8 %) и водный раствор AgNO_3 (0,1 М). Полученные образцы были отожжены при различных температурах в течение 2 ч. Исследование нанокompозита «ПВС-Ag» проводилось методом свободного затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в образцах исследуемых наноматериалов в широком температурном интервале (-150 ÷ +300) °С с шагом нагрева в 2 °С. В результате проведенных исследований были получены спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурно-частотные зависимости $\nu = f(T)$.

Полученные спектры внутреннего трения для образцов исследуемых систем характеризуются наличием двух локальных диссипативных процессов различной интенсивности, расположенных в разных температурных интервалах спектра. Появление наиболее интенсивного α -пика потерь на спектрах внутреннего трения связано с "размораживанием" межцепной сегментальной подвижности цепей макромолекул в области температур стеклования (T_g). Вторичный мелкомасштабный γ -переход наблюдается в области, находящейся ниже температур стеклования полимера (при $T < T_g$). Он обусловлен вращательно-колебательными процессами, связанными с проявлением подвижности ОН-групп макромолекул ПВС вокруг оси, нормальной к основной углеродной цепи.

Установлено, что в данных интервалах наблюдается аномальное изменение температурной зависимости частоты свободно-затухающих колебаний. В области проявления α -процесса наблюдается резкое падение частоты, проявляемое на графиках в виде характерного излома. В области γ -перехода происходит плавное уменьшение частоты колебаний с увеличением температуры испытания.

По полученным экспериментальным результатам были рассчитаны физико-механические (интенсивность потерь, температурный интервал неупругости, дефект модуля сдвига) и физико-химические (энергия активации, дискретное время релаксации, релаксационная микронеоднородность) характеристики для каждого релаксационного процесса.

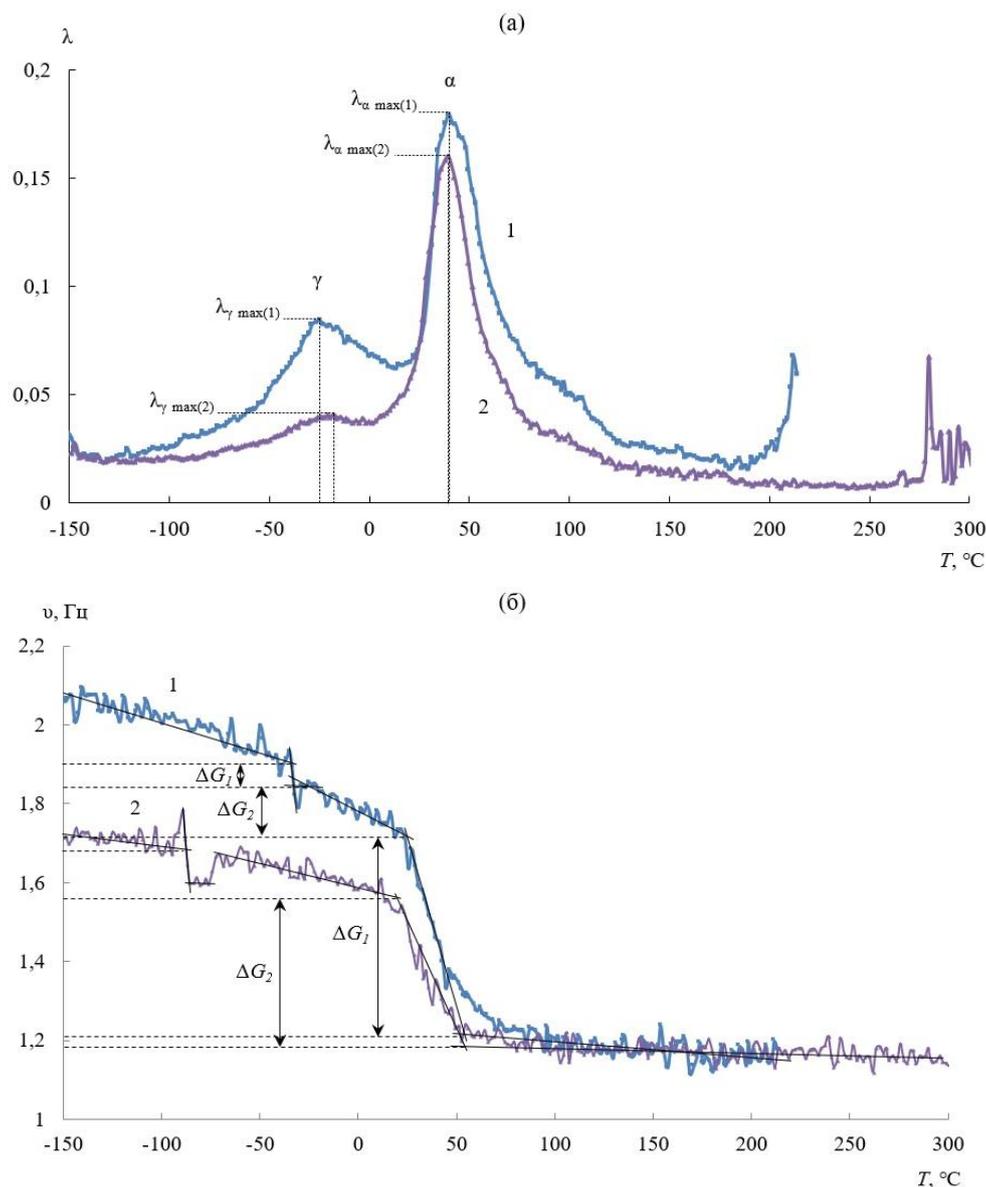


Рисунок 1. Спектр внутреннего трения (а) и частота колебательного процесса релаксации (б) чистого ПВС (1) и нанокompозита «ПВС-Аg» (2) после предварительного отжига при 100 $^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч

Таблица 1. Физико-механические и физико-химические характеристики для образцов чистого ПВС (1) и нанокompозита «ПВС-Аg» (2) после отжига при 100 $^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч

№	$T_{\gamma/\alpha \max}$, $^{\circ}\text{C}$	ΔT , $^{\circ}\text{C}$	$\lambda_{\gamma/\alpha \max}$	$\nu_{\gamma/\alpha \max}$, Гц	$U_{\gamma/\alpha}$, кДж/моль	$\tau_{\gamma/\alpha \max}$	γ -процесс			α -процесс		
							Изменение частоты $\Delta \nu$, Гц	Дефект модуля ΔG	Изменение частоты $\Delta \nu$, Гц	Дефект модуля ΔG		
1	-25/40	70/8 3	0,084/ 0,18	1,85/ 1,46	49/62	0,086/ 0,109	1,93	1,76	0,17	1,72	1,20	0,51
2	-18/39	53/8 6	0,041/ 0,16	1,63/ 1,35	50/62	0,098/ 0,118	1,66	1,59	0,08	1,54	1,20	0,39

УДК 542.06

**ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АЛКИЛПОЛИГЛЮКОЗИДОМ¹****Назаретова Е.Д., Рехман З.А., Блинова А.А.,
Серов А.М., Литвинов А.А.***СКФУ, Россия 119071, г. Ставрополь, проспект Кулакова, 2;
e-mail: ekaterina.nazaretova@mail.ru*

В данной работе рассмотрен синтез наночастиц селена, стабилизированных алкилполиглюкозидом. Оптимизацию синтеза с варьированием концентраций исходных компонентов системы проводили при помощи метода греко-латинских квадратов. Выходными параметрами синтеза являлись средний гидродинамический радиус и дзета-потенциал.

In this paper, the synthesis of selenium nanoparticles stabilized with alkyl polyglucoside is considered. Optimization of synthesis with varying concentrations of the initial components of the system was carried out using the method of Greek-Latin squares. The synthesis output parameters are the average hydrodynamic radius and the zeta potential.

Селен является незаменимым микроэлементом в организме человека [1]. Дефицит селена может привести к тяжелым заболеваниям иммунной и сердечно-сосудистой системы, что подчеркивает актуальность исследований в области разработки селеносодержащих биологически активных добавок и лекарственных препаратов [2]. Наноразмерный селен, по сравнению с добавками на основе неорганического селена, обладает такими преимуществами, как высокая скорость поглощения, высокая биологическая активность и низкая токсичность [3]. Также наночастицы селена обладают высокой антиоксидантной активностью и могут применяться в лечении и профилактике опухолевых заболеваний [4].

Целью исследования является оптимизация синтеза наночастиц селена, стабилизированных алкилполиглюкозидом, а также исследование размера частиц.

Синтез наночастиц селена осуществляли методом химического восстановления в водной среде. Селенистая кислота была использована в качестве прекурсора, аскорбиновая кислота – в качестве восстановителя. Готовили раствор селенистой кислоты и алкилполиглюкозида, а также отдельно раствор аскорбиновой кислоты, затем раствор восстановителя добавляли к раствору прекурсора. Синтез проводили при постоянной температуре и перемешивании.

Исследование среднего гидродинамического радиуса наночастиц селена проводили методом фотонной корреляционной спектроскопии на

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-16-00120, <https://rscf.ru/en/project/23-16-00120/>.

приборе *Photocor-Complex* (ООО «Антек-97», Российская Федерация). Исследование ζ -потенциала проводили методом акустической и электроакустической спектроскопии на установке DT-1202 (Dispersion Technology Inc., США).

На рисунке 1 представлена гистограмма распределения среднего гидродинамического радиуса наночастиц селена, стабилизированных алкилполиглюкозидом.

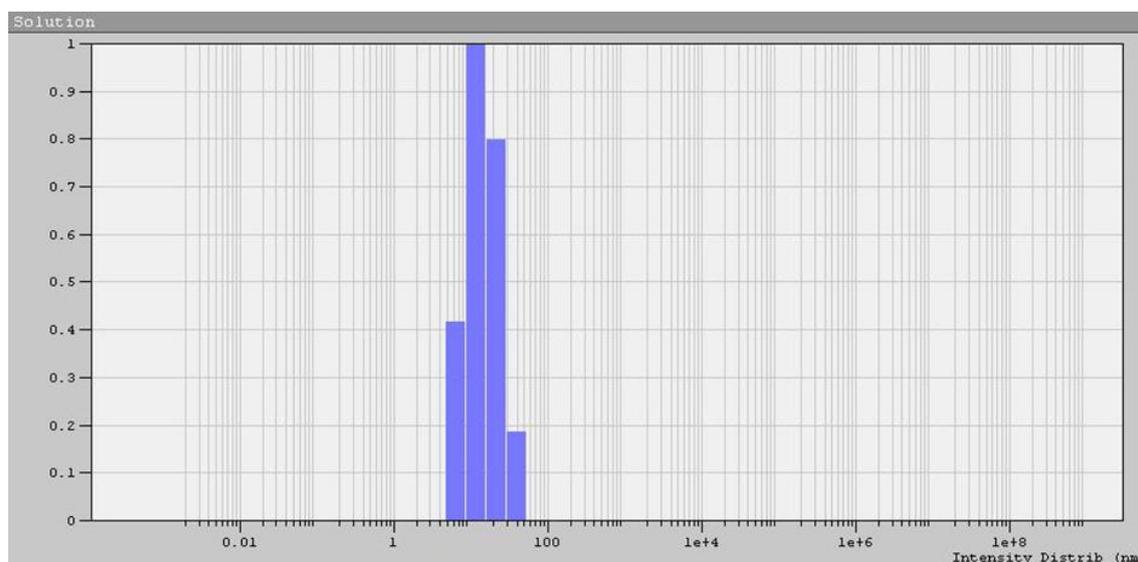


Рис. 1. Гистограмма распределения среднего гидродинамического радиуса наночастиц селена, стабилизированных алкилполиглюкозидом.

В результате фотонной корреляционной спектроскопии и акустической электронной спектроскопии было обнаружено, что оптимальным является образец, средний гидродинамический радиус частиц составил 17 нм, а ζ -потенциал равен 18 мВ.

Далее планируется исследование агрегативной устойчивости наночастиц селена, стабилизированных алкилполиглюкозидом, с помощью влияния активной кислотности среды и ионной силы раствора.

Литература

1. Миних В. Б. Базовые аспекты метаболизма селена и биосинтеза селенопротеинов в организме человека // *Успехи биологической химии*. – 2022. – Т. 62. – С. 369-90.
2. Романов А. О. и др. Роль дефицита селена в развитие прогрессирования COVID-19. – 2023.
3. Горшунова С. В. Новые методы синтеза наночастиц селена и установление их биологической активности // *Обзор литературы*. – Т. 13. – С. 1.1.
4. Духновский Е. А. Применение наночастиц селена в онкологии (обзор) // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. – 2023. – Т. 12. – №. 2. – С. 34-43.

УДК 544.77

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КВАЗИДВУМЕРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ СГХ Eu и Tb: ПОЛУЧЕНИЕ, СТАБИЛИЗАЦИЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ¹**Соколов М.Р. ¹, Япрынцева А.Д. ², Ширяев А.А. ¹, Сенчихин И.Н. ¹,
Аверин А.А. ¹, Александров А.Е. ¹, Нугманова А.Г. ¹, Звягина А.И. ¹,
Калинина М.А. ¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² ИОНХ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31e-mail: sokolmax495@gmail.com

Работа посвящена получению наноконпозитов на основе планарных наночастиц дисульфида молибдена и слоистых гидроксидов Eu и Tb путем механического перемешивания в ультразвуке. Была исследована фотокаталитическая активность полученных материалов в модельной реакции фотодеструкции Родамина 6G.

This work is devoted to the synthesis of nanocomposites based on planar nanoparticles of molybdenum disulfide and layered Eu and Tb hydroxides by mechanical mixing in ultrasound. The photocatalytic activity of the materials in the model reaction of photodegradation of Rhodamine 6G was investigated.

Фотокатализ является перспективным направлением современной химии и наук о материалах, направленным на разработку эффективных методик конверсии атмосферного углекислого газа, получение водорода и очистку сточных вод за счет использования солнечной энергии в химических реакциях. В качестве основы для фотокатализаторов выступают полупроводниковые наноматериалы, в которых под действием солнечного света происходит разделение зарядов, а образованные в результате электронно-дырочные пары участвуют в реакциях образования активных интермедиатов – свободных радикалов. Основным ограничением подобных полупроводниковых фотокатализаторов является узкая ширина запрещенной зоны и, как следствие, возможность поглощения лишь небольшой части солнечного излучения в УФ-диапазоне. Таким образом, актуальной задачей является поиск подходов к получению фотокатализаторов, активных при облучении в видимой области.

В данной работе рассматривается новый тип наноконпозитных фотокатализаторов на основе квазидвумерных полупроводниковых наночастиц дисульфида молибдена MoS₂ и квазидвумерных наночастиц слоистых гидроксохлоридов европия и тербия (СГХ Eu и Tb),

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 23-73-00095.

проявляющих фотокаталитическую активность в том числе в видимой области. Для получения нанокомпозитов был разработан новый метод синтеза химически чистых квазидвумерных наночастиц MoS_2 и СГХ Eu и Tb, основанный на жидкофазной эксфолиации в насыщенном растворе 2-метилимидазола при обработке ультразвуком. Нанокомпозиты получали путем смешения водных зольей MoS_2 и СГХ Eu и Tb с последующей УЗ-обработкой и выдержкой при комнатной температуре до формирования осадка. В модельной реакции фотодеструкции Родамина 6G при облучении широким УФ-видимым диапазоном нанокомпозиты $\text{MoS}_2/\text{СГХ}$ Eu и $\text{MoS}_2/\text{СГХ}$ Tb продемонстрировали десятикратный прирост фотокаталитической активности по сравнению с исходными компонентами, однако только $\text{MoS}_2/\text{СГХ}$ Tb проявлял активность при облучении исключительно в видимой области. Наблюдаемый эффект согласуется с данными время-разрешенной фотолюминесцентной спектроскопии, согласно которым в композите состава $\text{MoS}_2/\text{СГХ}$ Tb наблюдается увеличение времени жизни при возбуждении в видимой области, по сравнению с возбуждением в УФ.

Таким образом, механическое перемешивание смеси наночастиц MoS_2 и СГХ Tb приводит к контактному допированию наночастиц MoS_2 по краевым дефектам гетероатомами Tb, что проявляется в возникновении фотокаталитической активности в видимой области за счет обменных процессов между полупроводником и гетероатомом. Полученные результаты открывают возможность применения Tb^{3+} как универсального допанта для получения фотокатализаторов с активностью в видимой области на основе широкого класса полупроводниковых материалов.

УДК 541.182.021

**БЕЗЗАТРАВОЧНЫЙ РОСТ ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ В
ПРИСУТСТВИИ КУРКУМИНА****Мацур В.А.^{1,2}, Зиновьев Т.В.¹**¹ МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия,

119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1

² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;e-mail: dema_ol@mail.ru

Исследовано влияние куркумина на синтез золотых наностержней. Показано, что он способствует их формированию при пониженных концентрациях ПАВ (<100 мМ) и может выполнять роль единственного слабого восстановителя ионов металла в системе.

The influence of curcumin on the synthesis of gold nanorods has been studied. It has been shown that curcumin promotes their formation at reduced surfactant concentrations (<100 mM) and can act as the sole mild reductant of metal ions.

Золотые наностержни (ЗНСт), характеризующиеся регулируемым положением локализованного поверхностного плазмонного резонанса, относятся к числу наиболее востребованных объектов наноплазмоники [1]. Синтез ЗНСт проводят затравочным или беззатравочным методом в водном растворе бромида цетилтриметиламмония, мицеллы которого выступают в качестве своеобразного мягкого темплата, обеспечивающего анизотропный рост частиц. При этом одним из ключевых вопросов с точки зрения качества формирующихся ЗНСт является поиск путей, обеспечивающих управление формой такого темплата, а именно, – его переход от сферы к цилиндру.

Целью данной работы является изучение возможности такого управления путем введения в реакционную систему добавок гидрофобного полифенола куркумина, способного сольбилизоваться в мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2, 3]. При этом, согласно нашим данным, он локализуется в палисадном слое мицелл [3], что может приводить к изменению их формы.

Результаты экспериментов показали, что присутствие в реакционной системе куркумина способствует формированию ЗНСт даже в растворах со значительно более низкой (10 мМ вместо 100 мМ) концентрацией темплатирующего ПАВ (рис. 1), что весьма важно с практической точки зрения. Установлено также, что этот полифенол может выступать в качестве восстановителя ионов металла. Получены предварительные данные, свидетельствующие о том, что восстанавливающая способность куркумина зависит от его локализации в мицеллах ПАВ.

Литература

1. Zheng J., Cheng X., Zhang H., Bai X., Ai R., Shao L., Wang J. *Chem. Rev.* **2021**. *121*. 342–13453.
2. Leung M.H.M., Colangelo H., Kee T.W. *Langmuir*. **2008**. *24*. 5672–5675.
3. Наумова К.А., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М. // *Коллоид. журн.* **2019**. *81*. 478–486.

УДК 621.389

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ РАЗМЕРОМ ДО 270 НМ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА**Баянзул А., Шрамко Д.Ю., Панфилова Е.В.**

*МГТУ им. Н. Э. Баумана 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул. д.5
e-mail: amikamina264@gmail.ru*

Коллоидные частицы диоксида кремния – перспективный материал для технологий наноинженерии, использующих принцип самоорганизации. Для их синтеза используется метод Штобера. В работе исследуется влияние концентрации катализатора аммиака на размер частиц в малоизученном диапазоне до 270 нм.

Colloidal spherical microparticles of silicon dioxide are a promising material for nanoengineering technologies using self assembly. We study the concentration of the catalyst ammonia effect on the size of the synthesized particles in a poorly studied range of up to 270 nm.

Способность коллоидных сферических частиц диоксида кремния (ЧДК) микронного размера к самоорганизации в упорядоченные матрицы сделала перспективным материалов современной наноинженерии. Для формирования ЧДК используется метод Штобера, основанный на реакциях гидролиза эфира ортокремниевой кислоты (тетраэтоксисилана (ТЭОС)) в присутствии этилового спирта и аммиака и конденсации предшественников ТЭОС. Два этих процесса условно можно разделить на зародышеобразование и рост. Соответственно, размер образующихся частиц зависит от соотношения их скоростей.

Процесс был проанализирован в соответствии с механизмом формирования частиц, описываемым моделью Бейли Меркатни. Наибольшее влияние на результат, согласно [1,2], оказывает концентрация аммиака NH_3 , поскольку она позволяет контролировать размер частиц за счет формирования диффузионного слоя мицелл. В настоящей работе исследуется ее влияние на размер синтезируемых частиц в малоизученном диапазоне до 270 нм. Аммиак NH_3 действует как катализатор гидролиза ТЭОС, являющегося предшественником диоксида кремния, то есть частично или полностью гидролизованные мономеры силанола производятся с увеличением концентрации NH_3 . Это увеличивает степень полимеризации / конденсации и, следовательно, приводит к появлению более крупных ЧДК. Напротив, менее гидролизованные мономеры производятся при более низкой концентрации NH_3 , что приводит к образованию ЧДК небольшого размера.

Исследование синтезируемых образцов ЧДК осуществлялось с помощью сканирующей электронной микроскопии. Рецепт, который

использовался для выявления учитываемых ЧДК, исключал подсчет обрезанных и коагулировавших частиц. Выявлено, что при увеличении молярной концентрации аммиака от 0,2 М до 1,5 М и поддержании всех остальных параметров процесса на оптимальном уровне происходит увеличение размеров частиц от 148 нм со стандартным отклонением размера 14 % до 271 нм со стандартным отклонением размера 2,8 %, соответственно (Рис. 1).

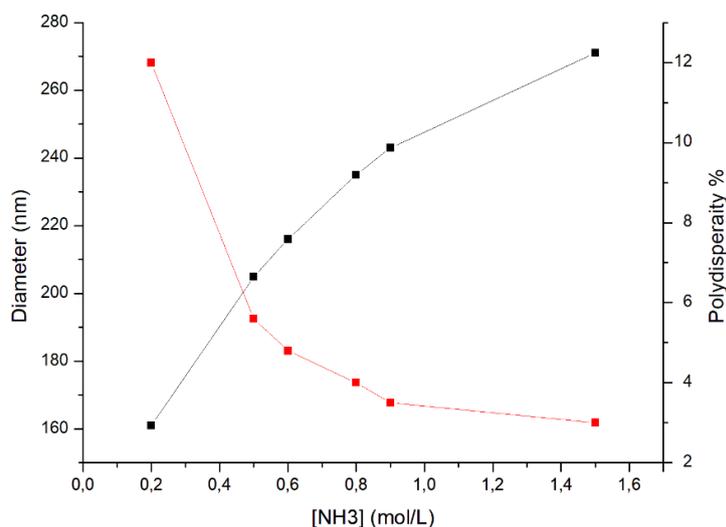


Рис. 1. Зависимость диаметров (Diameter) (черный цвет) полученных ЧДК и их полидисперсности (Polydispersity) (красный цвет) от концентраций аммиака

продолжительности процесса оказалось, что влияние этого фактора несопоставимо с влиянием концентрации аммиака. Например, при концентрации 0,25 М изменение продолжительности от 45 мин до 60 мин приводит к изменению размера ЧДК всего на 8 нм, а при концентрации 1,5 М – на 25 нм. Полученные результаты позволяют описать особенности роста ЧДК на начальных этапах.

Полученная в результате исследования зависимость открывает возможность синтеза ЧДК заданного размера в диапазоне 100...270 нм. Такие растворы могут быть использованы для формирования фотонно-кристаллических матриц с управляемым положением фотонной запрещенной зоны.

Литература

1. Bourebrab M. A. et al. Influence of the initial chemical conditions on the rational design of silica particles //Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2018. Т. 88. С. 430-441.
2. Шрамко Д. Ю., Кузнецов Н. Н., Панфилова Е. В. Исследование влияния параметров процесса синтеза коллоидных частиц на свойства получаемых при их самоорганизации фотонно-кристаллических пленок //Наноиндустрия. 2021. Т. 14. №. S6. С. 414-421.

Напротив, водородный показатель pH среды после смешивания двух фаз резко падает и в процессе синтеза медленно поднимается, не доходя до своего исходного значения. Полученная зависимость (рисунок 6) наглядно показывает увеличение диаметра частиц и уменьшение полидисперсности с увеличением количества аммиака в системе.

При варьировании

УДК 532.13

СПЕКТРЫ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ**Ломовской В.А.¹, Алехина Р.А.^{1,2}**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² ФГБНУ ФНАЦ ВИМ, Россия 109428, г. Москва, 1-й Институтский проезд, дом 5
e-mail: riorava9@gmail.com

В данной работе были изучены и проанализированы спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости при различных температурах для низкомолекулярных полиэтиленгликолей.

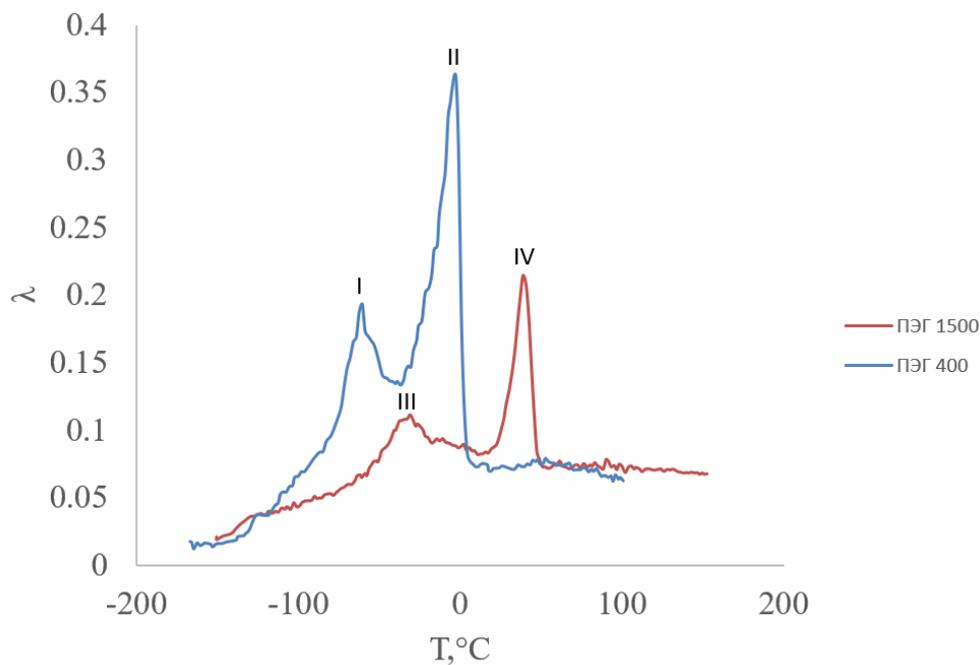
In this work, the spectra of internal friction and temperature-frequency dependences at different temperatures for low-molecular polyethylene glycols were studied and analyzed.

Полиэтиленгликоль (ПЭГ) благодаря своей высокой гидрофильности используется при создании эмульсий и полимерных смесей в косметической и фармацевтической индустрии [1]. Этот полимер хорошо растворяется во многих органических и неорганических растворителях, за исключением парафинов. Низкомолекулярный ПЭГ полностью смешивается с водой, по мере увеличения молекулярной массы его растворимость снижается. ПЭГ обладает низкой токсичностью и отличается термической устойчивостью до 250°C. Полиэтиленгликоли синтезируются в широком диапазоне молекулярных масс: соединения до 700 г/моль представляют собой вязкие жидкости, до 2000 г/моль - мягкие воскообразные вещества. Высокомолекулярные ПЭГ представляют собой твердые вещества.

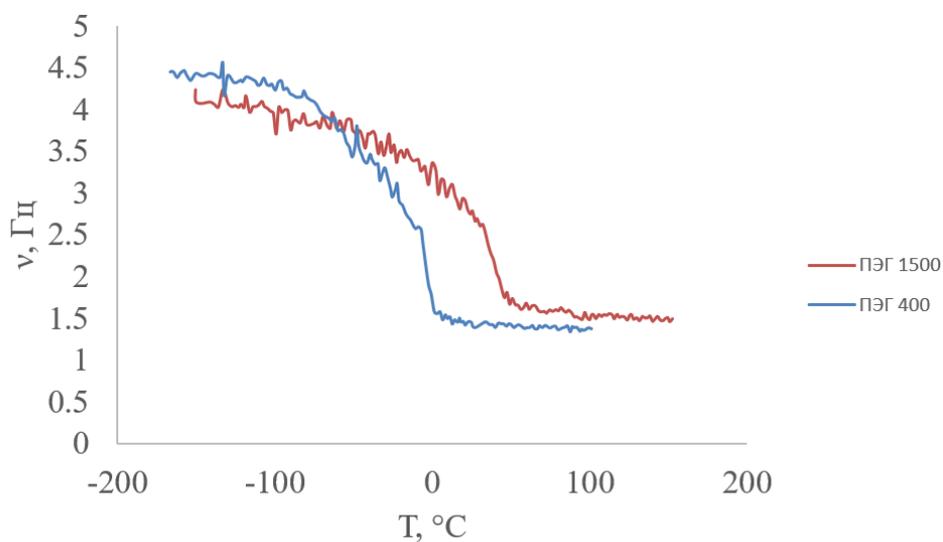
Материалами исследования являются ПЭГ 400 и ПЭГ 1500. Структура ПЭГ обычно выражается как $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$. Ранее релаксационных исследований для низкомолекулярных ПЭГ вследствие их агрегатного состояния. Для получения релаксационных спектров внутреннего трения для ПЭГ использовался комбинированный образец из целлюлозы. Жидким ПЭГ 400 массой 0,0104 г пропитывали подложку целлюлозы размером 0,1*5*65 мм, а воскообразный ПЭГ 1500 расплавляли до температуры его плавления 50°C массой 0,08 г. Релаксационные свойства ПЭГ 400 и ПЭГ 1500 исследовались в широком температурном интервале от -150° до +150°C на горизонтальном устройстве маятникового типа.

На рисунке 1 представлены спектры внутреннего трения $\lambda=f(T)$ и температурные зависимости частоты $\nu=f(T)$ свободно-затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемых образцах ПЭГ 400 и ПЭГ 1500. Из рисунка 1 видно, что на спектре внутреннего трения для ПЭГ имеются имеется два высокоинтенсивных локальных

диссипативных процесса, расположенных в различных интервалах температур. Пик I связан с β -релаксацией, то есть с локальной подвижностью этиленоксидных звеньев ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) цепи молекулы аморфной фазы ПЭГ в интервале от -84° до -40°C .



(а)



(б)

Рисунок 1. Зависимость логарифмического декремента (а) и частоты (б) свободно-затухающего колебательного процесса от температуры для ПЭГ 400 и ПЭГ 1500.

При температурах ниже -50°C структура ПЭГ 400 частично упорядочена за счет водородных связей между его молекулами, однако при

повышении температур подвижность молекулярных фрагментов возрастает, что приводит к разрыву некоторых водородных связей между молекулами ПЭГ, локальному перераспределению сегментов ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) вдоль цепи и росту амплитуды вращательно-колебательных движений. Низкотемпературная ветвь пика II в интервале температур от -25° до 4°C для ПЭГ 400 связана с его фазовым переходом – плавлением кристаллической фазы ПЭГ. Высокотемпературная ветвь диссипативного процесса пика II при $4 < T < 15$ связана с сегментальной подвижностью ПЭГ в жидком агрегатном состоянии. ПЭГ 1500 обладает большей кристалличностью, его молекула значительно длиннее, что увеличивает степень переплетения и межмолекулярных взаимодействий, а также степень кристалличности. В интервале температур от -60°C до -12°C пик III связан также с β -релаксацией, то есть локальной подвижностью звеньев в аморфной фазе. Низкотемпературная ветвь пика IV в интервале температур от -25° до 4°C для ПЭГ 400 связана с его фазовым переходом – плавлением. Высокотемпературная ветвь диссипативного процесса пика IV при $4 < T < 50$ связана с сегментальной подвижностью ПЭГ в жидком агрегатном состоянии. Таким образом, можно сделать вывод что с увеличением молекулярной массы увеличивается температура β и α диссипативных процессов, а интервал температур плавления ПЭГ не изменяется. При этом интенсивность данных процессов и их температурное положение, значения частот меняются.

Литература

1. *D'souza A. A., Shegokar R.* Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications // *Expert Opinion on Drug Delivery*. 2016. V. 13. (9). P. 1257–1275.

УДК 544.773.43

**ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ГЕЛЬ НА
ОСНОВЕ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОГО ЗОЛЯ И ЙОДАТ-АНИОНОВ¹****Полякова Е.Э., Вишневецкий Д.В.***ТвГУ, Россия 170100, г. Тверь, Желябова, д.33.**e-mail: elizabeth03pol@gmail.com*

В этом исследовании были получены новые анион-фоточувствительные супрамолекулярные гидрогели на основе цистеин-серебряного золя (ЦСЗ) и йодат-анионов (IO_3^-). Особенности процесса гелеобразования в темноте и при облучении видимым светом изучали с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа.

In this study, novel anion-photo-responsive supramolecular hydrogels based on cysteine–silver sol (CSS) and iodate anions (IO_3^-) were prepared. The peculiarities of the process of gel formation in the dark and under visible-light exposure were studied using a complex of modern physico-chemical methods of analysis.

Неорганические анионы играют важную роль во многих биологических процессах. Некоторые из них действуют как инициаторы процесса гелеобразования в гидрозолях, полученных на основе низкомолекулярных соединений. Этот факт открывает перспективы использования таких систем в качестве детекторов анионов.

Данная работа посвящена открытию необычной анион-фоточувствительной гелевой системы на основе L-цистеина, нитрата серебра и йодат-анионов. Впервые было показано, что йодат-анионы, добавленные к цистеин-серебряному золю, могут одновременно действовать как гелеобразующий и светочувствительный агент в видимой области длин волн. Взаимодействие ЦСЗ с анионами IO_3^- имеет черты окислительно-восстановительного процесса. Это приводит к образованию наночастиц йодида/оксида серебра эллиптической формы внутри и на поверхности частиц ЦСЗ, что было подтверждено физико-химическими методами. Наряду с этим было установлено, что цистеин-серебряный золь обладает селективностью только к IO_3^- анионам, что подтверждалось характеристической окраской красно-коричневого цвета, по сравнению со многими другими неорганическими ионами, важными для человека и окружающей среды.

Таким образом, система ЦСЗ/ IO_3^- может рассматриваться как новый низкомолекулярный гелеобразователь с фоточувствительными свойствами, как еще один способ получения наночастиц йодида серебра и как новый подход для обнаружения йодат-анионов.

¹ Работа выполнена в рамках развития НЦМУ ИБМХ им. В.Н. Ореховича (№ 075-15-2022-305).

УДК 544.77

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ/ФОТОКАТАЛИЗ НА ПОВЕРХНОСТИ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ ТЬ(III) И ЕУ(III) И ПОРФИРИНАТА ЦИНКА¹**Ширяева О.А.¹, Соколов М.Р.², Калинина М.А.²**

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Россия 119234, г. Москва, ул. Колмогорова, 1, стр.3;

² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
e-mail: ola.shiryaeva@gmail.com

Методом нековалентной самосборки получены гибридные материалы на основе неорганической матрицы в виде наноллистов слоистых гидроксидов ТЬ(III) и ЕУ(III) и органического хромофора – порфирина цинка. Продемонстрирована возможность использования данных материалов в качестве гетерогенных биомиметических катализаторов/фотокатализаторов в сопряженных каталитических циклах.

We obtained hybrid materials based on inorganic matrix in the form of nanosheets of layered hydroxides of Tb(III) and Eu(III) and organic chromophore – zinc porphyrinate by noncovalent self-assembly method. We demonstrate the possibility of using these materials as heterogeneous biomimetic catalysts/photocatalysts in conjugated catalytic cycles.

Создание гибридных материалов, объединяющих фотокаталитические свойства органического хромофора и каталитические свойства неорганической матрицы, представляет большой интерес, так как в подобных материалах сочетание компонентов на наномасштабе приводит к возникновению синергии их свойств. Примером подобной синергии может служить значительное увеличение каталитической активности материала по сравнению с отдельными компонентами. В данной работе в качестве неорганической матрицы были выбраны наноллисты слоистых гидроксохлоридов тербия и европия (СГХ РЗЭ(III)), представляющие собой планарные структуры с оптическими и каталитическими свойствами. В качестве основы для металлоорганического каркаса (МОК) использовали тетра-карбоксифенильный порфирилат цинка (ZnTCPP), так как МОК на основе порфиринов обладают высокой пористостью и фотокаталитической активностью. Метод нековалентной самосборки позволяет сформировать на поверхности неорганической матрицы гибридный материал состава ПОВМОК/СГХ РЗЭ(III), представляющий собой устойчивую и упорядоченную структуру, потенциально способную проявлять свойства как гетерогенного фотокатализатора, так и гетерогенного катализатора или искусственного фермента, например, аналога фосфотазы. Объединение этих двух функций с возможностью

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-00095.

контролируемого переключения между ними открывает широкий спектр возможностей применения подобных гибридов, в том числе в каскадах или сопряженных циклах катализа-фотокатализа.

В ходе данной работы было показано, что химическая эксфолиация методом жидкофазного расщепления в горячем растворе 2-метилимидазола позволяет получить золи преимущественно однослойных чистых наноразмерных частиц гидроксида тербия и гидроксида европия. Полученные нанолиты СГХ РЗЭ(III) могут выступать в качестве неорганической матрицы для создания гибридных структур методом нековалентной самосборки в объеме гидрозолей по двухстадийной методике: с формированием якорного слоя $Zn(OAc)_2$ на первом этапе и последующим формированием пленки ПОВМОК при добавлении порфирина цинка (ZnTCPP). Полученные гибриды имеют устойчивую и упорядоченную структуру, что было показано методами РФА и флуоресцентной спектроскопии.

Была изучена каталитическая активность гибридов на модельной реакции гидролиза бис-нитрофенилфосфата (БНФФ). Оба материала проявили свойства искусственных ферментов и продемонстрировали высокую биомиметическую каталитическую активность. Также была изучена фотокаталитическая активность гибридов на модельной реакции фотодеструкции родамина 6G и реакции фотоокисления продуктов каталитического гидролиза БНФФ в аэробной и анаэробной средах. В первом случае материал на основе низкоразмерных частиц СГХ Ть(III) показал высокую фотокаталитическую активность, однако во втором случае активность оказалась намного ниже, что вероятно связано с устойчивостью нитрофенола (основного продукта) к окислению синглетным кислородом в аэробной среде и гидроксил-радикалами в анаэробной.

УДК 544

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОБЛАСТИ ЛОКАЛЬНОЙ НЕУПРУГОСТИ
ФОТОПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ NYLON-LIKE****Жуков В.А.¹, Ломовской В.А.¹, Пексимов О.Е.²**¹ ИФХЭ РАН, 119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;² АО «Институт пластмасс», 111024, Россия, г. Москва, Перовский проезд, д.35e-mail: v89160177896@yandex.ru

В работе были исследованы образцы фотополимерной системы Harz Labs Industrial Nylon-like в различных агрегатных состояниях и с различной постобработкой УФ-излучением. Важно отметить, что постобработка образцов в большей части определяет их физико-механические свойства [1]. Были проведены испытания образцов данной фотополимерной системы на горизонтальном крутильном маятнике и получены релаксационные спектры в широком диапазоне температур для образцов в различном агрегатном состоянии и с различной постобработкой. Испытания проводились в динамическом режиме внешнего воздействия при возбуждении в образцах исследуемых систем свободно затухающего колебательного процесса.

In this work, samples of the Harz Labs Industrial Nylon-like photopolymer system were studied in various aggregate states and with various post-treatment with UV treatment. It is important to note that the post-processing of samples largely determines their physical and mechanical properties [1]. Samples of this photopolymer system were tested on a horizontal torsional pendulum and relaxation spectra were obtained over a wide temperature range for samples in different aggregate states and with different post-treatment. The tests were carried out in a dynamic mode of external action when a freely damped oscillatory process was excited in the samples of the studied systems.

Для образцов вне зависимости от их постобработки на релаксационных спектрах наблюдаются два диссипативных процесса в интервалах температур от минус 65°C до 0°C и 30°C до 110°C. Каждому локальному по температуре диссипативному процессу на спектре соответствует аномальное изменение частоты свободного затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в образце исследуемой системы. Именно эта аномальность позволяет определить дефект модуля сдвига исследуемого материала в динамическом режиме внешнего воздействия. Однако для количественных характеристик упругих свойств требуется определение величины модуля сдвига (упругости) материала, полученное статическим методом внешнего деформирующего воздействия.

Поэтому, были проведены исследования физико-механических характеристик материала при растяжении в диапазоне температур проявления диссипативных процессов локальной неупругости образцов фотополимерной системы, для определения разницы между физико-механическими характеристиками на протяжении данных интервалов.

Образцы были исследованы при температурах минус 40°C, минус 30°C, 0°C, 23°C, 30°C, 40°C.

Было отмечено, что при изменении температуры между минус 40°C и минус 30°C снижение модуля упругости составляет 330 МПа, а между температурами минус 30°C и 0°C (ближе к концу диссипативного пика локальной неупругости) составляет 677 МПа. Такие же значительные изменения наблюдаются и в области второго диссипативного пика локальной неупругости при положительных температурах.

Структурная интерпретация полученных результатов в динамическом и статическом методах исследования может быть основана на процессе перехода исследуемого образца фотополимерной системы в твёрдое агрегатное состояние и с протеканием внутри её молекулярной и надмолекулярной структуры локальных диссипативных процессов, в области которых наблюдается нестабильность физико-механических свойств у данных образцов.

На рисунке 1 представлена зависимость модуля упругости при растяжении от изменения температуры.

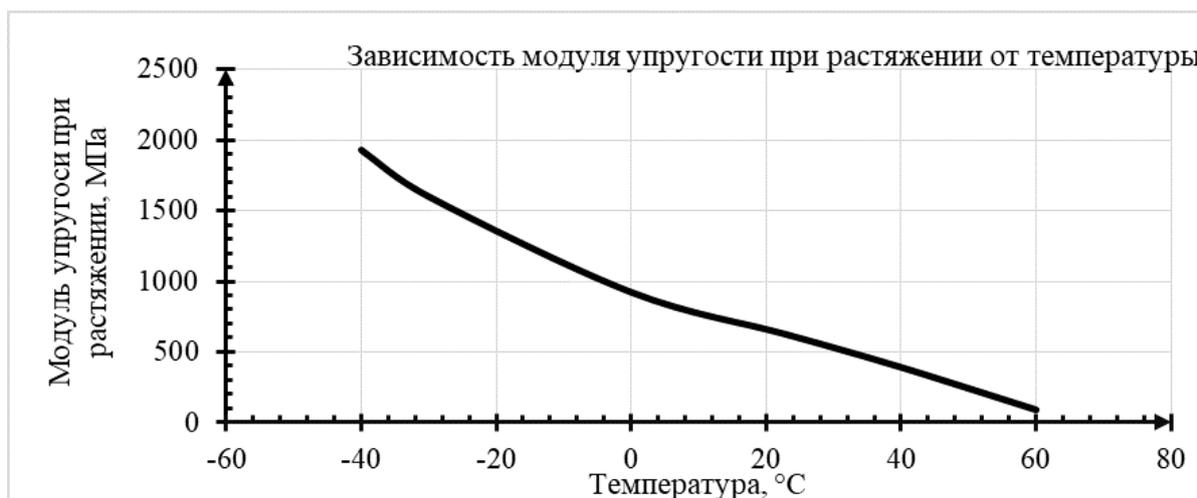


Рисунок 1. Температурная зависимость модуля упругости в статическом режиме внешнего воздействия при одноосном растяжении

Литература

1. Rudenko, Y., Lozovaya, A., Asanova, L. N. Fedyakova, P. Chapala //Progress in Additive Manufacturing 2023.V. 9. P 553. <https://doi.org/10.1007/s40964-023-00474-z>.

УДК 544

**СИНТЕЗ ЛИПИДОВ-АНАЛОГОВ БАКТЕРИАЛЬНОГО
ЛИПИДА II****Шендрик В.П., Кувакин А.С., Шкирдова А.О.,
Болдырев И.А.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: valery.shendrikoff@gmail.com*

Стремительный рост числа устойчивых к антибиотикам бактериальных штаммов представляет серьезную угрозу здравоохранению и приводит к необходимости поиска новых соединений, способных воздействовать на консервативные участки бактериальной клетки. Одной из перспективных мишеней является липид II, который критически важен для построения клеточной стенки бактерии. Его особенностью служит наличие консервативной пирофосфатной группы, служащей мишенью для некоторых природных антимикробных пептидов. В силу малой концентрации (≈ 1000 молекул на мембрану), выделение липида II трудоёмко, а его структура сложна для изучения, поэтому возникает необходимость синтеза упрощённых молекул-аналогов, содержащих пирофосфатную группу и длинный алифатический “хвост”, что и было выполнено в данной работе.

The rapid increase in the number of antibiotic-resistant bacterial strains poses a serious threat to public health and leads to the need to search for new compounds capable of targeting conserved regions of the bacterial cell. One of the promising targets is lipid II, which is critical for the construction of the bacterial cell wall. Its peculiarity is the presence of a conserved pyrophosphate group, which serves as a target for some natural antimicrobial peptides. Due to its low concentration (1000 molecules per membrane), the isolation of lipid II is laborious and its structure is difficult to study, so it is necessary to synthesize simplified mimic molecules containing a pyrophosphate group and a long aliphatic "tail", which was performed in this work.

Целевые молекулы получали сочетанием двух монофосфатов: “головного”, содержащего остаток холина/этанолamina/изоамила, и активированного имидазолидатного производного “хвостового”, содержащего остаток додецилового/миристилового/цетилового спирта, под действием хлорида цинка. Исходные монофосфаты получали путём фосфорилирования спиртов под действием: а) 2 экв. фосфорной кислоты при 140-160 °С в глубоком вакууме, б) 0.33 экв. P_2O_5 при добавлении 1 экв. воды при 80 °С. Моноалкилфосфаты были впервые выделены в чистом виде: длиноцепочечные путём осаждения в метаноле, моно- и ди-изоамилфосфат были разделены экстракцией: моно- водорастворимый, тогда как ди- нет. Установлено, что оптимальным путём для получения чистого холинфосфата (ХФ) и этаноламин фосфата (ЭАФ) в граммовых количествах является осаждение избытка неорганического фосфата гидроксидом бария. Для перевода ХФ и ЭАФ в органорастворимую форму,

водорастворимую бариевую соль ХФ (для ЭАФ потребовалась предварительная защита аминогруппы ацилированием) титровали насыщенным раствором щавелевой кислоты для осаждения ионов бария и получения H^+ -формы, которую затем оттитровали раствором тетрабутиламмоний гидроксида. Исходные и промежуточные соединения были выделены в чистом виде и охарактеризованы методами ^1H , ^{31}P ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Методами квантовой химии изучили конформационное поведение полученных липидов и сравнили с липидом II и некоторыми его модификациями в присутствии различных противоионов.

УДК 544.77.03**ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ
ДЛЯ ДОСТАВКИ РНК НА МОДЕЛЬНЫХ ТРЁХКОМПОНЕНТНЫХ
СИСТЕМАХ ¹****Шмыков Б.Д., Заборова О.В.**

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3
e-mail: bogdanshmykov@mail.ru*

Исследованы пути формирования трёхкомпонентных липидных наночастиц, состоящих из фосфолипида ДОФХ, катионного липида ДСДМАБ и ДНК. Для всех систем были определены размер, заряд поверхности, содержание ДНК и стабильность во времени.

The ways of formation of three-component lipid nanoparticles consisting of phospholipid DOPC, cationic lipid DSDMAB and DNA are investigated. The sizes, surface charges, amount of DNA, and time stability were determined for all systems.

Липидные наночастицы (ЛНЧ) – сферические частицы нанометрового размера, состоящие из смеси липидов. Они зарекомендовали себя как надёжные и высокоэффективные средства направленной доставки нуклеиновых кислот, в частности РНК. Классически ЛНЧ состоят из нуклеиновой кислоты и четырёх липидных компонентов, обеспечивающих образование устойчивой дисперсии частиц с узким распределением по размерам и с высокой загрузкой РНК: ионизируемого катионного липид, фосфолипида, холестерина и липида, конъюгированного с полиэтиленгликолем (липид-ПЭГ) [1, 2].

Несмотря на достаточно большое количество исследований липидных наночастиц [3] точный механизм их формирования остаётся неясным. Все исследователи сходятся во мнении, что ключевым фактором в загрузке является взаимодействие ионизируемого катионного липида с нуклеиновой кислотой. Однако не последнюю роль в этом также играет и фосфолипид (ДОФЭ, ДСФХ и т.д.) [4, 5]. При подборе нужных липидов можно не только добиться оптимальных физико-химических характеристик частиц, но и повысить уровень экспрессии целевого продукта. Таким образом, целью работы является изучение возможности постадийного формирования ЛНЧ и получения аналогичной системы, как и в процессе их самосборки.

Изучение формирования ЛНЧ проводили на модельных упрощённых частицах, состоящих из трёх компонентов: фосфолипида, катионного липида и нуклеиновой кислоты. В качестве фосфолипида был взят диолеилфосфатидилхолин (ДОФХ), который входит в состав многих

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-23-00291.

коммерческих частиц. Для нивелирования влияния рН среды на связывание нуклеиновой кислоты, в качестве катионного липида был взят дистеароилдиметиламмоний бромид (ДСДМАБ), имеющий постоянный положительный заряд. Для модельной нуклеиновой кислоты использовали ДНК, полученную из молок лосося, поскольку она намного проще и удобнее в обращении, чем РНК. В первой части работы проводилось изучение комплекса ДНК–ДСДМАБ: был установлен состав комплекса, определено влияние ионной силы и количества этилового спирта в растворе на комплексообразование.

Трёхкомпонентные ЛНЧ формировались пятью различными способами: 1) формированием липopleксов из ДНК и катионных липосом ДСДМАБ–ДОФХ различного состава; 2) взаимодействием водной суспензии комплекса ДНК–ДСДМАБ с липосомами ДОФХ; 3) формированием плёнки из ДОФХ и комплекса ДНК–ДСДМАБ с последующей её гидратацией; 4) добавлением водной суспензии комплекса ДНК–ДСДМАБ к плёнке ДОФХ при её гидратации; 5) ручным смешением спиртового раствора ДНК–ДСДМАБ и водного раствора ДНК. Все полученные системы были охарактеризованы методами динамического светорассеяния (определены размеры) и капиллярного электрофореза (определён поверхностный заряд), а также спектрофотометрически определено содержание ДНК. Дополнительно была изучена стабильность всех систем во времени.

Литература

1. *Kulkarni J.A. et al.* Spontaneous, solvent-free entrapment of siRNA within lipid nanoparticles // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12, № 47. P. 23959–23966.
2. *Evers M.J.W. et al.* State-of-the-Art Design and Rapid-Mixing Production Techniques of Lipid Nanoparticles for Nucleic Acid Delivery // *Small Methods*. 2018. Vol. 2, № 9. P. 1700375.
3. *Leung A. K. K. et al.* Lipid nanoparticles containing siRNA synthesized by microfluidic mixing exhibit an electron-dense nanostructured core // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Т. 116. – №. 34. – С. 18440-18450.
4. *Liu S. et al.* Membrane-destabilizing ionizable phospholipids for organ-selective mRNA delivery and CRISPR–Cas gene editing // *Nature materials*. – 2021. – Т. 20. – №. 5. – С. 701-710.
5. *Swingle K. L. et al.* Ionizable lipid nanoparticles for in vivo mRNA delivery to the placenta during pregnancy // *Journal of the American Chemical Society*. – 2023. – Т. 145. – №. 8. – С. 4691-4706.

УДК 544

**НОВАТОРСКИЙ ПОДХОД К БЫСТРОЙ СРАВНИТЕЛЬНОЙ
ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВЫХ
ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ В МОДЕЛЬНЫХ
ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ¹****Данилова Д.К.¹, Островерхов П.В.², Медведев Д. Ю.^{1,2},
Грин М.А.², Селектор С.Л.¹**¹ ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;² Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова МИРЭА – РТУ,
119571, г. Москва, проспект Вернадского, 86

В данной работе предложена новая методика быстрой сравнительной оценки эффективности новых фотосенсибилизаторов (ФС) для ФДТ. Суть новой методики заключается в измерении поверхностного давления липидного монослоя, содержащего ФС, при облучении. Достоверность получаемых результатов оценивалась с помощью метода краевого угла смачивания.

This work proposes a new technique for rapid comparative assessment of the efficacy of new photosensitizers (PS) for PDT. The idea of the new technique is to measure the surface pressure of a lipid monolayer containing PS under irradiation. The reliability of the obtained results was evaluated using the contact angle method.

Изучение механизмов фотодеградации липидных монослоёв представляет большой интерес и ведётся в рамках разработки методов испытаний новых агентов для фотодинамической терапии (ФДТ). Суть метода ФДТ заключается в том, что при локальном воздействии света ФС передаёт энергию кислороду, растворённому в воде, в результате чего образуется цитотоксичный синглетный кислород (¹O₂), способный вызывать повреждение опухолевых клеток.

В качестве объектов исследования в работе выбраны два ряда ФС на основе производных хлорина еб. В первый ряд вошли катионные производные: аминобутиламид феофорбида *a* (A4Achl еб), гуанидиновое (Guachl еб) и бигуанидиновое (biGuachl еб) производные хлорина еб (рис.1).

Второй ряд составлен из анионно-нейтральных соединений: хлорин еб (Chl еб), метилфеофорбид *a* (MePPB *a*) и триметиловый эфир хлорина еб (3MeChl еб) (рис. 2). Для получения модельной мембраны использовали хорошо изученный, один из важнейших природных липидов 1-пальмитоил-2-олеоил-*sn*-глицеро-3-фосфохолина (POPC).

На первом этапе были проведены сравнительные исследования синтезированных производных Chl еб для обоих рядов исследуемых соединений по известной методике, основанной на измерении контактного угла смачивания на плёнках ЛБ, перенесённых на твёрдые подложки из смешанных монослоёв липид:ФС.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 23-73-01276.

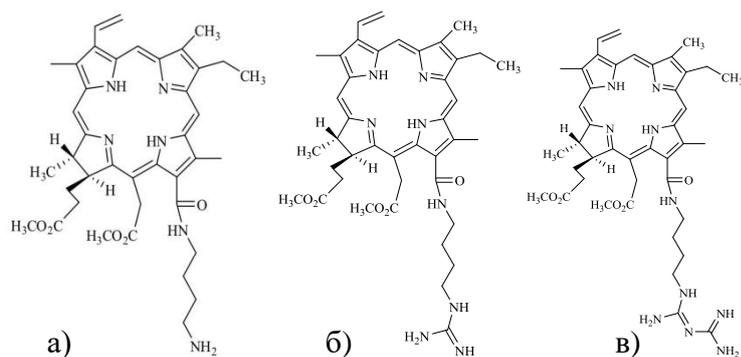


Рис. 1. Структурные формулы (а) A4Achl e6, (б) Guachl e6, (в) biGuachl e6

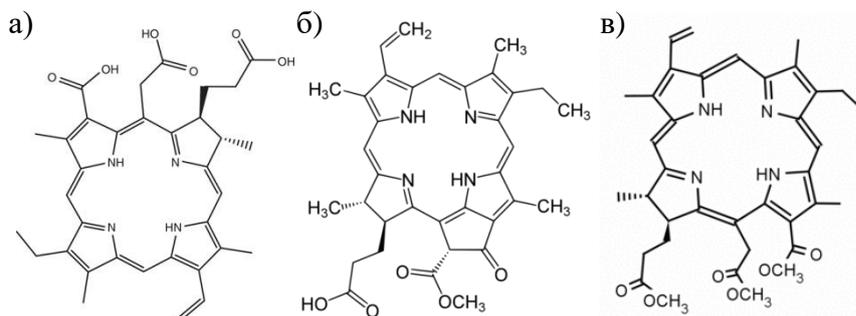


Рис. 2. Структурные формулы (а) Chl e6, (б) MePPV a, (в) 3MeChl e6

По изменению (снижению) угла смачивания при облучении модельных плёнок светом с длиной волны $\lambda=665$ нм проведена оценка целостности липидного слоя для различного времени экспозиции. Показано, что плёнки из индивидуального монослоя липида не разрушаются даже при длительном облучении. А облучение плёнок, содержащих ФС, приводит к падению значения контактного угла уже при 10 минутах экспозиции. Причём в случае biGuachl e6 и 3MeChl e6 процесс разрушения идёт значительно быстрее, чем с другими ФС в соответствующих рядах. Однако из полученных данных оказалось невозможно сделать вывод о том, какое из лидирующих соединений оказалось более эффективным.

Для более детального и быстрого сравнения эффективности ФС была предложена новая экспресс-методика, основанная на регистрации изменения поверхностного давления лэнгмюровского монослоя липида, содержащего ФС, при облучении непосредственно на водной субфазе. При облучении монослоёв РОРС, содержащих ФС, зарегистрировано падение поверхностного давления, что говорит о разрушении монослоёв. При этом, как для тех же монослоев без облучения, так и для индивидуальных монослоёв РОРС при облучении, поверхностное давление падает незначительно. Измерения показали, что фотосенсибилизирующее действие biGuachl e6 наиболее эффективно среди всех исследуемых ФС.

Описанные результаты хорошо коррелируют с данными, полученными при изучении влияния облучения на вязкоупругие свойства модельных монослоёв. Механические свойства модельной системы, содержащей biGuachl e6, при облучении снижаются значительно сильнее, чем для других смешанных монослоёв, что служит дополнительным подтверждением высокой эффективности этого нового ФС в процессах фотодеструкции липидных мембран.

УДК 551.464.797.9

НОВЫЕ ХЛОРИНОВЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ С ПРОТИВОГРИБКОВОЙ АКТИВНОСТЬЮ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ¹**Томс А.С., Беляев Е.С.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: cronse@yandex.ru*

В работе рассмотрен подход к синтезу новых хлориновых фотосенсибилизаторов с противогрибковой активностью для фотодинамической терапии, а также проведена оценка эффективности одного из полученных соединений на патогенном штамме грибка.

In this work the approach to the synthesis of new chlorin photosensitizers with antifungal activity for photodynamic therapy is considered, and the efficiency of one of the obtained compounds on a pathogenic fungal strain is evaluated.

Ежегодно растет количество штаммов патогенных грибов, устойчивых к воздействию антимикотических препаратов [1]. Причин развития резистентности несколько, основной является несистематическое применение противогрибковых лекарственных средств. Поиск новых противогрибковых лекарственных препаратов для лечения устойчивых инфекций является важной задачей. В нашей работе рассмотрен подход к синтезу новых фотосенсибилизаторов с противогрибковой активностью для лечения различных микозов.

В качестве исходного соединения нами был выбран наиболее устойчивый метиловый эфир пиррофеофорбида *a*. Через модификацию винильной группы в С3-положении и карбонильной группы в С13¹-положении был получен ряд азиновых производных.

Далее была проведена оценка эффективности одного из полученных азиновых производных на патогенном штамме *Trichophyton rubrum*. В результате мы наблюдали значительное ингибирование зоны роста, что говорит об эффективности полученного соединения и открывает возможность для продолжения исследований.

¹ Данная работа была выполнена по государственному заданию «физико-химические основы создания новых перспективных материалов» № 125012200626-9.

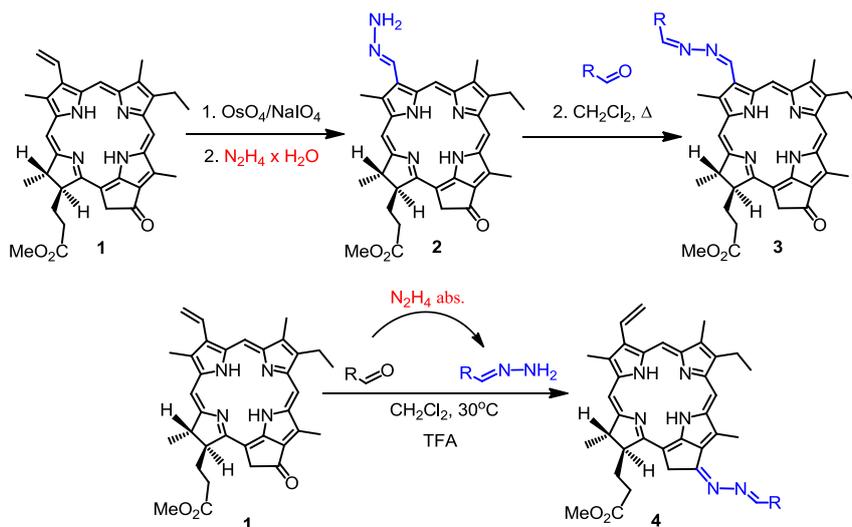


Рис. 1. Модификация винильной группы по C3-положению и карбонильной группы по C13¹-положению

Литература

1. Vitiello A, Ferrara F, Boccellino M, Ponzo A, Cimmino C, Comberiati E, Zovi A, Clemente S, Sabbatucci M. // *Biomedicines*. 2023 Mar 31;11(4):1063.

УДК 544.77.03, 544.777

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАГРУЗКИ И СКОРОСТИ
ВЫСВОБОЖДЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВ РАЗЛИЧНОЙ
РАСТВОРИМОСТИ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИ(D,L-ЛАКТИДА-СО-
ГЛИКОЛИДА) И УСЛОВИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ¹**

Коньшина Е.А.^{1,2}, Атаманова А.А.^{1,3}, Кузнецова Е.В.¹

¹ *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182 Россия, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д.1*

² *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701 Россия, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9*

³ *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393 Россия, г. Москва, Профсоюзная улица, д.70, стр.2
e-mail: konshina.ea@phystech.edu*

Исследовано влияние условий получения биоразлагаемых наночастиц поли(D,L-лактида-со-гликолида) (75:25 мол.%), а именно концентрации стабилизатора поли(винилового спирта), на эффективность их загрузки и скорость высвобождения загруженных лекарств различной растворимости (5-фторурацила и ацетата ретинола).

The effect of the preparation conditions of biodegradable poly(D,L-lactide-co-glycolide) (75:25 mol.%) nanoparticles, i.e. the concentration of poly(vinyl alcohol) stabilizer, on the encapsulation efficiency and release rate of loaded drugs with various solubility in water (5-fluorouracil and retinol acetate) was studied.

Микро- и наночастицы на основе биоразлагаемых сополимеров лактида (ЛА) и гликолида (ГК), синтезированных с использованием менее токсичных по сравнению с октоатом олова катализаторов, представляют особый интерес для наномедицины. Инкапсулирование лекарственных агентов в носители на основе поли(D,L-лактид-со-гликолид) (ПЛГА) сополимеров способно повысить стабильность препаратов и их биодоступность в физиологической среде, обеспечить пролонгированное высвобождение и оптимальную концентрацию в очаге поражения, таким образом снизив нежелательные побочные эффекты. Регулировать физико-химические характеристики ПЛГА наночастиц, в том числе содержание в них загруженного вещества и скорость его высвобождения, можно не только изменением химической структуры исходного полимера, но и варьированием способа и условий получения частиц.

В данной работе с использованием катализатора субсалицилата висмута синтезировали ПЛГА сополимер с мольным соотношением ЛА и

¹ Работа выполнена в рамках госзадания НИЦ «Курчатовский институт» 1п.2.1 «Разработка технологических решений по созданию новых полимерных и гибридных материалов».

ГК звеньев, равным 75:25 мол.% (средневесовая молекулярная масса $M_w = 68000$ г/моль и индекс полидисперсности (ИП) – 1.9). Водные дисперсии ПЛГА наночастиц, стабилизированных поли(виниловым спиртом) (ПВС) ($M_w = 30000-70000$ г/моль, гидролизированный 87–90%), готовили нанопреципитацией. Концентрация органической фазы оставалась постоянной ($C_{\text{ПЛГА/ацетон}} = 5$ мг/мл), тогда как концентрация водной фазы ($C_{\text{ПВС/вода}}$) варьировалась от 2.5 до 25 мг/мл. Для формирования ПЛГА наночастиц, содержащих гидрофильное модельное лекарственное средство, 5-фторурацил (5-ФУ) предварительно растворяли в водной фазе. Для получения ПЛГА наночастиц, загруженных гидрофобным модельным лекарственным агентом, ацетат ретинола (АЦР) предварительно растворяли в этаноле, затем полученный раствор добавляли к органической фазе. Теоретическая загрузка модельных агентов составила 10 масс.% (по массе ПЛГА).

Целью работы является исследование влияния концентрации стабилизатора ПВС, используемого на этапе получения частиц, на эффективность загрузки модельных лекарств 5-ФУ и АЦР в ПЛГА наночастицы и скорость их высвобождения. Кроме того, изучена зависимость физико-химических характеристик ненагруженных ПЛГА наночастиц от числа отмывок и обнаружено, что увеличение количества отмывок от несвязанного ПВС на этапе их получения слабо влияет на размер, однако приводит к возрастанию их ИП и снижению выхода. Таким образом, двукратная очистка ПЛГА наночастиц от несвязанного ПВС не требуется. Установлено, что концентрация водной фазы слабо влияет на содержание модельных лекарственных препаратов в ПЛГА наночастицах, однако эффективность загрузки гидрофобного АЦР в ~ 12 раз превышает эффективность загрузки гидрофильного 5-ФУ. Скорость высвобождения гидрофильного препарата из частиц практически не зависит от концентрации ПВС, тогда как скорость высвобождения гидрофобного лекарства снижается с ростом концентрации стабилизатора в водной фазе. При этом скорость высвобождения АЦР существенно ниже скорости высвобождения 5-ФУ. Так, при $C_{\text{ПВС/вода}} = 5$ мг/мл за 18 ч высвобождается лишь 13% АЦР, тогда как 5-ФУ – 78%.

Таким образом, показано, что скорость высвобождения гидрофобных лекарственных агентов из ПЛГА наночастиц можно регулировать, варьируя концентрацию стабилизатора, используемого на этапе их получения. Кроме того, установлено, что достаточно одной отмывки от несвязанного стабилизатора для синтеза стабильных ПЛГА наночастиц с воспроизводимыми характеристиками, способных к загрузке лекарств различной природы.

УДК 577.19

**СОВМЕСТНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ И
АНТРАЦИКЛИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ: РАЗРАБОТКА
КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА В ОНКОЛОГИИ ¹****Медведев Д.Ю. ^{1,2}, Островерхов П.В. ¹, Данилова Д.К. ²,
Селектор С.Л. ², Грин М.А. ¹**¹ МИРЭА – Российский технологический университет,
119454, Москва, пр. Вернадского, 86;² ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: dy.medvedev@mail.ru

В работе получены макромолекулярные конъюгаты для комбинированной фотодинамической терапии – на основе хлоринов и антрациклиновых антибиотиков, содержащие стабильные и глутатион-чувствительные линкеры. Исследованы их физико-химические, фотофизические свойства и биологическая активность *in vitro*.

Macromolecular conjugates for combined photodynamic therapy based on chlorines and anthracycline antibiotics containing stable and glutathione-sensitive linkers were obtained. Their physicochemical, photophysical properties and biological activity *in vitro* were investigated.

Наряду с традиционными методами лечения рака (хирургия, лучевая и химиотерапия) все большее применение находит фотодинамическая терапия (ФДТ), которая основана на избирательном накоплении в опухолевых клетках фотосенсибилизаторов, генерирующих при облучении активные формы кислорода, что приводит к гибели клеток. ФДТ обладает рядом преимуществ, включая малую инвазивность, доступность процедуры, минимальные побочные эффекты и отсутствие серьезных осложнений, характерных для классических методов лечения [1-2].

С целью создания эффективных средств для комбинированной ФДТ разработан ряд новых соединений, сочетающих фотодинамическую и химиотерапевтическую активности. Конъюгаты включают производные метилового эфира феофорбида *a* (для фотоактивации и селективного накопления в опухоли) и антрациклиновые антибиотики (для химиотерапевтического воздействия), общая структура которых показана на рисунке 1. Селективность реализуется введением в линкерный фрагмент дисульфидных связей, которые подвергаются восстановительному расщеплению в присутствии эндогенного глутатиона, сверхэкспрессируемого некоторыми линиями опухолевых клеток [3-5].

Для подтверждения структуры и индивидуальности соединений использовался комплекс физико-химических методов анализа, включающий масс-спектрометрию с электроспрей-ионизацией (ESI), масс-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-73-01276)

спектрометрию высокого разрешения (HRMS), спектроскопию ядерного магнитного резонанса (^1H ЯМР). С целью изучения биологической активности полученных соединений *in vitro* были проведены эксперименты на клетках аденокарциномы молочной железы человека линии MCF-7. Полученные результаты позволили оценить цитотоксические свойства новых конъюгатов, а также их потенциальное противоопухолевое действие.

Для оценки фотоактивности синтезированных конъюгатов в условиях, приближенных к биологическим, были использованы модельные системы, моделирующие в первом приближении структуру и свойства клеточных мембран. В частности, были сформированы монослой Ленгмюра и пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) из липида и исследуемых конъюгатов. Изменение давления в монослое Ленгмюра и краевого угла смачивания ПЛБ под воздействием ИК-излучения служили количественными характеристиками фотохимической деградации липидных мембран. Полученные результаты демонстрируют перспективность разработанных соединений в качестве потенциальных фотосенсибилизаторов для терапии онкологических заболеваний и создают основу для дальнейших исследований, направленных на оптимизацию их структуры, повышение фотоцитотоксичности и эффективности комбинированной ФДТ.

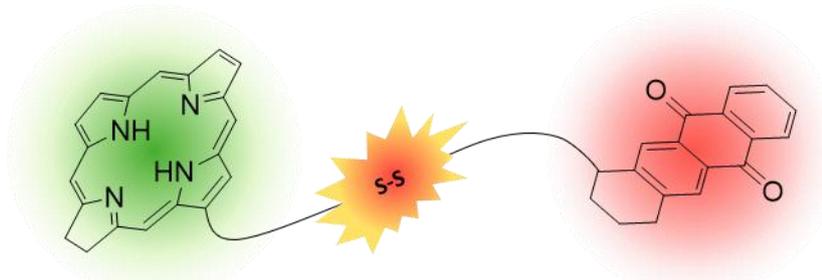


Рис. 1. Схематичное изображение структуры полученных соединений

Литература

1. Grin M., Suvorov N., Ostroverkhov P., Pogorilyy V., Kirin N., Popov A., Sazonova A., Filonenko E. // Advantages of combined photodynamic therapy in the treatment of oncological diseases. *Biophysical Reviews*. 2022. № 14(4). С. 941-963.
2. Wilson B.C., Patterson M.S. // The physics, biophysics and technology of photodynamic therapy. *Physics in Medicine & Biology*. 2008. Т. 53. № 9. С. R61.
3. Asantewaa G., Harris I.S. // Glutathione and its precursors in cancer. *Current Opinion in Biotechnology*. 2021. Т. 68. С. 292-299.
4. Cheng X., Xu H.D., Ran H.H., Liang G., Wu, F.G. // Glutathione-depleting nanomedicines for synergistic cancer therapy. *ACS Nano*. 2021. Т. 15. № 5. С. 8039-8068.
5. Yang X., Shi X., Ji J., Zhai G. // Development of redox-responsive theranostic nanoparticles for near-infrared fluorescence imaging-guided photodynamic/chemotherapy of tumor. *Drug Delivery*. 2018. Т. 25. № 1. С. 780-796.

УДК 544

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЙ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Мутовкин П.А., Мосунов А.А.

СевГУ, Республика Крым 299053, г. Севастополь, ул. Университетская, 31
e-mail: pasha.mutovkin2001@mail.ru

Морские сооружения постепенно разрушаются под воздействием среды. Для их защиты покрытия должны обладать комплексом свойств. В данном исследовании методом рамановской спектроскопии изучены изменения антиобрастающих покрытий в зависимости от времени пребывания в морской воде, выявлены процессы их деградации под влиянием среды и организмов.

Marine structures are gradually being damaged by the environment. To protect them, coatings need to have certain properties. In this study, we used Raman spectroscopy to study changes in antifouling coatings over time in seawater, revealing the processes of degradation under the influence of environmental factors and organisms.

Во время эксплуатации гидротехнических сооружений, морских судов и кораблей их поверхности постоянно подвергаются воздействию агрессивных факторов окружающей среды, таких как механические нагрузки от движения воды и ветра, а также химические реакции с растворёнными веществами, воздействие гидробионтов. В связи с этим защитные покрытия должны соответствовать ряду требований: обладать хорошей адгезией к защищаемой поверхности, быть упругими, износостойкими, устойчивыми к внешним воздействиям, а также эффективно противостоять процессам биообрастания [1].

Одним из вариантов защитных покрытий является противообрастающая краска. В нашем исследовании в качестве органических матриц использовались составы, изготовленные на основе акрилатной и эпоксидной смол, канифоли, полиуретановых связующих и др. В качестве противообрастающих агентов были выбраны следующие наночастицы (НЧ): ZnO-FeZnO, CuO-FeCuO, ZnTi₂O₄-ZnO, ZnTi₂O₄-TiO₂ и Ag-TiO₂. Их процентное содержание составляло 15-20% по массе. Покрытия были нанесены кистью в два слоя на пластины из полиметилакрилата. Для сравнения противообрастающих свойств составов с НЧ параллельно были экспонированы пластины с противообрастающей эмалью Bioplast-52 и РК-Marine. Размер пластин 10,0x15,0x0,3 см. Пластины закрепляли в металлических рамах на расстоянии 3 см друг от друга, конструкцию помещали в воду таким образом, чтобы центр рамки с образцами находился на глубине не менее 2 м.

Ранее нами были проведены физико-механические исследования экспериментальных образцов с использованием машины трения [2] и атомно-силового микроскопа [3], показывающие эффективность

применения НЧ. В данной работе мы изучали изменения в составе органической матрицы покрытия в процессе экспонирования в прибрежной акватории г. Севастополь (Чёрное море) начиная с 2022 года. Для этого мы использовали спектрометр комбинационного рассеяния системы NTEGRASpectra. Рамановские спектры регистрировались после возбуждения лазерами с длинами волн: 473, 532, 633 нм, в режиме накопления (50 сканов по 5 секунд каждый). Далее спектры обрабатывались в программе SpectraGraph. В качестве примера на рис. 1 приведено сравнение спектров для краски на основе Bioplast-52 с добавлением наночастиц Ag-TiO₂.

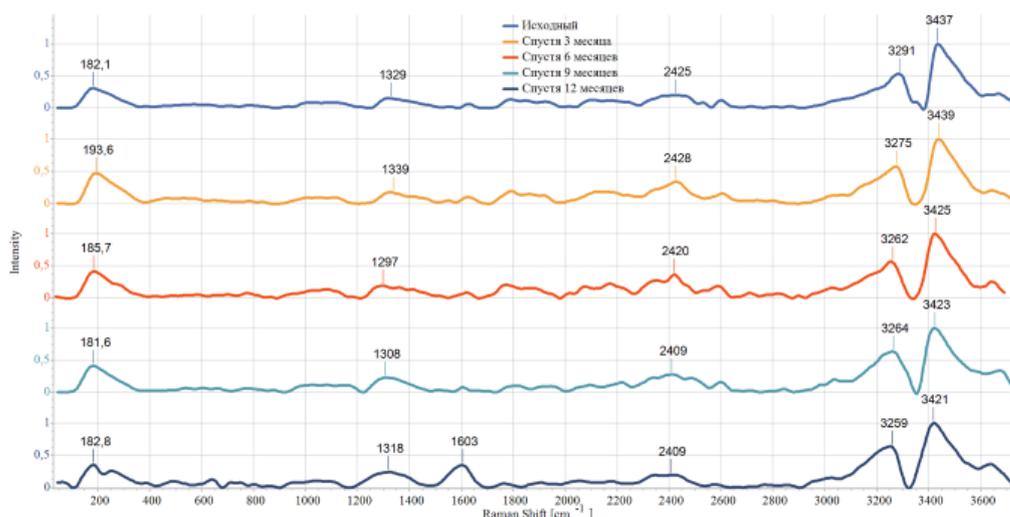


Рис. 1. Спектры образца BIOPLAST-52 + AG-TiO₂ при лазере $\lambda=473$ нм.

По результатам, полученных методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, можно сказать, что введение НЧ в состав покрытий приводит к улучшению их противообрастающих свойств. Кроме того, проведенные исследования демонстрируют, что композитные покрытия, содержащие НЧ Ag-TiO₂, проявляют повышенную устойчивость к деградации под воздействием агрессивной морской среды по сравнению с контрольными образцами.

Литература

1. Maan A.M.C., Hofman A.H., de Vos W.M., Kamperman M. Recent Developments and Practical Feasibility of Polymer-Based Antifouling Coatings. // *Adv. Funct. Mater.* 2020. 30. № 32. С. 1-30.
2. Мосунов А.А., Мутовкин П.А., Веляев Ю.О., Дегтяр А.Д. Получение гибридных полимерных матриц для создания противообрастающих покрытий и изучение их физико-механических свойств // *Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки.* 2024. 15. № 1. С. 302-307.
3. Мутовкин П.А., Мосунов А.А., Дегтяр А.Д. Мониторинг изменений прототипов антиобрастающих покрытий в ходе экспонирования в морской среде // *актуальные вопросы биологической физики и химии.* 2024. 9. № 3. С. 287-290.

УДК: 546.72; 546.57

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНОКОМПОЗИТА ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА ЖЕЛЕЗА С СЕРЕБРО¹

Шевченко И.М., Пирогов М.А., Татов А.В., Серов А.М., Голик Д.Б.

СКФУ, Ставропольский край 355000, г. Ставрополь, проспект Кулакова, 2

e-mail: kih-vul@mail.ru

В рамках данной работы проведено исследование морфологии нанокompозита гексацианоферрата железа с серебром на сканирующем электроном микроскопе. В результате получены СЭМ-микрофотографии нанокompозита, которые показывают равномерное распределение наночастиц серебра по поверхности структуры.

In this work, the morphology of the nanocomposite of iron hexacyanoferrate with silver was studied using a scanning electron microscope. As a result, SEM micrographs of the nanocomposite were obtained, which show a uniform distribution of silver nanoparticles over the surface of the structure.

Современные технологии активно развиваются в области функциональных материалов с уникальными свойствами, которые могут быть использованы в создании сенсоров для лабораторного использования и персональной диагностики [1]. Одними из таких материалов являются нанокompозиты на основе гексацианоферрата (ГЦФ) железа с серебром. Сами по себе гексацианоферраты железа обладают уникальными физико-химическими свойствами [2, 3], а введение наночастиц серебра в их структуру значительно модифицирует их, улучшая каталитическую активность, электропроводность и сенсорные свойства.

Таким образом, целью данной работы является разработка технологии получения нанокompозита ГЦФ железа с серебром и исследование морфологии полученных структур.

Синтез нанокompозитов происходил по следующей методике:

1. Готовился водно-спиртовой раствор поливинилпирролидона (ПВП). Для этого смешивались 0,112 моль ПВП и 13,6 % раствор этилового спирта.

2. Отдельно готовился раствор нитрата серебра с концентрацией $C_M = 0,944$ моль/л.

3. В химическом реакторе, оснащённом магнитной мешалкой, при температуре 50 °С осуществлялось смешивание вышеуказанных рабочих растворов с 0,815 ммоль гексацианоферратом железа на протяжении часа, поддерживая температуру.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 25-23-00111.

После синтеза нанокomпозиты высушивались при 100 °С и исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, которая позволяет детально изучить структуру и распределение наночастиц серебра в матрице гексацианоферрата. На рис. 1 представлены СЭМ-микрoфотографии нанокomпозитов ГЦФ железа с серебром.

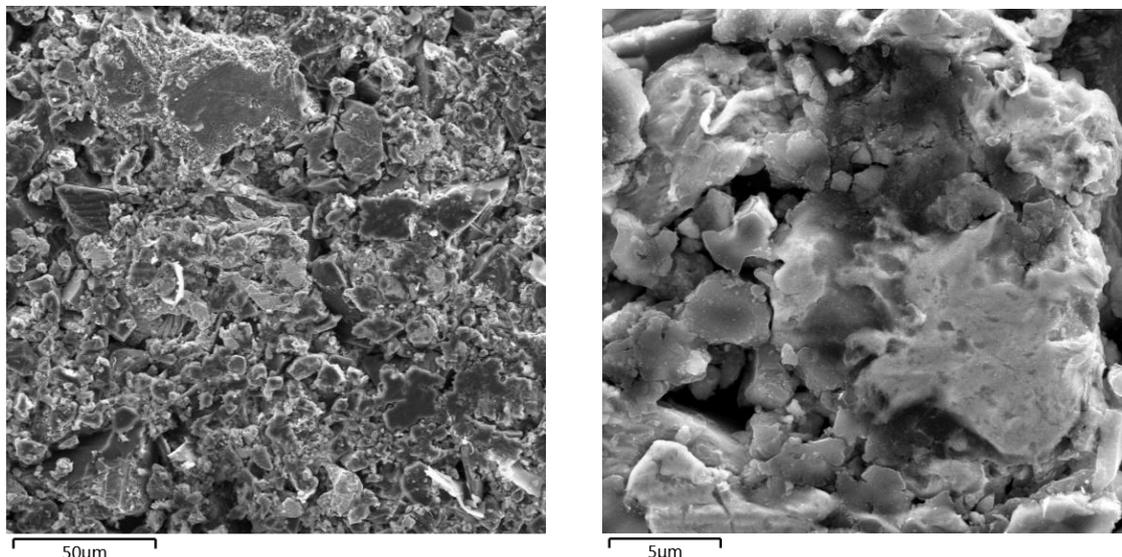


Рис. 1. СЭМ-микрoфотографии нанокomпозита гексацианоферрата железа с серебром

Анализ микрoфотографий показал, что микрoструктура образца представлена агрегатами различной формы, размер которых находится в диапазоне от 10 до 80 микрометров. Также на поверхности ГЦФ железа наблюдаются наночастицы серебра, которые равномерно распределены по всей матрице, это приводит к высокой плазмонной активности и улучшает каталитические свойства.

При этом на поверхности наблюдаются трещины и поры, что может свидетельствовать о недостаточной кристалличности матрицы и приводит к ухудшению механической стабильности. В связи с этим необходима дальнейшая оптимизация синтеза нанокomпозитов гексацианоферратов железа с серебром, а также разработка методики получения химических сенсоров на их основе.

Литература

1. Janata J. Principles of chemical sensors. – Springer Science & Business Media, 2009.
2. Karyakin A. A., Gitelmacher O. V., Karyakina E. E. Prussian blue-based first-generation biosensor. A sensitive amperometric electrode for glucose //Analytical chemistry. – 1995. – Т. 67. – №. 14. – С. 2419-2423.
3. Karyakin A. A. Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications //Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis. – 2001. – Т. 13. – №. 10. – С. 813-819.

УДК 546.733, 732-31

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ
НАНОЧАСТИЦ Co_3O_4 , СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ
АМИЛОПЕКТИНОМ ¹****Филиппов Д.Д., Нагдалян А.А., Серов А.М.,
Пирогов М.А., Татов А.В.**

ФГАОУ ВО "Северо-Кавказский Федеральный Университет",
Россия 355017, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1;
e-mail: dio_5@mail.ru

В данной работе представлено исследование морфологии поверхности наночастиц Co_3O_4 , стабилизированных амилопектином, которое показало, что микроструктура образцов представлена агломератами неправильной формы размером от 22,5 до 69,5 мкм, состоящих из частиц в форме «таблетки» диаметром от 2,5 до 8 мкм.

This paper presents a study of the morphology of the surface of Co_3O_4 nanoparticles stabilized with amylopectin, which showed that the microstructure of the samples is represented by irregularly shaped agglomerates ranging in size from 22.5 to 69.5 microns, consisting of "tablet" shaped particles with a diameter of 2.5 to 8 microns.

В настоящее время широкий интерес для научного сообщества представляют наночастицы оксидов металлов ввиду своих уникальных свойств. Наночастицы оксидов металлов обладают большей устойчивостью, меньшей токсичностью и более высокой стабильностью по сравнению с органическими наноматериалами. Одним из примеров таких материалов являются наночастицы Co_3O_4 , обладающие диэлектрическими, полупроводниковыми и антибактериальными свойствами, благодаря чему используются в нанооптике, медицине, сенсорах и накопителях энергии [1]. Для улучшения вышеуказанных свойств наночастицы Co_3O_4 стабилизируют полисахаридами, такими как амилопектин. Данный полисахарид стабилизирует текстуру систем, особенно в пищевых продуктах, предотвращая ретроградацию крахмала [2].

Наноразмерный Co_3O_4 , стабилизированный амилопектином, получали методом химического осаждения. В качестве прекурсора кобальта использовали нитрат кобальта, в качестве растворителя – дистиллированную воду, в качестве осадителя – 12,5 %-ный раствор водного аммиака. В качестве стабилизатора использовали амилопектин, источником которого послужил кукурузный крахмал. Метод получения наноразмерного Co_3O_4 , стабилизированного амилопектином, проходил в несколько этапов. Сначала в дистиллированной воде растворяли

¹ Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-76-10046, <https://rscf.ru/en/project/23-76-10046/>.

прекурсор. Затем в полученный раствор добавляли массовую долю (ω) = 0,001 %; 0,01 % и 0,1 % стабилизатора, после чего в раствор добавляли осадитель при постоянном перемешивании. Полученный осадок высушивали в сушильном шкафу до полного высыхания. Высушенный осадок прокаливали в муфельной печи для получения наноразмерного Co_3O_4 , стабилизированного амилопектином.

Далее исследовали морфологию поверхности наночастиц Co_3O_4 , стабилизированных амилопектином, методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микрофотография образца наноразмерного Co_3O_4 , стабилизированного амилопектином, с ω стабилизатора 0,01 % представлена на рисунке 1.

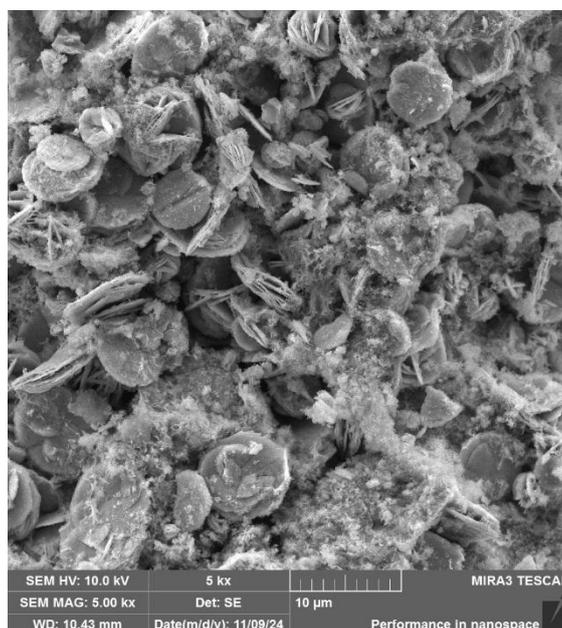


Рисунок 1 – Микрофотография образца наноразмерного Co_3O_4 , стабилизированного амилопектином, с ω стабилизатора 0,01 %

В результате анализа полученных данных можно сделать вывод, что микроструктура образцов наноразмерного Co_3O_4 , стабилизированного амилопектином, представлена агломератами неправильной формы размером от 22,5 до 69,5 мкм, состоящих из частиц в форме «таблетки» диаметром от 2,5 до 8 мкм. Такая форма частиц связана с особенностями структуры кукурузного крахмала, использованного в качестве источника амилопектина, и реологическими свойствами среды.

Литература

1. Землянова, М. А. Потенциальная опасность для здоровья человека наноразмерного оксида кобальта [Текст] / М. А. Землянова [и др.] // Экология человека. – 2018. – №. 1. – С. 36-40.
2. Коптелова, Е. К. О крахмале из восковидной кукурузы [Текст] / Е. К. Коптелова, Н. Д. Лукин, Ю. И. Третяков // Пищевая промышленность. – 2012. – №. 4. – С. 56-58.

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

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

*Ученый секретарь –
к.х.н. А.Ю. Шолохова*

УДК: 544.72, 579.0

**КОМПОЗИТЫ ХИТОЗАН-НАНОАЛМАЗ И ИХ ВЛИЯНИЕ
НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ ¹****Ярыкин Д.И. ¹, Иванова В.Т. ², Николаева Т.Н. ², Жарникова Т.В. ³,
Шапагин А.В. ¹, Колосов Д.А. ¹, Спицын Б.В. ¹, Исакова А.А. ¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4² Институт вирусологии им. Д. И. Ивановского ФГБУ «НИЦЭМ им. Н. Ф. Гамалеи»
Минздрава России, Россия 123098, г. Москва, ул. Гамалеи, д.16³ ФКУЗ Ставропольский противочумный институт Роспотребнадзора, Россия
355035, Ставропольский край, г. Ставрополь, Советская ул., 13-15.e-mail: d.yarykin@rambler.ru

Изучены физико-химические характеристики модифицированных ДНА. Установлен бактерицидный эффект по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям. Рассмотрена токсичность ДНА на примере эмбрионов Данио Рерио. Полученные композиты хитозан-ДНА показали бактерицидный эффект.

The physicochemical properties of modified DND were investigated. The bactericidal activity against gram-positive and gram-negative bacteria was determined. Toxicity of DND was investigated on *Danio rerio* embryos. The obtained chitosan-DND composites showed bactericidal activity.

Наноалмазы представляют собой семейство наноматериалов, имеющих ядро с общей углеродной структурой sp^3 , но различающихся по происхождению и физикохимии поверхности. При детонации зарядов взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом получают детонационные наноалмазы (ДНА), представляющие наибольший интерес среди других благодаря малому размеру (от 4 нм) и высокой удельной поверхности (300-350 m^2/g), определяющим высокую сорбционную ёмкость и химическую активность. На поверхности ДНА находится углерод в sp^2 -гибридизации и различные функциональные группы, которые для различных применений могут быть подвергнуты направленному модифицированию [1]. При использовании материалов, включающих ДНА (смазочные материалы, абразивы, композиты с полимерным наполнением, фильтры), они могут попадать в окружающую среду и оказывать воздействие на развитие клеток живых организмов.

Ранее было показано, что модифицированные ДНА обладают бактерицидным эффектом в отношении модельной бактерии *Pseudomonas putida* K12 [2]. Целью настоящей работы было изучение поведения модифицированного наноалмаза и композитов на его основе в отношении бактерий: туляремии и стафилококка.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 125012200583-5).

Промышленные ДНА были подвергнуты графитизации, хлорированию и аминированию. Применение комплекса методов исследования (сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, динамического рассеяния света, рентгеновской дифрактометрии) позволило выявить особенности физико-химического состава поверхности ДНА: показано присутствие ДНА в виде агрегатов, установлен элементный и функциональный состав поверхности модифицированных ДНА.

Был исследован бактерицидный эффект модифицированных ДНА и композитов ДНА с хитозаном в отношении грамположительных *Staphylococcus aureus* и грамм-отрицательных *Francisella tularensis* бактерий. Для оценки бактерицидного эффекта пользовались стандартным микробиологическим тестом подсчёта выросших на твёрдой питательной среде бактериальных колоний. Было показано, что после взаимодействия бактерий *Francisella tularensis* с суспензиями растворов ДНА и посева на агарозный гель рост колоний не происходит. Посев бактерий на поверхность композитных пленок ДНА/хитозан также не приводит к росту колоний живых микробных клеток *Staphylococcus aureus* в питательном бульоне в количестве 20×10^8 КОЕ/мл. Установлено, что наиболее выраженным бактерицидным эффектом обладают хлорированные образцы ДНА.

Был исследован токсический эффект ДНА на развитие эмбрионов Данио Рерио, которые являются широко используемым модельным объектом [3]. В экспериментах суспензия наноалмаза добавлялась в культуральную среду, затем туда помещалась икринка. В дальнейшем оценивались повреждения и смертность рыбок Данио Рерио. Во всех случаях использования ДНА наблюдалось возникновение различных патологий Данио Рерио, наиболее частыми были сколиоз и эдема, также установлена летальная доза, при которой наблюдается 50%-ная смертность мальков.

Литература

1. Spitsyn B.V., Davidson J.L., Gradoboev M.N., Galushko T.B., Serebryakova N.V., Karpukhina T.A., Kulakova I.I., Melnik N.N. // Diam. Relat. Mater. 2006. 15. С. 296-299.
2. Isakova A.A., Safonov A.V., Alexandrovskaya A.Y., Galushko T.B., Indenbom A.V., Spitsyn B.V. // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 2017. 53. С. 220-223.
3. Abramenko N.B., Demidova T.B., Abkhalimov E.V., Ershov B.G., Krysanov E.Y., Kustov L.M. // J. Hazard. Mater. 2018. 347. С. 89-94.

УДК 544.344.2

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В
ОТВЕРЖДАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ –
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЙ ПОЛИУРЕТАН¹****Валиуллин Т.А., Пономаренко А.Д., Шапагин А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: Ponomarenhik@gmail.com*

Комплексное исследование фазовых равновесий, взаимодиффузии и структурообразования в тройной отверждающейся системе: двухфункциональный эпоксидный олигомер – трехфункциональный эпоксидный олигомер – термопластичный полиуретан с целью изучения прогнозирования фазовой организации в отвержденных многокомпонентных системах.

A comprehensive study of phase equilibria, interdiffusion and structure formation in a ternary curing system: two-functional epoxy oligomer - three-functional epoxy oligomer - thermoplastic polyurethane in order to study the prediction of phase organisation in cured multicomponent systems.

Эпоксидные смеси наиболее применяемый тип связующих полимерных композиционных материалов конструкционного назначения. В зависимости от поставленных задач состав эпоксидных связующих должен обеспечивать требуемые технологические свойства смеси и эксплуатационные характеристики отвержденных систем [1]. Таким образом, правильный выбор эпоксидных олигомеров позволяет достичь требуемых сочетаний значений вязкости, а также теплостойкости, прочности и других эксплуатационных характеристик материала.

Для придания композиции функциональных свойств без потери теплостойкости, таких как ударная вязкость, пластичность, трещиностойкость, эпоксидные смолы модифицируют жесткоцепными термопластами [2, 3]. Данный вид модификации приводит к формированию гетерогенной фазовой структуры при отверждении эпоксидной системы [4]. Прогнозирование и регулирование фазовой структуры на основании технологических параметров и физико-механических свойств исходных компонентов остается малоизученным вопросом, особенно в трех и более компонентных отверждающихся системах [5].

Цель работы – комплексное исследование фазовых равновесий, взаимодиффузии и структурообразования в тройной отверждающейся системе: двухфункциональный эпоксидный олигомер – трехфункциональный эпоксидный олигомер – термопластичный полиуретан (KER/Tactix/TPU)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Объект исследования – исходная трех и отверждающаяся четырехкомпонентная система на основе полиуретана и двух эпоксидных смол. Компоненты объектов исследования: термопластичный полиуретан марки МК 1185, трехфункциональная эпоксидная смола марки Tactix 742, диглицидиловый эфир бисфенола А марки KER 828 и отвердитель диаминдифенилсульфон. Исследуемые образцы: полиуретановые пленки и смеси эпоксидных олигомеров при различном соотношении, а также частично отвержденные смеси посредством введения различного количества отвердителя, меньшего по отношению к стехиометрическому (аддукты).

Методом оптической интерферометрии (ОДА-2 ИФХ РАН, Россия) исследованы зоны взаимодействия бинарных и псевдобинарных систем для изучения макромолекулярной подвижности и фазовых равновесий в исходных и отверждающихся системах. Анализ диффузионных профилей позволил определить составы сосуществующих фаз на тройной фазовой диаграмме отвержденной системы. По кинетике движения изоконцентрационных плоскостей рассчитаны коэффициенты взаимодействия, построены их концентрационные зависимости и определены энергии активации диффузии. Построена диаграмма фазовых равновесий трехкомпонентной системы в изотермических режимах. Установлено, что трехкомпонентная система характеризуется верхней критической температурой растворения. Определены значения критических степеней конверсии начала фазового распада для систем с различным соотношением компонентов.

Фазовую структуру отвержденных систем исследовали методом электронной сканирующей микроскопии (Jeol JSM 6060A, Россия). Для подтверждения данных по фазовой структуре использован метод просвечивающей электронной микроскопии (Philips EM-301, Нидерланды). На температурно-концентрационном поле установлены области, в которых отвержденные системы характеризуются фазовыми структурами типа матричной дисперсии, взаимопроникающих фаз и инвертированной матричной дисперсии.

Литература

1. Bajpai, Ankur & Davidson, James & Robert, Colin. (2021). Studies on the Modification of Commercial Bisphenol-A-Based Epoxy Resin Using Different Multifunctional Epoxy Systems. Applied Mechanics. 2. 419-430.
2. PALUVAI, Nagarjuna & Mohanty, Smita & Nayak, Sanjeev. (2014). Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 53. 1723-1758.
3. Пол Д., Ньюмен С. Н. Полимерные смеси. – М. Мир. – 1981. – 552 с.
4. Шапагин А. В. Структурообразование в системах эпоксидные олигомеры–термопласты: Дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / А. В. Шапагин / М., 2004 - 163с.
5. Ponomarenko A. D., Nikulova U. V., Shapagin A. V. Phase Equilibria and Interdiffusion in the Ternary System Epoxy Oligomer–Polysulfone–Alkyl Glycidyl Ether // Polymers. - 2023. - Т.16. - №. 1. - С. 130.

УДК 544.723.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ СЕРОВОДОРОДА И МЕТАНА, А
ТАКЖЕ ИХ СМЕСИ В ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ
УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ¹****Гайдамовичюте В.В., Школин А.В., Меньшиков И.Е., Фомкин А.А.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: mgavik@yandex.ru*

В работе, используя метод молекулярной динамики, исследована адсорбция молекул сероводорода и метана, а также их смеси. Показано, что ширина пор существенно влияет на адсорбцию и коэффициент разделения. Результаты демонстрируют важность учета геометрии пор для оптимизации процессов разделения смесей H_2S и CH_4 .

The adsorption of hydrogen sulfide and methane molecules, as well as their mixtures, was studied using the method of molecular dynamics. It has been shown that the pore width significantly affects the adsorption and separation coefficient. The results demonstrate the importance of taking into account the geometry of the pores to optimize the separation processes of mixtures of H_2S and CH_4 .

Для определения оптимальных условий процесса адсорбционного разделения сероводорода (H_2S) и метана (CH_4) необходимо детальное понимание структуры и свойств веществ в микропорах адсорбента, а также механизмов их взаимодействия с поверхностью адсорбента. В данной работе методом молекулярной динамики исследована адсорбция сероводорода, метана и их смеси (99 % CH_4 и 1 % H_2S) в углеродных щелевидных порах, сформированных на основе квадратных графеновых пластин. Ширина микропор варьировалась в диапазоне от ~0,6 нм до ~1,5 нм, измеряя по периферической поверхности атомов углерода, что позволило изучить влияние геометрии пор на процесс адсорбции. Температура численного эксперимента составляла 298 К, что соответствует стандартным условиям для многих промышленных процессов.

В узких порах шириной 0,6 нм наблюдалось преимущественное заполнение пор метаном, тогда как сероводород адсорбировался на краях поры, не проникая в её центральную часть. Это явление объясняется различием в размерах молекул и их взаимодействии с поверхностью адсорбента. В более широких порах при моделировании системы с небольшим количеством молекул (100 штук) вся смесь полностью сорбировалась, при этом молекулы располагались вблизи графеновых стенок, что указывает на значительную роль поверхностных сил в

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания № 125012200583-5.

процессе адсорбции. При увеличении числа молекул в системе от 400 до 900 штук сероводород полностью адсорбировался в порах, тогда как метан сорбировался лишь частично, что подтверждает более высокую адсорбционную способность H_2S по сравнению с CH_4 .

При дальнейшем увеличении количества молекул до 1500 штук наблюдались значительные различия в степени адсорбции сероводорода в зависимости от ширины пор. В порах шириной 0,7 нм адсорбировалось около 66 % сероводорода от его общего количества в системе, что связано с ограниченным объёмом поры и конкуренцией между молекулами за адсорбционные центры. В более широких порах степень адсорбции сероводорода достигала 87–93 %, что свидетельствует о более эффективном использовании объёма поры для сорбции H_2S . Эти результаты демонстрируют существенное влияние геометрии пор на эффективность разделения смеси сероводорода и метана, а также подчеркивают важность оптимизации структуры адсорбента для достижения максимальной селективности.

Результаты численного моделирования продемонстрировали зависимость коэффициента разделения смеси от ширины пор. Максимальное значение коэффициента разделения, достигающее 12,4, наблюдается при ширине поры 0,8 нм, что указывает на оптимальное соотношение между объёмом поры и взаимодействием молекул с поверхностью адсорбента. При этом важно отметить, что на начальных стадиях заполнения поры (при низких уровнях заполнения) наиболее высокое значение селективности достигается в более узких порах шириной 0,7 нм, что связано с более эффективным удержанием молекул сероводорода в условиях ограниченного пространства. Полученные данные позволяют оптимизировать условия адсорбционного разделения смесей H_2S и CH_4 , учитывая геометрию пор, концентрацию компонентов и их взаимодействие с поверхностью адсорбента. Эти результаты могут быть использованы для разработки более эффективных адсорбционных материалов и технологий разделения газовых смесей в промышленных условиях.

УДК 616.314-089

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
АДГЕЗИОННЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ
V ПОКОЛЕНИЯ¹****Шапиро И.Д.¹, Плюснина И.О.², Шапагин А.В.²**¹ ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Россия 119435, г. Москва, Большая Пироговская ул., 2, стр. 4;² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;e-mail: Irinaplyusninar@yandex.ru

Для улучшения сцепления между твердыми тканями зуба и композиционным стоматологическим материалом применяют адгезионные системы. Стоматологические адгезивы сочетают в себе гидрофильные свойства, необходимые для совместимости с дентином, и гидрофобные – с композиционным материалом. Данная работа сочетает изучение физико-химических особенностей применения адгезионных систем и подбора методологии для изучения адгезионных взаимодействий между субстратами различной природы и адгезивом с целью разработки современных стоматологических адгезивов.

Adhesion systems are used to improve the bond between the dental hard tissue and the dental composite material. Dental adhesives combine hydrophilic properties necessary for compatibility with dentin and hydrophobic properties necessary for compatibility with the composite material. This work combines the study of the physicochemical features of the application of adhesive systems and the selection of a methodology to study the adhesive interactions between substrates of different nature and the adhesive in order to develop modern dental adhesives.

В качестве объектов исследования были выбраны две однокомпонентные адгезионные стоматологические системы V поколения: *Адг№1* – OptiBond Solo Plus (Kerr, США) и *Адг№2* – ДентЛайт (АО «ВладМиВа», Россия). Согласно инструкциям, в состав материалов входят дисперсный наполнитель, метакрилатные олигомеры, активаторы полимеризации, стабилизаторы и растворители. Предварительными исследованиями установлено, что обе системы обеспечивают прочное сцепление, основанное на механическом и сорбционном механизмах адгезии и надежное прилегание восстановительного композиционного материала. Адгезионные системы полностью смачивают поверхность дентина и легко проникают в дентинные каналы. Применяются совместно с протравочным гелем, который содержит 37,5 %мас. ортофосфорной кислоты. Адгезивы наносили согласно инструкции производителя. Фотополимеризацию проводили с использованием LED-лампы с длиной волны 420 – 480 нм.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Методами посвечивающей Philips EM301 (Нидерланды) и сканирующей JEOL JSM-6060A (Япония) электронных микроскопий, дифференциальной сканирующей фотокалориметрии Netzch DSC 204 F1 Phoenix (Германия) с приставкой излучения Thorlabs OSL2 Fiber Illuminator (США), термогравиметрического анализа (ТГА) на TG209 F1 Iris, Netzsch (Германия) и определения адгезионной прочности соединения пломбирочного материала посредством адгезива с дентином зуба (ГОСТ 31574–2012) на разрывной машине Zwick/Roell Z010 (Германия) проведены сравнительные физико-химические исследования адгезионных систем V поколения с целью выявления особенностей получения прочных адгезионных соединений в стоматологических системах композит – адгезив – дентин.

Исследована кинетика отверждения и потеря массы после завершения химической реакции фотоотверждения. Установлено, что потеря массы для *Адз№1* не превышает 13 %, в то время как для *Адз№2* достигает 45 %. Это обусловлено различным содержанием в системах растворителей (воды и этанола). Определены концентрации дисперсного наполнителя в адгезиве и его распределение по размерам. Показано, что массовое содержание наполнителя в адгезионной системе *Адз№1* достигает 18 %, в *Адз№2* – 2 %. Показано, что адгезионная прочность в системе адгезив – дентин значительно определяется проникновением адгезива в дентильные каналы с последующим его отверждением (рис. 1). Реологические и энергетические характеристики адгезионных систем определяют механический и сорбционный механизмы соединения стоматологического препарата с дентильными тканями зуба.

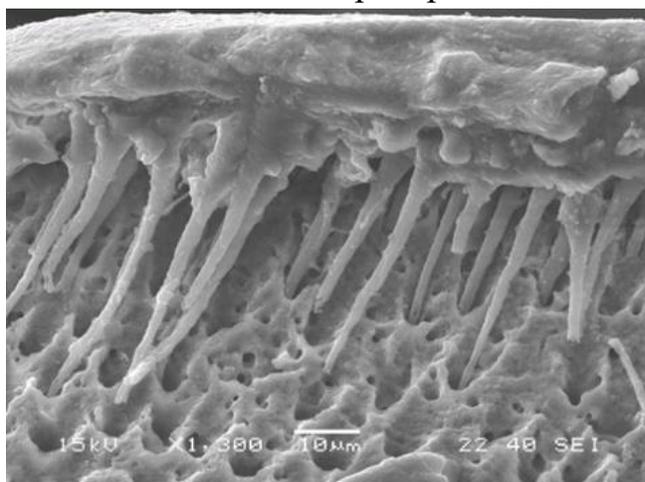


Рис. 1. СЭМ-изображение адгезива, заполнявшего дентильные каналы после вытравливания дентина

Апробированы методики препарирования и исследования адгезионных систем, в которых адгезив обеспечивает хорошее взаимодействие с субстратами различной природы – гидрофобным композитом и гидрофильным дентином.

Установлена корреляция, между степенью наполнения, плотностью сшивки и физико-механическими, и адгезионными свойствами систем, необходимая для разработки современных стоматологических адгезивов, характеризующихся высокими технологическими и эксплуатационными свойствами.

УДК 543.544.14

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МИКРОПРИМЕСЕЙ В
РАСТВОРАХ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА****Глушко А.Н.¹, Гогоев Н.С.²**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4² ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россияe-mail: 167311@gmail.com

Развитие различных областей промышленности в Российской Федерации требует применения особо чистого пероксида водорода, опыт производства и контроля которого на отечественных предприятиях в настоящее время отсутствует, в связи с этим актуален вопрос оценки существующих методов определения микропримесей в перексиде водорода.

The development of various industries in the Russian Federation requires the use of extra pure hydrogen peroxide, which currently lacks production and control experience at domestic enterprises, and therefore the issue of evaluating existing methods for determining trace amounts in hydrogen peroxide is relevant.

С ростом уровня технологического развития наукоемких областей промышленности в Российской Федерации возникает необходимость применения высокочистых водных растворов пероксида водорода. Так в перексиде водорода, применяющегося в ракетно-космической отрасли, микроэлектронной промышленности и отрасли химического синтеза содержание микропримесей требует пристального внимания. Примеси металлов и неметаллов в растворах пероксида водорода оказывают непосредственное влияние на склонность к разложению при эксплуатации, безопасность производственных процессов, а в случае микроэлектронной промышленности и отрасли химического синтеза загрязняющие вещества оказывают существенное влияние на выход продукта и надежность получаемых компонентов полупроводниковых приборов [1, 2, 3].

В настоящее время опыт производства и контроля высокочистого пероксида водорода на отечественных предприятиях отсутствует и актуальны вопросы оценки возможности применения существующих и разработки новых методов анализа микропримесей в водных растворах пероксида водорода, а также внедрения современного аналитического оборудования.

Наиболее «жесткие» требования к содержанию примесей в растворах пероксида водорода выдвигаются для микроэлектронной промышленности. В соответствии с комплексной программой «Развитие электронного машиностроения на период до 2030 года», утвержденной приказом Минпромторга России от 23.12.2022 № 5470, микроэлектронной промышленности требуется пероксид водорода высокой чистоты, с содержанием некоторых примесей не более 0,1 ppb ($1 \cdot 10^{-8}$ %).

Основные методы определения количественного содержания микропримесей в перексиде водорода в соответствии с комплексной программой Минпромторга России приведены в стандарте SEMI C30-0301 Specifications and guidelines for hydrogen peroxide (далее - SEMI C30) [4].

В соответствии с SEMI C30 для определения анионов применяется ионная хроматография, пробоподготовка пробы перед анализом, заключается в выпаривании пробы пероксида водорода (при 100 °С) с добавлением водного раствора карбоната калия. Для анализа содержания микроэлементов применяется два метода – метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) и атомно-абсорбционная спектрометрия в графитовой печи (GFAAS). При этом метод пробоподготовки включает в себя добавление к анализируемой пробе пероксида водорода внутреннего стандарта индия. Для определения содержания органических примесей применяется метод ТОС (Total organic carbon). Подготовка образца пероксида водорода заключается в разложении пероксида водорода при помощи платинового листа.

Нами проведены исследования состава различных марок пероксида водорода с применением модернизированных методов контроля качества высокочистого пероксида водорода для упрощения процедуры измерения и оценки возможности их внедрения.

Проведены измерения примесей металлов в пероксиде водорода на ICP-MS Agilent 7500ce ORS и ICP-OES Agilent 720 Axial, при этом для ICP-OES не требуется предварительная пробоподготовка, для введения пробы в ICP-MS она разбавлялась деионизированной водой и подкислялась азотной кислотой. Однако предел детектирования элементов у ICP-MS выше, чем у ICP-OES. Измерение концентрации анионов в пероксиде водорода проводилось на ионном хроматографе Metrohm 881 IC Pro с преконцентрирующей колонкой и с модулем абсорбции Metrohm модели 920, предварительная пробоподготовка заключалась в разбавлении анализируемых растворов пероксида водорода деионизированной водой в 21 раз. Измерение общего органического углерода проводили на «Анализаторе общего углерода элементного «ТОПАЗ С», без предварительной пробоподготовки.

Стоит отметить, что были проведены сравнительные измерения содержания микропримесей в растворах пероксида водорода, подготовленных разбавлением деионизированной водой и подготовленных разложением на платиновой сеточке. Полученные результаты имеют приемлемую сходимость.

Литература

1. Goyal, R., Singh, O., Agrawal, A., Samanta, C., & Sarkar, B. (2020). Advantages and limitations of catalytic oxidation with hydrogen peroxide: from bulk chemicals to lab scale process. *Catalysis Reviews*, 64(2), 229–285. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1796190>
2. Levikhin, A.A., Boryaev, A.A. Hydrogen peroxide—a promising oxidizer for rocket engines: physical and chemical properties: decomposition in the liquid phase // *Adsorption*, 2024, pages 2187-2217.
3. Binoy Bera Silicon Wafer Cleaning: A Fundamental and Critical Step in Semi-conductor Fabrication Process // *International Journal of Applied Nanotechnology*, 2019, vol 5, issue 1, p. 8-13.
4. SEMI C30-0301 SPECIFICATIONS AND GUIDELINES FOR HYDROGEN PEROXIDE, 2001 - 7 с.

УДК 691.175

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЙ
ЭНЕРГИИ СУБСТРАТОВ НА ЭЛЕКТРОАДГЕЗИОННЫЕ СИЛЫ¹****Шаров К.И., Колосов Д.А., Степаненко В.Ю., Шапагин А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: Deathknight_91@mail.ru*

Определены значения электроадгезионной прочности для отожжённых и не отожжённых субстратов полиолефинов с различной степенью кристалличности и содержанием винилацетата. Выявлена корреляция между степенью кристалличности, содержанием винилацетата, поверхностной энергией и электроадгезионной прочностью.

The values of electroadhesive strength for annealed and non-annealed polyolefin substrates with different degrees of crystallinity and vinyl acetate content were determined. The correlation between the degree of crystallinity, vinyl acetate content, surface energy and electroadhesion strength was found.

В настоящее время при создании устройств, реализующих деликатное адгезионное взаимодействие с субстратами, всё чаще применяют электроадгезионные принципы. Электроадгезия – сложный динамический эффект электростатического притяжения между двумя заряженными поверхностями. Электроадгезионная система состоит из высоковольтного источника напряжения, электроадгезива и системы управления. Сам электроадгезив представляет собой чаще всего встречно-штыревой электрод внутри диэлектрика – полимерной матрицы. Существует достаточно большое количество работ о влиянии конструкционных параметров электрода на электроадгезионные усилия, однако исследований в области влияния природы и свойств субстратов на электроадгезионные силы крайне мало.

Ранее нами было показано [1] влияние задаваемых параметров электроадгезионной системы (напряжение, расстояние до субстрата, время зарядки электроадгезива и пр.) на возникающие электроадгезионные взаимодействия. При этом природа материалов субстрата и электроадгезива рассматривалась качественно на примере трех реакто- и термопластичных материалов. В данной работе мы сделали попытку количественно связать генерируемые электроадгезионные взаимодействия при приложении электрического поля к материалам с различной фазовой организацией, степенью кристалличности и энергетическими характеристиками поверхности.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Объекты исследования – электроадгезионные системы, где в качестве электроадгезива использовали электрод, покрытый отверждённым полиуретаном, а субстраты представляли собой отожжённые и не отожжённые плёнки полиэтилена низкой плотности, поливинилацетата, а также плёнки сополимеров этилена и винилацетата (СЭВА) с различным содержанием ацетатных групп (от 7 до 40 %мас.) толщиной от 180 до 230 мкм.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии и просвечивающей электронной микроскопии исследована степень кристалличности плёнок субстратов и влияние на нее ориентационных процессов при растяжении. Методом «Сидячей капли» по уравнению Оуэнса-Вендта рассчитаны энергетические характеристики поверхности в исходном состоянии, под воздействием электрического поля (4 кВ), а также через 10 секунд после снятия напряжения. Силы электроадгезии регистрировали на разрывной машине Zwick/Roell Z010 (Германия) по бесконтактной методике [1] с использованием датчика силы с номинальной нагрузкой 250 Н при напряжении от 3 до 8 кВ.

В результате проведённых исследований определены значения электроадгезионной прочности для отожжённых и не отожжённых плёнок с различной степенью кристалличности и различным содержанием винилацетата. Показано, что увеличение содержания полярных групп в субстрате приводит к росту значений электроадгезионной прочности, в то время как рост степени кристалличности приводит к уменьшению её величины. Выявлено, что максимальные значения электроадгезионной прочности на отожжённых плёнках зарегистрированы на образце СЭВА 28 (степень кристалличности 12,8 %, при 28 масс.% винилацетата) и составили 115 Па. Наибольшие значения электроадгезионной прочности на плёнках, не подвергавшихся отжигу, зафиксированы на образце СЭВА 20 (степень кристалличности 22%, при 20 масс.% винилацетата) и равны 103 Па. Влияние степени кристалличности на электроадгезионные взаимодействия доказано прямым экспериментом до и после проведения ориентационной вытяжки пленки субстрата.

Таким образом, установлена корреляция между, степенью кристалличности, содержанием винилацетатных групп в СЭВА, поверхностной энергией, её полярной составляющей и электроадгезионной прочностью и определены критерии создания систем, обладающих максимальными электроадгезионными характеристиками.

Литература

1. Sharov, K.I.; Stepanenko, V.Yu.; Nikulova, U.V.; Shapagin, A.V. Influence of Polymer Nature on Electroadhesion. *Polymers* **2024**, *16*, 3344, doi:10.3390/polym16233344.

УДК 53.089.6:543.51

**ЯВЛЕНИЕ СДВИГА МАССЫ ПРИ РЕГИСТРАЦИИ
МАСС-СПЕКТРОВ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ
С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ¹****Лебедев В.В.¹**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: glory.leb@gmail.com*

В работе проведено количественное изучение явления сдвига массы частиц, которое возникает вследствие накопления заряда при последовательной регистрации нескольких лазерно-десорбционных масс-спектров образца, зафиксированного на мишени с помощью полимерного двустороннего скотча.

The report presents the results of study of mass shift phenomenon, which arises due to accumulation of electric charge when several mass spectra of sample placed on dielectric support are consecutively registered under conditions of laser desorption-ionization.

При исследовании нерастворимых или плохорастворимых твёрдых веществ методом масс-спектрометрии с лазерной десорбцией-ионизацией (ЛДИ-МС) образцы часто размещаются на мишени с помощью двустороннего скотча. Однако большинство доступных двусторонних скотчей имеют полимерную основу и являются изоляторами. Как следствие, в ходе эксперимента на поверхности подложки накапливается электрический заряд, что приводит к систематическому увеличению m/z регистрируемых частиц относительно теоретических значений, т.е., к сдвигу массы.

Несмотря на то, что явление сдвига массы упоминается в литературе, его количественные характеристики в условиях, типичных для экспериментов по изучению твёрдых неорганических веществ методом ЛДИ-МС, ранее, по-видимому, не исследовались. Соответственно, целью настоящего исследования была разработка подхода к минимизации влияния сдвига массы на результаты исследования образцов твёрдых, нерастворимых неорганических веществ, нанесённых на диэлектрическую подложку, методом ЛДИ-МС.

Для достижения цели было выполнено масс-спектрометрическое исследование образца природного сульфида рения. В условиях лазерной десорбции из указанного образца образуется множество ионов. 24 положительных и 20 отрицательных таких ионов были выбраны в качестве референтных для исследования динамики величины сдвига массы. Массы референтных ионов находились в диапазоне от ~ 200 до ~ 2000 Да. В каждой полярности ионов было последовательно зарегистрировано пять

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

серий масс-спектров. Каждая серия включала в себя девять масс-спектров: первый регистрировался в произвольной точке поверхности образца, а остальные – с отступом вправо, влево, вверх и вниз от начальной точки на заданное расстояние.

В начале исследования было получено первоначальное подтверждение накопления заряда и сдвига массы. Для этого была рассчитана медиана отклонений массы (М. О. М.) ионов, зарегистрированной в заданной точке, от массы, зарегистрированной в начале эксперимента. Исследование показало, что величина М. О. М. в конце каждой серии всегда превышала соответствующую величину в начале той же серии. Более того, величина М. О. М., в целом, возрастала в пределах каждой серии и не снижалась при переходе к следующей серии.

Далее была детально изучена динамика накопления сдвига массы (Н. С. М.) для каждого иона в ходе эксперимента. Было установлено, что величина Н. С. М. для каждого иона в конце одной серии, как правило, превышает Н. С. М. в конце предыдущей серии. Более того, было обнаружено, что в пределах каждого масс-спектра величина сдвига массы непостоянна, но линейно возрастает с ростом массы иона. К концу эксперимента величина Н. С. М. составила от +0.6 Да до +4.76 Да для положительных референтных ионов и от +1.2 Да до +6.11 Да для референтных ионов, зарегистрированных в отрицательной полярности.

Наконец, было проведено подробное исследование того, как изменяется прирост сдвига массы в расчёте на 100 Да при регистрации каждого следующего масс-спектра. В описанных условиях прирост сдвига массы линейно ускорялся по мере регистрации каждого дополнительного масс-спектра. В каждом последующем масс-спектре величина прироста сдвига массы в расчёте на 100 Да превышала соответствующую величину в предыдущем масс-спектре в среднем на 0.01 Да.

Результаты работы подтвердили, что при последовательной регистрации масс-спектров лазерной десорбции с диэлектрической поверхности, действительно, возникает накопление заряда на подложке. При этом накопление заряда не локализовано в области лазерного воздействия. Со временем такое накопление заряда приводит к существенному сдвигу значений m/z регистрируемых частиц. В пределах одного масс-спектра величина сдвига массы линейно растёт с ростом m/z зарегистрированных ионов. При регистрации каждого последующего масс-спектра прирост сдвига массы в расчёте на 100 Да линейно увеличивается.

По итогам работы для предотвращения возникновения сдвига масс в результате накопления заряда частицы исследуемых неорганических металлсодержащих образцов рекомендуется наносить на несколько отдельных кусков скотча. При необходимости работать с данными ЛДИ-МС, в которых проявился сдвиг массы, грубое, но приемлемое для идентификации ионов устранение сдвига массы можно выполнить программным способом с помощью линейной коррекции.

УДК 544.344.2

**ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ОТВЕРЖДАЮЩЕЙСЯ
КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ПОЛИЛАКТИД –
ЭПОКСИДНЫЙ ОЛИГОМЕР¹****Плюснина И.О., Шапагин А.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: Irinaplyusninar@yandex.ru*

Эпоксидная матрица в полимерных композиционных материалах (ПКМ) обеспечивает сцепление дисперсного или волокнистого наполнителя и распределение по нему нагрузки, которой подвергается композит. Также для повышения функциональности непрерывной матрицы ПКМ прибегают к ее модификации с целью улучшения ее физико-механических свойств и изменения механизма разрушения материала.

Epoxy matrix in polymer composite materials (PCM) provides adhesion of dispersed or fibrous filler and distribution of the load to which the composite is subjected. Also to increase the functionality of the continuous matrix of PCM resort to its modification in order to improve its physical and mechanical properties and change the mechanism of material failure.

Для придания необходимых свойств эпоксидным матрицам их, как правило, модифицируют каучуками или термопластами, поскольку основным недостатком эпоксидных смол является хрупкий механизм разрушения. Большинство систем реактопласт – термопласт гомогенны, но в результате реакции отверждения в смеси формируется гетерогенная структура, которая придает материалу оригинальные свойства, отличные от свойств исходных компонентов. Например, формирующаяся в реакто-термопластичных системах фазовая структура способна решать задачу повышения трещиностойкости. В этом случае размер фаз напрямую влияет на резистентность системы к распространению трещины, а состав фазы на механизм разрушения.

Актуальной задачей на сегодняшний день является управляемое формирование структуры при отверждении модифицированных эпоксидных систем, поскольку фазовая структура определяет эксплуатационные свойства материала.

Ранее нами была разработана методика, основанная на методе оптической интерферометрии, которая позволяет получить информацию о концентрационных диапазонах формирования всех известных типов фазовых структур отверженных эпоксидов, модифицированных термопластами. Методика была апробирована на системе эпоксидный олигомер (ЭО) – поликапролактон [1, 2]. Для более глубокого анализа

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

влияния эволюции фазовых равновесий и макромолекулярной подвижности компонентов на прогнозирование фазовой структуры и ее параметров в отверждающихся смесях, в качестве второй системы был выбран эпоксидный олигомер, модифицированный полилактидом (ПЛА). ПЛА – биоразлагаемый, кристаллизующийся термопласт NatureWorks, Plymouth, MN, USA Ingeo™ с $M_n \approx 10^4$ г/моль, 4043D и $\rho = 1,24$ г/см³.

В качестве отверждающего агента был выбран 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДДС) с оптимальной температурой химической реакции 180 °С. Важными особенностями данной системы, позволяющими значительно унифицировать разработанную методику для широкого спектра реакто-термопластичных систем, являются фазовая диаграмма, характеризующаяся верхней критической температурой смешения, и высокие коэффициенты диффузии в момент начала фазового распада, что напрямую влияет на фазовую организацию и размер структурных элементов. Поскольку исходное состояние системы во многом определяет конечную фазовую структуру при отверждении реакционных смесей, нами были также подробно изучены диффузионная подвижность компонентов, а также фазовые равновесия кристаллического типа системы эпоксидный олигомер – полилактид до химической реакции отверждения.

Цель работы заключалась в комплексном исследовании фазовых равновесий, диффузионной подвижности и фазовой структуры в исходной и отверждающейся системе ПЛА–ЭО+ДДС.

Методы исследования данных систем:

- Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) Netzsch DSC 204F1 Phoenix (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, SELB, Германия);
- Рефрактометрия Abbe ATAGO NAR-2T (ATAGO CO., LTD., Токио, Япония);
- Оптическая интерферометрия (ОИ) на диффузиометре ОДА-2 (ИФХЭ РАН, Москва, Россия);
- Поляризационная оптическая микроскопия (ОМ) (Olympus BX 51, Токио, Япония) с термостатируемым столиком микроскопа (Linkam LTS350);
- Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) JSM-6060A (JEOL, Япония).

Литература

1. Plyusnina I.O., Budylin N.Yu., Shapagin A.V. Phase Equilibria, Diffusion and Structure in the Epoxy/polycaprolactone System // *Polymers*. – 2022. – Vol. 15. – No. 1. – Article No. 117.
2. Plyusnina I.O., Nikulova U.V., Khasbiullin R.R., Shapagin A.V. Regulation of the Phase Structure in the Crystallizing Curing System PCL–DGEBA // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – No. 19. – Article No. 2695.

УДК 544.162.2

**ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СЕТКИ НА СВОЙСТВА
ЭПОКСИДНЫХ СМЕСЕЙ¹****Пономаренко А.Д., Валиуллин Т.А., Шапагин А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: ponomarenhik@gmail.com*

Исследование влияния плотности химической сетки на технологические и эксплуатационные свойства эпоксидной системы, регулируемой активными разбавителями и аминными отвердителями с различной функциональностью.

Investigation of the effect of chemical mesh density on the technological and operational properties of an epoxy system controlled by active diluents and amine hardeners with different functionality.

Эпоксидные смеси широко востребованы различными отраслями промышленности в качестве защитных покрытий, заливочных компаундов и матриц для полимерных композиционных материалов. Современные эпоксидные составы представляют собой многокомпонентные системы, содержащие несколько видов эпоксидов и модификаторов для придания необходимых технологических и эксплуатационных свойств. Основным модификатором, снижающим вязкость системы, является активный разбавитель с одной и более эпоксидными группами. Его использование приводит не только к улучшению технологических свойств смеси, но и отражается на плотности формирующейся пространственной сетки химических связей и, как следствие, на изменении эксплуатационных характеристик отвержденных систем.

В работе проведено комплексное исследование влияния функциональности отвердителей и модификации активными разбавителями на технологические и физико-механические свойства исходных и отвержденных систем, с целью прогнозирования свойств эпоксидных материалов.

В качестве объектов исследования эпоксидного олигомера использовали ДГЭБА марки KER-828 (Kumho P&V Chemicals., Inc, Республика Корея), в качестве активных разбавителей применяли АГЭ - глицидиловый эфир спирта C12-C14 (Nanjing Chemical Material Corp. КНР), BGDDE - Диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола марки LS-622 (Wuhan Biet Co., Ltd, КНР), ФГЭ фурфурил глицидиловый эфир (ООО «Дорос», Россия), отвердителями являлись двухфункциональный Jeffamine D230 и трехфункциональный T403 (Huntsman Performance Products, КНР)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Экспериментальные методы исследования систем:

- Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) Netzsch DSC 204F1 Phoenix (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, SELB, Германия);
- Оптическая интерферометрия (ОИ) на диффузиометре ОДА-2 (ИФХЭ РАН, Москва, Россия);
- Вязкость смесей определяли на ротационном вискозиметре — HAAKE RheoStress 1 (Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH, Germany)
- Физико-механические испытания для определения прочностных характеристик при растяжении проводили на универсальной испытательной машине Zwick Roell Z010, оснащенной экстензометром и датчиком усилия. Образцы в виде лопаток отвержденных эпоксидных смесей испытывали по стандарту iso 527

Методом инкрементов (метод Аскадского) рассчитаны Ван-Дер-Ваальсовы объемы отвержденных эпоксидных систем с различными активными разбавителями и отвержденными отвердителями как с двумя, так и тремя аминогруппами. Полученные значения позволили рассчитать температуру стеклования отвержденных эпоксидных смесей и сопоставить теоретические и экспериментальные данные температур стеклования.

Методом Грюнберга и Ниссана рассчитаны теоретические значения вязкости смесей и сопоставлены с реальными данными, а также проведена корреляция значений вязкости с диффузионными исследованиями смесей.

Получены концентрационные зависимости физико-механических характеристик отвержденных исследуемыми отвердителями смесей, модифицированных различными активными разбавителями. Установлена корреляция деформационно-прочностных параметров с температурой стеклования систем, характеризующей молекулярную массу между узлами сетки (M_c).

Экспериментальными данными подтверждена возможность использования расчетной характеристики химической сетки и вязкости гомогенной смеси для прогнозирования технологических и физико-механических характеристик отвержденных эпоксидных систем.

УДК 773.92:678.046:665.7.035.6

ФОТООТВЕРЖДАЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫМ ОКСИГИДРОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ, ДЛЯ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА¹

**Бажанов Д.А., Шапагин А.В., Хасбиуллин Р.Р.,
Будылин Н.Ю., Стафеев И.А., Ходан А.Н.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: bazhanov.dmitriy@mail.ru*

Проведено исследование влияния исходного и гидрофобизованного наноструктурированного оксигидроксида алюминия на структуру и свойства фотополимеризующихся смесей систем для 3D-печати методом LCD.

The influence of initial and hydrophobized nanostructured aluminum oxyhydroxide on the structure and properties of photocuring mixtures for 3D printing by LCD method was investigated.

В настоящее время актуальной проблемой аддитивного производства является ограниченная применимость изготовленных полимерных изделий. В частности, изделия, получаемые путём 3D-печати на основе фотополимеризации, характеризуются низкими физико-механическими характеристиками и имеют недостаточную функциональность. Это связано как с ограниченным выбором совместимых компонентов для фотоотверждаемых смол, так и с особенностями послойного способа изготовления 3D-объектов [1, 2]. Одним из высокоэффективных методов решения указанной проблемы является физическая модификация [3], которая проводится в исходном неотверждённом состоянии путём введения в состав системы органических или неорганических модифицирующих добавок. Модификаторы могут быть как полностью или частично растворимыми, так и нерастворимыми в мономере/олигомере веществами. В результате модифицированная система после отверждения является полимерным композиционным материалом.

Анализ публикаций в области 3D-печати на основе фотополимеризации показал, что за последнее десятилетие наблюдается рост применения фотоотверждаемых композитов, модифицированных нерастворимыми частицами и волокнами неметаллов, металлов или их оксидов. Причём в качестве модификаторов/наполнителей в последнее время часто используются наноразмерные материалы [1, 2]. Поскольку в ИФХЭ РАН разработана лабораторная технология выращивания наноструктурированного оксигидроксида алюминия (НОА) и его

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

гидрофобизации метилтриметоксисиланом (М-НОА) [4], то представляет интерес использовать данный наноматериал в качестве модификатора фотополимеризующихся смесей для 3D-печати. Создание фотоотверждаемого композита, модифицированного НОА или М-НОА, с одной стороны, должно способствовать улучшению физико-механических характеристик отверждённого материала, а с другой стороны, позволит изучить особенности наполнения подобных систем наноразмерными волокнистыми материалами.

В качестве объектов исследования в работе были выбраны фотоотверждаемые композиты на основе олигоэфиракрилата марки ТГМ-3 (ООО «Химтранзит», Россия) с содержанием НОА или М-НОА (ИФХЭ РАН, Россия) от 1,5 до 5 мас.%. Все системы содержали 1 мас.% фотоинициатора Irgacure 819 (Macklin, Китай) для инициирования фотополимеризации. Исследовано влияние концентрации и типа наноксидов алюминия (НОА и М-НОА) на реологические свойства системы в неотверждённом состоянии, кинетику фотополимеризации, пригодность для 3D-печати методом LCD (технологичность), а также фазовую структуру и физико-механические свойства после отверждения. Методом ПЭМ и ротационной вискозиметрии установлено, что ультразвуковая обработка и гидрофобизация поверхности НОА улучшает его диспергирование в ТГМ-3. Методом Фото-ДСК показано влияние НОА и М-НОА на степень конверсии системы. Проведена 3D-печать методом LCD модельных балок 2×2×20 мм для последующих физико-механических испытаний 3-х точечным изгибом. На основании геометрической точности 3D-напечатанных балок апробирована пригодность разработанных составов для применения в качестве аддитивных материалов. Установлена корреляция между концентрацией НОА, гидрофобизацией его поверхности и физико-механическими характеристиками фотоотверждаемого композита. На основании полученных результатов показана перспективность использования наноразмерных материалов для создания технологичных фотоотверждаемых композитов с повышенными физико-механическими характеристиками для аддитивного производства.

Литература

1. Wang X. *et al.* 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective // Composites Part B: Engineering. 2017. Vol. 110. P. 442-458.
2. Manapat J.Z. *et al.* 3D printing of polymer nanocomposites via stereolithography // Macromolecular Materials and Engineering. 2017. Vol. 302. No. 9. P. 1600553.
3. Bazhanov D.A. *et al.* Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers as Potential Thermoplastic Modifiers of Photopolymer Compositions // Polymers. 2023. Vol. 15. No. 1. P. 131.
4. Khodan A. *et al.* Effects of Surface Chemical Modification by Ethoxysilanes on the Evolution of 3D Structure and Composition of Porous Monoliths Consisting of Alumina Hydroxide Nanofibrils in the Temperature Range 25–1700° C // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. No. 20. P. 3591.

УДК 544.032

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА «Ti-2B»
МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ
В АТТРИТОРЕ АТРЗ-И¹****Ишутин А.В.¹, Тимаков А.В.¹, Пинаевский А.Д.², Чижевская С.В.²**¹ ИФХЭ РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31, к. 4² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д. 9;
e-mail: pinaevskiy02@mail.ru

Установлена возможность получения композиционных порошков «Ti-2B» методом механического легирования в аттриторе. Изучено влияние режимов механообработки на структурно-морфологические характеристики полученных порошков.

In this work the possibility of synthesis of composite powders «Ti-2B» by mechanical alloying in an attritor is shown. The effect of the milling time and the ball-to-powder weight ratio on the structural and morphological properties of the powder compositions has been studied.

Энергонасыщенные борсодержащие композиционные порошки представляют значительный интерес для множества областей техники. В частности, их используют в энергетических конденсированных системах и СВС-методах получения борсодержащих соединений. Одним из основных методов получения таких материалов является механическое легирование (интенсивное внедрение твердых субмикронных частиц бора в пластичные частицы титана) в планетарных шаровых мельницах-активаторах, производительность которых ограничена объемом используемых барабанов. В результате многократно повторяющихся конкурирующих процессов – фрагментации и «холодной сварки» частиц происходит формирование композиционных порошков (КП) с развитой межфазной поверхностью между компонентами [1]. Конечный продукт должен удовлетворять определенным требованиям, в частности, в нем должны отсутствовать заметные количества нежелательных продуктов химических превращений, содержание свободного бора должно быть минимальным, порошок должен иметь рациональный гранулометрический состав и морфологию частиц.

Масштабировать процесс механообработки и производить значительно большее количество композиционного порошка «Ti-2B» можно путем замены мельниц-активаторов на аппараты принципиально иного класса – аттриторы.

Целью настоящей работы является установление возможности синтеза композиционного порошка «Ti-2B» с необходимыми структурно-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

морфологическими характеристиками методом механического легирования в атриторе АТРЗ-И.

В качестве исходных реагентов использовали порошки титана ПТС-1 и ПТМ-1 и аморфного бора Б-99В. Варьируемые параметры процесса механообработки: длительность τ_{MO} – 90 и 180 мин, отношение массы обрабатываемого материала к массе шаров $d = 5$ мм из стали ШХ-15 – 1:15; 1:25.

Морфологию и фазовый состав КП изучали методами сканирующей электронной микроскопии (JSM-6460A, JEOL), энергодисперсионного микроанализа (EDAX) и рентгенофазового анализа (Empyrean, PANalytical).

На рисунке 1 представлены микрофотографии КП, полученных при $\tau_{MO} = 180$ минут и разной загрузке порошка и шаров.

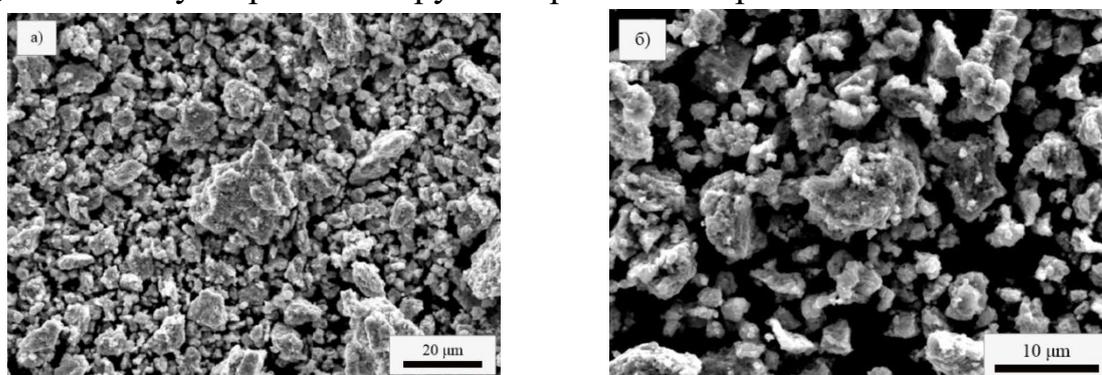


Рисунок 1 – Микрофотографии порошков «Ti-2B», полученных при $\tau_{MO} = 180$ минут и разной относительной загрузке $m_M/m_{ш}$: 1:15 (а), 1:25 (б)

Увеличение длительности механообработки и относительной загрузки шаров и порошковой смеси способствовало уменьшению среднего размера частиц с 32 мкм (исходная смесь) до 13 мкм ($m_M/m_{ш} = 1:15$) и 8 мкм ($m_M/m_{ш} = 1:25$) в конечном продукте. Полученные порошки представляли собой полидисперсные частицы с остроугольным габитусом. По данным ЭДС с увеличением шаровой загрузки содержание свободного бора снизилось почти в 3 раза (с 29% до 10%).

По результатам РФА в образцах КП при меньшей шаровой загрузке наиболее интенсивные рефлексы соответствуют титану и отсутствует заметное количество нежелательных продуктов. При большей загрузке в конечном продукте присутствуют фазы, предположительно, бориды и карбогидриды титана.

Таким образом, установлена возможность синтеза в атриторе композиционного порошка «Ti-2B» и исследованы его структурно-морфологические характеристики при разных режимах механообработки.

Литература

1. Малкин А.И., Ключев В.А., Попов Д.А., Рязанцева А.А., Савенко В.И. Физико-химическая механика синтеза борсодержащих композиционных порошков // Ж. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 364-370.

УДК 544.032

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ И
МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО
ПОРОШКА Zr-W₂B₅, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ
МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ¹****Драник М.С.¹, Быкова О.А.², Пономарчук А.А.¹, Жуков А.В.²**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9e-mail: bykova0286@gmail.com

Изучено влияние стехиометрии компонентов реакции механического легирования в активаторе с гидростатическими обоями на микроструктуру и морфологию композиционных порошков Zr-W₂B₅.

The results of the effect of stoichiometry on the microstructure and morphology of Zr-W₂B₅ composite powders obtained by mechanical alloying is investigated in the activator with hydrostatic clips are presented.

Борсодержающие высокоплотные энергетические наноконпозиты (БВЭН) активно применяются в многочисленных приложениях из-за уникального сочетания свойств – высокой энергоемкости (до 45 МДж/кг), термической стабильности (до 2500°C) и механической прочности [1]. Особое значение эти материалы имеют в технологиях получения тугоплавких соединений (карбиды, бориды) с контролируемой наноструктурой с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Распространенным методом получения таких энергетических наноконпозитов является механическое легирование в планетарных мельницах-активаторах. Для создания высокопрочных и износостойких материалов необходимо использование порошков-прекурсоров с высокой плотностью, что достигается введением в матрицу упрочняющих добавок, например, на основе вольфрама.

Цель настоящей работы – изучение влияния состава смеси порошков Zr и W₂B₅ на закономерности формирования микроструктуры и морфологии композиционного порошка, полученного в процессе механического легирования в мельнице-активаторе АГО-2У в среде гексана.

Смеси порошков Zr и W₂B₅ (масс. отношения: 35:65, 62,5:37,5 и 86:14) (расчетная плотность материалов – 9,64, 8,03 и 7,01 г/см³ соответственно) подвергали механообработке в мельнице-активаторе АГО-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

2У в среде гексана в течение 3÷12 мин (мельющие тела – шары $d = 5$ мм из стали ШХ-15; механозагрузка – отношение массы материала m_m к массе шаров $m_{ш} - 1:12$).

Полученный материал исследовали методами рентгеновской дифрактометрии Empyrean (Panalytical), лазерной гранулометрии (Wintrac 3000), сканирующей электронной микроскопии JSM-6460LA (JEOL).

Установлено, что в изученном интервале длительности механообработки средний размер частиц изменяется немонотонно за счет конкуренции процессов холодной сварки и фрагментации. Методами лазерной гранулометрии и сканирующей электронной микроскопии установлено, что при уменьшении плотности материала средний размер частиц увеличивается. При механообработке в течение 3–9 мин вследствие холодной сварки происходит увеличение среднего размера частиц, однако, при дальнейшем увеличении длительности обработки порошков наблюдается уменьшение размера частиц за счет разрушения агломератов и преобладания фрагментации над холодной сваркой.

По данным рентгенофазового анализа с увеличением длительности механообработки интенсивность рефлексов Zr снижается вследствие разупорядочивания кристаллической решетки. Композиционные материалы с более высоким содержанием W_2B_5 аморфизуются более интенсивно, по сравнению с материалами, с меньшим содержанием борида вольфрама.

С использованием метода Ритвельда было рассчитано содержание фаз для композитов разного состава. Увеличение длительности механообработки до 12 мин приводит к снижению содержания фазы металлического Zr более чем в два раза в связи с механохимическим синтезом фаз ZrH и $ZrC_{0,6}H_{0,4}$. Увеличение интенсивности рефлексов этих фаз карбогидрида циркония свидетельствует об интенсивном механолизе гексана.

Были рассчитаны размеры кристаллитов фазы циркония для порошков после механообработки. Установлено, что увеличение длительности с 3 до 12 мин приводит к значительному (в 8 раз) снижению среднего размера кристаллитов.

Таким образом, методами лазерной гранулометрии, СЭМ и РФА изучены порошки композиционного материала Zr- W_2B_5 разного состава, полученные механообработкой смесей в течение 3÷12 мин. Установлено, что наилучшими характеристиками (морфология, размер кристаллитов, содержание примесных фаз и свободных частиц W_2B_5) обладает композиционный порошок с плотностью 8 г/см^3 , полученный после 6 мин механообработки.

Литература

1. Dreizin, E.L. Metal-based reactive nanomaterials. // Progress in Energy and Combustion Science, 2009,35 (2):141–67.

УДК 544.032

**СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «ЦИРКОНИЙ-БОР» И
ПРОДУКТЫ ИХ СВС-ПРЕВРАЩЕНИЯ¹****Ягудин Л.Д.¹, Драник М.С.¹, Роднова Д.А.², Чижевская С.В.²**¹ ИФХЭ РАН, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва,
Россия, 125047, ул. Мясницкая площадь, д. 9;e-mail: rodnova.darya@mail.ru

Представлены результаты исследования фазового состава и структурно-морфологических характеристик композиционных порошков «Zr-B», полученных методом механического легирования в среде гексана.

The results of investigation of phase composition and structural and morphological characteristics of composite powders “Zr-B” obtained by mechanical alloying in hexane medium are presented.

Керамические материалы на основе ZrB_2 применяют в качестве ультравысокотемпературных керамик в авиационной и космической технике. Для получения таких материалов часто используют самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) композиционных порошков, полученных методом механического легирования [1]. Среди характеристик порошков-прекурсоров, от которых зависят свойства керамических материалов, первостепенное значение имеют их фазовый состав и структурно-морфологические характеристики.

Цель настоящей работы – установление фазового состава и микроструктуры композиционных порошков «Zr-B», полученных методом механического легирования в мельнице-активаторе с водяным охлаждением барабанов, и продуктов их СВС-превращения в окислительной среде.

В качестве исходных реагентов использовались порошки циркония ПЦрК-1 и аморфного бора В-99 с массовым соотношением компонентов $Zr:B = 8,9;1,1$. Механообработку проводили шарами $d = 5$ мм из стали марки ШХ-15 в течение $\tau_{МА} = 3 \div 12$ мин в среде гексана ($T:Ж = 1:1,5$) при отношении массы материала к массе шаров 1:12.

Полученные образцы изучались методами растровой электронной микроскопии (WinSem А6000), рентгеновской (PANalytical Empyrean) и оптической лазерной дифрактометрии (Wintrac 3000).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Показано, что зависимость среднего размера частиц от продолжительности механообработки имеет немонотонный характер, обусловленный конкуренцией процессов холодной сварки и фрагментации композиционных частиц. В первые 9 мин обработки доминирующими процессами являются холодная сварка частиц циркония и внедрение в их приповерхностные слои твердых частиц бора. Этот процесс сопровождается образованием высокопрочных агрегатов из частиц циркония и бора неправильной формы. Средний размер при этом, возрастает более, чем в 2 раза (с ~ 10 до $\sim 22,5$ мкм). Увеличение продолжительности обработки до 12 мин сопровождается квазихрупким разрушением агрегатов с образованием равноосных частиц (~ 5 мкм) с остроугольным габитусом.

По данным РФА в образцах присутствуют фазы гидридов циркония и, предположительно, боридов и карбогидридов циркония, образующихся в результате механохимических реакций с продуктами механодеструкции гексана. Увеличение содержания гидридов циркония в порошках по мере увеличения продолжительности обработки указывает на интенсификацию механохимических процессов.

Основным продуктом СВС-превращения компактированных механоактивированных композиционных порошков в окислительной среде является хорошо кристаллизованный (размер ОКР > 85 нм) ZrB_2 (высокотемпературное превращение в компактированных образцах происходит преимущественно при температурах > 1200 °С [2] и сопровождается сравнительно медленной кристаллизацией ZrB_2). Обнаружены также фазы ZrC , ZrB , $m-ZrO_2$ и $t-ZrO_2$, причем с увеличением длительности механоактивации содержание фазы ZrB повышается, тогда как содержание фазы ZrC снижается. Образование фазы ZrC , по всей видимости, обусловлено разложением карбогидридов циркония. Очевидно, что взаимодействие между компонентами в окислительной среде сопровождается окислением циркония.

Полученные результаты позволяют заключить, что механическая обработка порошковой смеси в течение $6\div 12$ мин сопровождается образованием композиционных частиц $Zr-B$, а также механосинтезом фаз гидридов и карбогидридов циркония. Высокотемпературные процессы при СВС приводят к образованию смеси ZrB_2 , ZrB , ZrC и оксидов циркония.

Литература

1. *Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Vorotilo S. et al.* Prospective SHS composites for high-temperature applications / IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 558. № 1. P. 012025.
2. *Chen H. M., Zhen F., Liu H.S. et al.* Thermodynamic assessment of B–Zr and Si–Zr binary systems // Journal of Alloys and Compounds. 2009. V. 468. №. 1-2. P. 209-216.

УДК 546.05**ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ОЧИСТКИ ВОДОРОДА ПЕРЕКИСИ
НА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ И АКТИВНОМ УГЛЕ****Гогуев Н.С.¹, Косых В.А.¹, Глушко А.Н.²**¹ ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия, г. Москва, ул. Шоссе Энтузиастов, 38;² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4e-mail: niky91@mail.ru

Удаление примесей из водорода перекиси позволяет повысить безопасность ее концентрирования и расширить область применения. Исследования позволяют оценить возможность применения отечественных ионообменных смол и активированных углей для очистки водорода перекиси, полученной антрахинонным методом.

Removing impurities from hydrogen peroxide allows increasing the safety of its concentration process and expanding the area of application. Research allows evaluating the possibility of using Russian ion-exchange resins and activated carbons for purification produced by anthraquinone method hydrogen peroxide.

Наиболее жесткие требования к чистоте растворов водорода перекиси с концентрацией от 30 до 60 % предъявляют производители микроэлектроники и предприятия ракетно-космической промышленности.

В отрасли микро- и нанoeлектроники водорода перекись применяется для различных задач. Для травления кремния и получения нанопроволок водорода перекись смешивают с соляной (HCl) или с плавиковой (HF) кислотой [1]. Кроме этого, водорода перекись, смешанная с водным раствором аммиака или раствором серной кислоты, применяется как очиститель кремниевых пластин после травления от органических загрязнителей и металлических ионов, поскольку взаимодействует с ионами металлов, не окисляя при этом кремний [2].

Требования к концентрациям примесей водорода перекиси для микроэлектроники: металлов до 0,1 ppb, кислотных остатков до 30 ppb, органического углерода до 10 ppb [3]. Для удовлетворения потребностей отечественных производителей микроэлектроники водорода перекись импортировалась и при необходимости доочищалась с применением импортных сорбентов.

В отечественной космической отрасли и оборонной промышленности применяется высококонцентрированный пероксид водорода по ГОСТ Р 50632-93 с концентрацией более 80,5 % с низким содержанием примесей и высокой термической стабильностью [4]. В качестве сырья для его производства применяется водорода перекись по ГОСТ 177-88 с концентрацией 30 - 40 %, полученная электрохимическим методом.

В связи с созданием в конце 2023 года производства водорода перекиси с концентрацией 60 % антрахинонным методом (г. Новочебоксарск, ООО «Волжская перекись») актуальной становится задача исследования возможности ее очистки для расширения области применения и обеспечения безопасности процессов концентрирования.

Метод очистки на основе адсорбции вызывает наибольший интерес из-за простоты оборудования, мягких условий процесса, а также простоты эксплуатации. Проведены статические и динамические исследования возможности очистки водорода перекиси с применением отечественных ионообменных смол производства ООО «Токем» и активного угля производства АО «ЭНПО «Неорганика». В ходе исследования контролировалось изменение концентрации водорода перекиси, содержания металлов, кислотных остатков, органического углерода.

При проведении статических экспериментов при температуре от - 10 до - 14 °С показана возможность снижения концентрации примесей:

- органического углерода с 140 до 15 ppm;
- кислотных остатков нитрат-иона с 10,64 до 0,15 ppm, хлорид-иона с 1,28 до 0,13 ppm;
- каждого металла до значений не более 4 ppm.

Падение концентрации водорода перекиси в статическом эксперименте составляло: до 0,35 %/сутки для анионообменных смол, до 0,17%/сутки для катионообменных смол, до 0,92 %/сутки для активного угля.

При проведении динамических экспериментов при температуре окружающей среды показана возможность снижения концентрации примесей:

- кислотных остатков нитрат-иона с 12,4 до 0,14 ppm, фосфат-иона с 0,55 до 0,06 ppm;
- для большинства металлов до значений не более 3 ppm.

Падение концентрации водорода перекиси в статическом эксперименте не превышало 0,15%/сутки.

Литература

1. Сагындыков А.Б., Калкозова Ж.К., Яр-Мухамедова Г.Ш., Абдуллин Х.А. Создание наноструктурированной поверхности кремния методом селективного химического травления //Журнал технической физики, 2017, том 87, вып. 11, - 1673-1676 с.
2. Шангереева Б.А., Муртазалиев А.И., Шангереев Ю.П. Способ очистки поверхности кремниевых пластин для изготовления мощных транзисторов // Инновационная наука № 11/2015, 2015 - 133-135 с.
3. SEMI C30-0301 SPECIFICATIONS AND GUIDELINES FOR HYDROGEN PEROXIDE, 2001 - 7 с.
4. Цуцуран В. И., Петрухин Н. В., Гусев С. А. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив: Учеб. - Москва: МО РФ, 1999 - 332 с.

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 554.654.2

ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Адилова С.С.¹, Дровосеков А.Б.², Поляков Н.А.^{1,2}, Малкин А.И.²

¹ РХТУ, Россия 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9;

² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: sabina.adilova3@yandex.ru

Разработаны общие подходы к получению высокоэнергетических композиционных электрохимических покрытий (КЭП), обладающих высокой теплотворной способностью при детонационном воздействии.

General approaches have been developed for obtaining high-energy composite electrochemical coatings (SEC) with high calorific value under detonation exposure.

Для формирования высокоэнергетических КЭП были сформулированы следующие подходы:

1. Качественные КЭП Ni-B и Ni-B₄C возможно осаждать как из водных электролитов никелирования (сульфаматный), так и из электролитов на основе ГЭР, однако, для достижения идеальных стехиометрических условий (содержание B в покрытии 25 ат.%) необходимо использовать электролиты ГЭР смеси холина хлорид – этиленгликоль, позволяющих получать покрытия с содержанием бора до 30 ат.%. Из ГЭР–электролитов смеси холина хлорид – мочевины осаждаются покрытия с содержанием бора 22,1 ат.%, а из водных электролитов (сульфаматный) – с максимальным содержанием 10,2 ат.%.

2. Для получения КЭП с равномерным распределением дисперсной фазы по поверхности электрода следует использовать электролиты на основе глубоких эвтектических растворителей (ГЭР), поскольку они имеют высокую вязкость, и, соответственно, удерживают частицы во взвешенном состоянии даже при самом слабом перемешивании, в отличие от водных электролитов, которые требуют интенсивного перемешивания (от 200 об/мин) во время осаждения.

3. Следует использовать электролиты на основе ГЭР смеси холина хлорид – мочевины при осаждении КЭП с Al (Ni-Al), поскольку данные электролиты содержат низкую концентрацию растворенного кислорода, являющегося окислителем металлического алюминия.

4. Электролиты на основе ГЭР смеси холина хлорид – мочевины нельзя перемешивать слишком интенсивно (допустимо до 200 об/мин). Также нельзя нагревать электролиты свыше 60°C. Вышеперечисленное приводит к интенсивному пенообразованию.

УДК 620.193.3

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$
В КИСЛОМ ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ
ПЕРОКСИД ВОДОРОДА ¹****Воркель В.А., Рыбкина А.А.**

*Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп.4.
e-mail: vvorkel@mail.ru*

Методами ЭИС исследовано влияние H_2O_2 на количественные показатели пассивного состояния $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ в кислом хлоридном растворе. Установлено незначительное ухудшение защитной способности пассивного слоя с ростом содержания H_2O_2 . Эффективность пассивного состояния $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ была выше, чем у стали 316L.

The influence of H_2O_2 on the quantitative features of the passive state of $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ in the acidic chloride solution was studied via EIS methods. A slight deterioration of the passive layer's protective ability with increasing H_2O_2 content was demonstrated. The efficiency of the $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ passive state was higher than that of 316L steel.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – это металлические материалы сложного состава, в которых элементы смешаны в близких или равных количествах и содержание каждого составляет от 5 до 35 ат.%. Особенности состава и микроструктуры ВЭС определяют их физико-химические свойства, позволяющие им конкурировать с традиционными сплавами. Так, ранее было показано [1], что сплав $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ в растворе 0,6 М NaCl + 0,1 М HCl продемонстрировал потенциал питтингообразования на 900 мВ положительнее и ширину пассивной области в 4 раза больше, чем сталь 316L. К тому же, сталь 316L оказалась подвержена межкристаллитной коррозии при свободном потенциале в присутствии 10 мМ H_2O_2 . Результаты испытаний свидетельствовали о принципиальной возможности использования ВЭС $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ в хлоридных и сильно окислительных растворах. В этой связи целью настоящей работы было определение количественных показателей пассивного слоя, характеризующих устойчивость и защитную способность пленки на поверхности ВЭС $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ в кислом растворе, содержащем хлорид-ионы и окислитель.

ВЭС $\text{CoCrFeNiMo}_{0,4}$ был получен методом вакуумно-дуговой плавки и отожжен при 900 °С в течение 1 часа для снятия остаточных напряжений. Испытания проводили в фоновом растворе 0,6 М NaCl + 0,1 М HCl, а также в присутствии H_2O_2 (10, 50 и 100 мМ). Пассивное состояние исследовали с помощью поляризационных измерений в потенциодинамическом режиме (скорость развертки 0,2 мВ/с) и электрохимической импедансной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

спектроскопией (частоту переменного тока меняли от 10^4 до 10^{-1} Гц при амплитуде потенциала 10 мВ). Зависимости мнимой части импеданса от потенциала в пассивной области были получены в диапазоне от +0,3 до +0,7 В (н.в.э.) при частоте переменного тока 1 кГц и амплитуде потенциала 10 мВ. При проведении измерений с наложением переменного сигнала электрод предварительно пассивировали в рабочем растворе при потенциале +0,7 В (н.в.э.) в течение 10^4 секунд. Частотные спектры электрохимического импеданса получали при том же опорном потенциале. По результатам обработки спектров определяли толщину пассивного слоя d [2], а концентрацию носителей заряда в нем N_d рассчитывали с помощью анализа по Мотту–Шоттки.

В условиях естественной аэрации фонового раствора и в присутствии H_2O_2 все потенциалы коррозии оказались в пассивной области. При потенциалах положительнее +0,8 В (н.в.э.) анодный ток увеличивался с концентрацией H_2O_2 , а также в присутствии окислителя наблюдалось уменьшение потенциала питтингообразования. Пассивные слои обладали n-типом проводимости, что свидетельствовало о переносе заряда преимущественно кислородными вакансиями.

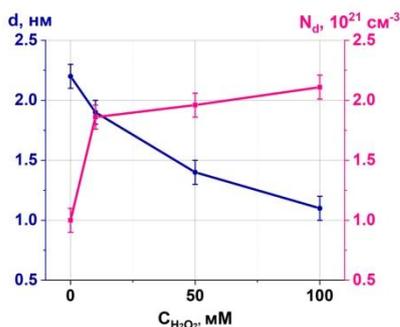


Рис. 1. Зависимость d и N_d от концентрации H_2O_2 .

С ростом содержания H_2O_2 в растворе d уменьшалась, а N_d увеличивалась так, как показано на рисунке 1. В совокупности эти факторы демонстрировали снижение защитной способности пассивного слоя. Тем не менее, негативное влияние H_2O_2 оказалось слабым, что свидетельствовало о высокой устойчивости и защитной способности пленки. Было показано, что в фоновом растворе при потенциале +0,4 В (н.в.э.) пассивный слой на поверхности стали 316L

обладал меньшей толщиной и большей концентрацией дефектов ($d=1,0$ нм; $N_d=1,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) по сравнению с ВЭС $CoCrFeNiMo_{0,4}$ ($d=1,6$ нм; $N_d=1,1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$).

Литература

1. Vorkel V.A., Bogdanov R.I., Pukhareva N.A., Ignatenko V.E., Rybkina A.A., Voennov A.V., Marshakov A.I. Corrosion performance comparison of CoCrFeNi-based high-entropy alloys and austenitic stainless steels in acidic oxidizing chloride solutions // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2024. Vol. 13. № 3. pp. 1394–1422. [10.17675/2305-6894-2024-13-3-3](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-3-3)
2. Zhang Z., Ter-Ovanessian B., Marcelin S., Normand B. Investigation of the passive behavior of a Ni-Cr binary alloy using successive electrochemical impedance measurements // Electrochim. Acta. 2020. Vol. 353. [10.1016/j.electacta.2020.136531](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136531)

УДК 544.653.23

**КИНЕТИКА РОСТА ТЕРМОСТОЙКОГО ЭРОЗИОННОСТОЙКОГО
ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ ВТ-14****Гришин П.Н., Монахова Е.П.***НИТУ МИСИС, Россия 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4**e-mail: grishin.p2014@yandex.ru*

Известно [1-3], что рост износостойких покрытий на титановых сплавах протекает по трем механизмам: миграционно-диффузионный – миграция и диффузия катионов металла к внешней границе раздела фаз на участках, прилегающих к микрозарядам (1-ый механизм); термохимическое преобразование - осаждение ионов и полианионов из электролита (2-ой механизм); высокотемпературное окисление металлического основы дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные анодные микрозаряды (3-ий механизм). Рост покрытий по 1-му механизму первоначально приводит к высокой скорости роста покрытия. Однако он быстро заканчивается вследствие увеличения толщины покрытия, образования в нем пор и соединений, через которые практически не диффундируют катионы титана. При получении износостойких покрытий на алюминиевых сплавах вследствие низкой концентрации точечных дефектов практически не реализуется рост покрытия по 1-му механизму. К сожалению, покрытия, сформированные на титановых сплавах, не обладают высокими эрозионной стойкостью и термостойкостью при температуре приблизительно 700 С°. Получаемые черные покрытия на титановых сплавах, растрескиваются и сходят с их поверхности.

В данной работе вводили в силикатный (30г/л $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9\text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ - плотность 1,27 г/см³) электролит борную кислоту (4 г/л H_3BO_3) для получения оплавленных термостойких и эрозионностойких покрытий. Процесс проводили при плотности тока 10 А/дм² с длительностью от 10 до 40 мин. Первоначально скорость роста покрытия является высокой, а затем уменьшается и становится практически постоянной (рис.1).

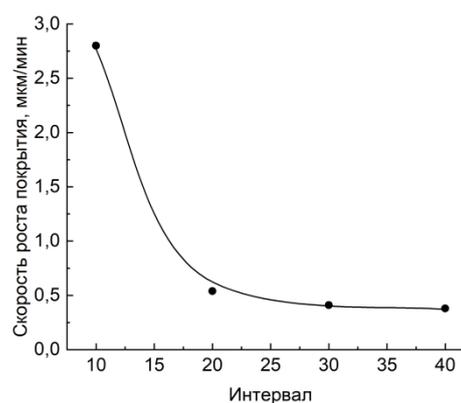


Рис. 1. Средняя скорость роста толщины покрытия (v мкм/мин) в различном интервале проведения

Эти данные (рис. 2) и данные микрорентгеноспектрального анализа (таблица 1) указывают, что первоначально рост покрытия протекает в основном по 1-му механизму. Получаемое покрытие в течение 20 минут имеет высокую эрозионную стойкость и термостойкость - не менее 10 циклов при нагреве до 700 С°.

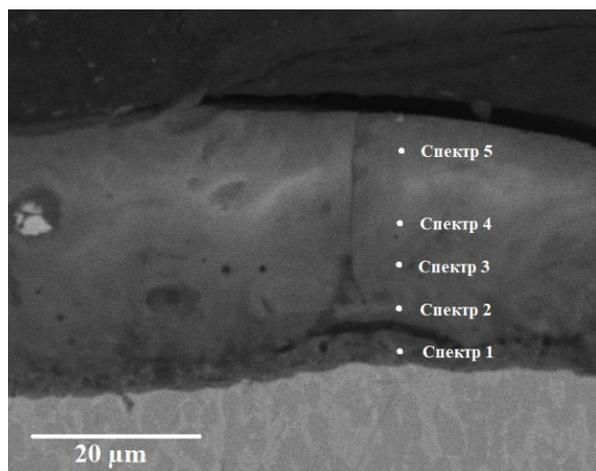


Рис. 2. Микрофотография поперечного шлифа образца ПЭО из сплава ВТ-14

Таблица 1. Элементный состав ПЭО покрытия на сплаве ВТ14 в точках, указанных на рис.2

Номер спектра	O	Si	Ti	V	Al
1	48,9	24,4	22,3	3,4	1,0
2	53,4	25,7	16,5	3,0	1,4
3	56,4	27,8	11,5	3,3	1,0
4	55,4	37,9	3,9	2,4	0,4
5	48,6	39,4	7,6	4,0	0,4

Литература

1. А.Г. Ракоч, А.В. Дуб, А.А. Гладкова. Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых сплавов. – Москва: Изд. Дом МИСиС, 2017.-160 с.
2. Sun X.T., Jiang Z.H., Xin S.G., Yao Z.P. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α -Al₂O₃ produced by microarc oxidation on Ti-6Al-4V alloy // Thin Solid Films. 2005. V. 471. P. 194-199.

УДК 620.197.3

**ОСОБЕННОСТИ КАМЕРНОЙ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ
АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ СМЕСЬЮ ОКТАДЕЦИЛАМИНА И
БЕНЗОТРИАЗОЛА****Караулова А.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: karau11@yandex.ru*

Определены оптимальные температура и продолжительность камерной обработки стали смесью октадециламина и 1,2,3-бензотриазола. Показано, что соотношение компонент смеси влияет на эффективность защиты ингибитора. Проведена оценка взаимного влияния компонентов при различных способах их введения в камеру.

The present study determines the optimal temperature and duration of the chamber treatment of steel with a mixture of octadecylamine and 1,2,3-benzotriazole. It has been demonstrated that the ratio of the components of the mixture exerts a significant influence on the effectiveness of the inhibitor protection. The mutual influence of the components with different methods of their introduction into the chamber has been evaluated.

В последние годы интенсивно развивается камерный способ парофазной защиты металлов и сплавов.

Камерная обработка (КО) металлоизделий производится в герметичном объёме при повышенных температурах в парах малолетучих соединений [1, 2]. Работы демонстрируют эффективность данного метода на стали, цинке, меди. В работах [3-10] показано, что такой метод обработки обеспечивает эффективную защиту стали, меди, цинка и алюминиевого сплава.

Эффективным камерным ингибитором (КИН) коррозии стали является смесь октадециламина (ОДА) и 1,2,3-бензотриазола (БТА), защитные свойства смеси которых значительно превосходят свойства индивидуальных соединений [6].

По результатам коррозионных испытаний в условиях периодической конденсации влаги было получено, что оптимальные температура и продолжительность КО стали в парах смеси ОДА и БТА – 120°C и 1 час соответственно.

В ходе коррозионных и электрохимических испытаний было определено, что защитное последствие (ЗП) адсорбционных плёнок смесевое КИН находится в зависимости от массового соотношения компонентов ингибитора.

Наблюдался антагонизм компонентов КИН при КО гомогенизированной смесью ОДА и БТА, который может быть обусловлен кислотно-основным взаимодействием компонентов. При отдельном

введении ОДА и БТА во время КО, антагонизма между соединениями не наблюдалось.

Изученные КИН замедляли коррозионные процессы на стали путём блокировки её поверхности.

Литература

1. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н. и Кузнецов Ю.И. Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии // Практика противокоррозионной защиты.-2017.-№ 4. -7–12.
2. Андреев Н.Н., Гончарова О.А., Кузнецов Ю.И., Лучкин А.Ю. Пат. 2649354 РФ, Способ защиты металлов от атмосферной коррозии, 02.04.2018.
3. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreev N.N., Grafov O.Yu., Makarova O.S., Kuznetsov I.A. and Vesely S.S. Chamber Protection of Zinc with Ethylhexanoic Acid // Materials. -2023.-V. 16.-№1.-3679.
4. Luchkin A.Yu., Makarova O.S., Vesely S.S., Goncharova O.A. and Andreev N.N. Ethylhexanoic acid as a chamber inhibitor of zinc-plated steel // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. -2023.-V. 12.-№2.-586–596.
5. Goncharova O.A., Kuznetsov D.S., Andreev N.N., Kuznetsov Yu.I., Andreeva N.P. and Vesely S.S. Corrosion screening of chamber inhibitors for an aluminum alloy // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. -2019.-V.8.-№2.-257–267.
6. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Kuznetsov Yu.I., Andreev N.N., Andreeva N.P. and Vesely S.S. Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. -2018.-V.7.-№2.-203–212.
7. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreev N.N., Andreeva N.P. and Vesely S.S. Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. -2018.-V.7. -№ 4, -657–672.
8. Goncharova O.A., Andreev N.N., Luchkin A.Yu., Kuznetsov Yu.I., Andreeva N.P. and Vesely S.S. Protection of copper by treatment with hot vapours of octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and their mixtures // Materials and Corrosion. -2019.-V.70. -№1, -161–168.
9. Goncharova O.A., Kuznetsov Yu.I., Andreev N.N., Luchkin A.Yu., Andreeva N.P. and Kuznetsov D.S. A new corrosion inhibitor for zinc chamber treatment // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. -2018.-V.7. -№ 3.-340–350.
10. Караулова А.В., Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н. О влиянии соотношения октадециламина и бензотриазола на защитные свойства их смеси при камерной обработке стали // Коррозия: защита материалов и методы исследований. -2024. -№1, -106-118.

УДК: 620.197.3

**ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ: МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ И
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ****Козырева В.А.***АГТУ-ВШН, Россия 423462, ул. Советская, д.186а**e-mail: wiki180905@mail.ru*

В данной статье представлен обзор современных знаний о механизмах действия ингибиторов коррозии и их эффективности в различных промышленных применениях. Рассмотрены основные типы ингибиторов, классифицированные по механизму воздействия, включая адсорбционные, пассивирующие, осадкообразующие и нейтрализующие ингибиторы. Проанализированы факторы, влияющие на эффективность ингибирования, такие как концентрация ингибитора, температура среды, pH и состав коррозионной среды. Приведены примеры успешного применения ингибиторов коррозии в различных отраслях промышленности, включая нефтегазовую, химическую, энергетическую и водное хозяйство. Обсуждены перспективы разработки новых, экологически безопасных ингибиторов коррозии.

This article provides an overview of current knowledge about the mechanisms of action of corrosion inhibitors and their effectiveness in various industrial applications. The main types of inhibitors classified by the mechanism of action, including adsorption, passivation, sedimentation and neutralizing inhibitors, are considered. The factors influencing the effectiveness of inhibition, such as the concentration of the inhibitor, the temperature of the medium, the pH and the composition of the corrosive medium, are analyzed. The examples of successful application of corrosion inhibitors in various industries, including oil and gas, chemical, energy and water management, are given. Prospects for the development of new, environmentally friendly corrosion inhibitors were discussed.

Значительные экономические и промышленные риски обусловлены коррозией металлов. Ингибиторы, добавленные в малых концентрациях для замедления коррозии, – эффективный защитный метод, эффективность которого зависит от множества факторов. Для разработки эффективных и экологически чистых ингибиторов важно понимание их механизмов действия.

Для оценки влияния ингибиторов коррозии (имидазолин, L-цистеин, композиция) на углеродистую сталь Ст₃ использовалась модельная среда (3.5% NaCl, CO₂-насыщение, pH 6.0, 100 ppm ингибитора). Методика включала: подготовку образцов (шлифовка, полировка, обезжиривание), гравиметрические испытания (72 ч, 25°C, расчет скорости коррозии по потере массы) и электрохимические измерения (потенциодинамическая поляризация, трехэлектродная схема, Elins P-20X, определение E_{кор} (потенциал коррозии) и i_{кор} (плотность тока коррозии). Обеспечена статистическая значимость (три повторности). [1,2]

Гравиметрические и электрохимические тесты подтвердили защитный эффект всех исследованных ингибиторов для углеродистой стали. Имидазолин (Ингибитор 1) снизил скорость коррозии на 66.7%, L-цистеин (Ингибитор 2) – на 46.7%. Композиция (Ингибитор 3) показала наилучшие результаты (80.0%), что свидетельствует о синергии: быстрая адсорбция имидазолина и стабилизация пленки аминокислотой. Электрохимические данные подтвердили гравиметрические, продемонстрировав наименьшую плотность тока коррозии $i_{кор}$ для композиции. Незначительное смещение $E_{кор}$ указывает на смешанный механизм ингибирования.[3]

Исследование оценило эффективность ингибиторов коррозии (имидазолин, L-цистеин, композиция) для защиты углеродистой стали. Подтверждено ингибирующее действие имидазолина и L-цистеина. Композиция показала синергетический эффект и превосходит отдельные ингибиторы по степени защиты. Электрохимические измерения подтвердили данные гравиметрии и дополнили понимание механизмов. Результаты применимы для разработки эффективных ингибиторов для нефтегазовой отрасли и других сфер. Планируется оптимизация состава, изучение влияния факторов и испытания в реальных условиях.

Ингибиторы коррозии являются эффективным и экономически выгодным способом защиты металлов от коррозии в различных промышленных применениях. Выбор и применение ингибитора коррозии должны основываться на понимании механизмов его действия и факторов, влияющих на его эффективность. Разработка новых, экологически безопасных ингибиторов коррозии является важной задачей, направленной на снижение негативного воздействия промышленности на окружающую среду.

Литература

1. Фролова, Л. А. Ингибиторы коррозии для защиты оборудования нефтегазовой промышленности : монография / Л. А. Фролова, В. И. Кузнецов. – 2-е изд., стер. – Санкт-Петербург : Лань, 2022. – 256 с. – ISBN 978-5-8114-9823-1.
2. Григорьев, В. П. Ингибиторы коррозии металлов. Теория и практика / В. П. Григорьев, С. А. Оленин. – Москва : ИЦ "Интерлаб", 2006. – 352 с. – ISBN 5-89826-024-5.
3. Мигаль, В. П. Влияние ингибиторов коррозии на электрохимическое поведение стали в хлоридных растворах / В. П. Мигаль, А. Ю. Закусилов, А. В. Шевцов. – Текст : непосредственный // Защита металлов. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 425–431.

УДК 620.197

**БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ
МОЛИБДАТОВ НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ АМГЗ¹****Коновалов А.С.***ИФХЭ РАН, 119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4;**e-mail: osvpkz@outlook.com*

Алюминиевые сплавы являются востребованными материалами в различных областях промышленности, однако их антикоррозионные свойства не идеальны и нуждаются в улучшении. Одним из вариантов защиты алюминиевых сплавов от коррозии являются защитные конверсионные покрытия, получаемые методом химического оксидирования в растворах на основе молибдатов.

Aluminum alloys are popular materials in various industries, but their anti-corrosion properties are not ideal and need to be improved. One of the options for protecting aluminum alloys from corrosion is protective conversion coatings obtained by chemical oxidation in molybdate-based solutions.

В ходе исследований были разработаны конверсионные составы для химического оксидирования с целью улучшить коррозионную стойкость алюминиевого сплава АМГЗ [1, 2]. Исследованные составы были на основе молибдата натрия и фосфорномолибденовой кислоты. Также был протестирован ряд модифицирующих добавок. Нанесение покрытий производилось при температуре 80°C, до pH 1,9 растворы доводили с помощью фосфорной кислоты. Полученные конверсионные покрытия наполняли в растворе ингибитора коррозии, что должно было дополнительно усилить покрытия.

С помощью поляризационных измерений и рентгенофотоэлектронного микроанализа были определены сравнительные защитные свойства покрытий, полученных в различных конвертирующих составах, и состав покрытий. Согласно спектрам рентгенофотоэлектронного микроанализа покрытия состоят преимущественно из оксидов и фосфатов алюминий и молибдена, причём в составе покрытий, полученных в растворе на основе фосфорномолибденовой кислоты доля соединений молибдена выше, чем в покрытиях, полученных в растворе на основе молибдата натрия. Поляризационные кривые показали, что эта разница в составе и структуре покрытий влияет на адсорбцию ингибитора коррозии в процессе наполнения оксидных плёнок. Покрытия, получаемые в растворе на основе молибдата натрия, по-видимому, характеризуются более высокой плотностью и хуже подвергаются процессу наполнения в сравнении с покрытиями на основе фосфорномолибденовой кислоты. Протестированные модифицирующие добавки также влияют на покрытия по-разному. Так, органические добавки лучше работают в составах на основе молибдата натрия, в то время как неорганические добавки оказывают лучшее влияние на покрытия, получаемые в растворах на основе фосфорномолибденовой кислоты.

Литература

1. В.С. Синяевский и В.Д. Васильков, Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986, С. 386.
2. Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов. Под ред. Джозефа Р. Дейвиса. М.: НП «АПРАЛ», 2016, С. 333.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 620.197.3

ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМГ6 ИЗ ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ АЛКИЛФОСФАТОВ

Куделина А.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И.

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов
ИФХЭ РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
e-mail: kudelina99.99@mail.ru*

В работе показана возможность получения защитных пленок на поверхности алюминиевого сплава АМг6 из этанольных растворов смеси моно- и дидодецилфосфатных эфиров (сДДФ). Электрохимическими и коррозионными испытаниями установлено, что лучшими защитными свойствами обладают пленки, сформированные из раствора 10 мМ сДДФ.

The paper shows the possibility of obtaining protective films on the surface of aluminum alloy АМg6 from ethanol solutions of mono- and didodecyl phosphate ester mixture (mDDPh). Electrochemical and corrosion tests showed that films formed from 10 mM mDPPh solution have the best protective properties.

Алюминиевые сплавы широко применяются как конструкционные материалы благодаря их высокой коррозионной устойчивости в атмосферных условиях за счет образования на поверхности оксидной пленки. Однако во влажной атмосфере при попадании агрессивных хлорид анионов, формирующаяся естественная пленка может локально разрушаться, значительно сокращая срок эксплуатации конструкций из алюминиевых сплавов [1].

Ранее для повышения коррозионной стойкости алюминия и его сплавов в качестве ингибиторов коррозии (ИК) использовали соединения шестивалентного хрома благодаря их способности залечивать небольшие дефекты в покрытиях. Однако из-за высокой токсичности хроматов их использование ограничивается и заменяется более безопасными ИК [2].

Исследователей особое внимание привлекают органические ИК, способные к образованию тонких супергидрофобных (СГФ) пленок на поверхности металлов, в том числе и алюминиевых сплавов [3].

Одними из наиболее распространенных органических ИК являются фосфорсодержащие соединения. Среди них перспективными с экологической точки зрения ИК являются алкилфосфаты (моно- и дизамещенные эфиры фосфорной кислоты), эффективность которых обуславливается способностью к комплексообразованию и образованию гидрофобных пассивных пленок [4].

В настоящей работе изучена возможность получения СГФ защитных пленок из этанольных растворов смеси эфиров фосфорной кислоты

(монододецилфосфата и дидодецилфосфата, сДДФ) на поверхности алюминиевого сплава АМг6 после предварительного травления в 10%-ном растворе NaOH. Устойчивость полученных СГФ покрытий в растворах сДДФ сравнивалась с аналогичной СГФ обработкой поверхности сплава в растворах додецилфосфоновой (ДДФК) и додекановой (ДДК) кислот.

Эффективность защиты сплава АМг6 оценивалась электрохимическими испытаниями в нейтральном боратном буферном растворе с содержанием 0,01 М NaCl, а также коррозионными испытаниями в камере тепла и влаги.

Обработка сплава в этанольном растворе сДДФ при $C=10$ ммоль/л в течение 1,5 ч приводит к формированию на поверхности СГФ пленки, для которой величина краевого угла оказывается наибольшей $\Theta_c=156^\circ$, в то время как для ДДФК $C=1$ ммоль/л это значение не превышает 153° . Менее эффективной в достижении СГФ состояния оказалась ДДК с $C=10$ ммоль/л, а $\Theta_c=143^\circ$.

Поляризационные измерения образцов сплава АМг6 с СГФ пленками ИК в нейтральном хлоридсодержащем боратном буферном растворе, показали, что защитные слои исследованных соединений эффективно препятствуют локальной депассивации сплава. Лучшей защитной способностью обладают пленки додецилфосфатов, сформированные при $C=10$ ммоль/л. Высокая защитная эффективность этих СГФ слоев также подтверждается коррозионными испытаниями в условиях влажной атмосферы. Время до появления первых коррозионных поражений (τ_1) оказывается в 15 раз выше, чем для образцов без СГФ покрытия, для которых $\tau_1=1$ сут. а образцы полностью подвергаются коррозии (τ_2) только через 18 сут. Таким образом, СГФ пленки, полученные из раствора сДДФ, не уступают пленкам, сформированным из раствора ДДФК.

Литература

1. *Mondolfo L.F.* Aluminum Alloys: Structure and Properties // Elsevier. 2013. 982 p.
2. *Xhanari Kl., Finsgar M.* Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review // Arab. J. Chem. 2019. Vol. 12. P. 4646–4663.
3. *Kuznetsov Yu.I., Red'kina G.V.* Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media // Coatings. 2022. Vol. 12. no. 2. P. 149.
4. *Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Казанская Г.Ю.* Об ингибирующем действии диалкилфосфатов при депассивации металлов // Защита металлов. 2000. Т. 36, № 4, С. 390–394.

УДК 620.197.3

ЗАЩИТА ЦИНКА И ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ КАМЕРНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ

Макарова О.С.

*Лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов ИФХЭ РАН,
Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: olga.byvsheva.99@mail.ru*

В работе рассматривается возможность применения камерной защиты цинка и оцинкованной стали. По результатам коррозионных исследований выбрана 2-этилгексановая кислота. Комплексом ускоренных коррозионных, электрохимических и физических методов детально изучены особенности камерной обработки, свойства и определен механизм действия ингибитора.

The paper considers the possibility of using chamber protection of zinc and galvanized steel. Based on the results of corrosion studies, 2-ethylhexanoic acid was selected. A complex of accelerated corrosion, electrochemical, and physical methods has studied in detail the features of chamber processing, properties, and mechanism of action of this inhibitor.

Парофазная защита – эффективный способ защиты металлов и их сплавов от атмосферного воздействия. Среди парофазных средств защиты известны: летучие (ЛИК) и камерные (КИН) ингибиторы коррозии. ЛИК применяются на практике уже более 75 лет [1], однако они не лишены своих недостатков: необходимость совместной герметизации ингибитора и металлоизделия на протяжении всего времени защиты; ограниченность выбора веществ в качестве ЛИК (применимы вещества только с высоким давлением пара). Таких недостатков лишены КИН.

Применение КИН – интенсивно развивающийся способ пассивации металлических изделий. Обработка камерным способом заключается в пассивации металлов в герметичной ячейке (камере), содержащей малолетучий (при н.у.) ингибитор. Камера нагревается, ингибитор испаряется и в виде паров адсорбируется на металле, формируя на нем тонкие адсорбционные пленки. Эти пленки при оптимальном подборе ингибитора и условий обработки (температура и продолжительность) способны длительное время защищать металл от атмосферной коррозии после извлечения его из камеры.

Ранее уже были разработаны КИН для различных металлов: стали, меди, магния, алюминия [2–4]. В данной же работе были рассмотрены возможность применения КИН для защиты цинка и оцинкованной стали и изучение свойств выбранных соединений.

Работу начали со скрининга защитных свойств в отношении цинка индивидуальных веществ. По результатам эксперимента наиболее эффективной оказалась 2-этилгексановая кислота (2ЭГК) [5].

Следующим этапом было более детальное изучение свойств и механизма действия 2ЭГК. По результатам коррозионных испытаний в камере соляного тумана было установлено, что оптимальные условия камерной обработки цинка и оцинкованной стали совпадают (продолжительность - 1 час, температура - 100°C). Результаты электрохимических методов показали, что поверхностные слои, формируемые на цинке и оцинкованной стали при камерной обработке и последующей выдержки его на воздухе пассивируют металл и стабилизируют его пассивное состояние.

Капельным методом была оценена способность пленок 2ЭГК к самозалечиванию, в качестве индикаторного раствора использовался 5% раствор ацетата свинца. Механическое повреждение целостности адсорбционного покрытия нарушало его защитные свойства. Однако спустя сутки защитные свойства адсорбционных слоев внутри царапины частично восстанавливались, что говорит о способности 2ЭГК к самозалечиванию.

Для понимания механизмов структурирования поверхностных пленок 2ЭГК была проведена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Результаты эксперимента показали, что при камерной обработке цинка в оптимальных условиях на его поверхности кислота реагирует с металлом и поверхностным оксидом с образованием основной соли $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO-Zn-OH$. После извлечения цинка из камеры и выдержки его на открытом воздухе основная соль дегидратируется и превращается в соединение формулы $C_4H_9-CH(C_2H_5)-COO-Zn-O-Zn-OOC-CH(C_2H_5)-C_4H_9$, ответственное за защиту металла.

Литература

1. Розенфельд И.Л., Ингибиторы атмосферной коррозии / В.П. Персианцева –Москва: Наука, 1985. – 279 с.
2. Tsvetkova I.V., Luchkin A.Yu., Goncharova O.A., Veselyi S.S., Andreev N.N., Chamber inhibitors of steel corrosion based on lauric acid // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2021. – V.10. – №1. – С. 107-119.
3. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreeva N.P., Kasatkin V.E., Vesely S.S., Andreev N.N., Kuznetsov Yu.I., Mutual Effect of Components of Protective Films Applied on Copper and Brass from Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors. // Materials. – 2022. – V.15. - №4. – С. 1541.
4. Luchkin A.Yu., Goncharova O.A., Andreev N.N., Arkhipushkin I.A., Kazanskiia L.P., Kuznetsov Yu I., 5-Chloro-1,2,3-benzotriazole as a Chamber Corrosion Inhibitor for the MA8 Magnesium Alloy // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2021. – V.57. - №7. – С. 1319-1327.
5. Luchkin A.Yu., Goncharova O.A., Kuznetsov D.S., Tsvetkova I.V., Makarova O.S., Sudorgin D.M., Vesely S.S., Andreev N.N., Screening of individual organic compounds as chamber corrosion inhibitors// International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2022. – V.11. - №1. – С. 257-265.

УДК 544.654.2

ДИФУЗИОННОСВЯЗАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Ni, Co и Cr¹

**Малий И.В.¹, Крутских В.М.², Поляков Н.А.³,
Ботрякова И.Г.⁴, Алиев О.Д.⁵**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: 5krestonosec5@mail.ru*

В работе рассматривается возможность образования диффузионных связей как между отдельными слоями двухслойных гальванических покрытий Ni-Co-P/Cr и Co-P/Cr, так и с металлом-основой Ст3. С металлом-основой Ст3 также рассматривалось покрытие Ni-P.

In this study we examine the possibility of the formation of diffusion bonds both between individual layers of two-layer galvanic coatings Ni-Co-P/Cr and Co-P/Cr, and with the base metal St3. Ni-P coating with the base metal St3 was also considered.

Диффузионные связи значительно повышают как адгезию покрытий, так и могут улучшать некоторые другие свойства, в частности коррозионно-защитные. Для гальванических осадков такой подход особенно актуален при нанесении покрытий на высоколегированные стали, никелевые и никель-хромовые сплавы и т.п. основы, для которых требуются особые способы подготовки поверхности из-за их высокой склонности к пассивации.

Ранее нами были разработаны покрытия для алмазного режущего инструмента с многослойными гальваническими связками: на основе никеля и слоев никель/хром [1]. Покрытия такого инструмента испытывают повышенные нагрузки и наносятся, в том числе, на легированную сталь типа 10X18H10T.

В работе рассматривается возможность образования диффузионных связей как между отдельными слоями двухслойных гальванических покрытий Ni-Co-P/Cr и Co-P/Cr, так и с металлом-основой Ст3, с которой также рассматривалось покрытие Ni-P. Покрытия с диффузионными связками обладают повышенной адгезией и механическими свойствами, в следствие чего способны выдерживать куда большие нагрузки и температуры.

Подслои Ni-Co-P и Co-P представляли собой химико-каталитические покрытия с различным соотношением компонентов сплава. Финишный слой Cr наносили из сульфатно-оксалатного раствора Cr(III). Диффузионный отжиг проводили в вакууме. Распределение элементов в слоях исследовали на шлифах методом микрорентгеноспектрального анализа, микроструктуру шлифов - с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Показана принципиальная возможность формирования межслойных диффузионных связей в системах Ст3/Ni-Co-P/Cr, Ст3/Co-P/Cr, Ст3/Ni-Co-P, Ст3/Ni-P и Ст3/Co-P

Литература

1. Патент RU 2785208. Поляков Н.А., Малий И.В. Способ изготовления алмазного режущего инструмента с металлической гальванической связкой никель-хром.

¹ Работа поддержана Минобрнауки РФ.

УДК 678.019.391

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАРЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНА СКУ-ПФЛ-100 ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ МОРСКОЙ ВОДЫ¹****Мельников В.В., Ненашева Т.А., Далинкевич А.А.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: baited@mail.ru*

Изучена кинетика диффузии морской воды (водный раствор морской соли, 37‰) в полиуретане СКУ-ПФЛ-100. Установлены закономерности и определены параметры диффузии и сорбции морской воды в полиуретане в температурном интервале 20÷80 °С.

The kinetics of seawater diffusion (aqueous solution of sea salt, 37‰) in polyurethane SKU-PFL-100 was studied. The patterns were established and the parameters of diffusion and sorption of seawater in polyurethane in the temperature range of 20÷80 °C were determined.

Получены прогнозные оценки значений равновесного влагосодержания, коэффициента диффузии морской воды в СКУ-ПФЛ и времени водонасыщения полиуретанового покрытия в эксплуатационном интервале температур.

Представлены результаты по влиянию времени выдержки образцов полиуретана СКУ-ПФЛ-100 в морской воде на их механические характеристики при растяжении.

Показано, что сорбция морской воды заметно снижает эффективную жесткость полимера; кривые растяжения выдержанных в морской воде образцов всегда идут существенно ниже, чем исходных.

Установлено, что, при умеренной температуре (20 и 45 °С) старение материала происходило на физической (физико-химической) стадии и гидролиз полимерных цепей практически не проявлялся. При температуре 60 и 80 °С гидролиз полимерной сетки был замечен и особенно сильно проявлялся у образцов, состаренных при 80 °С.

Найдено, что снижение прочности полимера на физической стадии его старения при воздействии морской воды происходит линейно с ростом равновесной концентрации сорбированной воды.

Полученная зависимость может быть использована для прогнозных оценок старения полимера в морской воде.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

УДК 620.197.3

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОСТОБРАБОТКИ НА
ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК
ОКТАДЕЦИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ
ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ**

Рожков А.С., Редькина Г.В., Графов О.Ю.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: rozhkov_andrew@mail.ru*

В работе исследовано влияние термической постобработки пленок октадецилфосфоновой кислоты на оцинкованной стали на их противокоррозионную эффективность в атмосферных условиях. Исследованы структура, состав, защитные и гидрофобные свойства алкилфосфонатных слоев. Показано, что постобработка при 100 °С позволяет получить пленки с наиболее высокими защитными свойствами.

The influence of thermal post-processing on octadecylphosphonic acid films on galvanized steel was investigated in terms of their anticorrosion efficiency under atmospheric conditions. The structure, composition, protective and hydrophobic properties of the alkylphosphonate layers were characterized. The results showed that post-treatment at 100 °C allows obtaining films with the highest protective properties.

Гальванически оцинкованная сталь широко применяется в строительстве, автомобилестроении и производстве бытовой техники благодаря сочетанию таких свойств как прочность и коррозионная стойкость. Однако в некоторых случаях цинковые покрытия нуждаются в дополнительной защите, например, при хранении и транспортировке для сохранения декоративных свойств оцинкованных изделий и продления их срока службы, особенно в атмосферных условиях высокой влажности воздуха или в присутствии хлоридов.

Ранее для повышения коррозионной стойкости оцинкованной стали широко применялась хроматная пассивация в растворах на основе соединений хрома (VI), заключающаяся в формировании на поверхности металла защитного слоя. Однако, в связи с высокой токсичностью и канцерогенностью хроматов в настоящее время их использование ограничено экологическими нормами и стандартами безопасности, что обуславливает необходимость разработки альтернативных, экологически безопасных методов защиты.

Среди множества ингибиторов коррозии на сегодняшний день большое внимание исследователей привлекают органические вещества, способные образовывать самоорганизующиеся слои на поверхностях металлов и сплавов, обладающие полифункциональными свойствами (противокоррозионными, гидрофобными и др.). Из них алкилфосфоновые кислоты представляют собой перспективную альтернативу токсичным соединениям хрома (VI) для защиты оцинкованной стали от коррозии благодаря способности формировать на поверхности металлов устойчивые

наноразмерные плёнки, обладающие высокой антикоррозионной эффективностью, и превосходящие в этом аналогичные пленки образованные, например, карбоновыми кислотами или алкоксисиланами [1,2]. Так, ранее нами показано [3], что пассивация оцинкованной стали в 2,5 мМ этанольных растворах додецил- или гексадецилфосфоновой кислот в течение 2 часов при 40 °С позволяет получить защитные плёнки, способные повысить её коррозионную стойкость в 14,3 раза в атмосфере соляного тумана.

Известно, что защитные свойства алкилфосфонатных пленок зависят от условий их получения. Среди них, постобработка, в частности термическая обработка (сушка), может оказать существенное влияние на противокоррозионную эффективность таких пленок. В связи с этим в настоящей работе исследовано влияние температуры сушки ($t_{\text{суш}}$) на гидрофобные и защитные свойства пленок, формирующихся на оцинкованной стали в 2,5 мМ этанольном растворе октадецилфосфоновой кислоты ($C_{18}P$). Защитные свойства пленок оценивали по результатам коррозионных испытаний в камерах соляного тумана и тепла и влаги. О гидрофобных свойствах алкилфосфонатных слоев судили по значению статического краевого угла смачивания (Θ_c) капли дистиллированной воды.

Согласно измерениям Θ_c зависимость гидрофобных свойств алкилфосфонатных пленок от $t_{\text{суш}}$ носит экстремальный характер и проходит через максимум при 100 °С. Результаты коррозионных испытаний показали аналогичный характер изменения и их защитных свойств при увеличении $t_{\text{суш}}$. Максимальной защитной эффективностью обладали фосфонатные слои после термообработки при 100 °С, способствовавшие повышению коррозионной стойкости оцинкованной стали в атмосферах 100% влажности с ежесуточной конденсацией влаги на поверхности металла и соляного тумана в 26,8 и 49,3 раз соответственно. Дальнейшее повышение $t_{\text{суш}}$ оказало выраженное негативное влияние на защитные свойства плёнок.

Анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показал, что при обработке оцинкованной стали в растворе $C_{18}P$ на ее поверхности образуется ультратонкая (< 10 нм) защитная пленка, прочно связанная с поверхностью металла и состоящая из ZnO , $Zn(OH)_2$ и октадецилфосфоната цинка, а также физически адсорбированных молекул $C_{18}P$. При увеличении $t_{\text{суш}}$ с 60 до 100 °С формируется более упорядоченный защитный слой. Однако при дальнейшем повышении $t_{\text{суш}}$ до 200 °С алкилфосфонатная пленка частично деградирует, что и приводит к ухудшению ее гидрофобных и защитных свойств.

Литература

1. Yu.I. Kuznetsov, G.V. Redkina, Thin protective coatings on metals formed by organic corrosion inhibitors in neutral media // *Coatings*, – 2022, – 12, – no. 2, – 149.
2. P.G. Mingalyov, G.V. Lisichkin Chemical modification of oxide surfaces with organophosphorus(V) acids and their esters // *Russ. Chem. Rev.* – 2006. – V. 75. – P. 541-557;
3. A.S. Rozhkov, G.V. Redkina, A.S. Sergienko, Features of passivation of galvanized steel with alkylphosphonic acids and octyltriethoxysilane // *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, – 2024, – 13, – no. 4, – 2454-2472.

УДК 544.654.2

КОНТАКТНОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛЯХ В ЭТАЛАЙНЕ¹

Филиппов В.Л., Руднев А.В.

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

e-mail: FilippovVL@phych.ac.ru

Электрохимическое меднение электроотрицательных подложек представляет собой сложную задачу из-за реакции контактного осаждения. В данной работе исследовано контактное и электрохимическое осаждение меди на железе и сталях в растворах на основе глубокого эвтектического растворителя – эталайна.

Electrochemical copper plating of electronegative substrates is challenging due to the galvanic replacement reaction. In this work immersion and electrochemical copper deposition on iron and steels were investigated in solutions based on the deep eutectic solvent – ethaline.

При электрохимическом меднении изделий из более электроотрицательных чем медь металлов, в водных некомплексных электролитах меднения наблюдается вредное явление контактного осаждения (КО) рыхлых слоев меди, препятствующих хорошей адгезии покрытия к изделию [1]. Для его подавления применяют дорогие и токсичные цианистые или сложные в приготовлении и эксплуатации пирофосфатные электролиты. Перспективным видится поиск альтернативных сред, позволяющих напрямую меднить электроотрицательные подложки. Такими средами могут стать глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – смеси кислот и оснований Льюиса или Брэнстеда эвтектического или околоэвтектического составов. Хорошая ионная проводимость, высокая электрохимическая стабильность и способность растворять различные соли и оксиды металлов делает ГЭР привлекательными средами для электроосаждения металлов и сплавов [2]. Благодаря низкой вязкости, отличающей его от других растворителей этого класса, одним из наиболее многообещающих ГЭР для электроосаждения является эталайн – смесь холинхлорида и этиленгликоля (1:2). Из литературных данных [3] известно, что медь в растворах на основе эталайна образует хлоридные комплексные соединения, что предположительно может подавлять КО меди на электроотрицательных подложках. В данной работе впервые исследовано КО меди на железе и сталях в медьсодержащих растворах на основе эталайна.

¹ Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Мы благодарим А.В. Шапагина за СЭМ/ЭДРС измерения, Ю.О. Кудряшова за кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера и Г.В. Костикову за измерения методом ИСП-МС.

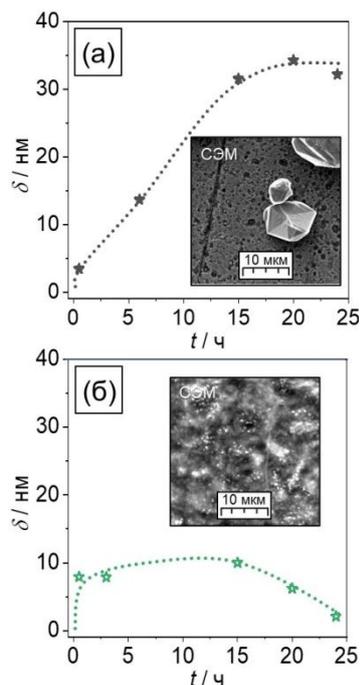


Рис. 1. Усредненная толщина и морфология покрытий, полученных контактно на углеродистой стали в этилаине, содержащем (А) 0,3 М CuCl , (Б) 0,3 М CuCl_2

процесса. Вследствие медленной скорости КО не оказывает заметного влияния на формирование осадков меди при электроосаждении. Осадки имеют хорошую адгезию к железу и углеродистой стали и слабую к нержавеющей стали (из-за оксидного слоя на ее поверхности). Импульсный потенциостатический режим осаждения и активное перемешивание позволяют получить осадки меди с удовлетворительной адгезией к нержавеющей стали. Кроме того, добавление воды в растворы приводит к ускорению электроосаждения меди, в том числе за счет увеличения скорости диффузии комплексных ионов меди. Применение импульсного режима осаждения меди на нержавеющей стали в растворе с мольной долей воды 0,294 также приводит к получению осадков с удовлетворительной адгезией.

Обнаружено, что погружение железных образцов в этилаин, содержащий ионы Cu(I) или Cu(II) , приводит к формированию осадков меди, крепко сцепленных с подложкой. В растворе Cu(II) КО постепенно замедляется из-за экранирования подложки растущим осадком, который относительно равномерно распределяется по всей ее поверхности. В растворе Cu(I) КО, напротив, ускоряется благодаря разделению поверхности на катодные (рост кристаллитов меди) и анодные (формирование язв) зоны. На нержавеющей стали КО практически не протекает из-за высокой пассивности ее поверхности. Скорость КО на углеродистой стали (рис. 1) вначале сравнима со скоростью КО на чистом железе, однако накапливающийся на поверхности по мере растворения железа углерод существенно замедляет процесс. В растворе Cu(I) (рис. 1а) на углеродистой стали, как и на железе, формируются крупные кристаллиты меди и язвы. В растворе Cu(II) (рис. 1б) высвобождаемый равномерно по всей поверхности подложки углерод быстро ее блокирует, приводя к практически полной остановке

Литература

1. Гамбург Ю., Зангари Д. Теория и практика электроосаждения металлов // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2015. 438 с.
2. Hansen B. B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J. M., Horton A., Adhikari L., Zelovich T., Doherty B. W. // Chemical reviews. 2020. V. 121, № 3. P. 1232-1285.
3. Hartley J. M., Ip C.-M., Forrest G. C., Singh K., Gurman S. J., Ryder K. S., Abbott A. P., Frisch G. // Inorganic chemistry. 2014. V. 53, № 12. P. 6280-6288.

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

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

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

УДК 621.039.7

**РОЛЬ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ СТАЛИ В ИММОБИЛИЗАЦИИ
ТЕХНЕЦИЯ В ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРАХ БЕЗОПАСНОСТИ****Абрамова Е.С.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: gorchicta246@mail.ru*

В работе исследовано поведение технеция в присутствии продуктов коррозии стали марки Ст3. Продукты окисления железа или восстановленного железного порошка в барьерные материалы рассматриваются в качестве перспективной добавки для увеличения иммобилизации технеция.

The present study investigates the behavior of technetium in the presence of corrosion products of St3 steel. Oxidation products of iron or reduced iron powder in barrier materials are considered a promising additive to increase technetium immobilization.

Материалами контейнеров для захоронения радиоактивных отходов в глубинных геологических формациях (ПГЗРО), в зависимости от концепции принятых в разных странах, являются сталь (в том числе углеродистая и нержавеющая), медь, сплавы на основе: хрома, молибдена, циркония, титана и никеля. В российской концепции рассматривается углеродистая сталь, которая является хорошо изученным материалом, как по физическим, так и по химическим свойствам. Важными характеристиками углеродистых сталей, являются хорошее сочетание прочности и пластичности; относительная предсказуемость процессов ее коррозии; низкая стоимость. Однако одним из главных ее недостатков является невысокая коррозионная устойчивость. В свою очередь, продукты коррозии стали могут оказывать влияние на мобильность долгоживущих радионуклидов в системе инженерных барьеров безопасности и геологической среде после их деградации.

Целью данной работы является характеристика и моделирование состава продуктов коррозии углеродистой стали в условиях ПГЗРО, а также оценка поведения Tc в присутствии продуктов коррозии данной стали.

Было установлено, что основными продуктами коррозии углеродистой стали в модельных условиях ПГЗРО являются пирротит и магнетит. Основное взаимодействие технеция происходит с промежуточным продуктом коррозии – ферригидритом. Спустя 7 суток выдержки стальной пластины марки Ст3 в модельном растворе эффективность удаления Tc из раствора составила 98,7%. Добавление продуктов окисления железа или восстановленного железного порошка в барьерные материалы является перспективным для увеличения иммобилизации технеция в них.

УДК 541.11:542.61:544.54

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И РАДИОЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КАРБОНАТА МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ

Белова М.М., Пономарев А.В.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: mariabelova00@icloud.com*

Изучена экстракция актиноидов из карбонатных сред карбонатом метилтриоктиаламмония (МТОА) при его разбавлении 3-нитробензотрифторидом (F-3). Определены радиационно-химические выходы продуктов радиолитического распада карбоната МТОА при поглощенной дозе до 150 кГр.

Extraction of actinides from carbonate media by methyltrioctylammonium carbonate (MTOA) diluted with 3-nitrobenzotrifluoride (F-3) was studied. Radiation-chemical yields of MTOA carbonate radiolysis products were determined at an absorbed dose of up to 150 kGy.

Карбонат МТОА служит референтным экстрагентом в КАРБЕКС концепции переработки отработавшего ядерного топлива. Установлено, что экстракционная система на основе карбоната МТОА в F-3 по экстракционным показателям пригодна для селективного отделения урана от плутония, америция и кюрия. Однако радиационно-химические превращения и продукты радиолитического распада карбоната МТОА ранее не изучались. Данная работа является первым исследованием механизма радиолитического распада карбоната МТОА.

Радиолитический распад карбоната МТОА приводит к деградации как карбонат-анионов, так и тетраалкиламмоний-катионов. Облучение при дозе 20-60 кГр приводит к изменению состава алкильных групп, сопровождаемое образованием H_2 . Наблюдаемый выход $G(H_2)$ составляет 250 ± 20 нмоль/Дж. Параллельно наблюдается образование CO_2 с выходом 206 ± 21 нмоль/Дж. Образование CO_2 является прямым свидетельством участия карбонат-анионов в радиолитических превращениях.

Ионизация приводит к нарушению баланса зарядов в комплексе и, как следствие, к его распаду. Последующие ионные реакции, а также распад возбужденных катионов тетраалкиламмония, обеспечивают образование ряда C-центрированных радикалов, рекомбинация между которыми генерирует широкий спектр новых алкиламинов, алканов и алкенов.

Наблюдаемые выходы образования жидких продуктов радиолитического распада составляют около 400 нмоль/Дж, тогда как выход радиолитической деградации карбоната МТОА составляет около 360 нмоль/Дж.

Результаты свидетельствуют о сравнительно высокой устойчивости карбоната МТОА к радиолитическому распаду.

УДК 544.54

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ
ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ
НАНОЧАСТИЦ SnO_2 МЕТОДОМ СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК ¹****Ванина А.И., Ширяева Е.С., Баранова И.А.,
Саночкина Е.В., Фельдман В.И.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова Химический факультет, 119234, Москва, Ленинские горы 1 строение 3, Россия
e-mail: anzhelika.vanina@chemistry.msu.ru*

В работе исследуются физико-химические механизмы радиосенсибилизации модельных систем наночастицами. Выявлены размерные эффекты наночастиц и предложен физико-химический механизм увеличения скорости роста числа радикалов в бескислородных водно-органических системах.

The physicochemical mechanisms of radiosensitization of model systems by nanoparticles are investigated. The effects of nanoparticle size are revealed, and a possible mechanism for increasing the rate of radical formation in oxygen-free aqueous organic systems is proposed.

В настоящее время активно изучаются металлические и оксидные наночастицы (НЧ), содержащие элементы с высоким атомным номером. Такие препараты рассматриваются в качестве перспективных нанорадиосенсибилизаторов, применяемых в медицине и материаловедении. Повышение чувствительности к ионизирующему излучению объясняется специфическими механизмами поглощения энергии и реакциями радикалов в сложных системах. Для определения выхода радикалов под действием излучения в данной работе используется метод спиновых ловушек. Он основан на количественном определении радикалов, образующихся в бескислородных водно-органических растворах под действием рентгеновского излучения методом ЭПР-спектроскопии. Ранее нами было установлено, что увеличение концентрации радикалов в присутствии НЧ Au и HfO_2 в бескислородных водно-спиртовых системах при рентгеновском облучении ($E_{\text{эфф}}=20$ кэВ) связано исключительно с фотоэффектом [1,2]. Однако в присутствии НЧ WO_3 наблюдался необычный размерный эффект. Экспериментальные данные позволили предположить смешанный физико-химический механизм радиосенсибилизации. Основой химического усиления является протекание окислительно-восстановительных реакций, связанных с переходом $\text{W(VI)} \rightarrow \text{W(V)}$ [3]. В данной работе исследовался радиосенсибилизирующий эффект НЧ SnO_2 и установлены следующие

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 25-23-00229.

закономерности. Так, для НЧ SnO₂ больших размеров отсутствует усиление, что согласуется с расчетами поглощенной дозы методом Монте-Карло. Однако для НЧ SnO₂ меньших размеров наблюдается химическое усиление, которое, как и в случае НЧ WO₃, связано с окислительно-восстановительными реакциями, при которых металл способен восстанавливаться под действием сольватированных электронов или короткоживущего анион-радикала ФБН и затем окисляться обратно под действием перекиси водорода. Таким образом, показана возможность использования НЧ оксида легкого металла в радиосенсибилизации и выведены ключевые критерии отбора перспективных типов наночастиц: наличие промежуточной степени окисления элемента, позволяющей протекание ОВР, и развитая поверхность НЧ, способствующая повышению реакционной способности.

Литература

1. *Shiryaeva E.S., et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. 123. № 45. P. 27375–27384.
2. *Shiryaeva E.S., et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2022. 193. P. 109998.
3. *Shiryaeva E.S., Vanina A.I., et.al.* // Radiat. Phys. Chem. 2024. 222. P. 111812.

Авторы выражают благодарность Белоусову А.В. и Кривецкому В.В.

УДК - 621.039.59

**УСТОЙЧИВОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ U(Ru,Rh,Pd)₃
К ОКИСЛЕНИЮ НА ВОЗДУХЕ И РАСТВОРЕНИЮ
В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ.****Волгин М.И.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: forfschool@mail.ru*

Данная работа посвящена изучению устойчивости имитаторов металлических фаз, образующихся в отработавшем нитридном топливе, к окислению на воздухе при нагревании и растворению в 8М HNO₃.

This work is devoted to the study of the resistance of simulants of the metallic phases present in nitride spent nuclear fuel towards high temperature oxidation and dissolution in 8M nitric acid.

Смешанное нитридное уран-плутониевое топливо считается перспективным топливом для новых реакторов на быстрых нейтронах из-за более высокой плотности делящегося материала и лучшей теплопроводности. Реактор, работающий на этом виде топлива, планируют запустить в РФ в течение следующих десяти лет. Тем не менее, из-за малого количества исследованных облучённых сборок нитридного топлива, фазы, образованные продуктами деления, остаются слабо изученными, как и их поведение в процессах переработки ОЯТ. Последнее особенно важно в случае РФ, поскольку в нашей стране принята концепция замкнутого ядерного топливного цикла, подразумевающая переработку облучённого топлива.

Одним из видов вторичных фаз, образованных продуктами деления, является интерметаллид U(БМ)₃, где БМ – Ru, Rh, Pd. Соотношение БМ между собой может меняться в зависимости от доли плутония и степени выгорания топлива. Известно, что индивидуальные интерметаллиды URu₃ и URh₃ обладают значительной стойкостью к воздействию азотной кислоты, в том числе при их анодном растворении. В связи с чем представляло интерес выявить влияние соотношения БМ на химическое поведение интерметаллидов в ряде процессов переработки ОЯТ.

С помощью электродугового сплавления и последующего отжига в кварцевой ампуле под вакуумом при 1000 °С получены образцы следующего состава: U(Ru_{0.66}Rh_{0.17}Pd_{0.17})₃, U(Ru_{0.17}Rh_{0.66}Pd_{0.17})₃, U(Ru_{0.17}Rh_{0.17}Pd_{0.66})₃ и U(Ru_{0.33}Rh_{0.33}Pd_{0.33})₃. С помощью рентгенофазового анализа был (РФА) определён фазовый состав полученных сплавов. Поведение интерметаллидов при высокотемпературной волоксации исследовали с помощью термогравиметрии с дифференциальной сканирующей калориметрией в токе синтетического воздуха и РФА с *in-*

situ нагревом. Также проводили выщелачивание образцов 8М HNO_3 при 95 °С в течение пяти дней с отбором проб не реже двух раз в сутки. Концентрации составляющих интерметаллиды металлов в отобранных пробах анализировались с помощью ИСП-МС. Также с помощью растровой электронной микроскопии исследовалась поверхность образцов, подвергнутая анодному растворению в 8М HNO_3 .

Показано, что температура начала окисления образцов на воздухе практически не зависит от состава, состав влияет лишь на наблюдаемые изменения массы образцов. Растворение же в азотной кислоте, напротив, демонстрирует явную связь с содержанием палладия в сплаве. Обогащённые по палладию фазы растворяются в первую очередь, что способствует переходу в раствор всех элементов, их составляющих. Это подтверждается как экспериментами по выщелачиванию, так и данными электронной микроскопии поверхности образцов после анодного растворения.

УДК 541.11:542.61:544.54

**ВЛИЯНИЕ УРАНИЛ НИТРАТА НА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ
ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ****Гришаев А.Н.^{1,2}, Объедков А.С.¹, Белова Е.В.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9, стр. 1
e-mail: grishaev-an@mail.ru

Исследована термическая устойчивость азотнокислых растворов ацетогидроксамовой кислоты, карбогидразида, гидразин нитрата и их смесей. Определены характеристики экзотермических реакций. Показано, введение нитрата уранил снижает интенсивность экзотермических процессов для всех изученных азотнокислых растворов восстановителей.

The thermal stability of nitric acid solutions of acetohydroxamic acid, carbohydrazide, hydrazine nitrate, and their mixtures has been studied. The characteristics of exothermic reactions have been determined. It has been shown that the introduction of uranyl nitrate reduces the intensity of exothermic processes for all the studied nitric acid solutions of reductants.

Азотнокислые растворы восстановителей применяются при переработке отработавшего ядерного топлива на стадии селективного разделения U, Pu и Np. Одним из них является гидразиннитрат (ГН), широко использующийся на радиохимических заводах. В настоящее время активно исследуется возможность внедрения в технологию восстановителей, способных более избирательно осуществлять разделение урана, плутония и нептуния. В число таких соединений входят ацетогидроксамовая кислота (АГК) и карбогидразид (КГ) Цель данной работы: изучение влияния макрокомпонента ОЯТ – урана на термическую стабильность реакционноспособных азотнокислых растворов АГК, КГ, ГН и их смесей, которые могут разлагаться в режиме теплового взрыва.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии изучали растворысодержащие 20 г/л КГ, 12 г/л АГК, 20 г/л ГН и 800 г/л уранил нитрата (УН) в 3,2 моль/л HNO₃. Программным комплексом TSS в среде TDpro определяли температуру начала экзотермической реакции (T_{ст}, °C), максимальную температуру теплового потока (T_{макс}, °C) и удельный тепловой эффект (Q_{вд}, Дж/Г_{р-ра}).

Экзотермические процессы в азотнокислом растворе ГН характеризуется наличием трёх пиков тепловыделения, что свидетельствует о многостадийности процесса взаимодействия ГН с азотной кислотой. Основное количество тепла выделяется в первой и третьей реакциях. Присутствие УН в растворе ГН приводит к тому, что стартовая температура первой реакции увеличивается до 118°C, а тепловыделение достигает своего максимума быстрее, чем в растворе без УН. Процесс практически сразу переходит во вторую реакцию, интенсивность которой в присутствии УН увеличивается. Интенсивность третьей реакции в присутствии УН снижается. Суммарное количество

выделившегося тепла возрастает на 10%, в то время как удельное тепловыделение снижается на 12% по сравнению с раствором индивидуального восстановителя.

В растворе АГК протекает одна экзотермическая реакция, при стартовой температуре 74°C. Присутствие УН приводит к снижению температуры начала экзотермического процесса, на 78% уменьшается общее тепловыделение, при этом удельное тепловыделение снижается в 4,4 раза.

В растворе КГ протекают два экзотермических эффекта. Первый начинается при температуре 128°C, максимум теплового потока приходится на 157°C, второй экзотермический эффект начинается при 173°C. Введение УН приводит к снижению интенсивности экзотермических процессов на 15%, при этом процессы протекают последовательно. Стартовая температура и положение первого экзотермического процесса практически не изменяется, удельная теплота снижается примерно в 2,7 раза.

Для раствора КГ с ГН в 3,2 моль/л HNO_3 зафиксировано протекание двух основных экзотермических эффектов. Первый из них начинается при температуре 91°C, что ниже, чем для раствора с ГН и с КГ. Суммарное тепловыделение составляет около 85% от величины тепловыделения имеющихся в растворе восстановителей. Добавление УН к смеси КГ с ГН приводит к увеличению стартовой температуры реакции до 100°C и значительному уменьшению суммарного тепловыделения.

При нагреве смеси АГК с ГН имеют место два процесса с тепловыделением при температурах 91 и 156°C. Можно предположить, что общее количество выделившегося тепла должно составлять сумму теплот от каждого из восстановителей. Однако, в действительности выделилось на 30% меньше. Температура начала первого экзотермического эффекта выше, чем для раствора с АГК, но ниже, чем для раствора с ГН. При введении в раствор УН стадийность процессов тепловыделения и стартовая температура экзотермической реакции практически не меняется, подавляющее количество тепла выделяется в первой реакции. Общее количество выделяющегося тепла составляет 66% от тепловыделения в растворе без УН.

Таким образом, присутствие УН в азотнокислых растворах с восстановителями относительно мало влияет на стартовую температуру экзотермической реакции, но снижает суммарное тепловыделение. Величина этого снижения зависит от типа восстановителя. С АГК, активно реагирующей с УН, снижение составляет 78%, а с КГ – 15%. Предположительно, это снижение тепловыделения обусловлено связыванием восстановителей в комплексы с УН. Особенно резко снижается удельное тепловыделение вследствие значительного увеличения плотности растворов с УН. Наличие УН «флегматизирует» азотнокислые растворы с восстановителями, переводит их из потенциально взрывоопасных в безопасные в отношении интенсивных экзотермических реакций.

УДК 546.798.21, 546.798.22

НОВЫЕ ХРОМАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Np(VI) и Pu(VI)

Гусева А.И.^{1,2}, Бессонов А.А.¹, Григорьев М.С.¹¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И.

Менделеева», Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь д. 9

e-mail: seaanastasia7@gmail.com

Синтезированы хроматные комплексы An(VI) с катионами Na⁺, K⁺, Rb⁺ и NH₄⁺. Измерены изменения в спектрах растворов An(VI) при комплексообразовании с хромат-ионами. Проанализированы особенности строения новых соединений в сравнении с подобными известными соединениями ^[1-3].

Chromate complexes of An(VI) with Na⁺, K⁺, Rb⁺ and NH₄⁺ cations have been synthesized. The peculiarities of changes in the spectra of An(VI) solutions during complexation with chromate ions have been measured. The structure features of the new compounds were analyzed in comparison with similar known compounds ^[1-3].

В ходе исследования комплексообразования шестивалентных актинидов с тетраоксоанионами типа TO₄²⁻ (T= S, Cr, Se, Mo) синтезированы и структурно охарактеризованы ряд новых соединений Np(VI) и Pu(VI) (табл. 1).

Соединение	Простр. группа	Параметры кристаллической ячейки			
		a, Å	b, Å	c, Å	β, град
Na[NpO ₂ (CrO ₄)(OH)]·2.5H ₂ O(1)	P 2 ₁ /c	8.5550(2)	11.0889(4)	9.3647(3)	91.793(2)
NH ₄ [NpO ₂ (CrO ₄)(OH)]·2H ₂ O(2)	P 2 ₁ /c	8.3604(5)	11.1706(6)	9.4035(6)	91.960(3)
K[PuO ₂ (CrO ₄)(OH)]·1.5H ₂ O(3)	P 2 ₁ /c	8.3903(5)	10.8695(7)	9.3582(5)	93.7830(10)
NH ₄ [PuO ₂ (CrO ₄)(OH)]·1.5H ₂ O(4)	P 2 ₁ /n	8.7654(5)	13.7681(7)	13.5193(6)	102.374(4)
Rb[PuO ₂ (CrO ₄)(OH)]·3H ₂ O(5)	P 2 ₁ /n	8.7754(4)	13.7871(6)	13.4921(5)	102.592(2)
NH ₄ [NpO ₂ (CrO ₄)(OH)]·1.5H ₂ O(6)	P 2 ₁ /n	8.7589(6)	13.8283(9)	13.5192(9)	102.426(2)

Табл.1. Параметры кристаллических ячеек новых двойных хроматов Np(VI) и Pu(VI)(T=100K).

Основу структур (1–3) составляют анионные слои [(AnO₂)(CrO₄)(OH)]_nⁿ⁻, между которыми располагаются катионы щелочных металлов или аммония. Атомы Np в структурах (1, 2) и Pu в структуре (3) располагаются в общих позициях и имеют координационное окружение в виде пентагональной бипирамиды с атомами кислорода катионов AnO₂²⁺ в апикальных позициях. Экваториальные плоскости бипирамид формируют атомы кислорода двух OH групп и атомы кислорода трёх хромат-анионов. Анионы гидроксила выступают как мостиковые лиганды, связывая бипирамиды в центросимметричный димер (рис. 1) Основу структур (4–6) составляют анионные слои [(AnO₂)₂(CrO₄)₂(OH)₂]_n²ⁿ⁻, в межслоевом пространстве располагаются катионы NH₄⁺ (4, 6) и Rb⁺ (5). В этих структурах по два независимых атома An1 и An2 располагаются в общих позициях и имеют КП в виде пентагональных бипирамид. Экваториальные

плоскости бипирамид обоих атомов формируются атомами кислорода двух OH^- и трёх CrO_4^{2-} анионов. КП An1 и An2 связываются через мостиковые гидроксо-группы в димеры, подобные найденным в структурах (1–3). Димеры связываются тридентатно-мостиковыми анионами CrO_4^{2-} в слой $[(\text{AnO}_2)_2(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_2]_n^{2n-}$ (рис. 2).

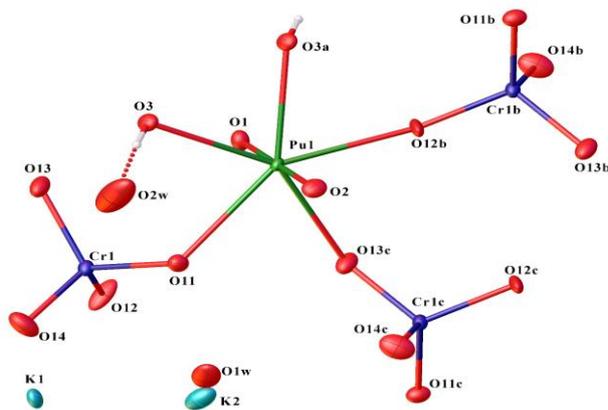


Рис.1 Фрагмент структуры $\text{K}[(\text{PuO}_2)(\text{CrO}_4)(\text{OH})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(3)$

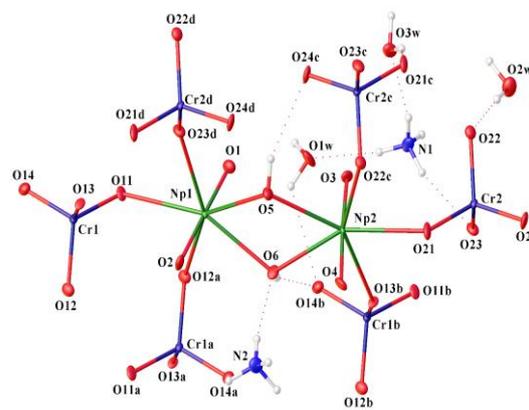


Рис.2 Фрагмент структуры $\text{NH}_4[(\text{NpO}_2)(\text{CrO}_4)(\text{OH})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}(4)$

Зафиксированы изменения в спектрах растворов An(VI) при комплексообразовании с хромат-ионами на примере Np(VI) (рис. 3)

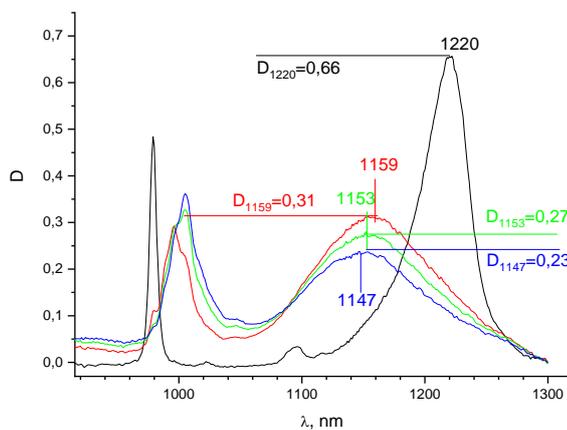


Рис.3 Эволюция спектра раствора Np(VI) при титровании раствором K_2CrO_4

Литература:

1. Григорьев М.С., Федосеев А.М., Буданцева Н.А. //Кристаллография, 2004, 49(4), с.676-680
2. Буданцева Н.А, Григорьев М.С., Федосеев А.М. //Радиохимия, 2004, 53(5), с.393-395
3. Буданцева Н.А, Григорьев М.С., Федосеев А.М. //Радиохимия, 2013, 39(4), с.251

УДК 546.798.21

КООРДИНАЦИЯ НЕПТУНИЯ ДИАМИДОМ БИПИРИДИН-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ И ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ¹**Крот А.Д.^{1,2}, Матвеев П.И.², Борисова Н.Е.², Новичков Д.А.²,
Тригуб А.Л.³, Сиволап А.А.¹, Григорьев М.С.¹, Федосеев А.М.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, корп. 3;³ НИЦ «Курчатовский институт», Россия 123098, г. Москва, пл. Ак. Курчатова, д.1
e-mail: anna.d.krot@gmail.com

В представленной работе изучается координация и окислительно-восстановительные превращения нептуния в кристаллических структурах и в процессе жидкостной экстракции, а также исследуется возможность образования структур с катион-катионными взаимодействиями Np(V)-Np(VI)-Np(V) в органических растворах.

In the presented work we study neptunium speciation and redox transformations in crystal structures and solvent extraction systems and explore the possibility of Np(V)-Np(VI)-Np(V) cation-cation interactions in organic solutions.

Среди минорных актинидов, нептуний отличается разнообразием химических свойств вследствие доступности широкого набора степеней окисления. В результате, поведение нептуния в процессе экстракции из азотнокислых растворов в условиях экстракционной переработки отработавшего ядерного топлива остается не до конца понятным. В исходных азотнокислых растворах нептуний присутствует в виде Np(V) и Np(VI). В ряде исследований показано, что нептуний(V) является неэкстрагируемой формой и склонен к диспропорционированию или окислению при переходе в органический раствор [1-3]. Однако, ни одно из исследований не подкреплено надежными спектроскопическими данными, однозначно определяющими степень окисления и координацию нептуния лигандами в органических растворах.

Целью данной работы являлось установление степени окисления и координации нептуния при взаимодействии с диамидом бипиридин-дикарбоновой кислоты в процессе экстракции из 3-5 М азотнокислых растворов с исходной степенью окисления нептуния +5 и +6.

В ходе работы был получен ряд кристаллических структур, иллюстрирующих возможную координацию нептуния лигандом в органическом растворе: $[\text{LNp}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{NO}_3][\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{LNp}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{NO}_3]_2[\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO}_3)_4]$, $[\text{LNp}^{\text{V}}\text{O}_2\text{NO}_3]_2 \cdot \text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$. Последний комплекс представляет собой смешанновалентное соединение

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №23-73-30006.

Np(V)-Np(VI)-Np(V), образование которого демонстрирует возможность стабилизации неэкстрагируемого Np(V) в органическом растворе. Комплексообразование нептуния в органических растворах после экстракции из исходных растворов нептуния(V) и (VI) с концентрациями 0,23 и 2,3 г/л было исследовано с использованием комбинации спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS) и ^1H -ЯМР, теоретических расчетов, а также измерений коэффициента распределения нептуния как функции концентрации азотной кислоты и лиганда.

В ходе работы установлено, что диамид бипиридин-дикарбоновой кислоты экстрагирует нептуний(V), а окисление происходит в органическом растворе с образованием комплекса $[\text{LNp}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$. При исходном содержании нептуния в водном растворе в виде Np(VI), экстрагируемый комплекс представляет собой ионную пару. Координация нептуния в таких ионных парах предполагается на основе кристаллических структур $[\text{LNp}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{NO}_3][\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO}_3)_3]$ и $[\text{LNp}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{NO}_3]_2[\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO}_3)_4]$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в изученных экстракционных системах не происходит образование смешанновалентных комплексов с катион-катионным взаимодействием Np(V)-Np(VI)-Np(V).

Это исследование дает ценную информацию о химических процессах, лежащих в основе извлечения нептуния(V) и (VI) в условиях экстракционной переработки отработавшего ядерного топлива.

Литература

1. *B. Guillaume, J. P. Moulin, C. Maurice* // Institution of Chemical Engineers Symposium Series. 1984. С. 31–45.
2. *В. И. Марченко, В. С. Колтунов, К. Н. Двоеглазов* // Радиохимия. 2010. № 2. С. 97–110.
3. *M. J. Sarsfield, R. J. Taylor, C. J. Maher* // Radiochim. Acta. 2007. № 95. С. 677–682.

УДК 546.650

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НИТРИДОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ

**Михальцова И.А., Гербер Е.А., Неволин Ю.М.,
Волгин М.И., Кулюхин С.А.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: mikhaltsovaia@my.msu.ru*

Данная работа посвящена изучению реакции низкотемпературного синтеза нитридов f-элементов из безводных тригалогенидов соответствующих металлов и амида натрия.

This work is devoted to the study of the reaction of low-temperature synthesis of f-element nitrides from anhydrous trihalides of the corresponding metals and sodium amide.

Нитриды f-элементов имеют большое значение как с фундаментальной точки зрения, так и в различных областях практического применения. В настоящее время нитриды лантаноидов активно применяются в производстве материалов для постоянных магнитов, что связано с высокой одноосной анизотропией и высокими температурами Кюри. Нитриды актиноидов используются в ядерной энергетике. Однако общепринятые методы синтеза нитридов (такие как карботермическое восстановление или аммонолиз) требуют длительного нагревания до 1400-1600 °С. Для синтеза нитридов d-элементов были продемонстрированы новые методы их синтеза с помощью твердофазных реакций с использованием таких источников азота как амид натрия¹ или нитрид лития². Аналогичный подход может быть эффективно применен для получения нитридов f-элементов.

В этой работе нитриды f-элементов, как лантаноидов, так и актиноидов, были синтезированы с помощью низкотемпературной реакции горения между соответствующими безводными хлоридами металлов и амидом натрия в инертном перчаточном боксе. Продукты реакции были проанализированы методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА), температуры реакции были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Образцы для всех анализов были помещены в специальные держатели в инертных условиях. Эти держатели позволяют избежать любого контакта с кислородом и/или водой до и во время измерений. Было исследовано влияние соотношения хлорид металла/амид натрия на фазовый состав.

Литература

1. *Noguchi S., Odahara J., Sakai H., Rosero-Navarro N.C., Miura A. and Tadanaga K.* Inorg. Chem., 2021, 60, 12753.
2. *Fitzmaurice J. C., Hector A., Rowley A. T. and Parkin I. P.* Polyhedron, 1994, 13, 235.

УДК 542.61:543.572.3:544–971.2

**РАДИАЦИОННАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ВОССТАНОВИТЕЛИ**

Объедков А.С., Белова Е.В., Калистратова В.В.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: Arseniyobedkov@yandex.ru*

Изучена термическая стабильность растворов АГК, КГ и ГН в 3 и 7 моль/л HNO_3 методами сканирующей и адиабатической калориметрии. Определены температура начала экзотермической реакции, её продолжительность, удельный тепловой эффект, величина саморазогрева и их зависимость от дозы облучения. Показано, что облучение приводит к снижению интенсивности экзотермических процессов окисления.

The thermal stability of АНА, СН and НН solutions in 3 and 7 mol/l HNO_3 was studied by scanning and adiabatic calorimetry methods. The temperature of the onset of the exothermic reaction, its duration, specific thermal effect, the value of self-heating, and their dependence on the radiation dose were determined. It has been shown that irradiation leads to a decrease in the intensity of exothermic oxidation processes.

В современной технологии переработки отработавшего ядерного топлива с целью изменения валентности и комплексообразования плутония и нептуния для уменьшения их распределения в органической фазе применяются различные восстановители. Гидразин нитрат (ГН) применяется для стабилизации U(IV) и восстановленных валентных форм Pu и Np. Ацетогидроксая кислота (АГК) может применяться и как восстановитель, и как комплексообразователь Pu и Np, тем самым снижая их распределение в органическую фазу и увеличивая селективность экстракции по отношению к урану. Карбогидразид (КГ) применяется для проведения окислительно-восстановительных реакций с ионами Pu и Np. С целью уменьшения объема радиоактивных отходов, азотнокислые растворы, содержащие восстановители, отправляют на стадию упаривания. Для обеспечения безопасных условий проведения таких процессов необходима информация о радиационной и термической стабильности азотнокислых растворов, содержащих восстановители.

Методами дифференциально-сканирующей калориметрии и адиабатической калориметрии изучали необлученные и облученные растворы состава 12,5 и 29,2 г/л восстановителя в 3 и 7 моль/л HNO_3 , соответственно. Облучение проводили до доз 100, 250 и 500 кГр на линейном ускорителе LINS-02-500.

Во всех изученных необлученных растворах в условиях линейного нагрева с увеличением концентрации HNO_3 снижается температура начала экзотермической реакции, а тепловыделение увеличивается. В

адиабатических условиях стартовые температуры в растворах АГК и КГ снижаются с увеличением концентрации HNO_3 , а в растворах ГН экзотермический эффект фиксируется только в растворе с 7 моль/л HNO_3 .

После облучения раствора АГК с 3 моль/л HNO_3 до 100 кГр в интервале 50-100°C в условиях линейного нагрева протекает интенсивная экзотермическая реакция с тепловым эффектом в 3,5 раза большим необлученного. В интервале 140–190°C все облученные растворы показывают слабое растянутое тепловыделение. В адиабатических условиях облучение раствора АГК в 7 моль/л HNO_3 до 100 и 250 кГр снижает температуру начала реакции и давление, создаваемое газообразными продуктами, а при 500 кГр экзотермические эффекты не регистрируются вовсе.

Стартовые температуры экзотермических реакций в условиях линейного нагрева в облученных растворах КГ незначительно повышаются при дозах до 250 кГр и резко возрастают при 500 кГр, что объясняется образованием продуктов радиолитической дегградации КГ, способных реагировать при более высоких температурах. В адиабатических условиях при облучении до 100 кГр $T_{\text{ст}}$ снижается на 15% относительно необлученных растворов КГ. А при дозе 500 кГр температура начала экзотермической реакции увеличилась до 95°C.

В облученных растворах ГН в условиях линейного нагрева $T_{\text{ст}}$ увеличивается: при дозе 500 кГр для 3 моль/л растворов HNO_3 $T_{\text{ст}}$ возрастает на 25% и почти на 50% для растворов 7 моль/л HNO_3 . Одновременно из растворов ГН выделяется меньше тепла, так при поглощенной дозе 500 кГр величина удельного тепловыделения составляет 15–35% от значения для необлученного раствора. Аналогичный результат получен для экспериментов в адиабатических условиях: с увеличением дозы облучения повышается температура начала экзотермической реакции в растворе ГН в 7 моль/л HNO_3 и снижается удельное тепловыделение. При дозе 500 кГр величина $T_{\text{ст.ад}}$ увеличилась на 12,5 %, а величина $Q_{\text{уд}}$ составила 35% от тепловыделения в необлученном растворе.

Таким образом, и в условиях линейного нагрева, и в адиабатическом режиме установлена зависимость между дозой облучения, концентрацией азотной кислоты и параметрами экзотермических процессов. Показано, что увеличение концентрации азотной кислоты приводит к снижению $T_{\text{ст}}$ и увеличению удельного тепловыделения из растворов всех изученных восстановителей. Увеличение дозы облучения повышает стартовую температуру экзотермической реакции и при поглощенной дозе 500кГр экзотермические реакции протекают при температурах выше 120°C, либо не регистрируются вовсе. Таким образом, облучение растворов изученных восстановителей в азотной кислоте не оказывает негативного влияния на безопасность их упаривания.

УДК 544

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ТЕХНЕЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОЛИБДАТОВ, ОБЛУЧЁННЫХ ПРОТОНАМИ

Румянцев А.С., Герман К.Э.

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: lenovonotforgot@gmail.com

Для изучения возможности получения изотопов технеция из стабильных изотопов молибдена была проведена серия облучений водных растворов молибдатов природного изотопного состава протонами энергией 11 МэВ с последующим отделением целевых радионуклидов от мишенного вещества и радионуклидных примесей.

To study the possibility of generation technetium from molybdenum stable isotopes were done irradiations of molybdate aqueous solutions of natural isotopic composition with protons 11 MeV with follower separation of the necessary radionuclides from the target substance and radionuclide impurities.

Короткоживущие изотопы технеция вызывают большой интерес в различных исследованиях, особенно в медицинских. Особое внимание для нужд позитронно-эмиссионной томографии заслуживает позитрон-излучающий ^{94m}Tc , который имеет оптимальный для синтеза РФП период полураспада 52 мин, и высокий коэффициент ветвления позитронов 72%. Его получение в количествах, достаточных для практического применения, возможно только на ускорителях протонов энергетического спектра от 8 до 13 МэВ. Получение «классического» гамма-излучающего ^{99m}Tc из стабильного ^{100}Mo также имеет преимущество, относительно генераторного, в полном отсутствии долгоживущего радионуклида ^{99}Mo .

Целью данной работы являлось изучение возможности получения и дальнейшего выделения короткоживущих изотопов технеция из молибдена природного изотопного состава, облучая водный раствор молибдата калия на циклотроне медицинского назначения. Результаты анализировались на γ -спектрометре и показали наличие выраженных γ -линий, соответствующих изотопам технеция, полученным по реакциям $^{94}\text{Mo}(p,n)^{94g,m}\text{Tc}$; $^{95}\text{Mo}(p,n)^{95}\text{Tc}$; $^{96}\text{Mo}(p,n)^{96g,m}\text{Tc}$; $^{100}\text{Mo}(p,2n)^{99m}\text{Tc}$.

Литература

1. Qaim Syed M. «Production of High Purity ^{94m}Tc for Positron Emission Tomography Studies» // Nuclear Medicine & Biology. 2000. Vol. 27. С. 323–328.
2. Hoehr C. Stone, Morley T. Buckley K. Trinczek M., Hanemaayer V., Schaffer P., Ruth T., Benard F. «Radiometals from liquid targets: ^{94m}Tc production using a standard water target on a 13 MeV cyclotron». // Applied Radiation and Isotopes. 2012. Vol 70. С. 2308-2312.

УДК 546.791+546.795+546.798

**ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ U(VI)
В РАСТВОРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ****Сиволап А.А., Федосеев А.М., Абхалимов Е.В.,
Неволин Ю.М., Григорьев М.С.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: sivolapalina@mail.ru*

Изучена кинетика фотохимического восстановления $UO_2(CH_3COO)_2$, $UO_2(NO_3)_2$, UO_2Cl_2 и $UO_2(ClO_4)_2$ в ледяной уксусной кислоте. $U(CH_3COO)_4$ выделен в кристаллическом виде и охарактеризован методами РСА и РФА. Методом дериватографии определена температура начала разложения $U(CH_3COO)_4$.

The kinetics of photochemical reduction of $UO_2(CH_3COO)_2$, $UO_2(NO_3)_2$, UO_2Cl_2 and $UO_2(ClO_4)_2$ in glacial acetic acid has been studied. $U(CH_3COO)_4$ was isolated in crystalline form and characterised by single crystal and powder X-ray diffraction methods. The temperature of the onset of decomposition of $U(CH_3COO)_4$ was determined by derivatography.

К настоящему времени тематике исследования фотохимических свойств уранил-ионов посвящено колоссальное количество работ, основной целью которых является изучение механизма протекания реакций. Между тем внедрение в лабораторную практику и технологические процессы фотохимических превращений ионов уранила достаточно ограничено.

В настоящей работе исследовалось поведение U(IV) в растворах уксусной кислоты, полученных при фотохимическом восстановлении U(VI). В работе использовались 0,01 М растворы $UO_2(CH_3COO)_2$, $UO_2(NO_3)_2$, UO_2Cl_2 и $UO_2(ClO_4)_2$ в ледяной уксусной кислоте. Было показано, что фотохимическое восстановление U(VI) возможно даже при наличии такого окислителя как NO_3^- . Полученные кинетические кривые образования U(IV) при различных концентрациях *i*-PrOH в зависимости от времени облучения показали, что добавление в систему изопропилового спирта ускоряет восстановление (рис. 1, 2).

В конечных растворах U(IV) при концентрации более 10^{-3} М наблюдалось формирование мелкокристаллического осадка малорастворимого ацетата U(IV). Получение кинетических кривых образования U(IV) при различных концентрациях *i*-PrOH в зависимости от времени облучения показало, что добавление в систему изопропилового спирта ускоряет восстановление (рис. 3).

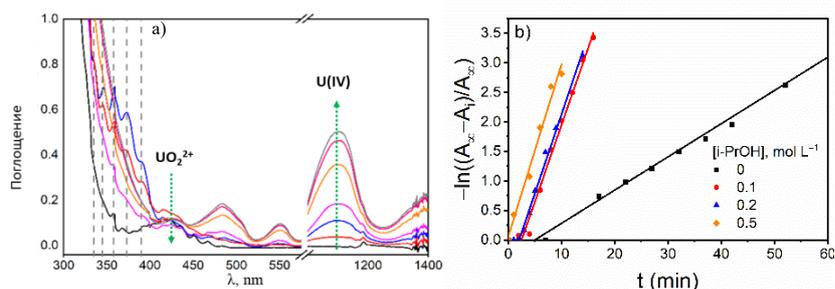


Рис. 1. Изменение оптического спектра поглощения $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в растворе ледяной уксусной кислоты в процессе фотохимического восстановления U(VI) в U(IV) (а). Кинетические кривые образования U(IV) при разных концентрациях i-PrOH в зависимости от времени облучения (б, с).

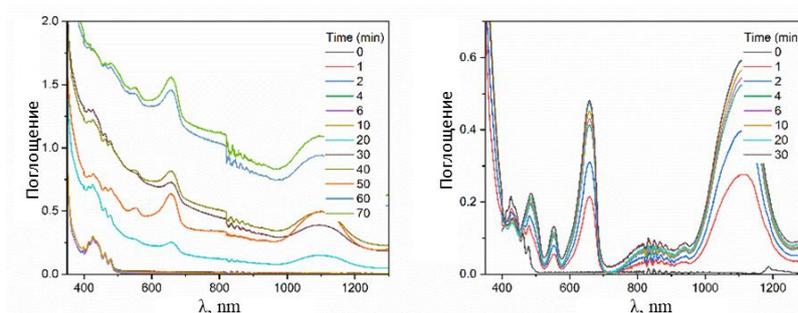


Рис. 2. Изменение оптического спектра поглощения UO_2Cl_2 в растворе ледяной уксусной кислоты в процессе фотохимического восстановления U(VI) в U(IV) $[\text{i-PrOH}] = 0$ (а), $0,0005 \text{ M}$ (б).

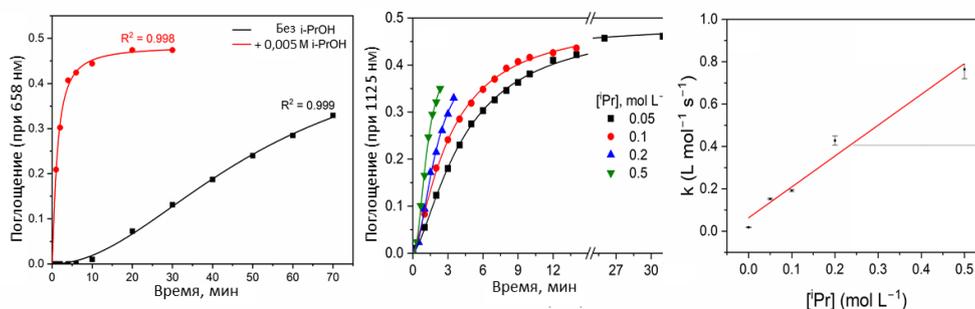


Рис. 3. Кинетические кривые образования U(IV) из растворов UO_2Cl_2 в ледяной уксусной кислоте при разных концентрациях i-PrOH в зависимости от времени облучения.

Добавление изопропилового спирта также вызывает замедление кристаллизации тетраацетата урана, вследствие чего активного осадкообразования после начала облучения не наблюдается. Однако после завершения реакции через несколько часов можно также наблюдать образование нерастворимого соединения. Выход $\text{U}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ превышает 95%.

Перекристаллизацией $\text{U}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ из раствора уксусной кислоты при нагревании получены кристаллы пригодные для РСА. В структуре тетраацетата U(IV) наблюдается два типа координации ацетат-ионов к атомам урана бидентатная циклически-мостиковая и бидентатно-

мостиковая. Координационный полиэдр атомов урана представляет собой клинокорону.

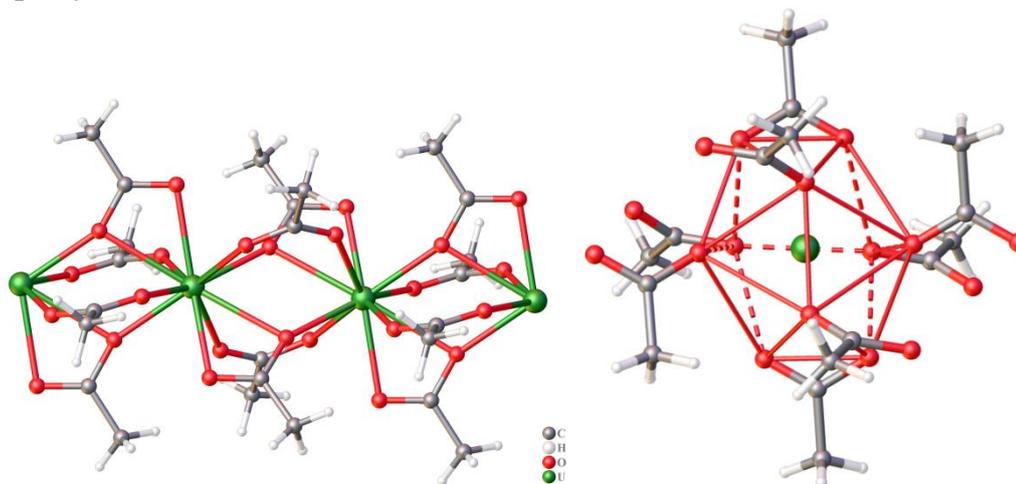


Рис. 4. Фрагмент полимерной структуры $U(CH_3COO)_4$ и координационный полиэдр атома урана.

Важными свойствами для возможности применения $U(CH_3COO)_4$ выступают негигроскопичность, возможность длительного хранения и легкость растворения в водных растворах сильных кислот. Использование фотохимического метода восстановления уранил-катионов имеет ряд достоинств, среди которых: высокий выход и чистота продукта, доступность реагентов и оборудования, безопасность и возможность масштабирования. Благодаря чему можно рассматривать применение данного метода не только в лабораторной практике, но и в технологических процессах.

УДК 621.039.7

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МУРАТАИТА ДЛЯ
ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДНОЙ ФРАКЦИИ
ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

Скворцов М.В.¹, Стефановская О.И.², Князев О.А.²

¹ ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,
Россия, 107140, г. Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5;

² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: mskvortsov@secnrs.ru

Подобраны и синтезированы составы муратаитовой керамики с имитаторами радиоактивных отходов методом индукционного плавления в «холодном тигле» и методом спекания в печи сопротивления. Методами РФА и ДСК определено влияние температурного режима на фазовый состав полученной керамики. Изучено влияние облучения ускоренными электронами на фазовый состав и гидролитическую устойчивость.

The compositions of murataite ceramics were selected and synthesized by the method of "cold crucible" and sintered in a resistance furnace with simulators of radioactive waste. The influence of the temperature regime on the phase composition was determined by the XFA and DSC methods. The effect of accelerated electron irradiation on the phase composition and hydrolytic stability has been studied.

Одной из наиболее важных проблем развития атомной энергетики является обращение с радиоактивными отходами. Реализация замкнутого ядерного топливного цикла предполагает выделение из высокоактивных отходов (ВАО) переработки отработавшего ядерного топлива фракций радионуклидов для их иммобилизации в оптимальные материалы для безопасного захоронения [1]. Для долгоживущих радионуклидов, таких как актиниды (Np, Pu, Am, Cm) и РЗЭ, предпочтительны устойчивые минералоподобные компаунды на основе муратаита. Зерна муратаита обладают зональным строением с высоким содержанием РЗЭ, Zr и U в центре и низким по краям, что препятствует их выщелачиванию при взаимодействии с раствором [2], и делает муратаит перспективной матрицей для иммобилизации редкоземельно-актинидной фракции ВАО.

Образцы муратаита с имитаторами ВАО синтезировали методами индукционного плавления в «холодном тигле» (ИПХТ) и спеканием в печи сопротивления. Гидростатическим методом определили плотность полученных образцов. У образцов, полученных методом ИПХТ плотность оказалась выше, чем у полученных методом спекания, так как они были менее пористыми вследствие получения керамики кристаллизацией из расплава. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК)

установили температуры плавления и кристаллизации матрицы муратаита, которые составляют соответственно 1306 °С и 1309 °С.

Дифрактограммы полученных образцов керамики, содержат большое количество рефлексов. Во всех образцах преобладающей фазой является муратаит, имеются примеси кричтонита, цирконолита и перовскита. При изменении режима получения образцов и повышении температуры синтеза 1300 °С → 1350 °С → 1400 °С → 1700 °С (метод ИПХТ) увеличивается интенсивность пиков, относящихся к фазе муратаита, следовательно, концентрация целевой фазы увеличивается. При температуре 1300 °С была отмечена низкая интенсивность основных пиков муратаита на дифрактограммах, также образцы имели низкую механическую прочность и плотность, следовательно, фазовое превращение произошло не полностью. При температуре 1350 °С, у церий-содержащего образца появляется дополнительная фаза - перовскит, имеющая более низкую химическую устойчивость, что является нежелательным. Также для исследуемых образцов была определена скорость выщелачивания по методике РСТ («Production Consisted Test»). Наименьшие скорости выщелачивания элементов имеют образцы, полученные методом ИПХТ. Изучили влияние облучения на фазовый состав и химическую устойчивость муратаитовой керамики. Образцы керамик подвергали облучению ускоренными электронами, накопленная доза составила 1×10^8 Грей. Фазовых изменений в образцах не происходит, следовательно, облучение до дозы 1×10^8 Грей не оказывает существенного влияния на гидrolитическую устойчивость керамики, что подтверждается данными по скорости выщелачивания Ce и Gd.

Таким образом, показано, что керамика на основе муратаита является перспективным материалом для иммобилизации РАО, и одним из возможных методов ее получения является метод индукционного плавления в «холодном тигле».

Литература

1. *Lizin A.A., Tomilin S.V., Poglyad S.S., Pryzhevskaya E.A., Yuditsev S.V., Stefanovsky S.V.* //Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2018 г том 318, № 3, с. 2363-2372,
2. *Ершов Б.Г., Минаев А.А., Попов И.Б., Юрик Т.К., Кузнецов Д.Г., Иванов В.В., Ровный С.И., Гужавин В.И.* // Вопросы радиационной безопасности. 2005. № 1. С. 13–22.

УДК 544.58

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НУЛЬВАЛЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Собенин Д.В., Соловов Р.Д.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: sackjo1@gmail.com*

Фотохимическим методом получены нульвалентные наночастицы железа. Методами рентгенофлуоресцентного анализа, титрования с метилвиологеном и Fe^{3+} , а также мёссбауэровской спектроскопии доказана нулевая степень окисления. Исследованы кинетические особенности процесса образования наночастиц. Доказано, что лучшим стабилизатором в синтезе наночастиц является поливинилпирролидон. Выделен и исследован комплекс [FePVP].

Zerovalent iron nanoparticles were obtained by photochemical method. The zero degree of oxidation was proved by X-ray fluorescence analysis, titration with methylviologene and Fe^{3+} , as well as Mossbauer spectroscopy. The kinetic features of the nanoparticle formation process are investigated. Polyvinylpyrrolidone has been proven to be the best stabilizer in the synthesis of nanoparticles. The [FePVP] complex has been isolated and investigated.

Нульвалентные наночастицы железа потенциально могут применяться в таких областях, как катализ, биотехнологии, очистка воды, медицина, а также во многих других сферах. Однако, на данный момент существует мало способов их получения.

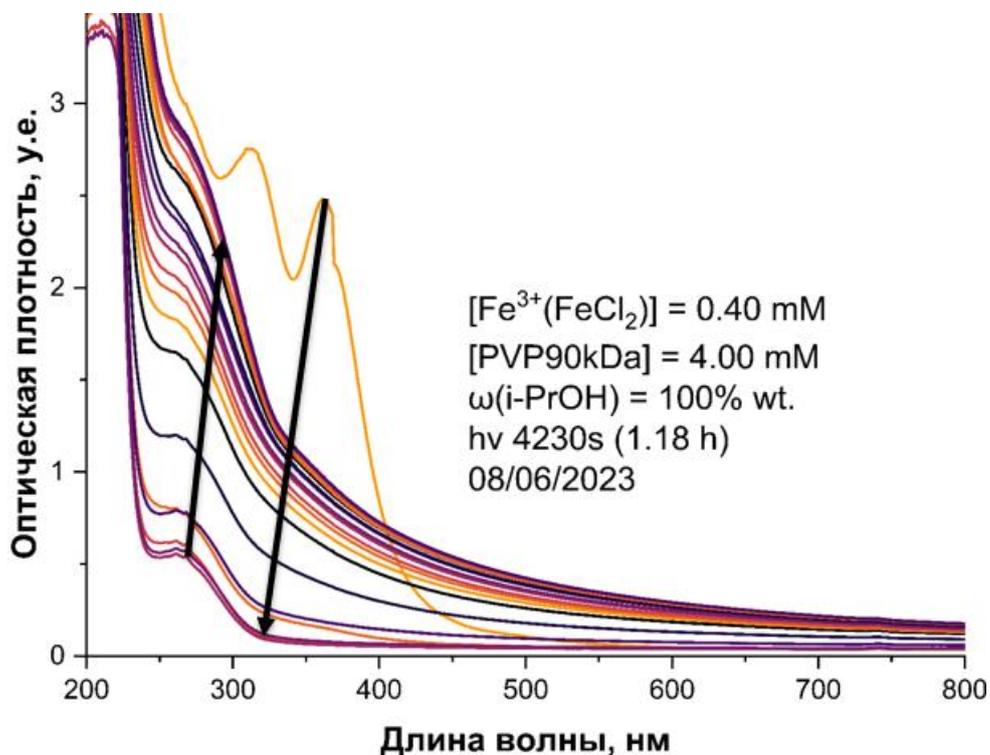
Синтез наночастиц железа затруднён тем фактом, что они подвергаются окислению в присутствии воздуха, и получать их приходится в вакууме. Множество исследователей в своих статьях утверждали, что получали нульвалентные наночастицы, однако не приводили тому никаких доказательств. В связи с этим был предложен метод их получения и доказательство их нулевой степени окисления.

В данной работе рассматривается получение наночастиц в изопропиловом спирте. Исследована кинетика процесса образования наночастиц.

Ход реакции отслеживался спектрофотометрическим методом, а размеры наночастиц регистрировались методом фотонной корреляционной спектроскопии.

Получить наночастицы удалось только в изопропиловом спирте, что, возможно, связано с большой стабильностью образующегося в результате фотолиза радикала. Также было выяснено, что лучшим стабилизатором в синтезе наночастиц железа является поливинилпирролидон. Нулевая степень окисления образующихся наночастиц была доказана с помощью

реакций с железом (III) и метилвиологеном, а также методами рентгенофлуоресцентного анализа и мёссбауэровской спектроскопии.



Был выделен комплекс [FePVP], из которого получают наночастицы в процессе облучения. Он был также исследован методами мёссбауэровской и инфракрасной спектроскопий. Данный комплекс потенциально можно применять в качестве лекарства от анемии.

УДК 542.61

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ С НОВЫМ АРИЛЗАМЕЩЕННЫМ ДИГЛИКОЛЬАМИДОМ¹

Тихомирова Ю.Т., Шаров В.Э., Костикова Г.В.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: julia.tikhomirova@list.ru*

Исследовано комплексообразование лантанидов, актинилов и избранных d-, p-, s-металлов с N,N'-диизопропил-N,N'-дифенилдигликольамидом. Определены составы экстрагируемых соединений, изучено влияние разбавителей на экстракцию. Найдены условия для разделения пар Pu(IV)/U(VI), Am(III)/U(VI), Am(III)/Cm(III).

The complexation of lanthanides, actinides, and selected d-, p-, s-metals with N,N'-diisopropyl-N,N'-diphenyldiglycolamide were determined. The compositions of extracted compounds and the effect of diluents on extraction were analyzed. Conditions for separating Pu(IV)/U(VI), Am(III)/U(VI), and Am(III)/Cm(III) pairs were found.

В последние годы в качестве экстрагентов широко изучаются представители класса дигликольамидов. Однако в ряду редкоземельных элементов (РЗЭ) алкилзамещенные дигликольамиды проявляют недостаточную селективность. Для ее увеличения была предпринята попытка модификации экстрагентов путем замены алкильного заместителя на арильный. Достоинством арилзамещенных дигликольамидов является возможность настройки электронной плотности на карбонильных атомах кислорода, играющих ключевую роль в процессах комплексообразования, за счет варьирования заместителей в фенильном кольце. В данной работе исследовано комплексообразование ряда элементов с новым арилзамещенным дигликольамидом — N,N'-диизопропил-N,N'-дифенилдигликольамидом (DiPrDPhDGA).

На первом этапе был синтезирован DiPrDPhDGA, исходя из дигликолевой кислоты и изопропиланилина. Соединение охарактеризовано методами ¹H и ¹³C ЯМР, масс-спектроскопией высокого разрешения (HRMS) и методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Далее была изучена экстракция Eu(III), Am(III), Cm(III), Pu(IV), U(VI) 0.1 М раствором экстрагента в нитробензоле. Экстрагируемость Eu(III), Am(III), Cm(III) и Pu(IV) остается высокой во всем рассмотренном диапазоне концентраций азотной кислоты (от 0.5 до 5 М). Экстрагируемость U(VI) оказалась ниже остальных рассмотренных элементов. В системах с концентрацией азотной кислоты в равновесной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер соглашения 075-15-2024-534).

водной фазе, равной 1 М, возможно разделение пар Pu(IV)/U(VI) ($\beta = 49$) и Am(III)/U(VI) ($\beta = 15$). Методом сдвига равновесия определены составы экстрагируемых соединений. Для Eu(III), Am(III), Cm(III), U(VI) соотношение металл:лиганд составляет 1:1.5, для Pu(IV) — 1:1.

В кристаллическом виде было получено соединение $UO_2(NO_3)_2$ с DiPrDPhDGA. Атом U координируется тремя атомами O лиганда и двумя нитрат-ионами (моно- и бидентатным). КЧ = 8, координационный полиэдр — искаженная гексагональная бипирамида. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/c$, $a = 10.0257(11) \text{ \AA}$, $b = 15.5326(17) \text{ \AA}$, $c = 17.956(2) \text{ \AA}$, $\beta = 104.608(4)^\circ$).

Далее была исследована экстракция лантанидов 0.1 М раствором экстрагента в нитробензоле. Наблюдается увеличение экстрагируемости Ln(III) с ростом их порядкового номера. Экстрагент демонстрирует низкую селективность для их разделения. РЗЭ легкой группы (La(III) – Eu(III)) экстрагируются с соотношением металл:лиганд 1:1.5. РЗЭ тяжелой группы (Gd(III) – Lu(III)) экстрагируются с соотношением металл:лиганд 1:2.

Была изучена экстракция ряда d-, p- и s-металлов 0.1 М раствором экстрагента в нитробензоле. Значения коэффициентов распределения Li, Na, Mg, Al, K, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, Cs, Ba не могли быть оценены с удовлетворительной точностью. Были получены зависимости коэффициентов распределения Zr, Sr, Mo, Pb, Ca, Re, Hg от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе.

Были исследованы системы с хлорбензолом и бензолом для оценки влияния разбавителя на селективность экстракции. В качестве модельных элементов рассматривались Eu(III), Am(III), Cm(III). В обеих экстракционных системах, содержащих 0.1 М DiPrDPhDGA, Am(III) экстрагируется лучше Eu(III) и Cm(III) при концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе свыше 0.1 М. В системе с бензолом возможно разделение пары Am(III)/Cm(III) ($\beta = 3.1$) при концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе, равной 1 М. Методом сдвига равновесия установлено, что для всех изученных металлов при использовании хлорбензола и бензола в качестве разбавителей соотношение металл:лиганд составляет 1:2.

УДК 543.544

**РАЗДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ АМЕРИЦИЯ И
МАКРОКОЛИЧЕСТВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

Фадеева А.В.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: annafadeeva53@gmail.com*

В работе исследованы хроматографические методы разделения америция и редкоземельных элементов, а также свойства современных катионообменных материалов. Подобран имитатор для моделирования весовых количеств америция в хроматографических системах. Предложен метод отделения микроколичеств америция от макроколичеств легких редкоземельных элементов с использованием катионообменной смолы с размером гранул 50 мкм и диэтиленetriаминпентауксусной кислоты на установке высокого давления.

The present paper investigates chromatographic methods for the separation of americium and rare earth elements, as well as the properties of modern cation-exchange materials. A simulator for modelling the weight quantities of americium in chromatographic systems is selected. The study proposes a method for the separation of microquantities of americium from macroquantities of light rare earth elements, utilising a cation exchange resin with granule size of 50 μm and diethylenetriaminepentaacetic acid on a high-pressure plant.

Одной из важнейших современных проблем в области атомной энергетики является проблема обращения с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ). В настоящее время ОЯТ подлежит переработке, путем экстракционного извлечения из него материалов, используемых в качестве «вторичного» топлива. Такой метод носит название PUREX-процесса (от англ. PUREX – plutonium and uranium recovery by extraction). Рафинаты первой стадии такого процесса содержат трансплутониевые элементы (ТПЭ) – продукты нейтронной активации урана и продукты деления (ПД) – элементы с атомными массами от 75 до 160, в том числе легкие лантаноиды.

Извлечение минорных актинидов из рафинатов позволило бы упростить дальнейшее обращение с ВАО PUREX-процесса. Помимо того, извлеченные из рафинатов ТПЭ могут быть востребованы научными организациями для различных исследований [1].

Одним из возможных методов разделения ТПЭ и РЗЭ может быть метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ). Такой метод способен обеспечить высокую степень очистки разделяемых компонентов, кроме того, он прост в организации процесса, его масштабировании и автоматизации, однако требует подбора конкретных условий разделения [2].

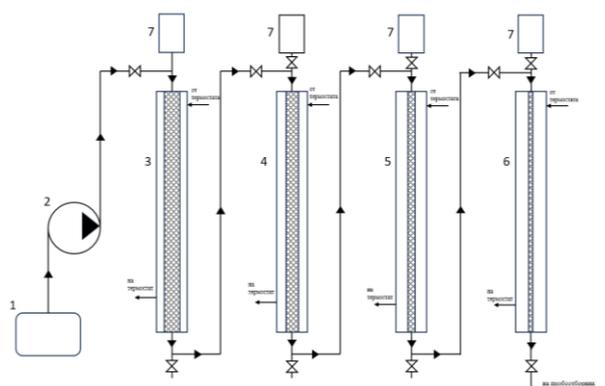


Рис. 1. Установка ВХД (1- емкость для элюента; 2 – насос; 3,4,5,6 – хроматографические колонки; 7 – воронки)

В данной работе разделение микроколичеств Am и макроколичеств РЗЭ проводилось на установке высокого давления (рис. 1) при температуре 70°C с использованием ионообменной смолы СПС-50 зернением 50 мкм и ДТПА в качестве элюента. В качестве разделяющих ионов были выбраны Pb и Cd.

При использовании Pb в качестве интеркалятора, полного отделения микроколичеств Am не наблюдается (рис. 2-а) в связи с s-образной изотермой ионного обмена для пары Pb-Eu. При уменьшении концентрации ДТПА в элюенте (рис. 2-б) ожидаемого перехода вида изотермы ионного обмена не наблюдается. Полного разделения добиться не удастся.

При использовании Pb в качестве интеркалятора, полного отделения микроколичеств Am не наблюдается (рис. 2-а) в связи с s-образной изотермой ионного обмена для пары Pb-Eu. При уменьшении концентрации ДТПА в элюенте (рис. 2-б) ожидаемого перехода вида изотермы ионного обмена не наблюдается. Полного разделения добиться не удастся.

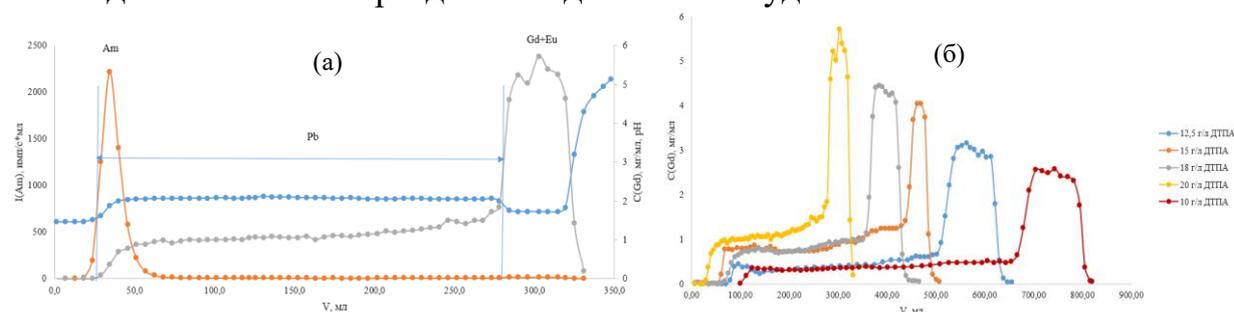


Рис. 2. Разделение Am-РЗЭ, катионит СПС в Н-форме, интеркалятор Pb (а) – элюент 20 г/л ДТПА, (б) – элюент 20, 18, 15, 12,5, 10 г/л ДТПА

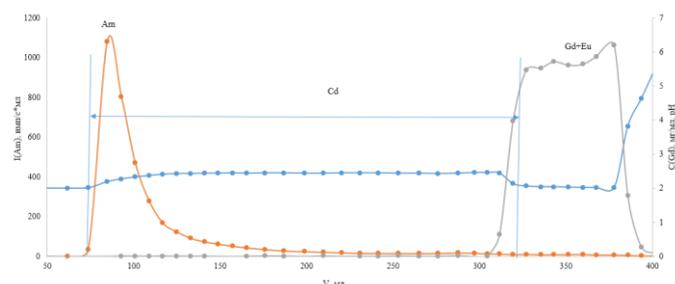


Рис. 3. Разделение Am-РЗЭ, катионит СПС в Ni-форме, интеркалятор Cd, элюент 20 г/л ДТПА

С использованием Cd в качестве разделяющего иона (рис. 3) удается достичь разделения микроколичеств Am и макроколичеств РЗЭ. 97,5% фракций Am не содержат следов РЗЭ.

Литература

1. J. Magill, V. Berthou, D. Hass, [etc] // Nuclear energy. 2003. Т. 42. №5. Р. 263–277.
2. Хартонов О.В. Дис. ...д. хим. наук. М.: ИФХЭ РАН, 2016.

УДК 542.61

НОВЫЙ ЭКСТРАГЕНТ НА ОСНОВЕ 4-НОНИЛ-2-НИТРОФЕНОЛА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ И ТОРИЯ¹

Чеботников Я.М., Шаров В.Э., Костикова Г.В.

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: yakov.tchebotnikov@yandex.ru

Изучена экстракция Sc, PЗЭ, Th и U 4-нонил-2-нитрофенолом (ННФ). Установлены зависимости степени извлечения указанных элементов от pH и концентрации ННФ и ТБФ. Найдены условия для отделения Sc и Th от Y, Ln и U. Определены составы экстрагируемых комплексов и энтальпии реакций экстракции.

The extraction of Sc, REE, Th, and U with 4-nonyl-2-nitrophenol has been studied. The dependences of the degree of extraction of these elements on the pH and concentration of NNP and TBP have been established. The conditions for separating Sc and Th from Y, Ln and U. are found. The compositions of the extracted complexes and the enthalpy of extraction reactions are determined.

Известно, что экстрагенты на основе ортозамещенных фенолов, в частности 4-нонил-2-нитрофенол (ННФ), проявляют высокую селективность к литию в ряду щелочных металлов за счет образования более устойчивого металлоцикла с атомом меньшего радиуса. Катионный радиус Sc(III) значительно меньше, чем катионные радиусы Y(III) и Ln(III), которым сопутствует данный металл. Было сделано предположение, что ННФ обладает большей селективностью к скандию по сравнению с PЗЭ и может быть использован для его отделения от указанных элементов. Для проверки данного предположения было изучено межфазное распределение Sc(III), Y(III) и Ln(III), а также Th(IV) и U(VI) в системах на основе 4-нонил-2-нитрофенола.

На первом этапе работы была изучена экстракция нитратов Sc(III), PЗЭ, Th(IV), U(VI) ННФ в тетрадекане. При экстракции чистым 4-нонил-2-нитрофенолом наблюдалось образование третьих фаз. Для решения этой проблемы был использован коммерчески доступный трибутилфосфат в качестве сольватирующей добавки. Были получены зависимость степени извлечения металлов от значения pH равновесной водной фазы при экстракции эквимольной смесью ННФ и ТБФ с концентрацией каждого компонента по 0,25 М. Наблюдалось увеличение значений pH полуэкстракции ($pH_{1/2}$) в следующем ряду: Th(2,5) > Sc(3,0) > U(3,3) > Pr(3,9) > Y(4,7). Значения $pH_{1/2}$ лантаноидов были близки, наименьшее значение наблюдалось для Pr, вследствие чего критерием эффективности отделения остальных элементов от Ln были выбраны значения $\beta(M/Pr)$.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер соглашения 075-15-2024-534)

В оптимальных условиях были получены значения коэффициентов разделения ряда пар элементов: Sc/Y (400), Sc/Pr (23), Th/Y (6000), Th/Pr (2300).

Далее были получены зависимости коэффициентов распределения металлов от концентрации экстрагента в равновесной органической фазе. Графики указанных зависимостей линеаризовались в логарифмических координатах, были определены значения тангенсов углов наклона, равные числу молекул экстрагента, приходящемуся на один атом металла. Соотношение металл : ННФ для Th(IV) было близко к 1:2, для U(VI) – к 1:1, а для Sc(III) и РЗЭ(III) – к 1:1,5. Количество молекул ТБФ, приходящихся на атом лантаноида варьировалось в зависимости от положения металла в группе. Так для тяжелых лантаноидов, а также скандия и иттрия, соотношение металл : ТБФ было близко к 1:1. Для легких лантаноидов это значение составило 1:2. Промежуточное значение, равное 1:1,5, было получено для тербия и диспрозия. Полученные соотношения металл : лиганд в экстрагируемых соединениях отличаются от тех, что можно было бы предположить из соображений электронейтральности образующихся комплексов (т.е. 1:3 для Sc и РЗЭ, 1:4 для Th и 1:2 для U). Нами было сделано предположение, что в состав комплексов помимо ННФ и ТБФ также входят гидроксид-ионы, то есть экстрагируются частично гидролизованные формы металлов.

Затем были определены температурные зависимости для рассмотренных систем и вычислены значения энтальпий реакций экстракции. Все реакции были экзотермичны, а абсолютные величины энтальпий реакций экстракции были невысоки, следовательно, температурные колебания не оказывают серьезного влияния на экстрагируемость Sc(III), РЗЭ, Th(IV), U(VI).

Также была изучена экстракция элементов, сопутствующих РЗЭ, а именно Li, Mg, Al, Ca, Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Ga, Sr, Cd, Cs, Ba, Pb(II) эквимолярной 0,25 М смесью ННФ и ТБФ в тетрадекане. Все перечисленные элементы, за исключением Fe(III), начинают экстрагироваться при более высоких значениях рН (свыше 4), вследствие чего не будут оказывать влияния на процессы выделения скандия и тория.

УДК 542.61

НОВЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИГЛИКОЛЬАМИДОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗЭ ИЗ ВТОРИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ¹

Шаров В.Э., Костикова Г.В.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: sharov.vladislav.4444@gmail.com*

Изучена экстракция ряда лантанидов, скандия, иттрия и сопутствующих металлов в новых экстракционных системах на основе N,N,N',N'-тетрабутилдигликольамида (ТБДГА). Определены условия для эффективного разделения соседних Ln (на примере пары Nd/Pr), разделения легкой и среднетяжелой группы РЗЭ и отделения Sc от Y и Ln.

The extraction of lanthanides, scandium, yttrium and impurity metals in new extraction systems based on N,N,N',N'-tetrabutyl diglycolamide (TBDGA) has been studied. The conditions for effective partitioning of adjacent Ln (on the example of Nd/Pr pair), separation of light and medium-heavy REE group and removal of Sc from Y and Ln were determined.

В ходе проведенных ранее систематических исследований экстракции Eu(III), Am(III) и Cm(III) дигликольамидами [1 – 3] были определены наиболее значимые параметры экстракционных систем, оказывающих влияние на их селективность: природа разбавителя, состав водной фазы строение молекулы экстрагента. Наиболее перспективными оказались системы, содержащие ТБДГА в ароматических разбавителях: нитробензоле (НБ) и псевдокумоле (ПК).

Исследование влияния концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе на значения коэффициентов распределения (D) Dy(III), Nd(III), Pr(III), Fe(III) и Co(II) показало, что в системах с 0,1 М ТБДГА в нитробензоле и смеси додекана с деканолом-1 (об. отн. 90:10, ДД+Дек-1) во всем рассмотренном диапазоне концентраций кислоты (от 0,1 до 5 М) лантаниды практически количественно переходят в экстракт, в то время как экстрагируемость d-элементов незначительна. В случае аналогичных систем с ПК в области низкой концентрации кислоты в равновесной водной фазе возможно отделение диспрозия от неодима и празеодима ($\beta_{Dy/Nd} = 30$, [HNO₃]_{aq,ph.} = 0,1 М). Таким образом указанные системы могут быть использованы для извлечения РЗЭ из растворов азотнокислого выщелачивания отработавших NdFeB-магнитов.

При изучении экстракции лантанидов из сернокислых растворов экстрагентами на основе ТБДГА были найдены условия для эффективного разделения пары Nd/Pr. Так, в случае системы, содержащей 2 М H₂SO₄ и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер соглашения 075-15-2024-534).

0,1 М дигликольамида в ДД+Дек-1 значение $\beta_{Nd/Pr}$ близко к 4, что значительно превосходит полученные ранее результаты для систем без водорастворимых комплексообразователей.

Экстрагент, содержащий ТБДГА в нитробензоле был использован для извлечения РЗЭ и скандия из растворов азотнокислого выщелачивания красных шламов. Были получены зависимости степеней извлечения компонентов раствора от концентрации экстрагента в равновесной органической фазе и от соотношения объемов фаз. При соотношении О/В, равном 1:100, использование 1 М ТБДГА в нитробензоле позволило достичь при однократном контакте степени извлечения Sc, близкой к 70 %, среднетяжелой группы РЗЭ – близкой к 80 %, что достаточно для эффективного выделения указанных элементов на 3 экстракционных ступенях. В то же время, не было обнаружено значимого перехода в экстракт таких макрокомпонентов красных шламов, как Fe, Ti, Al, Mg и Ca.

Для разделения Sc и РЗЭ было предложено использование различия в растворимости их карбонатных комплексов. Так, при промывке насыщенного экстракта в системе 1 М ТБДГА (НБ) – 1 М HNO_3 + 2 М $\text{M}(\text{NO}_3)_3$ ($[\text{M}]_{\text{org.ph.}} = 0,5 \text{ М}$) 2 М раствором Na_2CO_3 в случае РЗЭ наблюдалось образование осадков, а концентрация металлов в равновесной водной фазе была близка к 0, а в случае скандия осадкообразование отсутствовало, при этом весь металл находился в равновесной водной фазе.

Литература

1. Sharov V. E., Kostikova G. V. Influence of the Nature of the Diluent on the Extraction of Eu (III), Am (III), and Cm (III) with N, N, N', N'-Tetrabutyl diglycolamide from Nitric Acid Solutions //Radiochemistry. – 2023. – Vol. 65. – №. 1. – P. 45-51.
2. Sharov V. E. et al. Solvent extraction of Eu (III), Am (III) and Cm (III) by N, N, N', N'-tetrabutyl diglycolamide: Can the diluent participate in the extraction? //Polyhedron. – 2023. – Vol. 244. – P. 116590.
3. Sharov V. E., Kostikova G. V. Specific features of temperature influence on the extraction of Am (III), Eu (III) and Lu (III) by N, N, N', N'-tetraoctyl diglycolamide from mineral acid solutions //Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2025. – Vol. 334 – P. 1849-1860.

УДК 543.57

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ
«ТРИБУТИЛФОСФАТ-ДОДЕКАН – АЗОТНАЯ КИСЛОТА»
В АДИАБАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Шеламов К.В.^{1,2}, Тарганов И.Е.¹, Кошечева А.М.¹, Клименко О.М.²

¹ ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»,
Россия, 107140, г. Москва, вн.тер.г. муниципальный округ Красносельский,
ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5.

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.
e-mail: shelamov@secnrs.ru

Методом адиабатической реакционной калориметрии исследованы эффекты, сопровождающие термическое разложение двухфазной системы «ТБФ в н-додекане – азотная кислота». Определена зависимость параметров разложения системы от концентрации азотной кислоты.

The effects occurring during the thermal decomposition of the two-phase system “TBP in dodecane – nitric acid” were investigated by adiabatic reaction calorimetry. The dependence of the decomposition parameters of the system on the concentration of nitric acid was determined.

Известно, что на объектах ядерного топливного цикла при гидрометаллургической переработке ОЯТ используют экстракционные системы для селективного извлечения целевых компонентов [1]. Одним из широко применяемых экстрагентов является трибутилфосфат (ТБФ) [2]. В условиях контакта ТБФ с азотнокислыми растворами не исключено его окисление при повышенных температурах и приводящее к активному тепло- и газовыделению [3]. Для обеспечения пожаровзрывобезопасности технологических процессов с применением экстракционных систем основополагающим является определение критических значений показателей пожаровзрывоопасности. При исследовании теплового взрыва в оборудовании к таким показателям относятся:

- состав основных компонентов экстракционной системы (органическая фаза, наличие и концентрация окислителя);
- температура начала взрыва;
- рост давления;
- геометрические размеры аппарата;
- источник зажигания.

В данной работе была поставлена цель исследовать процессы термического разложения экстракционной смеси, состоящей из ТБФ в органическом углеводородном разбавителе – н-додекане в контакте с окислителем – азотной кислотой в адиабатических условиях для

определения критических показателей взрывоопасности в технологическом оборудовании.

Для проведения экспериментальных исследований была приготовлена экстракционная смесь ТБФ в *n*-додекане в соотношении 30:70 % об. Водной фазой являлись растворы азотной кислоты с концентрациями 3, 5, 8 и 10 моль/л. Соотношение органической и водной фаз составляло 2:1. Термическое разложение исследуемых образцов производили в адиабатическом реакционном калориметре ТАС-500АЕ в титановых бомбах. Масса образца в бомбе составляла 0,8 – 1,1 мг.

Нагрев в адиабатическом калориметре проводили в режиме *heat-wait-search* (HWS), температурная программа которого включала в себя:

- нагрев до начальной температуры эксперимента (50 или 70 °С);
- изотермическую выдержку (30 мин);
- дальнейший ступенчатый нагрев с шагом 10 °С и выдержкой между ступенями 30 мин.

В результате проведенных исследований:

- получены экспериментальные кривые изменения температуры и давления во времени в адиабатических условиях;
- установлено, что нагрев двухфазных систем сопровождается экзотермическими процессами, что выражается в росте температуры и давления. Так, при концентрации азотной кислоты 3 моль/л при достижении температуры 125 °С начинается саморазогрев систем за счет протекания окислительных процессов, приводящий к подъему температуры на 5 °С и росту давления на 0,15 МПа;
- показано, что при увеличении концентрации азотной кислоты повышается интенсивность окислительных процессов. Об этом свидетельствует более быстрый рост температуры и давления;
- построены кривые зависимости температуры начала теплового взрыва и «скачка» давления от концентрации азотной кислоты;
- расчетным методом определена энергия активации протекающих реакций окисления.

Литература

1. Wang J., Zhuang S. // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2019. Vol. 18. P. 437–452.
2. Rudisill T.S. et al. // *Separation Science and Technology*. 2019. Vol. 54. № 12. P. 1904–1911.
3. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М., Егоров Г.Ф. // *Радиохимия*. 2004. Т. 46. № 1. С. 50–53.

**СЕКЦИЯ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

*Председатель секции –
д.х.н. В.Н. Андреев*

*Ученый секретарь –
к.х.н. Л.А. Бекетаева*

УДК 544.653.3

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА
Pt/Ni₂O₃/УНТ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОТЕКАНИЯ
ТОКООБРАЗУЮЩИХ РЕАКЦИЙ В ЩЕЛОЧНОМ
ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ¹****Пименов А.А., Радина М.В., Корчагин О.В., Андреев В.Н.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: pimenov.anton.chem@mail.ru*

Синтезированы катализаторы на основе Pt/Ni₂O₃ с добавлением углеродных нанотрубок (УНТ). Установлено: при увеличении массовой доли УНТ происходит увеличение каталитической активности катализатора и повышение толерантности катализатора по отношению к СО.

Catalyst based on Pt/Ni₂O₃ was synthesized with an addition of carbon nanotubes (CNT). It has been established: with an increase in mass content of CNT in catalysts, there is an increase in catalytic activity and an increase in the tolerance to CO.

С целью создания электрокатализатора, проявляющего активность в каждой из электродных реакций, протекающих в щелочном топливном элементе (реакции восстановления кислорода (РВК) и реакции окисления водорода (РОВ)), было синтезировано соединения состава Pt/Ni₂O₃. Установлено, что циклические вольтамперограммы для Ni₂O₃ и Pt/Ni₂O₃ близки между собой. Пики адсорбции/десорбции водорода на соединении Pt/Ni₂O₃ не наблюдаются. Это может быть связано с недостаточной электропроводностью и низкой дисперсностью полученного вещества.

Для улучшения характеристик системы Pt/Ni₂O₃ были синтезированы соединения, в составе которых Ni₂O₃ частично заменен на углеродные нанотрубки (УНТ_{NaOH}). Были синтезированы катализаторы состава (масс. %): 20% Pt, 60% Ni₂O₃, 20% УНТ_{NaOH} и 20% Pt, 40% Ni₂O₃, 40% УНТ_{NaOH}.

Методом вращающегося дискового электрода с кольцом было изучено поведение этих катализаторов при протекании РВК. Показано, что увеличение содержания УНТ приводит к снижению выхода пероксида водорода. По нашему мнению, такое поведение обусловлено более хорошим диспергированием частиц Pt по поверхности УНТ в течение синтеза. (рисунок 1).

Наиболее часто используемым катализатором РОВ, в широком диапазоне рН, является платина. Ее существенным недостатком является низкая толерантность к отравляющим примесям, содержащимся в водородном

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания.

топливе. Как следует из литературных данных перспективным подходом к повышению толерантности катализатора является синтез многокомпонентных систем, содержащих наряду с платиной оксиды переходных металлов. [1]

Было установлено, что наименьшее увеличение перенапряжения (η) РОВ, а также наименьшее снижение предельного тока ($i_{\text{диф}}$) в присутствии СО при 0.4В характерно для системы 20%Pt+40%Ni₂O₃+40%УНТ (рисунок 2, таблица 1).

Выше приведенные экспериментальные данные подтверждают правильность выбранного нами подхода к созданию катализаторов для РВК и РОВ.

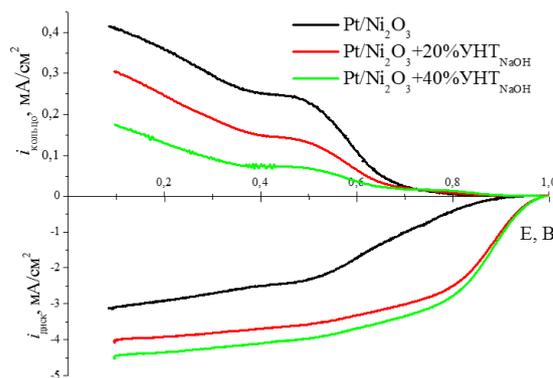


Рис 1. Поляризационные кривые восстановления O₂ записанные на исследуемых катализаторах (указано на рисунке) в 0.1М КОН; 5 мВ/с, 1500 об/мин, 20 °С, O₂, 150 мкг кат/см².

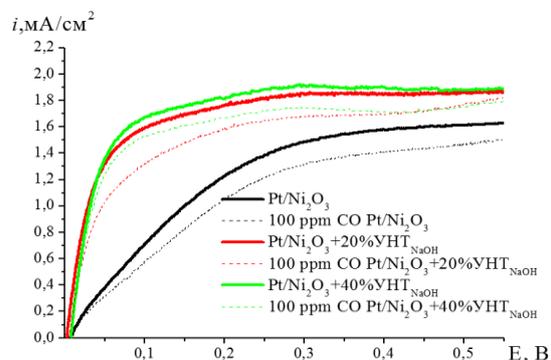


Рис 2. Поляризационные кривые окисления H₂ записанные на исследуемых катализаторах (указано на рисунке) в 0.1М КОН; 5 мВ/с, 1500 об/мин, 20 °С, H₂, 150 мкг кат/см².

Катализатор	η , В при 1,5 мА/см ² // $i_{\text{диф}}$, мА/см ²			$S_{\text{ЭАП}}$, м ² /г	n //%H ₂ O ₂
	Атм. H ₂	+100 ppm CO	После удаления 100 ppm CO из H ₂		
20Pt/Ni ₂ O ₃	0.31//1.58	—	0.36//1.53	—	2.94//53
20Pt/Ni ₂ O ₃ +20%УНТ _{NaOH}	0.075//1.83	0.158//1.70	0.143//1.76	16.76	3.49//25
20Pt/Ni ₂ O ₃ +40%УНТ _{NaOH}	0.064//1.90	0.091//1.72	0.091//1.81	34.63	3.76//12

Таблица 1. Электрохимические характеристики катализаторов в РВК и РОВ.

Литература

1. Cruz-Martínez H. et al. Current progress of Pt-based ORR electrocatalysts for PEMFCs: An integrated view combining theory and experiment // Materials Today Physics. – 2021. – Т. 19. – С. 100406.

УДК 544.643.076.2

КИСЛОРОДНАЯ РЕАКЦИЯ НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕМ АКТИВНОМ СЛОЕ В Li⁺-ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ДМСО**Панченко Н.В.¹, Фокин Д.В.^{1,2}, Кузов А.В.¹, Андреев В.Н.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: danila5651@yandex.ru² ФГБОУ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Кислородная реакция на активных углерод- и никельсодержащих слоях (пирографит – ПГ, сажа Super P, Ni/ПГ и Ni-Super P) исследована методом ЦВА. Показано, что присутствие никеля в углеродном АС способствует увеличению электрохимических характеристик (Q_K и Q_A) электрода, что связано с активностью Ni как в кислородной реакции, так и в разложении ДМСО.

The oxygen reaction on active carbon- and nickel layers (pyrographite – PG, carbon black Super P, Ni/PG and Ni-Super P) was studied by the CV. It was shown that the nickel in the carbon AC promotes an increase in the electrochemical characteristics (Q_K and Q_A), which is related to the activity of Ni both in the oxygen reaction and decomposition of DMSO.

Литий-кислородный аккумулятор (ЛКА) с апротонным электролитом обладает высокой расчётной энергоёмкостью [1]. Для реализации характеристик ЛКА необходимо решить ряд задач. Одной из ключевых проблем разработки ЛКА является низкая эффективность токообразующей кислородной реакции, протекающей на бифункциональном положительном электроде при разряде и заряде ЛКА. Кислородная реакция включает электровосстановление кислорода с образованием твёрдофазного пероксида лития (Li₂O₂) в качестве конечного продукта в катодном полуцикле (разряд ЛКА), а также окисление Li₂O₂ с выделением кислорода в анодном полуцикле (заряд ЛКА). Расчётный потенциал образования/окисления Li₂O₂ составляет 2.96 В (Li/Li⁺). Однако образование Li₂O₂ имеет необратимый характер, что приводит к изоляции поверхности электрода и прекращению электрохимической реакции. При этом перенапряжение (dE) при окислении Li₂O₂ достигает ~1В. Высокопористые углеродные материалы, используемые в составе АС положительного электрода, обеспечивают продолжительное циклирование ЛКА за счёт высокоразвитой поверхности, свободной от изолирующего осадка Li₂O₂, однако, не приводят к снижению анодного перенапряжения кислородной реакции [1].

Исследуется возможность улучшения бифункциональных свойств активного слоя (АС) за счёт использования в его составе различных металлов и их соединений. При этом снижение перенапряжения, наблюдаемое при заряде ЛКА, может быть связано как с окислением Li₂O₂, так и с другими процессами, такими как разложение электролита [1]. Данного вида вклады могут быть выявлены при помощи циклической вольтамперометрии (ЦВА).

В настоящей работе изготовлены, а также исследованы в кислородной реакции углерод- и никельсодержащие АС: пирографит (ПГ) Super P; гладкий и дендритный никель, гальванически осаждённые на ПГ (Ni_{гл./ПГ}, Ni_{д./ПГ}) и композиция Ni-Super P, полученная гидротермальным методом. Электрохимическое поведение материалов оценивали методом ЦВА на стационарном дисковом электроде в инертной атмосфере и

в атмосфере кислорода в кислородной реакции в электролите 0.25 М LiClO₄/ДМСО (рис.1а,б). Оценку эффективности проводили на основе величин количества электричества кислородной реакции (Q_K , Q_A), полученных интегрированием ЦВА. Результаты представлены в табл. 1.

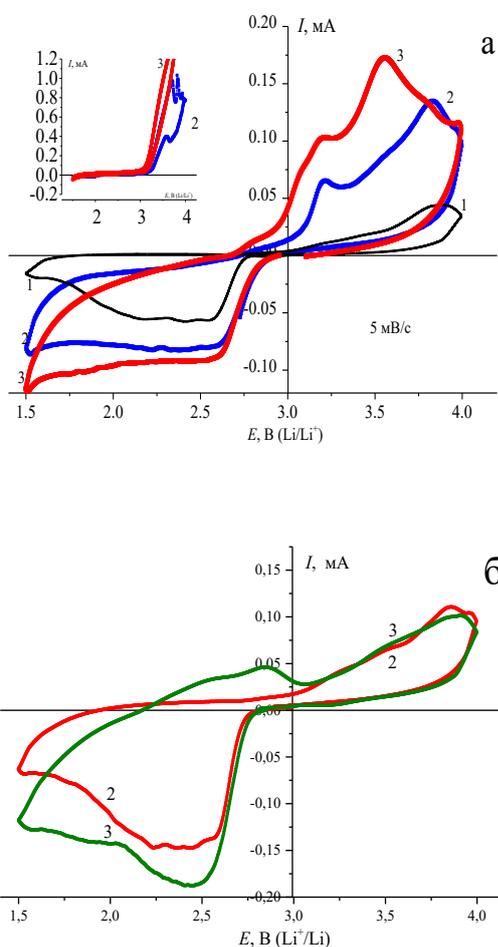


Рис.1 – (а, б) ЦВА кислородной реакции, записанные на стационарном ($\omega = 0$ об/мин) дисковом пирографитовом электроде (ПГ– 1) с нанесёнными материалами: (А) гальванически осаждённый никель: 2 – гладкий, 3– дендритный; (б) 2– Super P, 3 – Ni–super P. электролит 0.25 М LiClO₄/ДМСО, 5 мВ/с. на вставках цва поверхности материалов, измеренные в инертной атмосфере

максимума отражает валентный переход никеля и косвенно указывает на медиаторные свойства композиции Ni-Super P.

Таким образом показано, что состав и структура никелевого активного слоя определяет его активность и селективность в кислородной реакции. Формирование активного слоя на основе композиции Ni-Super P обеспечило наиболее высокие показатели протекания кислородной реакции, что может быть связано с формированием соединений никеля, обладающих медиаторными свойствами.

Литература

1. T. Liu, et. All. Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium–Air Batteries // Chemical Reviews. 2020. Vol .120. №14. Pp. 6558–6625.

Таблица 1. Электрохимические характеристики на углерод- и никельсодержащих материалах: величины количества электричества реакцию восстановления (Q_K) и выделения кислорода (Q_A) и их отношение (Q_A/Q_K), выражающее степень обратимости цикла кислородной реакции

Материал	Q_K	Q_A	Q_A/Q_K , %
	мКл/см ²		
ПГ	50	7	14
Ni _{ГЛ} /ПГ	120	100	83
Ni _д /ПГ	145	148	102
Super P	140	73	52
Ni-Super P	205	105	51

Показано (рис.1, табл. 1), что модификация ПГ гальванически осаждённым никелем способствует увеличению тока и Q (рис.1, табл.1) по сравнению с исходным ПГ; что связано как с повышением эффективности анодной составляющей кислородной реакции, так и с разложением растворителя (рис.1а, вставка). При этом дендритная структура поверхности (Ni_д) оказывает наибольший эффект, что может быть связано с более развитой поверхностью Ni_д/ПГ. Автоклавное нанесение Ni на поверхность Super P способствует повышению величин тока и Q катодного и анодного полуцикла. При этом увеличение Q_A по сравнению с таковым для Super P обеспечивается за счёт возникновения дополнительного максимума тока в области потенциалов < 2.96 В (рис.1б). Наличие

УДК 577.352.26

**ПРОВОДЯЩЕЕ СОСТОЯНИЕ БИСЛОЙНОЙ ЛИПИДНОЙ
МЕМБРАНЫ ПРИ ВСТРАИВАНИИ В НЕЕ ФТАЛОЦИАНИНА****Зыкова Д.Д.^{1,2}, Константинова А.Н.¹, Соколов В.С.¹**¹*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*²*МФТИ (национальный исследовательский университет), 141701, Московская область,
г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9.**e-mail: dasha_ddz1924@mail.ru*

При встраивании в бислойную липидную мембрану комплексов фталоцианина с цинком (8bZnPc) происходит временное увеличение ее проводимости. Оно вызвано образованием пор с участием агрегатов 8bZnPc, которые затем распадаются на мономеры. Предложенный механизм подтверждается увеличением флуоресценции 8bZnPc при их встраивании в липосомы.

The incorporation of complexes of phthalocyanin with zinc (8bZnPc) into bilayer lipid membrane leads to temporary increase of its conductance due to formation of pores initiated by aggregates of 8bZnPc, which then disassemble to monomers. The increase of fluorescence of 8bZnPc after their incorporation into liposomes confirms this mechanism.

Основными проблемами, которые стоят перед современной медициной, является лечение онкологических заболеваний и инфекционных, вызванных бактериями. Решением является применение метода фотодинамической терапии с использованием фотосенсибилизаторов (ФС), которые способны под действием света убивать клетки за счет генерации синглетного кислорода. Однако, связывание молекул ФС с мембраной может увеличивать ее проницаемость, что ослабляет ее барьерные функции и вызывает гибель клетки без воздействия света (так называемая «темновая токсичность»). Данная работа посвящена изучению механизмов этого явления.

Ранее было обнаружено увеличение проводимости бислойной липидной мембраны (БЛМ) при встраивании в нее комплексов фталоцианина с цинком (8bZnPc), которая со временем уменьшалась почти до первоначальной величины. Увеличение проводимости не наблюдалось с фталоцианинами, в структуре которых были другие атомы металлов в центре молекулы и количество боковых групп, а также при наличии дополнительных остатков на этих группах. Проводимость возрастала и при добавке 8bZnPc в отсек ячейки с одной стороны БЛМ, и при его добавке в оба отсека с двух сторон от мембраны. При двусторонней добавке увеличение проводимости было на порядок больше, чем при односторонней. Максимальная величина проводимости была пропорциональна квадрату концентрации 8bZnPc в растворе.

Увеличение проводимости объясняется встраиванием в БЛМ агрегатов $8bZnPc$, вызывающих образование в ней водных пор, а последующее уменьшение проводимости – распадом этих агрегатов на мономеры. Для проверки данного механизма изучено изменение флуоресценции $8bZnPc$ при его связывании с липосомами. Введение липосом в раствор, содержащий $8bZnPc$, приводило к значительному возрастанию флуоресценции. Известно, что квантовый выход флуоресценции у мономеров $8bZnPc$ значительно выше, чем у агрегатов, поэтому кинетика возрастания флуоресценции при связывании $8bZnPc$ с липосомами характеризует время распада его агрегатов на мономеры. Время, за которое наблюдалось увеличение флуоресценции, оказалось сопоставимо со временем выхода на пик проводимости при связывании $8bZnPc$ с БЛМ, что подтверждает предложенный механизм образования проводящего состояния БЛМ.

Для изучения влияния на проводимость толщины мембраны проведены эксперименты с БЛМ, сформированной в растворе липидов в свалане. Такая БЛМ ближе по толщине к липидному бислою живой клетки, не содержащему растворитель, из-за чего его толщина в 2 раза меньше толщины используемой в эксперименте БЛМ, содержащей растворитель – декан. Такая замена не повлияла на возникновение проводимости мембраны, но значительно увеличила ее величину, что говорит о том, что проводимость пор в липидной бислое или вероятность их образования при встраивании $8bZnPc$ увеличивается при уменьшении толщины бислоя.

Исследование релаксации тока при скачке напряжения позволило изучить кинетику переноса заряда через липидные поры. Релаксация тока наблюдалась после скачкообразного изменения напряжения на мембране в случае увеличения ее проводимости выше порогового значения (около 500 нСм на мм^2). Зависимость тока от времени описывалась функцией «интеграл ошибок», что объяснялось тем, ток через липидные поры ограничивается диффузией ионов в водном растворе [1].

Исходя из полученных результатов можно заключить, что $8bZnPc$ вызывает увеличение проводимости в липидной части клеточной мембраны, отвечающей за ее барьерные свойства, и, как следствие, может вызывать гибель клеток в темновых условиях.

Литература

1. B. Neumcke. Diffusion polarization at lipid bilayer membranes. *Biophysik*. 7 (2):95-105, 1971.

УДК 616-77

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ БИОАКТИВНОСТЬЮ ИМПЛАНТОВ¹**Макринский К.И.¹, Клюев А.Л.¹, Дениева З.Г.¹, Батищев О.В.¹**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: kirmak1999@gmail.com*

Данная работа посвящена разработке метода электрофоретического осаждения полимерных покрытий на основе хитозана и гидроксиапатита для повышения биоактивности имплантатов. Разработанное покрытие в *in vitro* тестах продемонстрировало высокие остеоиндуктивные свойства.

This work is devoted to the development of a method for electrophoretic deposition of polymer coatings based on chitosan and hydroxyapatite to enhance the bioactivity of implants. The developed coating has demonstrated high osteoinductive properties in *in vitro* tests.

В современной хирургии широко используются титановые сплавы благодаря их прочности и биосовместимости. Однако биоинертность этих материалов может затруднять остеоинтеграцию. Для улучшения этого процесса разрабатываются различные методы модификации поверхности имплантов, включая электрофоретическое осаждение полимерных покрытий. Целью данного исследования является разработка композитного покрытия на основе хитозана, гидроксиапатита и фактора роста сосудистого эндотелия (VEGF) для повышения остеоиндуктивности и остеокондуктивности титанового сплава.

Для создания покрытия титановый сплав Ti-6Al-4V обрабатывали лазером для микроструктурирования поверхности. Хитозан и гидроксиапатит осаждали электрофоретически, затем наносили VEGF. Биологическую активность покрытия, в частности адгезию клеток, остеоиндуктивность и ангиогенез., оценивали *in vitro*.

Эксперименты показали, что разработанное покрытие значительно улучшает адгезию человеческих мультипотентных стволовых клеток и обладает остеоиндуктивными и проангиогенными свойствами. Комбинация микрорельефа поверхности и композитного покрытия способствует улучшению остеосинтеза и стабильности имплантата.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Регистрационный номер НИОКРТ: № 125012000470-0).

УДК 544.65

УГЛЕРОДНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ДЕГРАДАЦИИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ¹Ли С.А.

ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: li.sergey.99@mail.ru

Проведено сравнение электрохимических характеристик серных композитных электродов с разными углеродными матрицами: микропористым углеродом и восстановленным оксидом графена.

The electrochemical characteristics of sulfur composite electrodes with different carbon matrices: microporous carbon and reduced graphene oxide have been compared.

В данной работе рассматриваются такие углеродные материалы, как восстановленный оксид графена (ВОГ) и микропористый углерод (МПУ), которые могут улучшить циклическую стабильность литий-серного аккумулятора.

ВОГ характеризуется наличием полярных фрагментов, способствующих лучшему удержанию полисульфид-анионов в катодном пространстве, а МПУ эффективен своим ограниченным поровым пространством, в котором сера не образует растворимые длинноцепные полисульфиды лития. Оба этих фактора благоприятно влияют на циклические характеристики литий-серного аккумулятора.

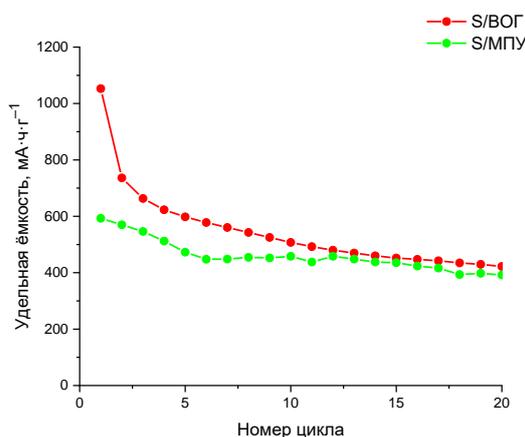


Рис. 1. Зависимость разрядной ёмкости от номера цикла электродов с ВОГ и МПУ.

Из рис. 1 видно, что электрод с ВОГ имеет более высокую разрядную ёмкость на первых циклах, что, вероятно, обусловлено различием в их структуре. В тоже время электрод с МПУ демонстрирует лучшую стабильность, несмотря на меньшую ёмкость на первых циклах. К 20 циклу оба электрода имеют примерно одинаковую разрядную ёмкость 392 и 422 мА·ч·г⁻¹ соответственно.

Данные материалы могут стать эффективным решением

проблемы деградации литий-серных аккумуляторов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, grant No 23-19-00642, <https://rscf.ru/project/23-19-00642/>.

УДК 544.653

ДИФФУЗИЯ ЛИТИЯ В НАНОСТРУКТУРЫ ГЕРМАНИЯ¹**Кудряшова Ю.О., Гаврилин И.М.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: Yulia.kudryashova@mail.ru*

Впервые измерены и определены коэффициенты диффузии лития в наноструктурах германия. Полученные значения могут быть использованы при разработке аккумуляторов с отрицательными электродами на основе германия.

The diffusion coefficients of lithium in germanium nanostructures have been measured and determined for the first time. The obtained values can be used in the design of batteries with negative electrodes based on germanium.

Исследование механизма функционирования отрицательных электродов на основе наноструктур германия при обратимом внедрении лития. Оценены коэффициенты диффузии в наноструктурах Ge с помощью различных методов, а именно: метода циклической вольтамперометрии; метода спектроскопии электрохимического импеданса; метода гальваностатического прерывистого титрования.

Разные методы определения коэффициентов диффузии дают вполне сопоставимые результаты [1]. Измеренный коэффициент диффузии лития в германии составляет 10^{-15} - 10^{-14} см²/с, т.е. не очень большой для твердофазной диффузии. Это объясняет необходимость использования наноструктур для практических устройств [2]. Предлагаемые авторами наноструктуры с характерным диаметром волокон 20-40 нм позволяют проводить разряд и заряд в достаточно форсированных режимах вплоть до 24С. Удельная емкость таких анодов, синтезированных методом катодного осаждения Ge из водного раствора GeO₂, не спускалось ниже 900 мАч/г до достижения максимальной плотности тока. Проведенное сравнение с электродами, изготовленными из коммерческого порошка германия с диаметром частиц 150 мкм, показало абсолютную неконкурентоспособность даже в режиме 0.1С, так как их удельная емкость не превышала 450 мАч/г.

Литература

1. *Emets V.V., Gavrilin I.M., Kulova T.L., Skundin A.M., Sharafutdinova A.M., Gavrilov S.A. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2021. Vol. 902. article # 115811.*
2. *Kulova T.L., Gavrilin I.M., Kudryashova Y.O., Skundin A.M., Gavrilov S.A. // Mendeleev Communications. 2021. 31. PP. 842–843.*

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-79-10312, <https://rscf.ru/en/project/20-79-10312/>

УДК 544.6

ЭВОЛЮЦИЯ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОД/МЕМБРАНА/РАСТВОР БИНАРНОГО ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ИНТЕРВАЛЕ КОРОТКИХ ВРЕМЕН ПОСЛЕ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА ¹

Задёр П.А.¹, Воротынцев М.А.^{1,2}

¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4

² ФИЦ ПХФ, 142432, Московская обл., Черноголовка, Пр-т. Академика Семёнова., 1
e-mail: paul.zadyor@gmail.com

Теоретически исследован нестационарный сопряженный электродиффузионный транспорт электроактивного аниона и фонового катиона из раствора бинарного электролита к электроду через мембрану после скачка потенциала. Для интервала коротких времен найдены зависимости тока от времени и от параметров системы.

Theoretical investigation of the non-stationary coupled electrodiffusion transport of an electroactive anion and a background cation of a binary electrolyte solution to the electrode through a membrane after a potential step has been carried out. For the short time interval the dependencies: current vs. time, $I(t)$, have been obtained.

Разработанный экспресс-метод [1] позволяет измерять изменение тока во времени после скачка потенциала для системы электрод/мембрана/раствор электролита, содержащий электроактивный компонент. В присутствии избытка фонового электролита внутри мембраны эти данные с помощью решения уравнения диффузионного транспорта позволяют рассчитать величины коэффициента диффузии этого компонента внутри мембраны и его коэффициент распределения на границе мембрана/раствор.

Однако это уравнение неприменимо для раствора симметричного бинарного электролита, состоящего из

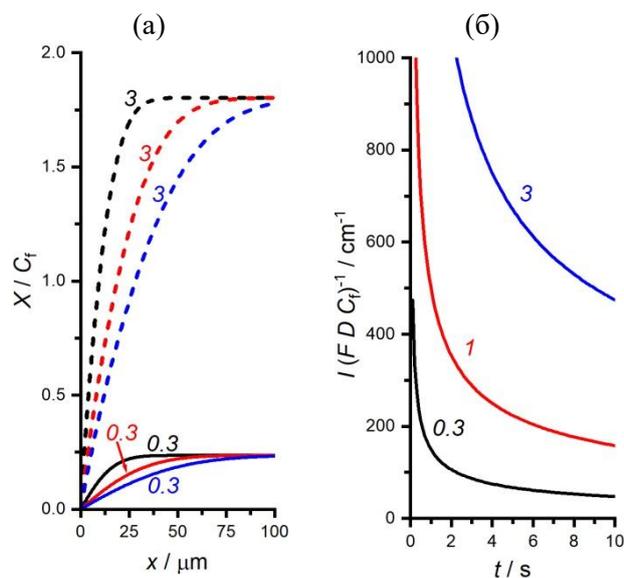


Рис. 1. (а) Зависимость нормированной концентрации компонента X (X / C_t) от пространственной координаты x для трех значений времени после скачка потенциала t : 1 с (черные линии), 4 с (красные линии) и 9 с (синие линии) при величине параметра i , равной 0.3 или 3 (указана около каждой линии). (б) Зависимость предельного тока $I(t)$ в координатах: $I(t) / (F D C_t)^{1/2}$, от времени t для трех значений параметра i : 0.3, 1 или 3 (указано около каждой линии).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда РФ, проект № 23-13-00428.

фонового катиона M^+ и электроактивного аниона X^- , при этой конфигурации системы. Целью данной работы была разработка теории для описания нестационарного тока в такой системе при условии одинаковых коэффициентов диффузии этих ионов внутри мембраны.

Для этого была решена система транспортных уравнений для этих ионов внутри мембраны в сочетании с учетом их коэффициентов распределения на границе мембрана/раствор. Для интервала достаточно коротких времен после скачка потенциала было показано, что как толщина диффузионного слоя для распределений концентраций ионов у границы мембрана/электрод, так и проходящий ток $I(t)$ изменяются во времени по закону Коттрелла, в частности, $I(t)$ спадает как $t^{-1/2}$ (рис. 1).

Также была предложена приближенная аналитическая формула (1) для зависимости амплитуды тока от концентрации активного компонента в мембране, которая хорошо согласуется с результатами численных расчетов (рис. 2):

$$i / [2 \pi^{-1/2} Z(\infty)] \cong 1 + Z(\infty) / \{a + [Z(\infty)]^b\}^{(1/b)} \quad \text{при } a = 1.3, b = 0.8, \quad (1)$$

где $i = 2 I(t) t^{1/2} / (F C_f D^{1/2})$ - безразмерная амплитуда нестационарного тока, C_f - (удельная) обменная емкость мембраны, F - постоянная Фарадея, D - коэффициент диффузии внутри мембраны, $Z(\infty) = X_m / C_f$, X_m - равновесная концентрация электроактивного аниона X^- в мембране.

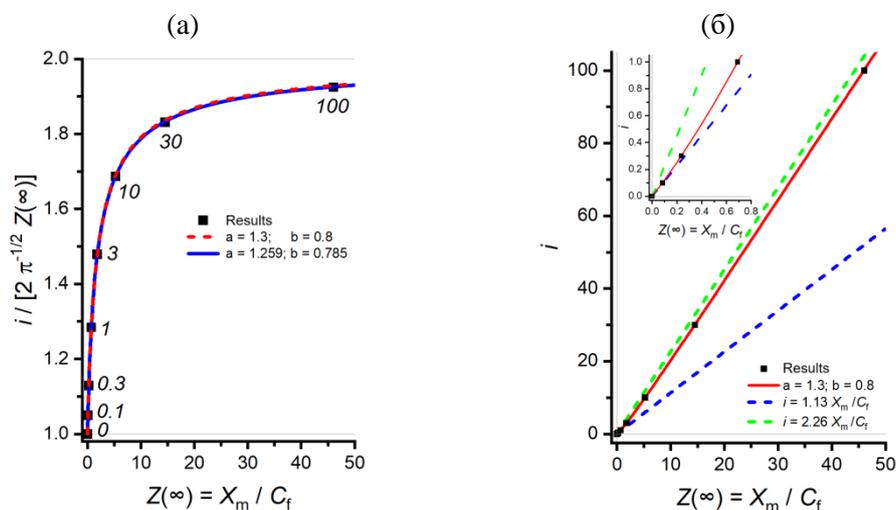


Рис. 2. Сравнение зависимостей: (а) отношения безразмерной амплитуды тока i к безразмерной поверхностной концентрации $Z(\infty) = X_m / C_f$, т.е. $i / [2 \pi^{-1/2} Z(\infty)]$; (б) безразмерной амплитуды тока i от $Z(\infty) = X_m / C_f$, рассчитанной численно (черные точки) или по формуле (1) (красная линия), где параметры кривых a и b указаны в таблице на рисунке. пунктирные прямые линии на рис. 2б отвечают формулам: $i = 2 \pi^{-1/2} X_m / C_f \cong 1.13 X_m / C_f$ (синяя) и $i = 4 \pi^{-1/2} X_m / C_f \cong 2.26 X_m / C_f$ (зеленая).

Литература

1. Konev D.V., Istakova O.I., Kartashova N.V., Abunaeva L.Z., Pyrkov P.V., Loktionov P.A., Vorotyntsev M.A. Electrochemical Measurement of Co-Ion Diffusion Coefficient in Ion-Exchange Membranes // Russ. J. Electrochem. 2022. № 58, С. 1103.

УДК 543.552.054.1

**ХИРАЛЬНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА
ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭНАНТИОМЕРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ¹**

Терес Ю.Б., Зильберг Р.А., Волкова А.А.

УУНИТ, Россия 450076, г. Уфа, Заки Валиди, д.32.

e-mail: TeresUB@yandex.ru

Предложены новые хиральные вольтамперометрические сенсоры на основе CarboblackC и комплексов переходных металлов. Разработанные сенсоры демонстрируют высокую селективность к энантиомерам триптофана, атенолола и напроксена. Сенсоры апробированы для определения исследуемых аналитов в реальных объектах.

New chiral voltammetric sensors based on CarboblackC and transition metal complexes are proposed. The developed sensors demonstrate high selectivity to tryptophan, atenolol and naproxen enantiomers. The sensors have been tested for determining the analytes under study in real objects.

Энантиселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС) представляют значительный интерес для аналитической и медицинской химии, поскольку они позволяют проводить экспресс-анализ и распознавание фармакологически активных компонентов в лекарственных средствах, а также устанавливать энантиочистоту соединений, что критически важно для контроля качества и разработки новых лекарственных препаратов [1-2]. Энантиселективность ЭВС достигается за счет модификации электрода хиральным селектором, который создает хиральное микроокружение, способствующее специфическому взаимодействию с энантиомерами. Выбор хирального селектора является критически важным, поскольку его структура, концентрация и способ иммобилизации на поверхности электрода оказывают существенное влияние на энантиселективность и аналитические характеристики ЭВС. Несмотря на широкий спектр доступных хиральных селекторов, лишь немногие из них способны обеспечить оптимальное сочетание характеристик, необходимых для эффективной работы ЭВС: надежность распознавания энантиомеров, чувствительность, воспроизводимость, стабильность, доступность, и самое главное простоту изготовления ЭВС. В этом контексте комплексы переходных металлов с органическими хиральными лигандами представляются особенно перспективными [3-6]. В таких комплексах структура хирального лиганда и координационное число

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-23-00340.

металла-комплексообразователя определяют селективность и другие характеристики ЭВС. Важным преимуществом этих хиральных селекторов по сравнению с другими является возможность регулировать свойства комплексов при их синтезе, формируя лиганды с заданной структурой, геометрией и необходимым хиральным окружением. Это позволяет целенаправленно создавать высокоселективные, устойчивые и стабильные во времени ЭВС. При этом себестоимость таких комплексов значительно ниже, чем у модифицированных циклодекстринов или хиральных нанотрубок. Поэтому исследование хиральных комплексов переходных металлов в качестве хиральных селекторов является актуальным и перспективным направлением.

Нами разработаны композитные сенсоры на основе пастовых электродов из графитированной термической сажи CarboblackC, модифицированной комплексными соединениями переходных металлов. Были оптимизированы условия регистрации вольтамперограмм и состав хиральных сенсоров. Сенсоры были успешно апробированы для определения энантиомеров ряда фармацевтических препаратов, включая триптофан, атенолол и напроксен. Разработанные сенсоры продемонстрировали превосходные аналитические характеристики, такие как высокая чувствительность, селективность и стабильность. Посредством регистрации вольтамперограмм последовательно разбавленных растворов исследуемых аналитов были установлены следующие характеристики сенсоров: линейный диапазон определяемых концентраций, предел обнаружения и нижняя граница определяемых концентраций. Установлена возможность применения разработанных сенсоров для количественного определения энантиомеров в сложных матрицах, таких как биологические жидкости, таблетированные лекарственные формы, рацемические смеси и образцы с нестехиометрическим содержанием энантиомеров, что особенно важно для контроля качества лекарственных средств.

Литература

1. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А., Зильберг Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры. Уфа: Башкирский государственный университет, 2018.
2. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А. Энантиоселективные сенсоры. Москва: Лаборатория знаний, 2023.
3. Zilberg R.A., Teres Ju.B., Bulysheva E.O., Vakulin I.V., Mukhametdinov G.R., Khromova O.V., Panova M.V., Medvedev M.G., Maleev V.I., Larionov V.A. // *Electrochim. Acta*. 2024. Т. 492. С. 144334.
4. Zilberg R.A., Berestova T.V., Gizatov R.R., Teres Yu.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O. // *Inorganics*. 2022. Т. 10. № 8. С. 117.
5. Zilberg R.A., Teres J.B., Vakulin I.V., Bulysheva E.O., Mukhametdinov G.R., Sycheva M.A., Volkova A.A., Titov A.A., Maleev V.I., Larionov V.A. // *Chirality*. 2025. Т. 37.

УДК 620.193.7

**КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СПЛАВА КАНТОРА
И РОЛЬ СТЕПЕНИ ОБЖАТИЯ В ЕЕ ИЗМЕНЕНИИ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ 3,5 % NaCl****Кудашёв М.А.¹, Пучков Ю.А.¹, Иванников А.Ю.²**¹ МГТУ им. Н.Э.Баумана, Россия 105005, г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д.5, стр.1;² ИМЕТ РАН, Россия 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д.49e-mail: aivannikov@imet.ac.ru

Проанализирована коррозионная стойкость сплава Кантора, полученного методом порошковой металлургии и исследовано влияние разной степени обжатия на потенциал коррозии и плотность тока коррозии. Полученные результаты свидетельствуют о возможности регулирования коррозионной стойкости пластической деформацией.

The corrosion resistance of the Cantor alloy obtained by powder metallurgy was analyzed and the effect of different degrees of compression on the corrosion potential and corrosion current density was investigated. The results obtained indicate the possibility of regulating corrosion resistance by plastic deformation.

Высокоэнтропийные сплавы (далее ВЭС) – это особая группа материалов за счет существенного отличия в процессах структуро- и фазообразования, в термической стабильности и диффузионной подвижности атомов по сравнению с традиционными материалами, где есть базовый элемент, определяющий кристаллическую решетку. Сплавы Кантора промышленно выпускаются и используются для создания изделий, работающих при криогенных температурах, а также в условиях различных коррозионных сред [1]. Именно поэтому исследования в области деформационного поведения однофазных сплавов из-за их потенциально высокой практической ценности носят систематический характер [2,3]. Целью данной работы является оценка влияния степени обжатия при продольной прокатке на структуру и коррозионное поведение высокоэнтропийного сплава Fe–Cr–Co–Ni–Mn в водном растворе 3,5% NaCl.

Промышленно выпускаемые порошки механически легировали в течение 5 часов, далее порошковую смесь прессовали в холодную и спекали в аргонодуговом плавильном агрегате. Проводили закалку в воду с 1000 °С. Продольную холодную прокатку выполнили на стане с тремя степенями обжатия – 40 %, 60 %, 80 %.

Анализ структуры провели на оптическом микроскопе «Альтами 5М». Все электрохимические измерения провели на потенциостате Р30-ЛМ. Для исследования использовали хлорсеребряный электрод сравнения. Вспомогательным электродом была платиновая проволока.

Анализ микроструктуры обнаруживает присутствие значительного количества двойниковых границ. Анализ поляризационных кривых (рис. 1) свидетельствует о наличии в сплаве участка пассивации, что связано с формированием на поверхности оксидной пленки на основе оксида хрома.

Оценка стойкости к общей коррозии определяется величиной плотности тока коррозии. Поэтому при увеличении степени обжатия для исследуемого сплава обнаружено повышение коррозионной стойкости (таблица 1).

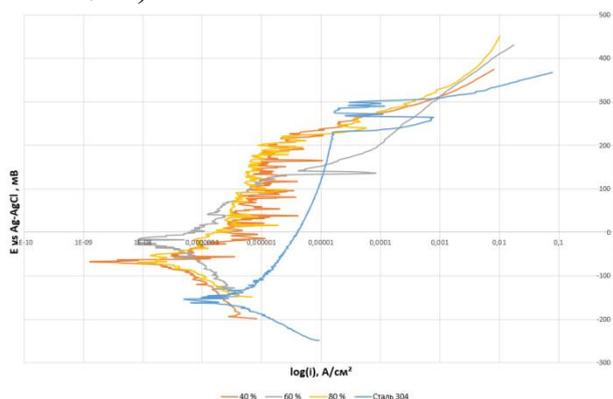


Рис. 1. Поляризационные кривые сплава кантора со степенью обжатия 40, 60 и 80 % и нержавеющей стали 304.

Анализ работ в области коррозионной стойкости сплава Кантора в 3,5% NaCl водном растворе свидетельствует о высокой общей коррозионной стойкости сплава, полученного в настоящем исследовании, по отношению к эквивалентному сплаву Кантора, полученному в работах [2, 4], в которых плотность тока коррозии варьируется от $4,1 \cdot 10^{-7}$ до $1,6 \cdot 10^{-8}$ А/см² и стали 304

(потенциал коррозии равен $-157,3$ мВ, а плотность тока коррозии равна $3,47 \cdot 10^{-7}$ А/см²).

Таблица 1

Влияние степени обжатия на коррозионные свойства высокоэнтропийного сплава Fe-Cr-Co-Ni-Mn

Обжатие, %	Потенциал коррозии, мВ	Плотность тока коррозии, А/см ²
40	-68,5	$3,98 \cdot 10^{-8}$
60	-13,5	$3,37 \cdot 10^{-8}$
80	-61,5	$2,90 \cdot 10^{-7}$

Литература

1. Yu K.P., Feng S.H., Ding C., Yu P., Huang M.X. Improving anti-corrosion properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy by introducing Si into nonmetallic inclusions // Corrosion Science. 2022. V. 208. Art. 110616. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110616>.
2. Yun Zou, Songlin Li, Shuhao Liu, Jingkai Li, Yang Li. Improved mechanical and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy with cold rolling and post deformation annealing process // Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 887. Art. 161416. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161416>.
3. Astafurova E.G., Panchenko M.Yu., Reunova K.A., Mikhno A.S., Moskvina V.A., Melnikov E.V., Astafurov S.V., Maier H.J. The effect of nitrogen alloying on hydrogen-assisted plastic deformation and fracture in FeMnNiCoCr high-entropy alloys // Scripta Materialia. 2021. V. 194. Art. 113642.
4. Sousa G.H., Zepou G., Mazzer E.M. Microstructure evolution and strengthening by cold rolling of CrMnFeCoNi high-entropy alloy processed by spray forming // Materials Science and Engineering: A. 2020. V. 793. Art. 139814. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139814>.

УДК 543.552.054.1

**КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ХИТОЗАНА В
СОЧЕТАНИИ С АЛЛОТРОПНЫМИ ФОРМАМИ УГЛЕРОДА
ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И СОЗДАНИЯ
МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК»**

Булышева Е.О., Зильберг Р.А., Ишмакаева Г.И.

*УУНУТ, Россия 450076, г. Уфа, Заки Валиди, д.32, корп. 5;
e-mail: elenabulysheva@mail.ru*

Разработаны композиты на основе полиэлектrolитного комплекса хитозана с аллотропными формами углерода: углеродными нанотрубками, оксидом графена, CarboblackC, Carbopack. Полученные материалы применены для создания гибких полевых транзисторов и мультисенсорной системы типа «электронный язык»

Composites based on a polyelectrolyte complex of chitosan with allotropic forms of carbon have been developed: carbon nanotubes, graphene oxide, CarboblackC, Carbopack. The resulting materials have been used to create flexible field-effect transistors and a multisensory system of the “electronic tongue” type.

Композитные материалы на основе электропроводящих полимеров и различных аллотропных форм углерода в качестве проводящей фазы играют ведущую роль в аналитической электрохимии и гибкой органической электронике. Подобные композиты обеспечивают электропроводность, высокую стабильность и простоту модификации, вследствие чего успешно находят применение в электроанализе веществ различной природы, создании гибких электронных устройств [1-4] и мультисенсорных систем типа «электронный язык» [5-8] для установления производителя и срока годности фармацевтических препаратов.

Разработаны и электрохимически исследованы композитные материалы на основе полиэлектrolитного комплекса хитозана N-сукцинилхитозана (ПЭК) в сочетании с аллотропными формами углерода: однослойными углеродными нанотрубками (ОУНТ), оксидом графена (ОГ), углеродсодержащими сорбентами с различной удельной поверхностью CarboblackC (CB) и Carbopack (CP). Электрохимическое исследование проводили с использованием дифференциально-импульсной, циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. В качестве стандартного редокс-зонда использовали 5 мМ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении электропроводности композитов, эффективной площади поверхности и скорости переноса электронов. На основе данных композитов созданы образцы гибких полевых транзисторов (рис. 1).

Разработана мультисенсорная система типа «электронный язык», состоящая из набора композитных сенсоров с перекрестной чувствительностью, для идентификации фармацевтических препаратов с действующим веществом напроксен «Налгезин», «Тералив», «Нексемезин» по производителям.

Значения мгновенных токов и форма всей вольтамперной кривой по-разному зависят от природы модификатора из-за изменения не только фарадеевской, но и емкостной составляющих тока. Для установления сходства и различия между препаратами разных производителей использовалась хемометрическая обработка зарегистрированных дифференциально-импульсных вольтамперограмм методами главных компонент и формального независимого моделирования классовых аналогий. Установлено, что четырехсенсорная система способна идентифицировать все препараты напроксена по производителю с вероятностью 100%. Чувствительность и селективность сенсоров мультисенсорной системы к действующему веществу, качественному и количественному составу вспомогательных веществ позволяют использовать разработанную систему не только для идентификации производителей препаратов напроксена, но и для выявления подделок и просроченных препаратов.

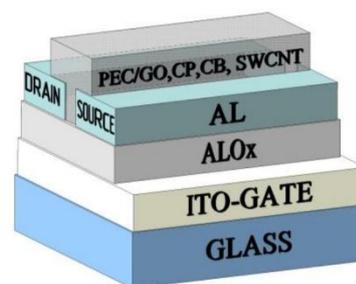


Рис. 1. Структура экспериментального полевого транзистора.

Литература

1. Zilberg R., Salikhov R., Mullagaliev I., Teres Yu., Bulysheva E., Salikhov T., Ostaltsova A., Vakulin I. // *Chimica Techno Acta*. 2024. Vol. 11. No. 3. P. 202411302.
2. Salikhov R.B., Zilberg R.A., Bulysheva E.O., Ostaltsova A.D., Salikhov T.R., Teres Yu.B. // *Letters on Materials*. 2023. Vol. 13. No. 2(50). P. 132.
3. Salikhov R., Zilberg R., Mullagaliev I., Salikhov T., Teres Yu., Bulysheva E., Ostaltsova A. // *Current Nanomedicine*. 2023. No. 6/н. P. 1-5.
4. Salikhov R.B., Zilberg R.A., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Teres Yu.B. // *Mendeleev Communications*. 2022. Vol. 32. No. 4. P. 520.
5. Zilberg R.A., Bulysheva E.O., Teres Yu.B., Volkova A.A., Ishmakaeva G.I., Mukhametdinov G.R., Vakulin I.V. // *Chimica Techno Acta*. 2025. Vol. 12. No. 2. P. 12204.
6. Зильберг Р.А., Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И., Загитова Л.Р., Майстренко В.Н. // *Аналитика и контроль*. 2019. Т. 23. № 4. С. 546.
7. Зильберг Р.А., Сидельников А.В., Яркаева Ю.А., Кабировва Л.Р., Майстренко В.Н. // *Вестник Башкирского университета*. 2017. Т. 22. № 2. С. 356.
8. Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И., Зильберг Р.А., Майстренко В.Н. // *Электрохимия*. 2020. Т. 56. № 7. С. 591.

УДК 544.654.2

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ИНДИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ С ТОНКИМИ ЗОЛОТЫМИ ВСТАВКАМИ**Шашков А.В.¹, Ноян А.А.^{1,2}, Напольский К.С.¹**¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр. 3;² ВШЭ, Россия 105066, г. Москва, ул. Старая Басманная, д. 21/4, стр. 73e-mail: shashkovav@my.msu.ru

Сегментированные нанонити перспективны для использования в квантовой микроэлектронике, благодаря эффекту Джозефсона. В данной работе были изучены особенности зарождения фазы и роста индия и золота на разных подложках в условиях геометрических ограничений внутри пор темплата.

Segmented nanowires are promising for use in quantum microelectronics due to the Josephson effect. In this work, the features of the nucleation of the phase and growth of indium and gold on different substrates were studied under conditions of geometric limitations inside the pores of the template.

Нанонити представляют собой анизотропные наноразмерные объекты, длина которых существенно превышает их диаметр. Нанонити, как в виде единичных наноструктур, так и в виде упорядоченных массивов, имеют широкий спектр применений: от прозрачных электродов и биосенсоров до лазеров и метаматериалов. Сверхпроводящие сегментированные нанонити с нормальными вставками, благодаря джозефсоновскому эффекту, могут использоваться в квантовой микроэлектронике, например, для создания сверхчувствительных SQUID магнитометров.

Для возможности контролируемого получения сверхпроводящих сегментированных нанонитей возникает задача изучения процессов образования вставок одного материала на поверхности другого в условиях геометрических ограничений. На сегодняшний день наиболее эффективным методом получения нанонитей является электрохимическое осаждение различных металлов в пористые плёнки анодного оксида алюминия. В связи с этим цель данной работы заключалась в изучении особенностей формирования тонких слоёв In и Au на различных подложках при темплатном электроосаждении.

В данной работе методом циклической вольтамперометрии были установлены диапазоны потенциалов, соответствующие электроосаждению индия в условиях диффузионного, смешанного и кинетического контроля. В кинетической области были определены: ток обмена $i_0 = 5,9 \text{ мАсм}^{-2}$ и эффективная константа скорости гетерогенной реакции электрохимического восстановления In^{3+} на гладкий In электрод $k_{s,eff} = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$. Также была установлена зависимость заполняемости

пор темплата индием от величины перенапряжения в широком диапазоне потенциалов (рис. 1).

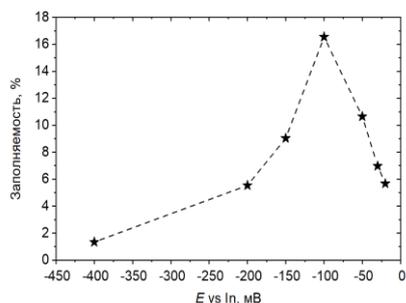


Рис. 1. Заполняемость пор темплата индием в зависимости от величины перенапряжения

В ходе работы была получена серия хроноамперограмм осаждения In и Au. индий зарождался на поверхности золота при разных перенапряжениях. нуклеация золота происходила всегда при одном и том же потенциале в $-1,0$ В на поверхности золота. в результате были определены: характерные времена нуклеации фазы In и Au с использованием функции Доусона, а также тип нуклеации индия при разных потенциалах.

Для нанонитей из индия была выполнена аттестация структуры методом РФА. в ходе этого было установлено, что нанонити получают текстурованными. Индексы Харриса для рефлексов (112) и (200) составляют 2,17 и 6,83 соответственно.

УДК 621.352.6

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА МОЩНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА**Яльмаев А.Б.^{1,2}, Новиков Д.В.^{1,2}, Левченко А.В.¹**

1 ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Россия 142432, Московская обл., г.о. Черноголовка, просп. академика Семенова, д. 1,

*2 ООО «Инэнерджи», Россия 115201, г. Москва, 2-й Котляковский пер., 18
e-mail: ialmaev.ab@phystech.edu*

В работе методом трафаретной печати получены многослойные каталитические слои (КС), обеспечивающие высокие характеристики топливных элементов (ТЭ) до 1,5 Вт/см² @ 0.6 В. Формирование комбинированных КС приводит к повышению мощностных характеристик и открывает возможность создания градиента влагоудерживающих и гидрофобизирующих добавок.

Общеизвестно, что удельные мощностные характеристики мембранно-электродного блока (МЭБ) водородно-воздушного топливного элемента с твердополимерной мембраной напрямую зависят от состава каталитических слоев (содержания и активности катализатора, содержания иономера, типа растворителя) и способов их формирования [1]. Одним из ключевых параметров на который влияет состав каталитического слоя, является баланс воды [2], который можно регулировать введением различных добавок (в том числе различные в различные часть каталитического слоя) и изменением методов и условий нанесения.

Нами была проведена работа по исследованию влияния состава каталитических слоев, в том числе многослойных, на эффективность работы топливного элемента. Были проведены исследования по оценке влияния способа нанесения и субстрата, на который проводится нанесение каталитических слоев. Для получения каталитических слоев использовался иономер Nafion[®], катализатор РМ-40 (ООО «Прометей РД»), нанесенных методом трафаретной печати на мембрану и на газодиффузионные слои (ГДС).

Формирование каталитических слоев на мембране (КСМ) производили путем переноса КС с тефлона на мембрану Gore Select[®] и на мембрану ИНИОН-К производства Инэнерджи. Электрохимические исследования КС в ламинированных МЭБ (s=25 см²) проводили на тестовой станции Haosen (Китай) методами стационарной и циклической вольтамперометрии, спектроскопии электрохимического импеданса. Наилучшие результаты приведены на рисунке 1.

¹ Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации 124013000692-4.

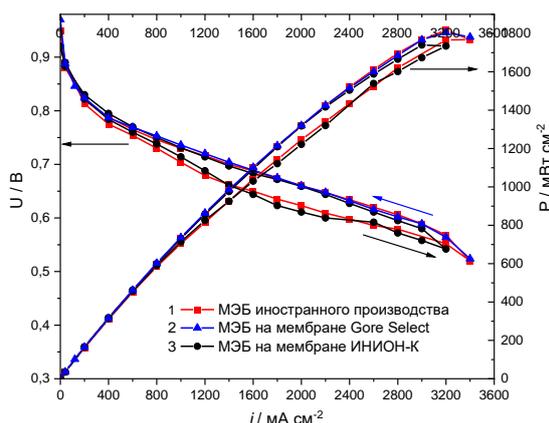


Рис. 1. Разрядные характеристики МЭБ с мембраной Gore Select (2), ИНИОН-К (3) в сравнении с коммерческим образцом (1), измеренные при 75 °С, RH (Air, H₂) = 65%, стехиометрия 1,5/2,5, 1 бар.

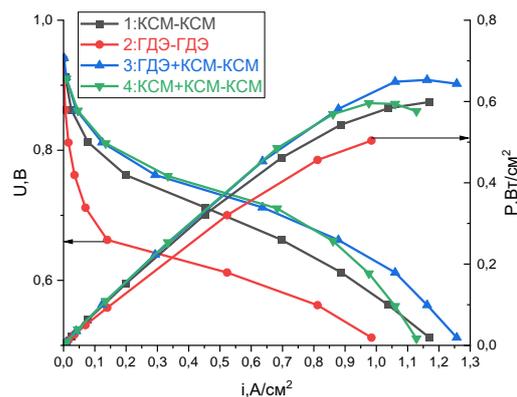


Рис. 2. Вольтамперные и мощностные характеристики ТЭ, $t_{\text{ячейки}} = 50^{\circ}\text{C}$, RH(H₂) = 0%, RH(воздух) = 40%

Оптимизация катодных КС в МЭБ позволила достичь удельных характеристик ТЭ порядка $2,6 \text{ A}/\text{cm}^2 @ 0,6 \text{ В}$ или $1,5 \text{ Вт}/\text{cm}^2 @ 0,6 \text{ В}$, в том числе на мембране ИНИОН-К производства Инэнерджи, что соответствует мировому уровню.

Результаты исследования многослойных каталитических электродов приведены на рисунке 2, где наглядно показано, что использование двухслойной структуры электродов архитектуры ГДЭ+КСМ в качестве катода демонстрирует более высокие мощностные характеристики по сравнению с монослойными структурами.

Многослойные каталитические электроды не только улучшают мощностные характеристики топливного элемента, но и позволяют в дальнейшем внедрять влагоудерживающие и гидрофобизирующие компоненты в различные части каталитического слоя.

Литература

1. Belmesov A.A., Shmygleva L.V., Baranov A.A., Levchenko A.V. // Russ. Chem. Rev. 2024. 93 (6) P. 2.
2. Ney L., Seidl N., Singh R., Schneider P., Stross D., Göppentin A., Tepner S., Klingele M., Keding R. // Fuel Cells. 2024. 6. P. 1.

УДК 546.98+544.654.2

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ
НАНОНИТЕЙ СПЛАВА Pd/Cu¹****Ширин Н.А.¹, Росляков И.В.², Напольский К.С.¹**

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия 119991, г. Москва, территория Ленинские горы, д.1, с. 3

² МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Россия 119991, г. Москва, территория Ленинские горы, д.1, с. 73
e-mail: shirin.nikita@mail.ru

Пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) – перспективный материал-носитель водород-селективных мембран, получаемых нанесением на АОА сплавов палладия. В частности, сплавы Pd/Cu обладают повышенной устойчивостью к отравлению серой. В данной работе в порах АОА методом электрокристаллизации были сформированы нанонити сплава Pd/Cu.

Anodic aluminum oxide (AAO) porous films are a promising support material for hydrogen-selective membranes obtained by deposition of palladium alloys onto AAO. In particular, Pd/Cu alloys have enhanced resistance to sulfur poisoning. In this work, Pd/Cu alloy nanowires were formed in pores of AAO by electrodeposition.

Пористые пленки АОА, благодаря уникальной пористой структуре, состоящей из системы вертикальных цилиндрических каналов без самопересечений, имеют широкие перспективы применения в качестве несущей основы газоразделительных мембран. В частности, на их основе возможно получение водород-селективных мембран путем напыления на поверхность АОА сплошного слоя палладия с последующим осаждением в поры АОА палладиевых нанонитей [1]. Нанонити в порах повышают термическую и механическую стабильность сплошного слоя на поверхности. Водород-селективные мембраны на основе сплавов палладия обладают улучшенными функциональными свойствами по сравнению с полученными на основе чистого металла. В частности, сплав Pd/Cu обладает повышенной устойчивостью к отравлению серосодержащими примесями в процессе эксплуатации мембраны [2].

В данной работе разработан электрохимический подход к формированию в порах АОА нанонитей сплава Pd/Cu.

На поверхность пористой пленки АОА со средним диаметром пор $43,8 \pm 1,7$ нм методом термического напыления наносили слой Pd толщиной 150 нм. Электрокристаллизацию сплава Pd/Cu проводили из смешанного нитратного электролита с соотношением Pd:Cu = 4:6 при постоянном потенциале $-0,15$ В относительно $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас}}$ электрода

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-10147).

сравнения. При этом сплошной слой Pd на поверхности АОА выступал в качестве токосъемника. На рис. 1а представлено изображение растровой электронной микроскопии (РЭМ) скола пленки АОА после электрокристаллизации сплава, а также данные рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Средняя длина нитей составила $2,2 \pm 0,2$ мкм при плотности заряда $2,8$ Кл/см². Соотношение Pd:Cu в нанонитях равно 1:1, что отличается от соотношения элементов в электролите из-за более быстрого осаждения Pd. Рентгенофазовый анализ показал, что в результате электроосаждения формируется фаза CuPd (рис. 1б). При этом отсутствуют заметные дифракционные пики, соответствующие чистой меди. Интенсивные пики металлического Pd относятся к сплошному слою на поверхности АОА, выполняющему роль токосъемника.

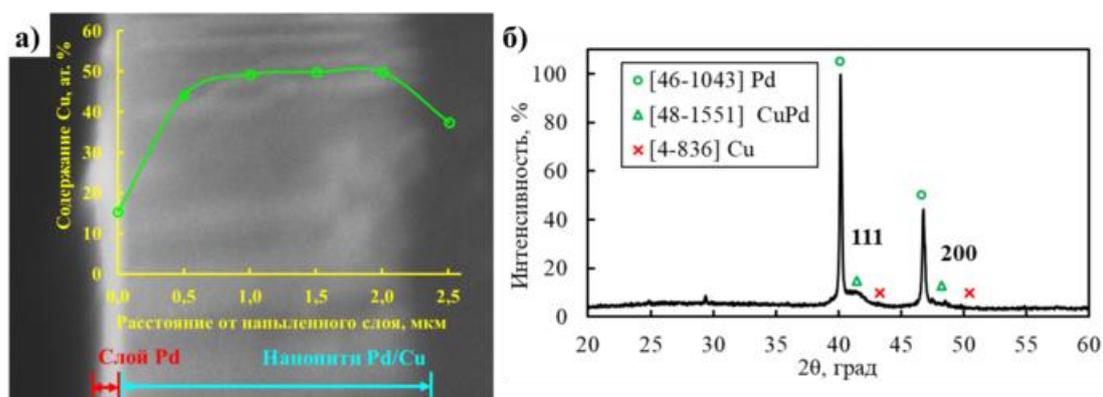


Рис. 1. РЭМ изображение скола пористой пленки АОА после электрокристаллизации нанонитей сплава Pd/Cu с наложенной зависимостью содержания Cu в нанонитях по данным РСМА (а) и данные рентгенофазового анализа для данного образца (б). в квадратных скобках приведены номера карточек из базы ICDD PDF-2.

Литература

1. Itoh N., Tomura N., Tsuji T., Hongo M. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. V. 39. № 1-2. P. 103-111.
2. Morreale B.D., Ciocco M.V., Howard B.H., Killmeyer R.P., Cugini A.V., Enick R.M. // *Journal of Membrane Science*. 2004. V. 241. № 2. P. 219-224.

УДК 543.552

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА ПРИ СОЗДАНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОТПЕЧАТКОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИНКОМИЦИНА¹

Назыров М.И., Абдуллин Я.Р., Умутбаев Н.С.

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

e-mail: mnazyrov@list.ru

В данной работе проведено исследование по электрохимической полимеризации 3,4-этилендиокситиофена на стеклоуглеродном электроде при создании молекулярных отпечатков для определения молекулы линкомицина. Выполнен подбор условий электрополимеризации, определен диапазон определяемых концентраций и выполнена оценка селективности разработанного сенсора.

This study investigates the electrochemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) on a glassy carbon electrode to create molecularly imprinted polymers (MIPs) for the detection of lincomycin. The electro-polymerization conditions were optimized, the detectable concentration range (0.01–0.5 mM) was determined, and the selectivity of the developed sensor was evaluated against interfering substances.

Молекулярное импринтирование (МИ) — метод создания полимерных матриц с полостями, комплементарными целевой молекуле («шаблону») по размеру, форме и функциональным группам. Такие материалы обладают высокой селективностью к аналиту, что делает их перспективными для сенсорных систем [1]. В данной работе разработан чувствительный и селективный сенсор для вольтамперометрического определения линкомицина на основе молекулярно импринтированного поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) в диапазоне концентраций от 0.001 до 0.5 мМ.

Подбор условий электрохимической полимеризации ПЭДОТ на поверхности стеклоуглеродного электрода осуществлялся, основываясь на таких параметрах как величина пика тока окисления аналита и RSD серии измерений. Высокая проводимость ПЭДОТ усиливает электрохимический отклик, что позволяет достичь низкого предела обнаружения (0.01 мМ). Селективность подтверждена в условиях присутствия структурных аналогов и мешающих компонентов.

Литература

1. Yu.A. Perfilova, M.I. Nazzyrov, D.A. Dymova, et al. A Voltammetric Sensor Based on a Chitosan, Graphitized CarbonBlack, and Molecularly Imprinted Polyarylene Phthalide Composite for Clarithromycin Detection // Journal of Analytical Chemistry. 2024. 79. С. 680-789. DOI: doi.org/10.1134/S1061934824700059.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Содействия Инновациям, проект №2723ГССС15-L/93074

УДК 543.552

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПИРРОЛА НА ПОДЛОЖКЕ МЕЗОПОРИСТОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖИ CARBOPACK X ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ КЛОПИДОГРЕЛА¹**Абдуллин Я.Р., Назыров М.И., Ульмаскулова Л.Р.**

*Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия
e-mail: yaroslav_abdullin@list.ru*

В данной работе исследован процесс электрополимеризации пиррола на подложке, состоящей из мезопористой термической графитированной сажи Carborack X. Так же были изучены аналитические характеристики сенсора, основанного на молекулярно импринтированным полипирролом и графитированной сажей Carborack X.

In this work, the electropolymerization of pyrrole on a substrate consisting of mesoporous thermal graphitized carbon black Carborack X was investigated. The analytical performance of the sensor based on molecularly imprinted polypyrrole and Carborack X graphitized carbon black was also studied.

В данной работе разработан сенсор на основе электросинтезированного молекулярно импринтированного полипиррола (Ппу) на подложке из мезопористой графитированной сажи Carborack X (СрХ) для определения энантиомеров клопидогрела (Клп). Использование СрХ позволило увеличить чувствительность по сравнению с сенсором, модифицированным только Ппу и добиться физической и химической стабильности сенсорного слоя [1]. Данный материал подложки был выбран исходя из таких свойств, как высокая удельная площадь поверхности, химическая и физическая устойчивость, а также высокая проводимость.

В работе проведен подбор условий создания сенсора и параметров электрохимической полимеризации мономера пиррола, которые основывались на величинах тока пика окисления определяемого аналита и погрешности измерений. Также изучены аналитические характеристики разработанного сенсора – диапазон определяемых концентраций составил от 0.5 мМ до 0.001 мМ, более того удалось провести определение энантиомеров Клп в составе их смеси, что имеет важное практическое значение.

Литература

1. M. I. Nazyrov, Yu.A. Perfilova, Ya. R. Abdullin et al. Voltammetric Sensors Based on Mesoporous Graphitized Carbon Black and Cyclopentadiene Derivatives for Detecting Clopidogrel Enantiomers // Journal of Analytical Chemistry. 2024. 79. С. 697-708. <https://doi.org/10.1134/S1061934824700072>.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Содействия Инновациям, проект №2723ГССС15-L/93074

УДК 544.653

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ
КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ****Максимкин А.А.**

*ИФХЭ РАН, 119071 Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: artem.maksimkin18@gmail.com*

В данной работе исследовано влияние полимерных связующих на электрохимическую эффективность кремний-углеродных композитных материалов, которые рассматриваются в качестве перспективных материалов отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора.

The impact of polymer binders on the electrochemical efficiency of a silicon-carbon composite material is discussed in this paper, which is considered as a promising negative electrode material for lithium-ion batteries.

Одними из основных недостатков, характерных для материалов на основе кремния, являются его существенные структурные и объемные изменения в процессе циклирования и низкая электропроводность. При решении этих проблем показали свою эффективность методики по использованию различных полимерных связующих, введению функциональных добавок в электролит, допированию активного материала ионами металлов или полуметаллических элементов, созданию наноразмерных структур различной конфигурации и синтезу композитных материалов.

В данной работе электрохимическая эффективность кремний-углеродных композитов была исследована на примере электродов, изготовленных с использованием поливинилиденфторида (PVDF) и карбоксиметилцеллюлозы (СМС). При помощи результатов, полученных из циклической вольтамперометрии, были рассчитаны коэффициенты диффузии, значения которых составили $1,052 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ и $4,332 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, соответственно, для электродов с СМС и PVDF, что может свидетельствовать о более быстрой миграции ионов лития в случае с использованием СМС.

ОГЛАВЛЕНИЕ

«ОБЪЕДИНЕННАЯ СЕКЦИЯ КАНДИДАТОВ НАУК»

БЕСТОКОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА Pd(Mo ₂ C); ЕГО КОРРОЗИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <i>Жуликов В.В., Ханин Д.А., Черкасов Д.И.</i>	6
ПРОВОДИМОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ <i>Силкина Е.Ф., Виноградова О.И.</i>	8
ДЕФОРМАЦИЯ ЛАТЕРАЛЬНОГО СДВИГА В ТЕОРИИ УПРУГОСТИ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН <i>Пинигин К.В.</i>	10
МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ В ОТДЕЛЕНИИ РАДИОХИМИИ ИФХЭ – ПРОШЛОЕ И НАСТОЯЩЕЕ <i>Неволин Ю.М.</i>	12
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ И РОДИЕВЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ <i>Ершов В.А., Ершов Б.Г.</i>	14
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНАЗИНА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ В СИСТЕМЕ «ГРАФИТО-ПАСТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД – ПОЛИФЕНАЗИН» <i>Харькова А.С., Лаврова Т.В., Арляпов В.А.</i>	15
УСИЛЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ <i>Нугманова А.Г., Соколов М.Р., Александров А.Е., Князева М.А., Еремчев М.Ю., Наумов А.В., Бухвалов Д.В., Кёниг Б., Калинина М.А.</i> ...	17

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА С
ФУЛЛЕРЕНАМИ И ИХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ В БЛИЖНЕЙ
ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА

*Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Саяров И.Р., Некрасов А.А.,
Тамеев А.Р.* 19

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ НИЗКОЙ И
ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Шатохина С.А., Ломовской В.А. 21

ГХ-МС ДЛЯ АНАЛИЗА МЕТАБОЛИЧЕСКИХ ПОТОКОВ.
ОСОБЕННОСТИ ПРОБОПОДГОТОВКИ АМИНОКИСЛОТ

Карнаева А.Е., Нестеренко А.М. 23

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ
НАНОЧАСТИЦ ПОЛИ(D,L-ЛАКТИДА-СО-ГЛИКОЛИДА),
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОСЛОЙНОЙ АДСОРБЦИЕЙ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кузнецова Е.В., Ваняян М.А., Букреева Т.В., Чвалун С.Н. 25

МЕТАЛЛОМАКРОГЕТЕРОЦИКЛЫ И ОРГАНИЧЕСКИЕ
КРАСИТЕЛИ В ДИЗАЙНЕ МАГНИТНО-АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Фараонов М.А., Романенко Н.Р., Назаров Д.И., Осипов Н.Г.,
Конарев Д.В.* 27

СЕКЦИЯ

«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

ОТ МОНОСЛОЁВ ЛЕНГМЮРА К СТАБИЛЬНЫМ НИОСОМАМ

Крылов Д.И., Арсланов В.В. 30

СИНТЕЗ ПОРФИРИН-ПИРЕНОВЫХ ДИАД

Ершов А.К., Герасимова У.А., Кузнецов Д.Н., Тюрин В.С. 32

ИЗУЧЕНИЕ САМОСБОРКИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-СПЕЙСЕРНОГО-
ЛИПИДА НА ОСНОВЕ БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНА В
МИЦЕЛЛОПОДОБНЫЕ СТРУКТУРЫ

Гринь К.Н., Димитрева В.А., Залыгин А.В., Олейников В.А. 34

КИНЕТИКА ИЗ ВОДА/АОТ/ИЗОПРОПИЛМИРИСТАТ	ДИФФУЗИИ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ	ЦИТОХРОМА СИСТЕМ	С
<i>Константинова М.А., Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г.</i>			
36			
ВЛИЯНИЕ КУКУРБИТ[7]УРИЛА ДИМЕТИЛАМИНОПРОИЗВОДНОГО СТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ	2:1 КОМПЛЕКСОВ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	ВКЛЮЧЕНИЯ СВОЙСТВА	
<i>Колесникова О.П., Иванов Д.А., Крюков И.В., Петров Н.Х.</i>			
37			
ВЛИЯНИЕ АБСОРБЦИИ КАТИОННОГО ПАВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ			
<i>Шиханова К.Б., Молчанов В.С., Филиппова О.Е.</i>			
39			
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ f-ЭЛЕМЕНТОВ			
<i>Слободская С.С., Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.</i>			
40			
УПРАВЛЕНИЕ КИНЕТИКОЙ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ РЕДОКС-ИЗОМЕРИЗАЦИИ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ			
<i>Аракчеев А.В., Мартынов А.Г., Селектор С.Л.</i>			
42			
БИНАФТОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНАТЫ РУТЕНИЯ – НОВЫЕ ГОМОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЯ			
<i>Дмитриенко А.А., Кройтор А.П., Мартынов А.Г., Киракосян Г.А., Сорокин А.Б., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</i>			
43			
ВЛИЯНИЕ ПЕРИФЕРИЙНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ИТТЕРБИЯ НА РЕДОКС-ИЗОМЕРИЗАЦИЮ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА			
<i>Соболев А.А., Аракчеев А.В., Мартынов А.Г., Селектор С.Л.</i>			
45			
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПЕРОВСКИТА Cs ₂ AgBiBr ₆			
<i>Саяров И.Р., Тамеев А.Р.</i>			
46			
ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ЧАСТИЦ, ИСПУСКАЮЩИХ ИОНЫ			
<i>Асмолов Е.С., Васильева В.А., Виноградова О.И.</i>			
48			
ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФАТНОГО СТЕКЛА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ			
<i>Седегова Т.Ю., Клинков В.А.</i>			
50			

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ	
<i>Горшков А.И., Грибанов Е.Н.</i>	51
НАНОДИСПЕРСИИ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ОЛИГОХИТОЗАНАМИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ	
<i>Уродкова Е.К., Урюпина О.Я., Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н.</i>	53
РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНОКОМПОЗИТЕ «ПВС-Ag»	
<i>Родионова К.В., Ломовская Н.Ю., Абатурова Н.А.</i>	55
ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АЛКИЛПОЛИГЛЮКОЗИДОМ	
<i>Назаретова Е.Д., Рехман З.А., Блинова А.А., Серов А.М., Литвинов А.А.</i>	57
НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КВАЗИДВУМЕРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ СГХ Eu и Tb: ПОЛУЧЕНИЕ, СТАБИЛИЗАЦИЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ	
<i>Соколов М.Р., Япрынцев А.Д., Ширяев А.А., Сенчихин И.Н., Аверин А.А., Александров А.Е., Нугманова А.Г., Звягина А.И., Калинина М.А.</i>	59
БЕЗЗАТРАВОЧНЫЙ РОСТ ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КУРКУМИНА	
<i>Мацур В.А., Зиновьев Т.В.</i>	61
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ РАЗМЕРОМ ДО 270 НМ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ АММИАКА	
<i>Баянзул А., Шрамко Д.Ю., Панфилова Е.В.</i>	63
УМНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МИЦЕЛЛЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЦИТОСТАТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В ОПУХОЛИ	
<i>Ломовской В.А., Алехина Р.А.</i>	65
ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ГЕЛЬ НА ОСНОВЕ ЦИСТЕИН-СЕРЕБРЯНОГО ЗОЛЯ И ИОДАТ-АНИОНОВ	
<i>Полякова Е.Э., Вишневецкий Д.В.</i>	68
ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ/ФОТОКАТАЛИЗ НА ПОВЕРХНОСТИ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ Tb(III) И Eu(III) И ПОРФИРИНАТА ЦИНКА	
<i>Ширяева О.А., Соколов М.Р., Калинина М.А.</i>	69

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОБЛАСТИ ЛОКАЛЬНОЙ НЕУПРУГОСТИ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ NYLON-LIKE <i>Жуков В.А., Ломовской В.А., Пексимов О.Е.</i>	71
СИНТЕЗ ЛИПИДОВ-АНАЛОГОВ БАКТЕРИАЛЬНОГО ЛИПИДА II <i>Шендриков В.П., Кувакин А.С., Шкирдова А.О., Болдырев И.А.</i>	73
ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ДОСТАВКИ РНК НА МОДЕЛЬНЫХ ТРЁХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ <i>Шмыков Б.Д., Заборова О.В.</i>	75
НОВАТОРСКИЙ ПОДХОД К БЫСТРОЙ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ В МОДЕЛЬНЫХ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ <i>Данилова Д.К., Островерхов П.В., Медведев Д.Ю., Грин М.А., Селектор С.Л.</i>	77
НОВЫЕ ХЛОРИНОВЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ С ПРОТИВОГРИБКОВОЙ АКТИВНОСТЬЮ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ <i>Томс А.С., Беляев Е.С.</i>	79
ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАГРУЗКИ И СКОРОСТИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ ЛЕКАРСТВ РАЗЛИЧНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИ(D,L-ЛАКТИДА-СО-ГЛИКОЛИДА) И УСЛОВИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ <i>Коньшина Е.А., Атаманова А.А., Кузнецова Е.В.</i>	81
СОВМЕСТНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ И АНТРАЦИКЛИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ: РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА В ОНКОЛОГИИ <i>Медведев Д.Ю., Островерхов П.В., Данилова Д.К., Селектор С.Л., Грин М.А.</i>	83
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЙ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ <i>Мутовкин П.А., Мосунов А.А.</i>	85
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНОКОМПОЗИТА ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА ЖЕЛЕЗА С СЕРЕБРО <i>Шевченко И.М., Пирогов М.А., Татов А.В., Серов А.М., Голик Д.Б.</i>	87

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ
 Co_3O_4 , СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АМИЛОПЕКТИНОМ

Филиппов Д.Д., Нагдалян А.А., Серов А.М., Пирогов М.А., Татов А.В. . 89

СЕКЦИЯ

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

КОМПОЗИТЫ ХИТОЗАН-НАНОАЛМАЗ И ИХ ВЛИЯНИЕ
 НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ

*Ярыкин Д.И., Иванова В.Т., Николаева Т.Н., Жарникова Т.В.,
 Шапагин А.В., Колосов Д.А., Спицын Б.В., Исакова А.А. 92*

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В
 ОТВЕРЖДАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ –
 ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЙ ПОЛИУРЕТАН

Валиуллин Т.А., Пономаренко А.Д., Шапагин А.В. 94

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СЕРОВОДОРОДА И МЕТАНА, А
 ТАКЖЕ ИХ СМЕСИ В ЩЕЛЕВИДНЫХ МИКРОПОРИСТЫХ
 УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
 МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Гайдамавичюте В.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. 96

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
 АДГЕЗИОННЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ V
 ПОКОЛЕНИЯ

Шапиро И.Д., Плюснина И.О., Шапагин А.В. 98

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МИКРОПРИМЕСЕЙ В РАСТВОРАХ
 ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Глушко А.Н., Гогуев Н.С. 100

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЙ
 ЭНЕРГИИ СУБСТРАТОВ НА ЭЛЕКТРОАДГЕЗИОННЫЕ СИЛЫ

Шаров К.И., Колосов Д.А., Степаненко В.Ю., Шапагин А.В. 102

ЯВЛЕНИЕ СДВИГА МАССЫ ПРИ РЕГИСТРАЦИИ
 МАСС-СПЕКТРОВ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ С
 ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Лебедев В.В. 104

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ОТВЕРЖДАЮЩЕЙСЯ
КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ПОЛИЛАКТИД –
ЭПОКСИДНЫЙ ОЛИГОМЕР

Плюснина И.О., Шапагин А.В. 106

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ СЕТКИ НА СВОЙСТВА
ЭПОКСИДНЫХ СМЕСЕЙ

Пономаренко А.Д., Валиуллин Т.А., Шапагин А.В. 108

ФОТООТВЕРЖДАЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
НАНОСТРУКТУРНЫМ ОКСИГИДРОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ, ДЛЯ
АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Бажанов Д.А., Шапагин А.В., Хасбиуллин Р.Р., Будылин Н.Ю.,
Стафеев И.А., Ходан А.Н.* 110

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА «Ti-2B»
МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ
В АТТРИТОРЕ АТРЗ-И

Ишутин А.В., Тимаков А.В., Пинаевский А.Д., Чижевская С.В. 112

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ И
МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА Zr-W₂B₅,
ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Драник М.С., Быкова О.А., Пономарчук А.А., Жуков А.В. 114

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «ЦИРКОНИЙ-БОР» И
ПРОДУКТЫ ИХ СВС-ПРЕВРАЩЕНИЯ

Ягудин Л.Д., Драник М.С., Роднова Д.А., Чижевская С.В. 116

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ОЧИСТКИ ВОДОРОДА ПЕРЕКИСИ
НА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛАХ И АКТИВНОМ УГЛЕ

Гогуев Н.С., Косых В.А., Глушко А.Н. 118

СЕКЦИЯ

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

ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА
ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Адилова С.С., Дровосеков А.Б., Поляков Н.А., Малкин А.И. 121

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $\text{CoCrFeNiMo}_{0.4}$ В КИСЛОМ ХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ПЕРОКСИД ВОДОРОДА <i>Воркель В.А., Рыбкина А.А.</i>	122
КИНЕТИКА РОСТА ТЕРМОСТОЙКОГО ЭРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ ВТ-14 <i>Гришин П.Н., Монахова Е.П.</i>	124
ОСОБЕННОСТИ КАМЕРНОЙ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ СМЕСЬЮ ОКТАДЕЦИЛАМИНА И БЕНЗОТРИАЗОЛА <i>Караулова А.В.</i>	126
ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ: МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ <i>Козырева В.А.</i>	128
БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ АМГЗ <i>Коновалов А.С.</i>	130
ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМГ6 ИЗ ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ АЛКИЛФОСФАТОВ <i>Куделина А.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И.</i>	131
ЗАЩИТА ЦИНКА И ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ КАМЕРНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ <i>Макарова О.С.</i>	133
ДИФУЗИОННОСВЯЗАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Ni, Co и Cr <i>Малий И.В., Крутских В.М., Поляков Н.А., Ботрякова И.Г., Алиев О.Д.</i>	135
ИССЛЕДОВАНИЕ СТАРЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНА СКУ-ПФЛ-100 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОРСКОЙ ВОДЫ <i>Мельников В.В., Ненашева Т.А., Далинкевич А.А.</i>	136
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОСТОБРАБОТКИ НА ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКТАДЕЦИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ <i>Рожков А.С., Редькина Г.В., Графов О.Ю.</i>	137

КОНТАКТНОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА
ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛЯХ В ЭТАЛАЙНЕ

Филиппов В.Л., Руднев А.В. 139

СЕКЦИЯ

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

РОЛЬ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ СТАЛИ В ИММОБИЛИЗАЦИИ
ТЕХНЕЦИЯ В ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРАХ БЕЗОПАСНОСТИ

Абрамова Е.С. 142

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И РАДИОЛИТИЧЕСКИЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ КАРБОНАТА МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ

Белова М.М., Пономарев А.В. 143

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ
ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ
НАНОЧАСТИЦ SnO_2 МЕТОДОМ СПИНОВЫХ ЛОВУШЕК

*Ванина А.И., Ширяева Е.С., Баранова И.А., Саночкина Е.В.,
Фельдман В.И.* 144

УСТОЙЧИВОСТЬ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ $\text{U}(\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd})_3$ К
ОКИСЛЕНИЮ НА ВОЗДУХЕ И РАСТВОРЕНИЮ В АЗОТНОЙ
КИСЛОТЕ

Волгин М.И. 146

ВЛИЯНИЕ УРАНИЛ НИТРАТА НА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ
ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Гришаев А.Н., Обьедков А.С., Белова Е.В. 148

НОВЫЕ ХРОМАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ $\text{Np}(\text{VI})$ И $\text{Pu}(\text{VI})$

Гусева А.И., Бессонов А.А., Григорьев М.С. 150

КООРДИНАЦИЯ НЕПТУНИЯ ДИАМИДОМ БИПИРИДИН-
ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
СТРУКТУРАХ И ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

*Крот А.Д., Матвеев П.И., Борисова Н.Е., Новичков Д.А., Тригуб А.Л.,
Сиволап А.А., Григорьев М.С., Федосеев А.М.* 152

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НИТРИДОВ f-ЭЛЕМЕНТОВ <i>Михальцова И.А., Гербер Е.А., Неволин Ю.М., Волгин М.И., Кулюхин С.А.</i>	154
РАДИАЦИОННАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОССТАНОВИТЕЛИ <i>Объедков А.С., Белова Е.В., Калистратова В.В.</i>	155
ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ТЕХНЕЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОЛИБДАТОВ, ОБЛУЧЁННЫХ ПРОТОНАМИ <i>Румянцев А.С., Герман К.Э.</i>	157
ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ U(VI) В РАСТВОРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ <i>Сиволап А.А., Федосеев А.М., Абхалимов Е.В., Неволин Ю.М., Григорьев М.С.</i>	158
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МУРАТАИТА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ АКТИНИДНОЙ ФРАКЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ <i>Скворцов М.В., Стефановская О.И., Князев О.А.</i>	161
ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НУЛЬВАЛЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ <i>Собенин Д.В., Соловов Р.Д.</i>	163
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ С НОВЫМ АРИЛЗАМЕЩЕННЫМ ДИГЛИКОЛЬАМИДОМ <i>Тихомирова Ю.Т., Шаров В.Э., Костикова Г.В.</i>	165
РАЗДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ АМЕРИЦИЯ И МАКРОКОЛИЧЕСТВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ <i>Фадеева А.В.</i>	167
НОВЫЙ ЭКСТРАГЕНТ НА ОСНОВЕ 4-НОНИЛ-2-НИТРОФЕНОЛА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ И ТОРИЯ <i>Чеботников Я.М., Шаров В.Э., Костикова Г.В.</i>	169
НОВЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИГЛИКОЛЬАМИДОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗЭ ИЗ ВТОРИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ <i>Шаров В.Э., Костикова Г.В.</i>	171

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ
«ТРИБУТИЛФОСФАТ-ДОДЕКАН – АЗОТНАЯ КИСЛОТА»
В АДИАБАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Шеламов К.В., Тарганов И.Е., Кощеева А.М., Клименко О.М. 173

СЕКЦИЯ

«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА
Pt/Ni₂O₃/УНТ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОТЕКАНИЯ
ТОКООБРАЗУЮЩИХ РЕАКЦИЙ В ЩЕЛОЧНОМ
ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Пименов А.А., Радина М.В., Корчагин О.В., Андреев В.Н. 176

КИСЛОРОДНАЯ РЕАКЦИЯ НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕМ
АКТИВНОМ СЛОЕ В Li⁺-ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ДМСО

Панченко Н.В., Фокин Д.В., Кузов А.В., Андреев В.Н. 178

ПРОВОДЯЩЕЕ СОСТОЯНИЕ БИСЛОЙНОЙ ЛИПИДНОЙ
МЕМБРАНЫ ПРИ ВСТРАИВАНИИ В НЕЕ ФТАЛОЦИАНИНА

Зыкова Д.Д., Константинова А.Н., Соколов В.С. 180

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ
ПОКРЫТИЙ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ БИОАКТИВНОСТЬЮ
ИМПЛАНТОВ

Макринский К.И., Клюев А.Л., Дениева З.Г., Батищев О.В. 182

УГЛЕРОДНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ДЕГРАДАЦИИ
ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ли С.А. 183

ДИФФУЗИЯ ЛИТИЯ В НАНОСТРУКТУРЫ ГЕРМАНИЯ

Кудряшова Ю.О., Гаврилин И.М. 184

ЭВОЛЮЦИЯ СИСТЕМЫ ЭЛЕКТРОД/МЕМБРАНА/РАСТВОР
БИНАРНОГО ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В
ИНТЕРВАЛЕ КОРОТКИХ ВРЕМЕН ПОСЛЕ СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА

Задёр П.А., Воротынецев М.А. 185

ХИРАЛЬНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА
ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭНАНТИОМЕРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Терес Ю.Б., Зильберг Р.А., Волкова А.А. 187

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СПЛАВА КАНТОРА И РОЛЬ СТЕПЕНИ ОБЖАТИЯ В ЕЕ ИЗМЕНЕНИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ 3,5 % NaCl	
<i>Кудашиёв М.А., Пучков Ю.А., Иванников А.Ю.</i>	189
КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ХИТОЗАНА В СОЧЕТАНИИ С АЛЛОТРОПНЫМИ ФОРМАМИ УГЛЕРОДА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И СОЗДАНИЯ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК»	
<i>Булышева Е.О., Зильберг Р.А., Ишмакаева Г.И.</i>	191
КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ИНДИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ С ТОНКИМИ ЗОЛОТЫМИ ВСТАВКАМИ	
<i>Шашков А.В., Ноян А.А., Напольский К.С.</i>	193
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА МОЩНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА	
<i>Яльмаев А.Б., Новиков Д.В., Левченко А.В.</i>	195
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ НАНОНИТЕЙ СПЛАВА Pd/Cu	
<i>Ширин Н.А., Росляков И.В., Напольский К.С.</i>	197
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА ПРИ СОЗДАНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОТПЕЧАТКОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИНКОМИЦИНА	
<i>Назыров М.И., Абдуллин Я.Р., Умутбаев Н.С.</i>	199
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПИРРОЛА НА ПОДЛОЖКЕ МЕЗОПОРИСТОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖИ CARBORASCK X ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ КЛОПИДОГРЕЛА	
<i>Абдуллин Я.Р., Назыров М.И., Ульмаскулова Л.Р.</i>	200
ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ЭФФЕКТИВНОСТЬ КРЕМНИЙ- УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ	
<i>Максимкин А.А.</i>	201

Научное издание

**XIX КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ И
СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2025»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

*Издано в авторской редакции и корректуре.
Подготовка материалов: Т.А. Кулькова
Дизайн обложки: Н.А. Поляков
Печать: Д.Н. Тюрин*

Формат 60x84/16. Бумага офсетная.
Подписано в печать 25.03.2025
Тираж 20 экз. Заказ № 28

Отпечатано в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
<https://conf.phyche.ac.ru>