

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

XX КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН

ФИЗИКОХИМИЯ – 2026

16-20 февраля 2026

Тезисы докладов

Москва



Минобрнауки России



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

**XX КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН
«ФИЗИКОХИМИЯ – 2026»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

16 – 20 ФЕВРАЛЯ 2026

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 – 2026: XX Конференция молодых учёных,
аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 16 – 20 февраля, 2026. *Сборник тезисов
докладов.* — М.: ИФХЭ РАН, 2026. – 267 с.

ISBN 978-5-00274-070-3

Конференция молодых учёных, аспирантов и студентов – ежегодное научное мероприятие, организуемое Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. Основная программа мероприятия направлена на знакомство молодых исследователей с современными достижениями и перспективами в области как фундаментальных, так и прикладных наук.

Сборник включает тезисы устных докладов, охватывающих широкий спектр тем, таких как: 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, методы защиты 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 представлены в авторской редакции и ориентированы на широкий круг специалистов, исследователей, а также молодых учёных, аспирантов и студентов, занимающихся исследованиями в области физической химией.

Научное издание

Подготовка материалов: *Т.А. Кулькова*
Печать: *Д.Н. Тюрин*

ISBN 978-5-00274-070-3

© Авторы научных статей, 2026
© ИФХЭ РАН

Организаторы конференции

Дирекция ИФХЭ РАН
Ученый совет ИФХЭ РАН
Совет молодых учёных 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., профессор РАН М.А. Калинина*

*Ученый секретарь –
Т.А. Кулькова*

16 февраля 2026 года

УДК 544.653

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ¹****Кудряшова Ю.О., Гаврилин И.М.**

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

Целью настоящей работы является разработка новых высокоёмких и стабильных анодных материалов на основе наноструктур германия для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. Объектами исследования являлись нитевидные и глобулярные наноструктуры германия.

The aim of this work is to develop new high-capacity and stable anode materials based on germanium nanostructures for lithium-ion and sodium-ion batteries. The objects of the study were filamentous and globular germanium nanostructures.

Технические характеристики литий-ионных аккумуляторов в решающей степени зависят от свойств функциональных материалов обоих электродов, поэтому именно разработка новых и усовершенствованных электродных материалов составляет основное направление научных исследований.

Фундаментальные исследования физико-химическими и электрохимическими методами синтезированных наноструктур германия при их взаимодействии с литием и натрием позволили обнаружить взаимосвязь между морфологией и структурой синтезированных наноструктур германия и их способностью образовывать сплавы с литием и натрием. Кроме того, использованный в работе метод электрохимического синтеза наноструктур германия из водных растворов оксида германия способствует удешевлению производства германиевых электродов по сравнению с методами их изготовления путем вакуумных распылительных технологий.

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что на их основании возможно дальнейшее развитие металл-ионных аккумуляторов для решения проблемы повышения удельной энергоёмкости аккумуляторов, снижения их стоимости и увеличения работоспособности при отрицательных температурах.

Полученные при оптимальной плотности тока 2 мА/см² нитевидные наноструктуры германия показывают максимальную величину удельной емкости при внедрении лития ~1300 мАч/г в режиме 1С (1600 мА/г) и около 850 мАч/г в режиме 24С, а также хорошую работоспособность

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

при низких температурах, удельная ёмкость 255 мАч/г при температуре $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1].

Глобулярные наноструктуры германия, полученные электрохимическим осаждением из водного раствора GeO_2 в потенциостатическом режиме характеризуются обратимой емкостью по внедрению натрия около 500 мАч/г [2].

Показана работоспособность электродов на основе наноструктур Ge в электролитах составов: 1 М LiClO_4 в смеси ПК-ДМЕ (7:3) и 1 М NaClO_4 в смеси ПК-ЭК (1:1), причем добавление 2 мас.% ВК приводит к снижению необратимой емкости, увеличению обратимой емкости и снижению деградации германиевых электродов при циклировании.

Снижение ёмкости с понижением температуры определяется замедленностью диффузии лития в наноструктурах германия. Коэффициент диффузии лития в НК Ge составляет около $2 \cdot 10^{-15}\text{ см}^2/\text{с}$; энергия активации диффузии составляет около 20 кДж/моль [3].

Разработаны и изготовлены макеты аккумуляторов двух электрохимических систем. Удельная энергоёмкость макета литий-ионного аккумулятора разработанной электрохимической системы « $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2 - \text{Ge}$ » с электролитом на основе ПК составляет около 500 Втч/кг (в расчете на массу активных веществ) при комнатной температуре. Макет аккумулятора работоспособен при пониженных температурах до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4].

Удельная энергоёмкость макета натрий-ионного аккумулятора разработанной электрохимической системы « $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4 - \text{Ge}$ » с электролитом на основе ПК составляет около 210 Втч/кг (в расчете на массу активных веществ) при комнатной температуре и токе 0.1С [5].

Литература

1. Gavrilin I.M., Kudryashova Yu.O., Kuz'mina A.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Emets V.V., Volkov R.L., Dronov A.A., Borgardt N.I., Gavrilov S.A. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2021. Vol. 888. No. 115209.
2. Кулова Татьяна Львовна, Кудряшова Юлия Олеговна, Гаврилин Илья Михайлович, Скундин Александр Мордухаевич, Гаврилов Сергей Александрович, Андреев Владимир Николаевич. Патент РФ №2761861 от 13.12.2021.
3. Lebedev E.A., Gavrilin I.M., Kudryashova Yu.O., Martynova I.K., Volkov R.L., Kulova T.L., Skundin A.M., Borgardt N.I., Gavrilov S.A. // Batteries. 2022. V. 8. No. 9. No. 109.
4. Kudryashova Yu.O., Gavrilin I.M., Kulova T.L., Novikova S.A., Skundin A.M. // Mendeleev Communications. 2023. V. 33. No. 3. P. 318–319.
5. Kulova T.L., Gavrilin I.M., Kudryashova Y.O., Skundin A.M. // Mendeleev Communications. 2020. V. 30. P. 775–776.

УДК 544.478

КАРБОНАТ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ РОДИЯ: СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ¹**Ершов В.А., Абхалимов Е.В., Ершов Б.Г.**

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

Разработан метод синтеза наночастиц родия путем восстановления ионов Rh^{3+} карбоксильными анион-радикалами $CO_2^{\bullet-}$, образующимися из оксалат-ионов $C_2O_4^{2-}$ под воздействием УФ-излучения. Наночастицы обладают высокой каталитической активностью в реакции восстановления 4-нитрофенола.

A method has been developed for the synthesis of rhodium nanoparticles by reducing Rh^{3+} ions by carboxylic anion radicals $CO_2^{\bullet-}$ formed from oxalate ions $C_2O_4^{2-}$ under the influence of UV radiation. The nanoparticles have a high catalytic activity in the reduction reaction of 4-nitrophenol.

Наночастицы родия обладают выраженными каталитическими свойствами, ввиду чего используются в процессах гидрирования органических соединений¹.

Мы поставили цель синтезировать наночастицы родия методом, соответствующим принципам зеленой химии. Таким методом является восстановление ионов Rh^{3+} в присутствии оксалат-ионов $C_2O_4^{2-}$ под действием УФ-излучения.

Установлено, что действие УФ-излучения на деаэрированный водный раствор ионов родия ($0,5-3 \times 10^{-4}$ моль/л), содержащий оксалат-ионы ($1,5-9 \times 10^{-4}$ моль/л), инициирует восстановление ионов металла и образование наночастиц. По данным ПЭМ, частицы имеют преимущественно сферическую форму. Средний диаметр составляет $3,4 \pm 0,8$ нм.

Установлено, что наночастицы обладают высокой каталитической активностью в реакции восстановления 4-нитрофенола до 4-аминофенола с использованием $NaBH_4$ в качестве восстановителя. Так, $\tau_{1/2}$ для данной реакции (C_0 [4-нитрофенол] = 1×10^{-4} моль/л, C [$NaBH_4$] = 1×10^{-2} моль/л, C [Rh] = 5×10^{-6} моль/л) составляет 330 секунд.

Литература

1. *Krajczewski J., Ambroziak R., Kudelski A. // RSC Advances. 2022. 12. P. 2123-2144.*
2. *[Abkhalimov E.V.](#), [Ershov V.A.](#), [Ershov B.G.](#) // Journal of Nanoparticle Research. 2019. 21. P. 93.*

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

УДК 541.64

**НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ
ПОИАНИЛИНА И ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА С
ПОЛИНАФТАЛИНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ¹****Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Родина Е.И., Некрасов А.А.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: kabanovavar@gmail.com*

Исследована полимеризация анилина и ЭДОТ в присутствии полинафталинсульфоновой кислоты. Показано, что полученные комплексы ПАНИ-ПНСК и ПЭДОТ-ПНСК являются перспективными для широкого спектра применений, включая оптические сенсоры и электрохромные устройства.

The polymerization of aniline and EDOT in the presence of polynaphthalenesulfonic acid was studied. It was shown that the obtained PANI-PNSA and PEDOT-PNSA complexes are promising for a wide range of applications, including optical sensors and electrochromic device.

Впервые проведены химические синтезы полианилина (ПАНИ) и поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) в присутствии полинафталинсульфоновой кислоты (ПНСК) (рис. 1). Процессы синтезов исследованы методом *in situ* спектроскопии в УФ-видимой-ближней ИК-областях. Пленки полученных вододиспергируемых комплексов ПАНИ и ПЭДОТ с ПНСК были нанесены масштабируемым методом пульверизации. Было исследовано влияние мольного соотношения мономеров к сульфокислотным группам ПНСК на кинетику полимеризации и физико-химические свойства полученных пленок. Изучены их электронная структура и морфология поверхности.

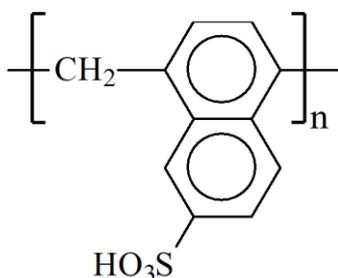


Рис. 1. Структурная формула ПНСК

Установлено, что для комплексов ПНСК как с ПАНИ, так и с ПЭДОТ оптимальным является соотношение 1:2. Показано, что для получения стабильной водной дисперсии с частицами малого размера

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема ИФХЭ РАН №125012200626-9).

необходимо достаточное количество сульфокислотных групп, однако их значительный избыток приводит к разделению фаз в пленке.

Пленки комплексов ПАНИ-ПНСК были протестированы в качестве оптических сенсоров аммиака и продемонстрировали высокую чувствительность при 25 ppm (ПДК рабочей зоны) (рис. 2а).

Пленки комплексов ПЭДОТ-ПНСК показали высокую электрохромную эффективность (рис. 2б), что делает их перспективными для использования в оптических фильтрах с регулируемым светопропусканием.

Важно отметить, что ПНСК является крупнотоннажным продуктом отечественного производства. Поэтому основным преимуществом является дешевизна и доступность ПНСК при сохранении свойств вододиспергируемых комплексов ПАНИ и ПЭДОТ.

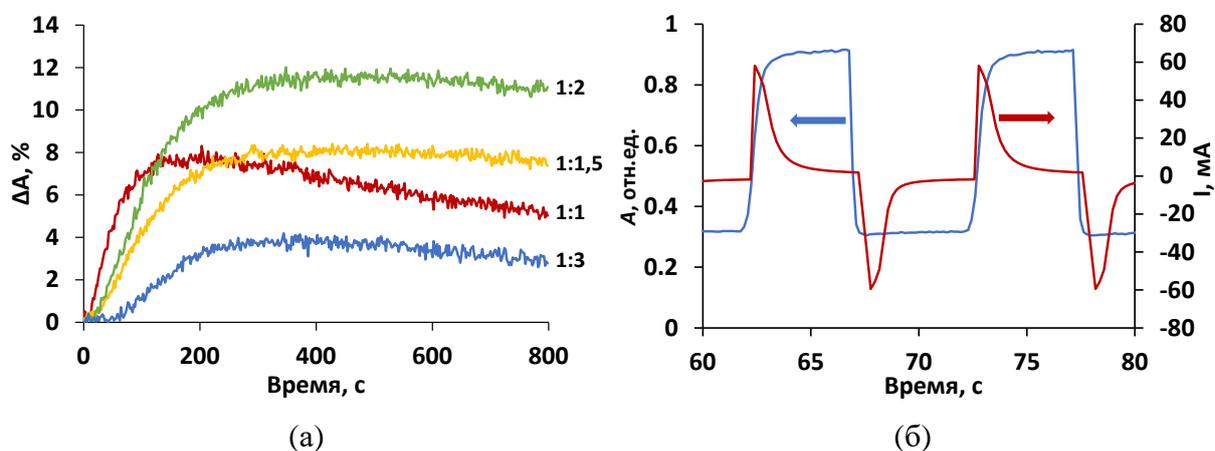


Рис. 2. Зависимость амплитуды отклика (630 нм) пленок ПАНИ-ПНСК от времени выдерживания в аммиачно-воздушной смеси с концентрацией 25 ppm (а), переходные процессы оптического поглощения при 590 нм и тока для пленки ПЭДОТ:ПНСК 1:2, при циклической подаче ступеней потенциала в электрохромном процессе (б).

УДК 544.478-03

**УПРАВЛЯЕМАЯ СИНЕРГИЯ: УСИЛЕНИЕ ГИБРИДНЫХ
ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА В
ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ¹**

**Нугманова А.Г.¹, Горшкова А.И.^{1,2}, Соколов М.Р.¹, Александров А.Е.¹,
Аверин А.А.¹, Князева М.А.³, Еремчев М.Ю.³, Наумов А.В.³, Бухвалов Д.В.⁴,
Кёниг Б.⁵, Калинина М.А.¹**

¹ ИФХЭ РАН, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

² МГУ им. М.В. Ломоносова, ФФФХИ,

Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51;

³ МПГУ, Россия 119435, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д.1, стр. 1;

⁴ УрФУ, Россия 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19;

⁵ Университет Регенсбурга, Германия D-93040, Регенсбург.

e-mail: nugmanovaalsy@gmail.com

Работа посвящена разработке и исследованию подхода к управлению и значительному повышению фотокаталитической эффективности гибридных систем на основе оксида графена за счет применения внешнего электрического поля в бесконтактной ячейке.

The present work is devoted to the development and investigation of an approach for controlling and significantly enhancing the photocatalytic efficiency of graphene oxide-based hybrid systems through the application of an external electric field in a contactless cell.

Гетерогенный фотокатализ представляет собой перспективную технологию для решения экологических и энергетических задач, таких как очистка воды и синтез химических продуктов с использованием солнечной энергии. Однако высокая скорость рекомбинации фотоиндуцированного заряда приводит к снижению эффективности и ограничивает практическое применение используемых фотокатализаторов на основе полупроводников. Стратегии по преодолению этого ограничения включают создание гибридных материалов с синергетическими свойствами и применение внешних физических воздействий. Использование электрического поля, как правило, подразумевает нанесение катализатора на электроды, что приводит к их деградации и усложнению процесса.

В данной работе предложен инновационный подход, при котором диспергированный в растворе гибридный фотокатализатор на основе оксида графена, сенсibilизированного различными хромофорами (фталоцианинового, порфиринового и периленового ряда), активируется внешним электрическим полем, создаваемым между изолированными электродами вне реакционной среды [1].

Согласно полученным экспериментальным данным, наложение электрического поля с напряжением до 4 кВ приводит к увеличению

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

скорости фотокаталитического разложения модельного органического загрязнителя – 1,5-дигидроксиафталина (ДГН) в 1.5–2.3 раза по сравнению с процессом без поля.

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, образование активных форм кислорода и анализ продуктов реакции (УФ-видимой и флуоресцентной спектрофотометрии, флуоресцентной микроскопии, время-разрешённой фотолюминесцентной спектроскопии, ГХ-масс-спектрометрии). Показано, что внешнее поле способствует более эффективному разделению фотоиндуцированного заряда и переносу электрона с графеновой матрицы в реакционную среду.

Полученные результаты подтверждают перспективность бесконтактного управления фотокатализом с помощью внешнего электрического поля. Этот подход позволяет преодолеть ключевые недостатки традиционных электрохимических методов, избегая пассивации электродов, и открывает новые возможности для создания высокоэффективных и экономичных систем для «зеленой» химии.

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 544.6, 544.52

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
АММИАКА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
ФОТОЭЛЕКТРОДОВ¹****Марковская Д.В.¹, Ломакина В.А.^{1,2}**¹ ИК СО РАН, Россия 630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5;² НГУ, Россия 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1e-mail: madiva@catalysis.ru

В ходе работы изучены TiO₂, WO₃, Ag₃PO₄, ZnO, SnO₂, ZnO/WO₃, нанесенные на токопроводящие стекла. Наиболее активны ZnO и WO₃. Формирование композитных электродов значительно не повышает фотоэлектрохимическую активность. Оптимизированы концентрация NH₃ (4·10⁻³ М) и pH (10) для проведения реакции.

In this work, TiO₂, WO₃, Ag₃PO₄, ZnO, SnO₂, ZnO/WO₃ deposited on the FTO are studied. ZnO and WO₃ demonstrated the highest activity. The formation of the composite photoelectrodes does not lead to the activity growth. The ammonia concentration (4·10⁻³ M) and pH (10) are optimized.

В настоящее время аммиак рассматривают как перспективный носитель водорода в рамках концепции водородной энергетики, вследствие чего поиск материалов для разложения аммиака на простые вещества является актуальной задачей. Одним из наиболее перспективных способов решения этой задачи является фотоэлектрохимический метод [1]. Для эффективного проведения процесса в фотоэлектрохимической ячейке необходимо подобрать электроды для проведения полуреакций окисления и восстановления аммиака, соответственно. Целью данной работы является изучение процесса окисления аммиака до молекулярного азота в фотоэлектрохимической ячейке в присутствии полупроводниковых фотоэлектродов.

На первом этапе работы оптимизировали условия проведения фотоэлектрохимического процесса. Показано, что плотность тока в ячейке возрастает с увеличением начальной концентрации аммиака и достигает максимального значения при 4·10⁻³ М NH₃. Зависимость плотности тока в ячейке от pH носит куполообразный характер, наибольшее значение получено при pH = 10.

На втором этапе работы были синтезированы TiO₂ (Т), WO₃ (W), Ag₃PO₄ (А), ZnO (Z), SnO₂ (S), yZnO/WO₃ (yZ). Фазовый состав приготовленных образцов подтвердили методами рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопий.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-20073, <https://rscf.ru/project/25-23-20073/>) и Правительства Новосибирской области (соглашение 30-2025-000954 от 18.04.2025)

Далее на образцы осадили 1 масс. % платины, после чего нанесли полученные порошки на токопроводящие стекла FTO методом центрифужного напыления. Фотоэлектрохимические свойства образцов изучали в трехэлектродной ячейке, где платиновый и хлорсеребряный электроды выступали в качестве противоиэлектрода и электрода сравнения, соответственно, в качестве электролита выступал $4 \cdot 10^{-3}$ М NH_3 , $\text{pH} = 10$. Эксперименты проводили при потенциалах -500 мВ, 200 мВ и 400 мВ. Количество выделяющихся газов измеряли методом газовой хроматографии.

Как показано на рис. 1, преимущественно для всех образцов скорость выделения азота, измеренная при -500 мВ, выше, чем полученная при 200 или 400 мВ. Это связано с тем, что в области положительных потенциалов происходит дальнейшее окисление азота до оксидов или солей [2].

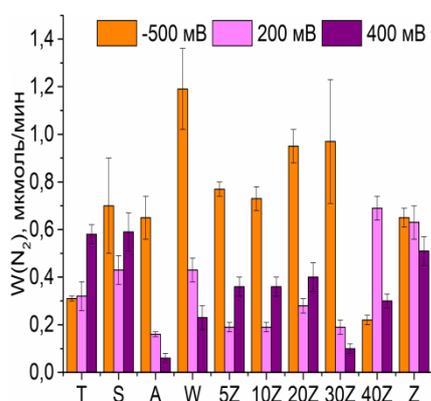


Рис. 1. Скорости выделения азота, полученные в ячейке в присутствии исследуемых фотоэлектродов при разном подаваемом потенциале.

Среди индивидуальных соединений самую низкую каталитическую активность проявляет TiO_2 , самую высокую – WO_3 (72 мкмоль азота в час). Создание композитных фотоэлектродов на основе ZnO и WO_3 позволяет улучшить фотоэлектрохимические свойства оксида цинка в полтора раза (образец 30% ZnO/WO_3). Однако эти материалы уступают по активности WO_3 . Таким образом, наиболее эффективным фотоэлектродом окисления аммиака до азота является оксид вольфрама.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Мищенко Д.Д., к.ф.-м.н. Черепановой С.В., к.х.н. Журенок А.В., к.х.н. Герасимову Е.Ю. за исследование образцов физико-химическими методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-20073, <https://rscf.ru/project/25-23-20073/>) и Правительства Новосибирской области (соглашение 30-2025-000954 от 18.04.2025).

Литература

1. Spatolisano E., Pellegrini L.A., de Angelis A.R., Cattaneo S., Roccaro E. // Ind. Eng. Chem. Res. 2023. V. 62. P. 10813–10827.
2. Liu J., Liu B., Ni Z., Deng Y., Zhong C., Hu W. // Electrochim. Acta. 2014. V. 150. P. 146-150.

УДК 546.798.22 546.791 544.42

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ОКИСИЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
КАРБОГИДРАЗИДА С АКТИНИДАМИ****Гербер Е.А., Бессонов А.А., Григорьев М.С., Неволин Ю.М.,
Михальцова И.А., Федосеев А.М.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: chem.gerber@gmail.com*

Изучено поведение карбогидразида в твердых комплексах с уранилом, а также кинетика восстановления карбогидразидом Pu(IV)/Pu(VI) в растворе. Получены данные о структуре, термической стабильности комплексов с ураном и основные кинетические параметры в реакциях восстановления плутония.

The behavior of carbohydrazide in solid complexes with uranyl ions, as well as the kinetics of Pu(IV)/Pu(VI) reduction by carbohydrazide in solution, have been studied. Data on the structure and thermal stability of the uranium complexes and the main kinetic parameters of the plutonium reduction reactions have been obtained.

Одной из актуальных задач современной радиохимии является поиск новых эффективных реагентов для восстановления и стабилизации актинидов в низких степенях окисления при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Такие реагенты необходимы для процесса реэкстракции плутония и нептуния в рамках PUREX-процесса [1]. Традиционно применяемые восстановители (гидразин, соли железа(II), гидроксиламин [2]) обладают рядом недостатков: нестабильность при хранении, образование вторичных жидких радиоактивных отходов, повышение солевой нагрузки растворов. Особенно эти проблемы усугубляются с переходом к топливу с высокой глубиной выгорания.

Перспективной альтернативой считаются органические производные гидразина, в частности карбогидразид (КГ) и диформилгидразид (ДФГ). Их преимущества включают эффективность восстановления Pu(IV) до Pu(III) и Np(VI) до Np(V) в условиях низкой кислотности и температуры, а также отсутствие солеобразования [3-4].

Однако для внедрения этих реагентов в технологическую практику необходимо фундаментальное понимание механизмов и кинетики их взаимодействия с актинидами. Особое значение имеет исследование таких процессов в присутствии высоких концентраций урана(VI), который является доминирующим компонентом растворов ОЯТ. Настоящая работа посвящена комплексному изучению редокс-взаимодействий карбогидразида в следующих аспектах: 1) поведение в твердых комплексах с уранилом и 2) кинетика восстановления плутония в растворах.

В данной работе были синтезированы комплексы КГ с катионом уранила и различными противоионами: ReO_4^- , NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- . Полученные

соединения были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в атмосферах воздуха и инертного газа. Было установлено, что во всех синтезированных комплексах КГ выступает как хелатирующий лиганд, координируясь к катиону уранила через карбонильный кислород и аминогруппу, формируя искаженную гексагональную бипирамиду. Термическая стабильность комплексов составляет 190–220 °С. Выявлено ключевое влияние аниона на термическое поведение. Комплексы с сильными окислительными анионами (ClO_4^- , NO_3^-) разлагаются более интенсивно с умеренным восстановлением урана, что указывает на окислительно-восстановительное взаимодействие в твердой фазе.

Кинетика восстановления карбогидразидом плутония была детально изучена в растворах хлорной кислоты. Определены кинетические параметры, что позволило выявить различия в механизмах реакций с Pu(IV) и Pu(VI). Установлено, что состав среды (HClO_4 или HNO_3) оказывает существенное влияние на восстановление плутония, что связано с конкурентным комплексообразованием.

Литература

1. *Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J.* The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011.
2. *May I., Taylor R.J., Dennis I.S., Wallwork A.L.* // *Czech. J. Phys.* 1999. 49(S1). С. 597-601.
3. *Marchenko V.I., Alekseenko V.N., Dvoeglazov K.N.* *Radiochemistry* 2015. 57(4). С. 366-377.
4. *Volk V.I., Marchenko V.I., Dvoeglazov K.N., Alekseenko V.N., Bychkov S.I., Pavlyukevich E.Y., Bondin V.V., D'yachenko A.S.* // *Radiochemistry* 2012. 54(2). С. 143-148.

УДК 620.197.3

**ПРИМЕНЕНИЕ АЛКОКСИСИЛАНОВ
В КАЧЕСТВЕ КАМЕРНЫХ ИНГИБИТОРОВ ЦИНКА ¹****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*

Исследован ряд алкоксисиланов в качестве камерных ингибиторов цинка. Коррозионными и электрохимическим методами установлено, что обработка цинка в парах винилтриметоксисилана при правильном подборе условий ведет к формированию на нем устойчивых полимерных пленок, повышающих коррозионную стойкость металла.

Some alkoxy silanes have been investigated as chamber zinc inhibitors. It has been established by corrosion and electrochemical methods that the treatment of zinc in vinyl trimethoxysilane vapors, with the right selection of conditions, leads to the formation of stable polymer films on it, which increase the corrosion resistance of the metal.

В 2016 году в ИФХЭ РАН был предложен новый метод пассивации поверхности металлов [1,2], который сводится к кратковременной обработке металлических образцов в парах камерного ингибитора (КИИ) при повышенной температуре. За это время на металлической поверхности образуются тонкие адсорбционные пленки КИИ, которые способны длительное время защищать металл после извлечения из камеры. При этом метод отличается простотой исполнения, экономичностью, высокой скоростью формирования поверхностных пленок и экологической безопасностью [2,3].

Основной принцип камерного метода – применение в качестве КИИ малолетучих при обычных условиях соединений: органических кислот, аминов и гетероциклических соединений. Однако, соединения с высоким давлением пара, способные к полимеризации или поликонденсации также могут формировать на поверхности устойчивые полимерные защитные пленки. Из литературных данных [4] известно, что силаны могут модифицировать поверхности в безводных условиях при нанесении монослоя из газопаровой среды. Таким образом, целью данной работы было оценить возможность применения алкоксисиланов в качестве ингибиторов при камерной пассивации цинка. Были выбраны соединения, содержащие в своем составе различные функциональные группы: двойные связи – винилтриметоксисилан (ВТМС), аминогруппу – аминоэтиламинопропилтриэтоксисилан (АЭАПТС) и

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

аминопропилтриметоксисилан (АПТМС), а также содержащие предельные углеводородные радикалы – этилтриметоксисилан (ЭТМС) и октилтриметоксисилан (ОТЭС).

Оценку защитных свойств алкоксисиланов в отношении цинка проводили ускоренным коррозионным при периодической конденсации влаги на образцах методом и спектроскопией электрохимического импеданса.

По результатам коррозионных исследований (таблица 1) наиболее эффективным КИН коррозии цинка из исследованных соединений является ВТМС, он тормозил иницирование коррозии в 288 раз.

Таблица 1. Результаты ускоренных коррозионных испытаний на образцах цинка при различных условиях его обработки. $t_{КО} = 100^{\circ}\text{C}$; $\tau_{КО} = 1$ ч.

Условия обработки, КИН	Время до появления первых коррозионных поражений, ч.
Без обработки	1
Термообработка без КИН	1
ЭТМС	48
ОТЭС	1
АЭАПТЭС	1
АПТМС	1
ВТМС	288

Данные спектроскопии электрохимического импеданса подтверждали заключение предыдущего опыта о высокой эффективности ВТМС при камерной обработке цинка. При этом защита металла обусловлена блокировкой его поверхности.

Были определены оптимальные условия обработки цинка парами ВТМС - температура 140°C и продолжительность 1 час. По защитной способности в отношении коррозии цинка ВТМС, как КИН, соизмерим с этилгексановой и неodeкановой кислотами, которые изучались ранее [3].

Литература

1. RUS Патент 2649354, Способ защиты металлов от атмосферной коррозии. / *Андреев Н.Н., Гончарова О.А., Кузнецов Ю.И., Лучкин А.Ю.* Дата публикации: 2.04.2018г.
2. *Гончарова О.А., Лучкин А.Ю., Андреев Н.Н., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И.* Камерная защита стали солями высших карбоновых кислот и Полиамин // *Коррозия: материалы, защита.* – 2019. - №7.- с.20-26.
3. *Макарова О.С.* Дис. Защита цинка, гальванически оцинкованной стали и контактных пар «гальванический цинк – сталь» камерными ингибиторами коррозии: канд. хим. Наук – М.: ИФХЭ РАН, 10.04.2025.
4. *Arkles B., Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries.* Gelest Inc. – 2014.

УДК 577.352

ЛОКАЛЬНЫЕ УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН ПРИ ПОПЕРЕЧНОМ СДВИГЕ¹**Пинигин К.В.**

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

Предложен метод определения локального модуля поперечного сдвига липидного монослоя (λ_T) с помощью молекулярной динамики. Поперечный сдвиг вызывает анизотропию латеральных напряжений, что позволяет находить λ_T из локальных напряжений и вычислять интегральные упругие параметры мембраны.

A method for determining the local transverse shear modulus of a lipid monolayer (λ_T) using molecular dynamics is proposed. Transverse shear induces lateral stress anisotropy, allowing λ_T to be obtained from local stresses and used to calculate the integral elastic parameters of the membrane.

Липидные мембраны являются универсальной структурной основой биологических систем, обеспечивая целостность клеток и функционирование органелл. Они представляют собой самоорганизующийся бислой амфифильных молекул, сочетающий высокую динамическую подвижность с выраженной упругостью. Механические свойства мембран определяют широкий круг клеточных процессов, связанных с деформациями мембраны: эндо- и экзоцитоз, образование пор, фазовое разделение, а также функционирование встроенных белков и их мембранно-опосредованные взаимодействия.

Теоретически липидные бислои могут быть рассмотрены как тонкие упругие оболочки. При таком описании свойства мембраны задаются набором интегральных параметров, определяющих энергетическую стоимость основных деформаций: изгиба, растяжения-сжатия и наклона молекул. Природа этих параметров раскрывается при переходе к трехмерной теории упругости, где они рассматриваются не как независимые константы, а как результат усреднения локальных механических откликов системы. Следовательно, для выявления связи между молекулярным строением мембраны и её макроскопической упругостью необходим анализ локальных деформационных мод и возникающих в структуре распределений напряжений.

Липидный монослой характеризуется тремя независимыми локальными деформационными модами: латеральным растяжением-сжатием, поперечным сдвигом и латеральным сдвигом. К настоящему времени хорошо изучены локальные упругие свойства только для

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

деформации растяжения-сжатия, в то время как две другие моды остаются малоисследованными.

В работе [1] исследованы локальные упругие свойства деформации поперечного сдвига липидного монослоя и предложен метод определения соответствующего модуля (λ_T) на основе молекулярного моделирования. Установлено, что поперечный сдвиг вызывает анизотропию латеральных напряжений (эффект Пойнтинга) — это позволяет восстановить профиль λ_T , исходя из связи между компонентами локального тензора напряжений. На основе полученного профиля рассчитаны интегральные упругие параметры монослоя: модули наклона молекул и градиента кривизны, а также коэффициенты сопряжения наклона с кривизной и латеральным растяжением-сжатием. Значение модуля наклона, найденное данным методом, хорошо согласуется с независимой оценкой, полученной из анализа тепловых флуктуаций поля директора (вектора ориентации липидных хвостов).

Литература

1. *Pinigin K.V.* // Physical Review E. 2025. 112. № 5. С. 055405.

УДК 542.61

**РЕГУЛИРОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ДИГЛИКОЛЬАМИДОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И
ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ ¹****Шаров В.Э., Тихомирова Ю.Т., Мосалева С.П.,
Чеботников Я.М., Костикова Г.В.**

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

В результате систематического изучения экстракции катионов f-элементов и ряда сопутствующих им металлов выявлены закономерности влияния параметров экстракционных систем на экстракционную способность дигликольамидов. Полученные данные использованы при разработке процессов селективного извлечения редкоземельных элементов и скандия из ряда техногенных источников.

As a result of systematic study of the extraction of f-element cations and a number of associated metals, regularities in the influence of extraction system parameters on the extractive ability of diglycolamides have been revealed. The obtained data were used in the development of processes for the selective recovery of rare earth elements and scandium from a number of technogenic sources.

Дигликольамиды являются высокоэффективными экстрагентами трех- и четырехзарядных катионов f-элементов. В настоящее время системы на основе соединений данного класса широко исследованы для применения в процессах переработки отработавшего ядерного топлива, однако количество работ, посвященных другим вторичным источникам весьма ограничено.

Было проведено систематическое изучение влияния параметров экстракционных систем на основе диамидов дигликолевой кислоты на их экстракционную способность. В качестве наиболее важных параметров рассматривали строение молекулы экстрагента, природу разбавителя и состав водной фазы.

Показано, что уменьшение длины алкильных заместителей при амидных фрагментах тетраалкилдигликольамидов не приводит к существенному изменению селективности экстракции, однако экстракционная способность лигандов при этом существенно возрастает. При переходе к N,N'-диалкил-N,N'-диарилзамещенным лигандам наблюдается снижение экстрагируемости лигандов, однако селективность при этом возрастает. Существенную роль в регулировании экстракционной способности играет строение ароматического заместителя, а также разветвленность алкильной цепи. Показано, что при одновременном варьировании указанных параметров возможно добиться значимого увеличения селективности экстракции. Так, для систем на основе

¹ Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания ИФХЭ РАН на 2026 год.

N,N' -диизопропил- N,N' -дифенилдигликольамида удается найти условия, обеспечивающие значения коэффициента разделения пары Am/Sm выше 3.

Варьирование природы разбавителя позволяет в существенной степени изменять экстракционную способность дигликольамидов по отношению к редкоземельным элементам (РЗЭ), а также приводит к изменению положения Sc в ряду РЗЭ. В зависимости от композиции органической фазы могут быть выбраны условия, в которых скандий экстрагируется совместно с легкой, средней или тяжелой группой L_n , а также те, в которых его экстрагируемость значительно выше, чем у любого из лантанидов. Таким образом, при переработке растворов, содержащих одновременно Sc и редкоземельные металлы, в зависимости от решаемой задачи могут быть получены совместные концентраты $M(III)$ или же скандиевая и редкоземельная фракции могут быть выделены отдельно. Существенное влияние природы разбавителя на экстракционные характеристики дигликольамидов по отношению к редкоземельным металлам позволяет организовывать как процессы высокоэффективного экстракционного концентрирования ценных компонентов (одновременно с высокой степенью очистки от редкоземельных примесей), а также группового разделения лантанидов. В зависимости от состава органической фазы достигается разная емкость органической фазы по отношению к $M(III)$.

Состав водной фазы также оказывает значительное влияние на селективность экстракции РЗЭ и скандия. Наблюдается уменьшение значений коэффициентов металлов в ряду $HClO_4 > HNO_3 > HCl > H_2SO_4$. При этом экстракция из азотно- и серноокислых сред характеризуется высокой селективностью. Были найдены условия для высокоэффективного разделения пары Nd/Pr при извлечении из растворов H_2SO_4 . На основании данных об экстракции Am из растворов различных солей лития было показано, что наблюдается четкая корреляция между значениями D_{Am} и энтальпией гидратации аниона (кроме систем с тиоцианат-ионами, для которых данное влияние носит более комплексный характер).

Способность некоторых арилзамещенных дигликольамидов образовывать кристаллические соединения с L_n и An была использована для изучения координационной химии данных элементов. Было изучено влияние лантанидного сжатия на состав и строение комплексов РЗЭ с указанными лигандами. Впервые выделен комплекс кюрия с дигликольамидами в кристаллическом виде. Для $U(IV)$ и $Np(IV)$ получены структуры, содержащие фрагменты $M-O-M$, редкие для данных металлов.

Предложены и опробованы на реальных растворах системы для извлечения скандия из ряда техногенных отходов, включая шламы алюминиевых производств, а также сбросные растворы титановых производств. Применение рассматриваемых экстрагентов позволяет добиться высокой степени концентрирования ценного компонента, а также крайне высоких степеней очистки его от большинства редкоземельных примесей.

УДК 54.061: 54.027

**СИНТЕЗ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ И ТРАНСМУТАЦИИ
ТЕХНЕЦИЯ И ТЕХНЕЦИЙ-НЕПТУНИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

Ситанская А.В.

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

В диссертации проведен анализ методов синтеза мишенных материалов (Tc-NpO₂ кермет, металлический технеций и низкоуглеродистый карбид Tc₆C), предложены новые, универсальные методы получения мишенных материалов и матриц на основе металлического технеция и его карбида которые могут быть адаптированы к промышленным технологиям процессов формирования мишенных и матричных материалов.

The dissertation analyzes the methods for synthesizing target materials (Tc-NpO₂ cermet, metallic technetium and low-carbon carbide Tc₆C), and proposes new, universal methods for producing target materials and matrices based on metallic technetium and its carbide, which can be adapted to industrial technologies for the formation of target and matrix materials.

Одной из ключевых задач, направленных на повышение безопасности ядерной энергетики, является обеспечение замкнутого цикла обращения с ядерным топливом. Решения включают в себя процессы иммобилизации и ядерной трансмутации долгоживущих актинидов и ПД, в частности, нептуния и технеция. Работа направлена на синтез и изучение оптимальных химических форм матриц для иммобилизации и трансмутации технеция как отдельно, так и в смеси с нептунием [1]. Отдельно рассмотрены аспекты иммобилизации технеция в низкоактивных матрицах и поведение пертехнетата в модифицированных глинистых барьерах.

Отдельным актуальным направлением заключительной стадии формирования матриц является модифицирование поведения пертехнетатов в барьерных материалах за счет допирования восстановителями инертными по отношению к окружающей среде. Формирование инертных химических форм технеция в барьерных материалах (глинах) может быть сопряжено с иммобилизацией ⁹⁹Tc в низкоактивных минераллоподобных матрицах (МПМ) (цементных, садолитах и др), где металл находится в устойчивых, малоподвижных формах.

В результате работы была разработана методика приготовления трансмутационных мишеней металлического технеция и керметной композиции Tc/NpO₂. Также был модифицирован метод газофазной цементации для получения карбида технеция. Введение тиомочевины в цементный раствор, а также в бентонитовый материал приводит к эффективной иммобилизации технеция в малоподвижной форме TcO₂.

Результаты НИОКР будут использованы для проведения процедуры трансмутации долгоживущих изотопов ^{99}Tc и ^{237}Np .

Литература

1. Fedoseev A.M., Bessonov A.A., Sitanskaia A.V., Volkov M.A., Volkova A.G., Sokolova M.N., Ryabkov D.V., Korchenkin K.K., German K.E. Preparation of Tc-NpO₂ metal-ceramic compositions and their imitators (Re, Th, Nd) for long-term safe storage of long-life fission products // Journal of Nuclear Materials. - 2023. - V. 587. - P. 15477.
2. Safonov A., Novikov A., Volkov M., Sitanskaia A., German K. Technetium stabilization in Portland cement and bentonite clay barriers by thiourea // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2023. – Vol. 332. – P. 20195-2204

СЕКЦИЯ
«ФИЗИКОХИМИЯ
НАНО- И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СИСТЕМ»

*Председатель секции –
академик А.Ю. Цивадзе*

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

19-20 февраля 2026 года

УДК 546.311

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ С 2-НИТРОФЕНОЛОМ В КОНТЕКСТЕ ЛИТИЙ-СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ¹**Куренкова Е.А.¹, Бездомников А.А.¹, Долгушин Ф.М.², Демина Л.И.¹, Шаров В.Э.¹, Баулин В.Е.^{1,3}, Цивадзе А.Ю.¹***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;**² ИОНХ РАН, Россия 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31**³ ИФАВ РАН, Россия 142432, г. Черноголовка, пр. академика Н.Н. Семенова, д. 1**e-mail: reehawe@gmail.com*

Проведён синтез и структурная характеристика комплексных соединения лития, натрия и калия с 2-нитрофенолом. Получены новые координационные и модельные соединения. Экспериментально подтверждено образование шестичленных металлоциклов с различной геометрией.

The synthesis and structural characterization of lithium, sodium, and potassium complexes with 2-nitrophenol are proposed. New coordination and model compounds are obtained. The formation of six-membered metallocycles with various geometries is experimentally confirmed.

Ранее было показано, что 2-нитро-4-нонилфенол и другие орто-замещённые фенольные производные демонстрируют выраженную селективность к литию даже при высоких концентрациях натрия и калия [1, 2]. Эти соединения, предположительно, образуют устойчивые шестичленные металлоциклы, причём стабильность таких комплексов заметно уменьшается в ряду от лития к калию.

Анализ литературных данных выявляет определённые противоречия. С одной стороны, имеются сообщения о синтезе комплексных соединений 2-нитрофенола со всем рядом щелочных металлов (от Li до Cs) [3], структурные характеристики и стехиометрия которых плохо согласуются с поведением экстракционных систем на основе 2-нитро-4-нонилфенола [2]. При этом в более ранних исследованиях [4, 5] систем лития, натрия и калия с 2-нитрофенолом однозначно указывают на преобладание стехиометрии 1:1, что соответствует данным экстракционных экспериментов.

В целях понимания механизмов литий-селективной экстракции в данной работе был проведён целенаправленный синтез и характеристика недостающих координационных соединений лития, натрия и калия с 2-нитрофенолом, а также модельных соединений, имитирующих соединения, образующиеся в экстракционных системах с фосфиноксидными добавками. Состав и строение полученных соединений установлены методом

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда, проект № 075–15–2024-534.

элементного анализа, монокристаллического рентгеноструктурного анализа и ИК-Фурье спектроскопии.

Установлены структурные закономерности взаимодействия 2-нитрофенола с катионами щелочных металлов, включая экспериментальное подтверждение способности этого лиганда к образованию шестичленных металлоциклов. Обнаружено, что геометрия образующихся металлоциклов даже с литием в одном комплексном соединении может принципиально отличаться, образуя как плоские конформации, так и конформации типа "ванна" и "конверт".

Литература

1. *Tsivadze A.Y., Bezdomnikov A.A., Baulin V.E., Demina L.I., Birin K.P., Baulin D.V., Rogacheva Y.I.* A New Extraction System Based on Isopropyl Salicylate and Trioctylphosphine Oxide for Separating Alkali Metals // *Molecules*. 2022. Vol. 27. № 10. P. 3051.
2. *Bezdomnikov A.A., Sharov V.E., Kostikova G.V., Demina L.I., Baulin V.E., Tsivadze A.Y.* 2-nitro-4-nonylphenol-based extractant for selective extraction of lithium from carbonate precipitation mother liquors // *J. Water Process Eng.* 2024. Vol. 64. P. 105743.
3. *Reichelt H., Faunce C.A., Paradies H.H.* Structures of the 2-nitrophenol alkali complexes in solution and the solid state // *J. Chem. Phys.* 2015. Vol. 143. P. 074503.
4. *Harrowfield J.M., Sharma R.P., Shand T.M., Skelton B.W., White A.H.* Structural Systematics of 2/4-Nitrophenoxide Complexes of Closed-Shell Metal Ions. I 2-Nitrophenoxides of Group 1 // *Aust. J. Chem.* 1998. Vol. 51. P. 707–717.
5. *Bürgstein M.R., Gamer M.T., Roesky P.W.* Nitrophenolate as a Building Block for Lanthanide Chains, Layers, and Clusters // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. № 16. P. 5213–5218.

УДК 547-327

**СИНТЕЗ НОВЫХ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИГЛИКОЛЬАМИДОВ
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С Eu(III)¹****Мосалева С.П., Тихомирова Ю.Т., Шаров В.Э., Костикова Г.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: mosaleva.s@bk.ru*

Синтезированы новые дигликольамиды с фенильными и бензильными заместителями, полученные соединения охарактеризованы физико-химическими методами анализа. Исследовано комплексообразование лигандов с Eu(III), определен состав экстрагируемых соединений.

New diglycolamides with phenyl and benzyl substituents have been synthesized, the obtained compounds have been characterized by physicochemical methods of analysis. Complexation of the ligands with Eu(III) has been studied, composition of the extractable compounds has been determined.

Дигликольамиды являются перспективным и широко исследуемым классом экстрагентов, однако они характеризуются низкой селективностью в ряду редкоземельных элементов. С целью ее повышения была предложена структурная модификация, заключающаяся во введении в амидный фрагмент арильных заместителей. Особенностью арилзамещенных дигликольамидов является возможность настройки электронной плотности на карбонильных атомах кислорода за счет введения в бензольное кольцо донорных и акцепторных заместителей. Таким образом, в данной работе был впервые синтезирован ряд новых экстрагентов — N,N'-дибутил-N,N'-дифенилдигликольамид (DBDPhDGA), N,N'-дибутил-N,N'-ди(п-метилфенил)дигликольамид (DBDpMePhDGA), N,N'-дибутил-N,N'-ди(п-метоксифенил)дигликольамид (DBDpOMePhDGA), N,N'-дибутил-N,N'-ди(п-фторфенил)дигликольамид (DBDpFPhDGA), N,N'-дибутил-N,N'-добензилдигликольамид (DBDBnDGA) и N,N'-добензил-N,N'-дифенилдигликольамид (DBnDPhDGA).

Синтез новых экстрагентов начинали с получения соответствующих вторичных аминов путем алкилирования коммерчески доступных анилинов и бензиламина алкилгалогенидами. Для решения задачи селективного моноалкилирования аминов было опробовано два подхода: использование трет-бутоксикарбаматной защиты и проведение реакции алкилирования напрямую в присутствии карбоната цезия в качестве основания. Более высокие выходы для N-бутил-4-фторанилина были получены согласно первому подходу, а для всех остальных аминов более продуктивным оказался второй способ. Дигликольамиды получали по реакции хлорангидрида

¹ Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания ИФХЭ РАН на 2026 год.

дигликолевой кислоты с соответствующими вторичными аминами. Реакция проводилась либо в сухом дихлорметане в присутствии триэтиламина в качестве основания при комнатной температуре (DBDPhDGA, 55%, DBDpMePhDGA, 54%, DBDpOMePhDGA, 43%, DBDBnDGA, 73%), либо в сухом толуоле в присутствии пиридина при кипячении (DBDpFPhDGA, 26%, DBnDPhDGA, 35%), все синтезы проводились в атмосфере аргона. Процедура очистки целевых соединений включает широко применяемые в промышленности процессы экстракции и перекристаллизации, не требуется проведение колоночной хроматографии.

Соединения охарактеризованы ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией высокого разрешения (HRMS), ИК-спектроскопией, строение DBDPhDGA и DBDpOMePhDGA в кристаллическом виде установлено методом рентгеноструктурного анализа.

В кристаллической форме DBDPhDGA состоит из мономерных молекул лиганда. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии (пространственная группа $P\bar{1}$, $a = 12,0590(7) \text{ \AA}$, $b = 14,3780(10) \text{ \AA}$, $c = 14,4442(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 117,926(2)^\circ$, $\beta = 92,496(2)^\circ$, $\gamma = 91,808(2)^\circ$). Атомы кислородов карбонильных групп находятся в трансoidalной ориентации. DBDpOMePhDGA кристаллизуется в виде сольвата с водой, в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/n$, $a = 10,2338(11) \text{ \AA}$, $b = 24,817(3) \text{ \AA}$, $c = 11,2975(14) \text{ \AA}$, $\beta = 116,415(4)^\circ$). Молекула H_2O соединена с обоими карбонильными атомами кислорода дигликольамида посредством водородных связей. В отличие от DBDPhDGA, в молекулах DBDpOMePhDGA в кристаллической форме атомы кислородов карбонильных групп находятся в цис-ориентации.

Для всех дигликольамидов была исследована экстракция Eu(III) 0.1 М растворами синтезированных лигандов в 1,2-дихлорэтаноле, определены составы экстрагируемых соединений. Для DBDBnDGA и DBnDPhDGA соотношение металл:лиганд составляет 1:1, для DBDPhDGA — 1:2.5, для DBDpMePhDGA, DBDpOMePhDGA и DBDpFPhDGA — 1:2. DBDpOMePhDGA показал наибольшую экстракционную способность по отношению к Eu(III) во всем рассмотренном диапазоне концентраций азотной кислоты (от 0.5 до 5 М), поэтому для данного дигликольамида была проведена оптимизация условий синтеза и разработана методика, позволяющая получить продукт с выходом до 65 %, а также отработана методика очистки для наработки количеств экстрагента, необходимых для проведения более детальных экстракционных экспериментов (в том числе динамических испытаний на лабораторном каскаде центробежных экстракторов).

УДК 544

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(D,L-ЛАКТИД-СО-ГЛИКОЛИДА) ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ¹**Захарова О.К.^{1,2*}, Седуш Н.Г.²**¹ *Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)*² *Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт»***e-mail: zakharovaok@mail.ru*

Биоразлагаемые наночастицы на основе поли(D,L-лактид-со-гликолида) (PLGA) перспективны для создания систем адресной доставки лекарственных агентов для лечения онкологических и других видов заболеваний [1]. Важной задачей является разработка эффективных методов получения стабильных водных суспензий наночастиц с контролируемым средним размером. В качестве стабилизаторов могут быть использованы амфифильные блок-сополимеры поли(D,L-лактид-блок-этиленгликоль) (mPEG₁₁₃-P(D,L)LA₁₇₄) [2].

Использование подобных сополимеров позволяет получать наночастицы с улучшенными коллоидно-химическими характеристиками по сравнению с традиционными стабилизаторами (например, поливиниловым спиртом). Перспективным направлением является создание комбинированных наночастиц для тераностики, сочетающих терапевтический эффект и диагностическую функцию [3].

В работе исследовали самоорганизацию комбинированных частиц на основе амфифильного блок-сополимера П(D,L)ЛА₇₀-ПЭГ₁₁₃ и сополимера П(D,L)ЛГА 50:50 25 кДа в водно-органических средах. Для получения частиц применяли метод наноосаждения в системе ацетон/вода. Соотношения вода/ацетон варьировали (1:2, 1:1, 2:1) при концентрации полимера в органической фазе от 5 до 15 мг/мл. Процесс проводили при 25 °С и перемешивании 750 об/мин в течение 2,5 часов. Полученные суспензии центрифугировали при 10000g в течение 10 минут, надосадочную жидкость анализировали методом динамического рассеяния света (ДРС) для определения гидродинамического диаметра и распределения частиц по размерам.

Установлено, что порядок смешения фаз является критическим параметром, определяющим размер и стабильность формирующихся наночастиц. При добавлении органической фазы (раствор полимера в ацетоне) к водной фазе (раствор стабилизатора) в оптимальных условиях (соотношение вода:ацетон = 1:2, концентрация 10 мг/мл) для систем на основе ПЛА-ПЭГ и ПЛГА 50:50 25 кДа наблюдалось образование наночастиц с гидродинамическим диаметром порядка 100–200 нм. Обратный

¹ *Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания НИЦ «Курчатовский институт».*

порядок смешения - добавление водной фазы к органической - приводил к формированию крупных агрегатов размером ~500 нм и более, а также к снижению седиментационной устойчивости суспензий, что, вероятно, связано с недостатком стабилизатора. Полученные данные указывают на необходимость тщательного контроля не только состава растворителя и концентрации полимера, но и метода смешения фаз для воспроизводимого получения узкодисперсных наночастиц заданного размера.

Дальнейшие исследования направлены на оптимизацию параметров nanoосаждения и изучение морфологии частиц методами электронной микроскопии для создания эффективных систем доставки активных веществ.

Литература

1. Chen Guo et al. *Pharm. Res.*, 2022, **39**(2), 369–379.
2. Широкова Е.М. et al. *ВЕСТНИК ВИТ «ЭРА»*, 2021, **2**(1).
3. Machado M. et al. *Drug Deliv. Transl. Res.*, 2020, **10**(6), 1626–1643.

УДК 544

**РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К СИНТЕЗУ НОВЫХ ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИХ
КАРКАСНЫХ ПОЛИМЕРОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ВОДОРОДНЫМИ
СВЯЗЯМИ, НА ОСНОВЕ ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТОВ¹****Эрдели К.Э.¹, Волостных М.В.¹, Жигилева Е.А.², Стенина И.А.³,
Ярославцев А.Б.³, Горбунова Ю.Г.^{1,3}**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия
e-mail: erd.cyrill@gmail.com

Впервые синтезированы 5,15-ди(3-фосфонатофенил)порфирин и его металлокомплексы с палладием и никелем. Разработаны подходы к получению новых каркасных полимеров **НОФ-IPCE-3M** на их основе (M = Ni, Pd). Все промежуточные и целевые соединения охарактеризованы широким комплексом физико-химических методов. Также исследованы протон-проводящие свойства полученных материалов.

The 5,15-di(3-phosphonatophenyl)porphyrin ligand and its palladium and nickel complexes have been synthesized for the first time. Approaches to obtaining new hydrogen-bonded organic frameworks **NOF-IPCE-3M** (M = Ni, Pd) based on them have been developed. All intermediate and target compounds were characterized using a comprehensive set of physicochemical methods. The proton-conducting properties of the obtained materials were also investigated.

Создание материалов с высокой протонной проводимостью является важным направлением развития водородной энергетики. Одним из перспективных классов соединений для их создания являются органические каркасы, стабилизированные водородными связями (НОФ), для которых характерны высокая кристалличность, простота синтеза и возможность регенерации. Ранее в нашей лаборатории были разработаны оригинальные подходы к получению новых НОФ на основе тетразамещенных порфиририлфосфонатов палладия [1,2]: **НОФ-IPCE-1Pd**, **НОФ-IPCE-1Pd-NH₃** и **IPCE-1Pd_Im**, которые обладают высокими значениями протонной проводимости по сравнению с известными порфирин-содержащими материалами.

С целью изучения влияния природы металла-комплексобразователя в порфирине, а также положения и количества фосфонатных групп в фенильных фрагментах макроцикла на структуру и, соответственно, протон-проводящие свойства образующихся НОФ, в данной работе были разработаны подходы к синтезу нового 5,15-ди(3-

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

фосфонатофенил)порфирина и его металлокомплексов с палладием (5,15-ди(3-фосфонатофенил)порфирилат палладия) и никелем (5,15-ди(3-фосфонатофенил)порфирилат никеля).

Все промежуточные и целевые соединения были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами ИК, ЭСП и ЯМР спектроскопии, а также MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Было показано, что в результате сольвотермального синтеза при 80 °С в системе растворителей ДМФА/Н₂О в течение 3 дней при использовании 5,15-ди(3-фосфонатофенил)порфирилатов никеля/палладия в качестве исходных строительных блоков образуются новые каркасные полимеры, стабилизированные водородными связями, **НОФ-IPCE-3M** (где M = Ni, Pd) (Схема 1).

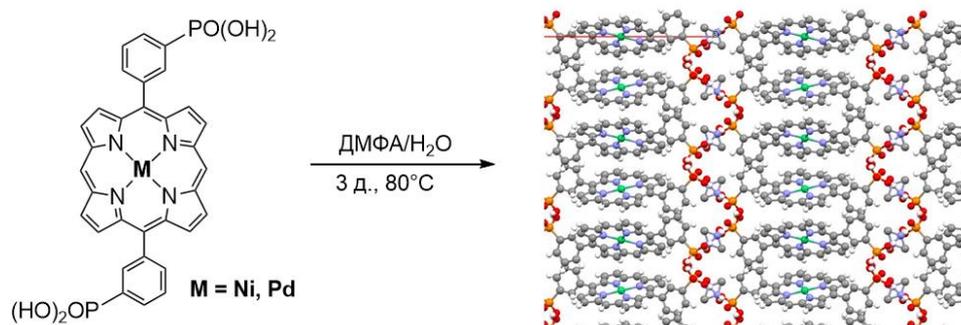


Схема 1. Схема синтеза **НОФ-IPCE-3M**.

Полученные материалы были охарактеризованы набором физико-химических методов (ТГА, элементный анализ, ИК-спектроскопия, РФА), а также были исследованы их протон-проводящие свойства. Показано, что максимальное значение протонной проводимости **НОФ-IPCE-3Ni** при 85% относительной влажности и 75 °С составляет $2.5 \cdot 10^{-5}$ См/см, что сравнимо с протонной проводимостью других НОФ на основе порфиринов.

Литература

1. Zhigileva E.A. *et al.* An anionic porphyrinylphosphonate-based hydrogen-bonded organic framework: optimization of proton conductivity through the exchange of counterions // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2023. Vol. 52, № 24. P. 8237–8246.
2. Zhigileva E.A. *et al.* An unexpected imidazole-induced porphyrinylphosphonate-based MOF-to-HOF structural transformation leading to the enhancement of proton conductivity // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2024. Vol. 53, № 39. P. 16345–16354.

УДК 547.898:547.313:544.431.24

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОРФИРИНОВ С ПОМОЩЬЮ
РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ
ПОЛИМЕРИММОБИЛИЗОВАННЫМ ПАЛЛАДИЕМ¹****Ершов А.К.¹, Тюрин В.С.²**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. 4e-mail: artemiy.ershov.1998@mail.ru

Исследована каталитическая активность полимерного комплекса палладия в реакциях кросс-сочетания с порфириновыми субстратами, в результате чего установлена его высокая эффективность по сравнению со стандартными фосфиновыми комплексами.

The catalytic activity of the palladium polymer complex in cross-coupling reactions with porphyrin substrates has been studied, as a result of which its high efficiency in comparison with standard phosphine complexes has been determined.

Введение порфиринов ненасыщенных заместителей в порфириновое ядро с помощью реакций кросс-сочетания модифицирует электронную и стерическую природу красителя, приводит к расширению цепи π -сопряжения, вызывающему существенное изменение электронно-оптических свойств: батохромный сдвиг полос поглощения, увеличение коэффициента экстинкции и тп. Традиционно используемые для этого катализаторы на основе фосфиновых комплексов палладия часто бывают неэффективны с порфириновыми субстратами. Ранее нами была разработана новая каталитическая система - комплекс растворимого статистического сополимера поли(N-винилимидазол-со-N-винилкапролактама) (PVI-PVCL) с PdCl₂ [1-3]. В данной работе была исследована способность полимерного комплекса катализировать реакции кросс-сочетания с порфириновыми субстратами.

В качестве электрофильных субстратов реакций кросс-сочетания были использованы бромзамещенные порфирины трех различных типов, отличающихся положением и реакционной способностью атома брома: 1) мезо-бром-мезо-дифенилпорфирин (**1**), β -бром-мезо-тетрафенилпорфирин (**2**), *мета*- и *пара*-бромфенилпорфирины (**3**, **4**). Все субстраты кросс-сочетались с рядом арилборных кислот, отличающихся строением и реакционной способностью, в реакции Сузуки. Кроме того, данные субстраты вводились в реакцию цианирования. Было проведено сравнение каталитической активности полимерного катализатора со стандартными фосфиновыми комплексами палладия, в результате чего установлено, что каталитическая активность и выходы продуктов реакций оказались в среднем

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

выше в случае полимерного катализатора. Скорость реакций Сузуки в случае полимерного катализатора оказалась выше чем у наиболее часто применяемого в порфириновой химии комплекса $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и сравнима со скоростью реакций при катализе комплексами $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{CyJohnPhos}$ и $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{XPhos}$. Реакции Сузуки протекали в ДМФ при 80°C в течение 1-6 ч. с выходами 70-90%. Реакции цианирования протекали в ДМФ при 120°C в течение 4-12 ч. с выходами 65-90 % (Рис. 1).

В результате реакций кросс-сочетания был получен ряд модифицированных порфиринов, в том числе новые красители. Введение функциональных фрагментов привело к расширению цепи сопряжения и батохромному смещению полосами поглощения в ЭСП. Величина этих сдвигов существенно зависит от положения введённого заместителя.

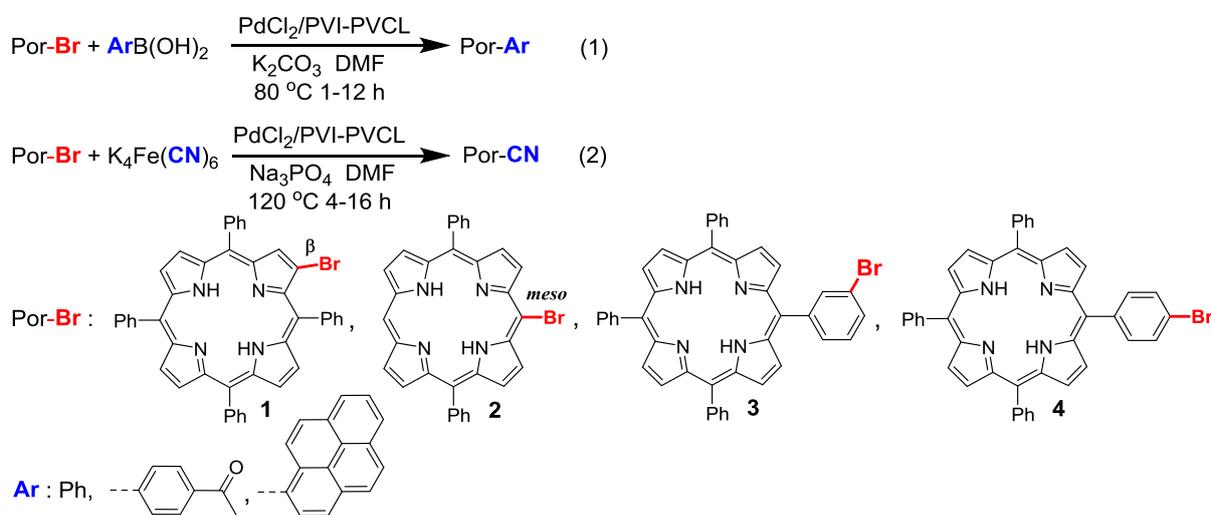


Рис. 1. Схема модификации порфиринов реакциями Сузуки (1) и цианирования (2).

Таким образом, установлено, что исследованный полимерный комплекс палладия обладает более высокой каталитической активностью и эффективностью в использовании чем стандартно применяемые фосфиновые комплексы. Исследованные реакции кросс-сочетания позволяют модифицировать структуру и электронно-оптические свойства порфиринов, настраивая их для конкретного применения.

Литература

1. Selivanova A.V., Tyurin V.S., Beletskaya I.P. // ChemPlusChem. 2014. V. 79. № 9. P. 1278-1283.
2. Белецкая И.П., Селиванова А.В., Тюрин В.С., и др. // Ж. Орган. химии. 2010. V. 46. № 2. P. 167-171.
3. Beletskaya I.P., Khokhlov A.R., Tarasenko E.A., et al. // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. № 20. P. 4402-4406.

УДК 544.4

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД И СТАЦИОНАРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА КАК СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ ФОТОАКТИВНОСТИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ¹

Коробков С.М., Бирин К.П., Цивадзе А.Ю.

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: korobkov@phyche.ac.ru

В работе сравниваются квантовый выход генерации синглетного кислорода и стационарная концентрация синглетного кислорода как характеристики, описывающие фотоактивность тетрапиррольных сенсibilизаторов, а также указываются недостатки квантового выхода как способа сопоставления фотоактивности.

In the present work, the singlet oxygen quantum yield is compared with the steady-state concentration of singlet oxygen as a descriptor of the photoactivity of tetrapyrrolic compounds. The limitations of using quantum yield as a tool for description of photoactivity are also discussed.

Квантовый выход генерации синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ считается основной количественной характеристикой тетрапиррольных сенсibilизаторов. С точки зрения формальной кинетики одним из основных показателей фотоактивности должна являться концентрация $^1\text{O}_2$ в растворе в присутствии сенсibilизатора, в то время как квантовый выход не содержит данной информации.

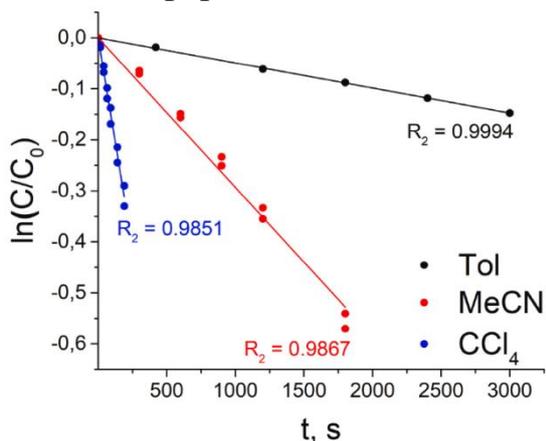


Рис. 1. Кинетика деградации **ТРР** первого порядка при облучении синим светом ($\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$) в различных растворителях.

На Рисунке 1 можно видеть значительные отличия в кинетике деградации тетрафенилпорфирина (**ТРР**) в различных растворителях при облучении синим светом ($\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ nm}$). Несмотря на это значения квантового выхода генерации $^1\text{O}_2$ во всех рассмотренных растворителях находятся в диапазоне 0.5 – 0.6. Таким образом, значение квантового выхода генерации $^1\text{O}_2$ не всегда является достаточным для описания процессов с участием синглетного кислорода.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-23-00542.

В работе рассмотрены закономерности генерации $^1\text{O}_2$ в присутствии порфиринов и фотодеградации самих сенсibilизаторов с точки зрения формальной кинетики. Предпринята попытка сопоставить фотоактивность различных тетрапиррольных соединений при помощи разработанного аппарата формальной кинетики [1]. В работе обсуждаются недостатки значения квантового выхода для описания фотоактивности и возможность использования подхода на основе формальной кинетики к описанию фотоактивности тетрапиррольных сенсibilизаторов.

Литература

1. *Korobkov S.M, Birin K.P., Tsivadze A.Yu.* // *Dyes and Pigments.* 2023. 220. 111749.

УДК 542.61

**ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕНОЛЫ
ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКИ СКАНДИЯ¹****Чеботников Я.М., Мосалева С.П., Шаров В.Э., Бездомников А.А., Костикова Г.В.**

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

Изучена экстракция Sc и РЗЭ орто-замещенными фенолами. Установлены зависимости степени извлечения указанных элементов от pH и концентрации экстрагента. Найден условия для экстракционной очистки Sc. Определены составы экстрагируемых соединений и энтальпии реакций экстракции.

The extraction of Sc and REE with ortho-substituted phenols has been studied. The dependences of the degree of extraction of these elements on the pH and concentration of the extractant have been established. The conditions for extraction purification of Sc have been found. The compositions of extracted compounds and the enthalpy of extraction reactions are determined.

Добавление небольших количеств скандия в алюмо-магниевого сплавы может существенно улучшить их механические характеристики. Такие сплавы широко используются в самолето- и ракетостроении. К сожалению, из-за небольшого объема производства скандия такие сплавы имеют высокую стоимость. В связи с этим, разработка новых способов получения чистого скандия является актуальной задачей.

Перспективным методом для выделения и очистки скандия является жидкостная экстракция. Ее достоинствами являются высокая производительность и простота масштабирования. Сложной задачей остается поиск эффективных экстракционных систем, в которых возможно концентрирование и селективное выделение скандия. Вызывают интерес системы на основе орто-замещенных фенолов, так как эти экстрагенты оказались эффективны при отделении лития от других щелочных металлов. Литий-селективность орто-замещенных фенолов связана с образованием более прочного металлоцикла с катионом щелочного металла меньшего радиуса. Скандий также обладает меньшим ионным радиусом по сравнению с ионами Y(III) и Ln(III), которые обычно сопутствуют ему. В связи с этим было сделано предположение, что орто-замещенные фенолы будут эффективны при экстракционной очистке скандия.

В данной работе было исследовано межфазное распределение Sc и РЗЭ. В качестве представителей класса орто-замещенных фенолов были использованы N,N-дибутиламид 5-нитросалициловой кислоты (ДБНСал) и 2-нитро-4-нонилфенол (ННФ). ДБНСал использовался либо в виде раствора в 100 %-ном трибутилфосфате (ТБФ), либо в виде раствора

¹ Работа выполнена при частичном финансировании Министерства Высшего образования и науки Российской Федерации в рамках Госзадания ИФХЭ РАН на 2026 год.

в метилизобутилкетоне (МИБК). ННФ — в виде эквимольной смеси с ТБФ с использованием в качестве разбавителя *n*-тетрадекана.

На первом этапе было изучено влияние рН равновесной водной фазы на экстрагируемость Sc и РЗЭ в системах на основе ННФ и ДБНСал. Во всех случаях скандий экстрагировался при меньших значениях рН, чем РЗЭ. Наибольшая селективность по отношению к скандию наблюдалась в системе ДБНСал-МИБК.

Методом сдвига равновесия были определены составы экстрагируемых соединений во всех исследуемых системах. Полученные соотношения металл : лиганд в экстрагируемых соединениях отличаются от тех, что можно было бы предположить из требований электронейтральности образующихся комплексов (т.е. 1:3 для Sc и РЗЭ). Было сделано предположение, что в состав экстрагируемых соединений помимо молекулы экстрагента также входят гидроксид-ионы, то есть экстрагируются частично гидролизованные формы металлов.

Затем были получены зависимости коэффициентов Sc и РЗЭ от температуры при экстракции смесью ННФ и ТБФ в *n*-тетрадекане и вычислены значения энтальпий реакций экстракции. Все реакции были экзотермичны, а абсолютные величины энтальпий реакций были невысоки, следовательно, температурные колебания не оказывают серьезного влияния на экстрагируемость Sc и РЗЭ.

Согласно полученным данным, наиболее оптимальным для очистки скандия от РЗЭ является использование раствора ННФ с добавкой ТБФ в *n*-тетрадекане. Данная экстракционная композиция была использована для селективного выделения скандия из концентратов, полученных при переработке растворов кислотного выщелачивания красных шламов. Исходный раствор содержал в основном Sc и Y в массовом соотношении 1:7. После экстракционной очистки смесью ННФ и ТБФ в *n*-тетрадекане чистота полученного скандиевого продукта составляла свыше 95%.

УДК 547.495.3

«КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ» ЯДРО В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ АЛКИЛМОЧЕВИН ¹**Кислова С.О. ¹, Шкирдова А. О. ¹, Мяснянко И.Н. ^{2,3},
Волынский П.Е. ², Болдырев И.А. ¹**¹*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*²*ИБХ РАН, Россия 117997, г. Москва, улица Миклухо-Маклая, д.6/10;*³*РНИМУ, Россия 117513, г. Москва, улица Островитянова, д.1, стр.1**e-mail: s.o.kislova@phycbe.ac.ru*

Исследование посвящено изучению механизма агрегации N-алкильных производных мочевины в неполярном растворителе с помощью методов УФ, ИК, ЯМР, ROESY и молекулярной динамики. Установлено, что C8, C10 и C14-алкилмочевины в хлороформе собираются в стержнеобразные мицеллы с четырёхсекционным поперечным сечением.

The study investigates the aggregation mechanism of N-alkyl urea derivatives in a non-polar solvent using UV, FTIR, NMR, ROESY and molecular dynamics. Results show that C8, C10, and C14 alkyl-ureas form rod-shaped micelles, which possess a well-organised crystal core with a four-section cross-cut in chloroform.

Способность амидной группы к образованию направленных водородных связей, её планарность и значительный дипольный момент являются ключевыми факторами, определяющими структуру и функцию широкого класса природных и синтетических систем: от вторичной структуры белков до высокопрочных полимеров.

Однако перенос этих хорошо изученных принципов в область динамичных мягких систем (Soft Matter) представляет отдельную задачу из-за ограниченных возможностей прямых физико-химических методов для исследования нежестких, обратимо формирующихся ансамблей. Между тем, именно такое понимание необходимо для рационального дизайна самоорганизующихся материалов.

С целью решения этой задачи нами была разработана серия модельных молекул на основе N-алкилмочевины. Их структура включает в себя карбамидную головную группу, способную образовывать прочные направленные водородные связи, соединённую с алкильными цепями различной длины (C8, C10, C14). Данная модель позволяет исследовать, как баланс между сильными направленными взаимодействиями в ядре и гидрофобными эффектами в оболочке определяет архитектуру агрегата в неполярной среде. Комбинация спектральных методов (УФ, ЯМР, ИК) и молекулярной динамики позволила установить механизм агрегации N-алкилмочевины в хлороформе.

¹ Исследование выполнено в рамках государственного задания Физико-химические основы электрохимических и биофизических процессов 125012000470-0.

При определённой концентрации оптическая плотность растворов алкилмочевин начинает резко возрастать, что говорит об образовании мицелл. С помощью ЯМР-спектроскопии были исследованы растворы с концентрациями ниже ККМ. Была обнаружена концентрационная зависимость химических сдвигов N-H протонов в дейтерированном хлороформе, что говорит о начале связывания молекул друг с другом. При этом в DMSO-d₆ изменения химических сдвигов N-H протонов при разной концентрации не наблюдалось, поскольку в данном случае молекулы предпочитают для межмолекулярного связывания полярный растворитель.

Анализ спектра ROESY выявил пространственные контакты между протоном NH мочевины и протоном прилегающего CH₂, что, однако, может указывать не только на межмолекулярные контакты, но и на внутримолекулярные.

Затем для алкилмочевин были сняты ИК-спектры растворов в более высоком диапазоне концентраций – ниже ККМ, выше и в твёрдом состоянии. С увеличением концентрации наблюдалось увеличение интенсивности полосы, соответствующей колебанию N-H группы, вовлечённой в водородную связь с кислородом (3391 см⁻¹). При этом интенсивность полос NH (3445 см⁻¹), NH₂ (3524 см⁻¹, ассиметричное колебание) и NH₂ (3418 см⁻¹, симметричное колебание) снижается. Они соответствуют не связанным межмолекулярными водородными связями амино-группам. Сдвиг в сторону низких частот полосы ассиметричного колебания CH₂ (2917 см⁻¹) при увеличении концентрации указывает на увеличение числа транс-конформаций, т.е. на увеличение упорядоченности структуры. При этом в более разбавленных растворах наблюдался сдвиг полосы симметричного колебания CH₂ (2852 см⁻¹) в сторону высоких частот. Это также указывало на сборку молекул в мицеллы.

Для определения типа образующихся мицелл, были использованы расчёты методом молекулярной динамики. Оказалось, что моноалкилмочевины в хлороформе самоорганизуются в стержнеобразные мицеллы, обладающие хорошо организованным «кристаллическим» ядром с четырехсекционным поперечным сечением. Молекулы образуют слоистую структуру, обусловленную разветвленной сетью водородных связей N-H...O, при этом каждая карбонильная группа участвует в многочисленных взаимодействиях.

Таким образом, ключевым результатом является обнаружение высокоупорядоченного структурного мотива в динамичной надмолекулярной системе. Показано, что направленные водородные связи между головными группами мочевины способны формировать жёсткое «кристаллическое» ядро внутри стержнеобразной мицеллы.

УДК 53.097; 544.032.52

**ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ
ПЕРОВСКИТОВ CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃****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*

Подвижность носителей заряда в монокристаллах CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ ($x = 0 \div 0.4$) имеет максимальное значение $215 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при $x = 0.07$. Изменения подвижности обусловлены электрон-фононным взаимодействием, подтвержденным спектроскопией комбинационного рассеяния.

The charge carrier mobility in CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ ($x = 0 \div 0.4$) single crystals reaches a maximum value of $215 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at $x = 0.07$. The changes in mobility are attributed to electron-phonon interaction, as confirmed by Raman spectroscopy.

Неорганические галогенидные перовскиты на основе цезия являются перспективными материалами для приемников элетромагнитного излучения благодаря настраиваемой ширине запрещенной зоны, высокому коэффициенту поглощения и хорошим транспортным свойствам. Однако их широкое практическое применение ограничено нестабильностью на воздухе и необходимостью дальнейшей оптимизации их электронных характеристик. Одним из ключевых подходов для решения этих задач является анионная инженерия [1], в частности, формирование кристаллов CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ посредством частичного замещения брома хлором. Данный подход представляет собой один из наиболее перспективных путей к созданию стабильных и эффективных оптоэлектронных устройств. При этом систематическое исследование влияния состава на процессы переноса заряда, особенно в монокристаллах, остаются недостаточно изученными.

Таким образом, цель данной работы состояла в установлении корреляции между составом и подвижностью носителей заряда в монокристаллах смешанных галогенидных перовскитов CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃.

Монокристаллы CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ были синтезированы с использованием усовершенствованного метода кристаллизации парами антирастворителя (Antisolvent Vapor-Assisted Crystallization, AVC). Установлено, что увеличение концентрации хлора приводит к изменению постоянной решетки и морфологии кристаллов. Данные изменения проявляются в виде смещения края полосы поглощения в УФ-область, что свидетельствует об увеличении ширины запрещенной зоны. Этот эффект визуально наблюдается в виде изменения цвета кристалла от темно-оранжевого для CsPbBr₃ ($x = 0$) до желто-зеленого для $x = 0.4$.

Подвижность носителей заряда в монокристаллах CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃ исследовалась методом темновой инжекции токов, ограниченных пространственным зарядом (ТИ-ТОПЗ) на структурах In/CsPb(Br_{1-x}Cl_x)₃/In.

Данный метод был впервые применен для исследования монокристаллов галогенидных перовскитов. Принцип метода ТИ-ТОПЗ основан на регистрации переходного тока при подаче на образец импульса постоянного напряжения прямоугольной формы. Экспериментально получены и проанализированы зависимости подвижности электронов и электропроводности от концентрации хлора (x), которые демонстрируют немонотонный характер. Подвижность электронов в монокристалле CsPbBr_3 составляет $193 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. При увеличении молярной доли хлора наблюдается рост подвижности носителей заряда, достигая максимального значения $215 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $x = 0.07$. Дальнейшее увеличение концентрации хлора приводит к уменьшению данного значения до $98 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для образца с $x = 0.4$.

Предложен механизм, объясняющий данную немонотонность. Он включает в себя начальную компенсацию дефектов решётки при низком уровне замещения хлором [2], сменяемую доминированием электрон-фононного взаимодействия при более высоких значениях x . Это приводит к росту рассеяния носителей на полярных оптических фононах, что является ключевой причиной снижения подвижности и подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния.

Полученные данные представляют практическую ценность, обеспечивая основу для разработки электрооптических устройств. Исследование способствует расширению фундаментальных знаний о механизмах переноса заряда, а так же дает практическую оценку свойств нового материала.

Благодарности: Авторы выражают благодарность И.О. Симоненко за синтез монокристаллов и А.А. Аверину за измерение спектров комбинационного рассеяния света.

Литература

1. P. Gostishchev, D. Saranin, L. Luchnikov, D. Muratov, A. Ishteev, M. Voronova, D. Gets, E. Argunov, T.S. Le, S. Didenko, A. Di Carlo, Solar RRL 7, 2200941 (2023).
2. F. Wang, H. Zhang, Q. Sun, A.B. Hafsia, Z. Chen, B. Zhang, Y. Xu, W. Jie, Cryst. Growth Des. 20, 1638 (2020).

УДК 544.77.03

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ФОСФОЛИПИДНЫХ СИСТЕМ****Юсупова С.Ю.¹, Гончарова Е.Г.¹**

¹ *ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Россия 119571, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86;
e-mail: cameg07@mail.ru*

Методом ультразвуковой обработки получены фосфолипидные дисперсии. Проведена оценка физико-химических критериев качества фосфолипидных систем: среднего размера частиц, индекса окисляемости липидов и дзета(ξ)-потенциала. Синтезированные системы монодисперсны с размерами частиц от 81 до 109 нм. Измеренные значения ξ -потенциалов частиц дисперсий характеризует полученные системы как устойчивые. Значения индекса окисления липидов указывают на удовлетворительное качество синтезированных образцов.

Using ultrasonic processing phospholipid dispersion were obtained. Physicochemical quality criteria of phospholipid systems were assessed: average particle size, lipid oxidation index, and zeta (ξ) potential. Resulting phospholipid particles are monodisperse, with sizes ranging from 81 to 109 nm. Measured ξ potentials of dispersion particles characterize the resulting systems as stable. Lipid oxidation index values indicate the satisfactory quality of the synthesized samples.

Благодаря своей уникальной структуре, липосомы используются для доставки как гидрофобных, так и гидрофильных веществ в ткани и клетки, что делает их важным инструментом биологических исследований и разработки лекарственных препаратов, а также открывает большие перспективы их применения в разных областях медицины и фармакологии. Актуальность получения липосом обусловлена их универсальностью как платформы для доставки терапевтических агентов, биосовместимостью, возможностью модификации для таргетной доставки и критической ролью в реализации прорывных технологий — от мРНК-вакцин до генной терапии. Препарат, загруженный в фосфолипидную частицу, защищен от физиологических воздействий, таких как ферментативная деградация, химическая и иммунологическая инактивация, что способствует улучшению и продлению его действия и снижает риск протекания побочных реакций в организме. Совершенствование методов получения и оптимизация состава липосом остаются приоритетными задачами фармацевтической науки.

Целью исследования является разработка методики получения липосомальных частиц на основе соевого лецитина и последующий контроль их физико-химических параметров, характеризующих качество липосомальных дисперсий.

Для приготовления фосфолипидных дисперсий применяли обработку ультразвуком. В качестве дисперсионной среды использовали фосфатный

буфер. Навеску лецитина вносили в 1 мл подготовленного буфера и гомогенизировали до однородного состояния на гомогенизаторе POLYTRON PT 2500 E. Полученную суспензию помещали в пробирку типа Эппендорф и подвергали ультразвуковому воздействию на дезинтеграторе ИЛ100-6/4 (частота 22 кГц) до формирования равномерной белой дисперсии. Удаление органического растворителя проводили на ротационном испарителе, избыточное количество буфера отделяли путем центрифугирования в течение 10 минут при 6000 об/мин. Удаление больших частиц из суспензии проводили фильтрованием, далее добавляли криопротектор, замораживали и лиофилизировали.

Контроль качества фосфолипидных частиц обеспечивает воспроизводимость, безопасность и терапевтическую эффективность липосомальных препаратов и осуществляется на основе оценки ряда критериев, наиболее показательными из которых являются морфология и средний размер частиц, индекс окисляемости липидов и дзета(ξ)-потенциал.

Размер и дзета(ξ)-потенциал фосфолипидных частиц определяли методом динамического рассеяния с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS ZEN 3600 (MalvernInstruments, UK).

Полученные фосфолипидные частицы монодисперсны с размерами в диапазоне 81 – 109 нм, что позволяет предположить их моноламеллярность. Значения ξ -потенциалов липосомальных частиц дисперсий находятся в требуемом интервале значений ($|\xi| > 25\text{—}30$ мВ), что характеризует полученные системы как устойчивые.

Отношение интенсивности полос поглощения в УФ-спектре анализируемых липидов и липосомальных дисперсий при 215 и 233 нм (A_{233}/A_{215}) является надежным показателем окислительных процессов, происходящих с липидами во время их получения и хранения, и позволяет идентифицировать системы сопряженных двойных связей [1]. Полученные значения индекса окисления липидов для исходного сырья (соевого лецитина) и фосфолипидных дисперсий находятся в оптимальном диапазоне от 0.3 до 0.7, что указывает на низкую степень перекисного окисления липидной матрицы.

Полученные результаты позволяют охарактеризовать синтезированные дисперсии как монодисперсные и стабильные системы с размером частиц ~100 нм, и таким образом констатировать удовлетворительное качество образцов.

Литература

1. В. В. Узбеков, Б. Ф. Абдуллаев, Ю. И. Ощепкова, Ш. И. Салихов // Вестн. Фармации. 2019. 85. № 3. 94.

УДК 544.77.03

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОСФОЛИПИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ С ВКЛЮЧЕНИЕМ ПРИЗВОДНЫХ ТИМОЛА¹**Свеженцева А.А., Яркова Т.А., Гончарова Е.Г., Гроза Н.В.**

*ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Россия 119571, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86;
e-mail: cameg07@mail.ru*

Синтезированы соединения: *para*-нитротимол, сложные эфиры *para*-нитротимола с бензойной, салициловой и галловой кислотами. Методом ультразвукового диспергирования получены пустые и нагруженные синтезированными соединениями липосомальные дисперсии. Результаты определения размеров частиц, полученные различными методами, коррелируют между собой и составляют от 178 нм до 280 нм для нагруженных систем. Значение ξ -потенциала характеризует синтезированные дисперсии как устойчивые. Оценку нагруженности липосомальных систем проводили с помощью УФ-спектроскопии, процент включения синтезированных соединений составил до 25 мас. %.

Para-nitrothymol, esters of para-nitrothymol with benzoic, salicylic and gallic acids compounds were synthesized. Empty liposomal dispersions and those loaded with the synthesized compounds were obtained by ultrasonic dispersion. The results of determining the particle sizes obtained by different methods correlate with each other and range from 178 nm to 280 nm for loaded systems. The ξ -potential value characterizes the synthesized dispersions as stable. The loading of liposomal systems was assessed by UV spectroscopy; the percentage of inclusion of the synthesized compounds was up to 25% by weight.

Функционализация монофенолов вызывает интерес исследователей, поскольку является эффективным средством улучшения их свойств. Модификация необходима для преодоления недостатков природных фенолов, таких как токсичность, ярко выраженный запах, низкая растворимость в воде, которые часто ограничивают их применение. Антимикробное действие тимола объясняется его способностью нарушать клеточные мембраны микроорганизмов, что приводит к их гибели. Кроме того, тимол демонстрирует мощный антиоксидантный потенциал, уменьшает окислительный стресс и защищает клетки от повреждений, вызванных свободными радикалами. Интересным с точки зрения усиления антимикробных свойств монотерпеноида тимола является получение нитропроизводных этого соединения.

¹ Исследование поддержано грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, (проект No. FSFZ-2023-0004).

Целью исследования является разработка метода получения и физико-химические исследования липосом на основе соевого лецитина, содержащих тимол и его производные.

Нитросоединения могут быть использованы для создания препаратов, способных справляться с патогенами, устойчивыми к традиционным антибиотикам. Нитрофураны уже нашли применение в качестве эффективных противомикробных средств. В работе рассматривается синтез *пара*-нитротимола и его эфиров с ароматическими карбоновыми кислотами как перспективных противомикробных реагентов с повышенной биологической активностью [1]. *Пара*-нитротимол получали нитрованием тимола смесью из азотной и уксусной кислот при 5°C. Сложные эфиры получали действием соответствующих хлорангидридов ароматических карбоновых кислот на *пара*-нитротимол в присутствии триэтиламина. Структуры полученных соединений подтверждали ¹H ЯМР-спектроскопией.

Пустые и нагруженные липосомы получали методом ультразвуковой обработки с модификациями. Для приготовления к 2 мл 0,01 М раствора фосфатного буфера добавляли 100 мг соевого лецитина. Полученную смесь гомогенизировали до однородности, после озвучивали в течение 40 мин на ультразвуковом дезинтеграторе при частоте 22 кГц до полного просветления суспензии. Нагруженные липосомы готовили исходя из весового соотношения лецитин:наполнитель = 1:0,05. Соответствующие навески БАВ растворяли в этаноле. Полученные суспензии липосом центрифугировали в течение 10 минут при 6000 об/мин, супернатант сливали, осадок лиофилизировали в 1 мл 10% раствора лактозы.

Размер липосом определяли методом динамического рассеяния на приборе Zetasizer Nano (Malvern, UK) и методом лазерной дифракции на анализаторе LS 133320 MW (Beckman Coulter). Полученные нагруженные фосфолипидные частицы монодисперсны с размерами соответствующими 178 – 280 нм. Значения ζ -потенциалов липосомальных частиц дисперсий находятся в требуемом интервале значений ($|\zeta| > 25\text{—}30$ мВ), что позволяет характеризовать полученные системы как устойчивые.

Количество инкорпорированного БАВ определяли по оптической плотности растворов лиофилизатов липосом в хлористом метиле на длинах волн максимального поглощения БАВ по заранее полученным градуировочным графикам, против контроля, представляющего собой растворенные в хлористом метиле пустые липосомы. Нагрузка фосфолипидных частиц БАВ достигала 25% в расчете на массу взятого лецитина.

Литература

1. Гроза Н.В., Яркова Т.А., Гесслер Н.Н., Розумий А.В. Синтез сложных эфиров бензойной кислоты и их антимикробная активность // Химико-фармацевтический журнал. 2024. Т. 58. № 4. С. 26-31.

УДК 546.185;546.65;548.315

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ В ПРОЦЕССАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ 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.¹, 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*
e-mail: slobodskayasi@yandex.ru

Синтезированы лиганды L, L¹ и L², проявляющие селективность к f-элементам. Определены составы и константы устойчивости комплексов, образующихся в растворе. Протестированы ионоселективные свойства и экстракционная способность лигандов по отношению к катионам f-элементов.

Ligands L, L¹, and L² selective for f-elements were synthesized. The composition and stability constants of the complexes formed in solution were determined. The ion-selective properties and extraction of the ligands towards f-elements were tested.

Для развития целого ряда современных технологий (электроника, спинтроника, авиационная и атомная промышленности и многие другие) необходимо использование f-элементов. В настоящее время особое внимание уделяется поиску новых структурных классов селективных экстрагентов для эффективного выделения и разделения f-элементов.

В данной работе изучен процесс комплексообразования между f-элементами (РЗЭ (III) и UO₂²⁺) и направленно синтезированными лигандами, содержащими координационно активные фосфорильные и 8-оксихинолиновые фрагменты: 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропаном (L), дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфин оксидом (L¹) и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновой кислотой (L²) (рис. 1).

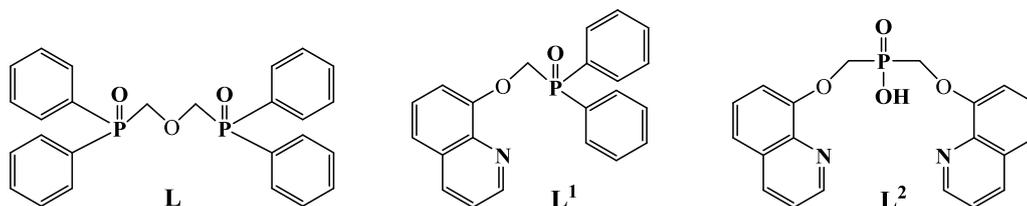


Рис. 1. Структурные формулы лигандов L-L².

Методом спектрофотометрического титрования с помощью программы СНЕМЕQUI определены составы комплексов f-элементов с исследуемыми лигандами и константы их устойчивости в этаноле. Катионы РЗЭ (Ce³⁺, Tb³⁺, Lu³⁺) образуют с L комплексы Ln³⁺L и Ln³⁺L₂, устойчивость которых возрастает по ряду РЗЭ: Ce³⁺ < Tb³⁺ < Lu³⁺ [1]. Катионы f-элементов (UO₂²⁺,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-13-00109).

Lu^{3+}) с фосфорилпроизводными 8-оксихинолина L^1 и L^2 образуют комплексы $\text{ML}^{1;2}$, устойчивость которых значительно уменьшается в ряду $\text{UO}_2^{2+}L^1 > \text{UO}_2^{2+}L^2 > \text{Lu}^{3+}L^1$ [2].

Протестированы ионоселективные свойства L и L^1 по отношению к f -элементам. Данные соединения могут быть использованы в качестве активных компонентов пластифицированных полимерных мембран ионоселективных электродов для определения катионов Lu^{3+} (L) и UO_2^{2+} (L^1) соответственно.

Изучена экстракционная способность L и L^1 по отношению к катионам f -элементов в присутствии ионных жидкостей (ИЖ) метилтриоктилламмоний нитрата (МТОАН) и бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$). Установлено, что L извлекает катионы РЗЭ иттриевой подгруппы значительно лучше, чем цериевой, независимо от наличия добавок ИЖ. Использование смеси L - $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (2.3:1) приводит к значительному увеличению коэффициента разделения РЗЭ экстрагентом L ($\text{SF}_{\text{Lu/Ce}}(L)=2.19$) до значения 110.38. В случае лиганда L^1 выделения катионов РЗЭ практически не происходит $D_{\text{Lu}^{3+}}=0.1$, в отличие от катиона уранила, который извлекается достаточно полно $D_{\text{UO}_2^{2+}}=2.5$. Значительное различие в значениях коэффициента распределения D позволяет использовать L^1 не только для выделения уранила, но и его отделения от РЗЭ (III) ($\text{SF}_{\text{UO}_2^{2+}/\text{Lu}}(L^1)=25$).

Синтезированы комплексы РЗЭ с L , обладающие по данным РСА полимерной структурой. Методом БЭТ определена величина площади удельной поверхности, исследовано магнитное поведение комплексов. Обнаружено, что комплекс иттербия обладает медленной магнитной релаксацией в поле 2500 Э с величиной энергетического барьера равной $\Delta E/k_B$ 24К [3]. Получены комплексы уранила с лигандами L^1 [$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2L^1$] (I) и L^2 [$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3HL^2$] $\cdot\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (II). Состав и строение соединений охарактеризованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии, для комплекса II структура установлена методом РСА.

Литература

1. Slobodskaya 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.
2. Slobodskaya S.S., Tsebrikova G.S., Ivanova I.S., Solov'ev V.P., Ilyukhin A.B., He Tao, Pyatova E.N., Galkina E.N., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu // New Journal of Chemistry. 2025. Vol. 49. P. 13527–13538.
3. Slobodskaya S.S., Efimov N.N., Galkina A.S., Tsebrikova G.S., Ilyukhin A.B., Ivanova I.S., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. // New Journal of Chemistry. 2025. Vol. 49. No. 18. P. 7451–7458.

УДК 544.77

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА
И СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ Tb³⁺ и Eu³⁺****Соколов М.Р.¹, Никитин А.В.², Ширяева О.А.², Калинина М.А.¹**

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

² *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1*

e-mail: sokolmax495@gmail.com

Работа посвящена получению композитов на основе наночастиц MoS₂ и слоистых гидроксидов Eu и Tb путем механохимического допирования. Была исследована фотокаталитическая активность материалов и механизм фотокатализа, и показана универсальность предложенного подхода для ряда других полупроводников.

The work is devoted to the synthesis of composites based on nanoparticles of MoS₂ and layered Eu and Tb hydroxides by mechanochemical doping. The materials photocatalytic activity and its mechanism were studied, and the versatility of the proposed approach for a number of semiconductors was showed.

В данной работе представлен новый подход к получению композитных фотокатализаторов с активностью в видимом диапазоне методом механохимического допирования, позволяющий добиться значительного увеличения активности стандартных полупроводников фотокатализаторов. [1]

Методом жидкофазного расщепления в горячем водном растворе 2-метилимидазола были получены химически чистые наноллисты слоистых гидроксидов Tb и Eu (СГ Tb и СГ Eu) с толщиной 1-2 молекулярных слоя, которые использовались в качестве допирующих агентов. Полученные СГ Tb и СГ Eu позволили вводить ионы Tb³⁺ и Eu³⁺ в виде одноатомных центров на поверхности наноллистов полупроводникового фотокатализатора дисульфида молибдена MoS₂ при помощи ультразвуковой или механической обработки. Полученные в результате композиты MoS₂/СГ Tb и MoS₂/СГ Eu продемонстрировали 13-кратное увеличение фотокаталитической активности по сравнению с исходным MoS₂ при возбуждении в УФ-видимом диапазоне, а композит MoS₂/СГ Tb демонстрирует также выраженную активность при возбуждении видимым светом. Данные время-разрешенной фотолюминесцентной спектроскопии подтверждают увеличение времени жизни фотовозбужденного состояния за счет переноса заряда, опосредованного ионами Tb³⁺. Механохимическое допирование оказывается более эффективным, чем традиционные методы допирования с

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

использованием растворимых солей, например $Tb(NO_3)_3$, поскольку позволяет избежать образования объемной фазы Tb. Допирование ряда других полупроводников (TiO_2 , VN и оксид графена) также позволило получить нанокompозиты с фотокаталитической активностью в видимом диапазоне, что подтверждает универсальность предложенного метода. Тем не менее, эффективность допирования в значительной степени зависит от структуры дефектов матрицы.

Таким образом, предложенный метод механохимического допирования служит универсальным синтетическим подходом, который обеспечивает высокую эффективность получаемых фотокатализаторов при минимальной загрузке редкоземельных элементов (1 моль%), сохраняя при этом совместимость с масштабируемыми методами «сухой» химической обработки и позволяет решать фундаментальные проблемы в области проектирования фотокаталитических материалов для преобразования солнечной энергии.

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

Литература

1. Sokolov M. R., Nikitin A. V., Shiryayeva O. A., Yaprntsev A. D., Kniazeva M. A., Eremchev I. Y., Naumov A.V., Sokolov M.N., Kalinina, M. A. // Applied Surface Science. 2026. Т. 719. С. 165002.

УДК 541.18

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ МИРАМИСТИНА И ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТА КАЛИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ИНКАПСУЛЯЦИЯ В МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КРЕМНЕЗЕМА¹**Зиновьев Т.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: zinovievtv@my.msu.ru*

В работе синтезирован и охарактеризован новый заряд-нейтральный платиносодержащий комплекс на основе мирамистина состава $[\text{Myr}_2\text{PtCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Показана возможность инкапсуляции комплекса в мезопористые наночастицы кремнезема, а также проведены цитотоксические испытания, которые выявили дозозависимую активность комплекса против ряда опухолевых клеточных линий.

In this work, a new charge-neutral platinum-containing complex based on miramistin of the composition $[\text{Myr}_2\text{PtCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized and characterized. The possibility of encapsulating the complex into mesoporous silica nanoparticles has been demonstrated, and cytotoxic tests have been conducted, revealing the dose-dependent activity of the complex against a range of tumor cell lines.

Металлосодержащие ПАВ или металлокомплексы — представляют собой уникальный класс гибридных материалов, возникающий на стыке коллоидной и металлоорганической химии. Их фундаментальная особенность — амфифильная природа, унаследованная от классических ПАВ, дополненная функциональными свойствами переходных металлов. Такая комбинация создаёт комбинированный эффект: каталитическая и координационная активность металлического центра дополняется способностью ПАВ к самосборке и формированию упорядоченных надмолекулярных структур таких как мицеллы или везикулы.

Целью данной работы является синтез и характеристика нового металлосодержащего комплекса на основе платины и мирамистина, а также оценка возможности капсулирования такого комплекса в мезопористые наночастицы кремнезема.

Для установления состава и свойств полученного соединения был проведен комплекс физико-химических исследований, включая термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и рентгеноструктурный анализ (РСА).

Структурная характеристика. РСА подтвердил образование заряд-нейтрального комплекса состава $[\text{Myr}_2\text{PtCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где два катиона мирамистина координированы с анионом $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Кристаллическая структура стабилизирована развитой сетью водородных связей с участием молекул кристаллизационной воды. Установлено, что молекулы воды формируют три типа водородных взаимодействий: с атомом хлора аниона

¹ Работа выполнена по заданию Министерства науки и высшего образования РФ.

платины, с карбонильным кислородом и с амидным азотом мирамистина. Данная организация способствует образованию шестичленных циклических фрагментов и формированию упорядоченных двумерных слоистых структур, окаймленных алкильными «хвостами» мирамистина.

Термический анализ. Комплексный анализ (ДСК и ТГА) выявил существенное влияние координации мирамистина с платиной на его термическое поведение. По данным ДСК на термограммах как комплекса, так и мирамистина наблюдается один эндотермический пик. Однако пик металлокомплекса имеет нечёткую форму с плечом, отражающим разрушение его структуры (в том числе водородных связей), после чего следует основной пик, соответствующий плавлению мирамистина. А по данным ТГА комплекс демонстрирует повышенную термическую стабильность относительно чистого мирамистина. Процесс деградации начинается при ≈ 200 °С, что значительно выше, чем у чистого мирамистина (≈ 150 °С). Основная потеря массы (70%) происходит в интервале 200–300 °С и связана с разложением органического лиганда. Образование термически стабильного остатка ($\sim 20\%$ при 500 °С) указывает на формирование неорганических соединений платины.

Для оценки возможности инкапсуляции синтезированного металлокомплекса был проведен золь–гель синтез мезопористых наночастиц кремнезема с использованием в качестве прекурсора тетраэтоксисилана. Металлокомплекс использовали в качестве темплатирующего агента. Синтез проводили при 50 °С в двух типах сред: щелочной и нейтральной. Частицы, полученные в щелочной среде, имели диаметр от 70 до 190 нм, тогда как в нейтральной – от 130 до 240 нм. Успешную инкапсуляцию ПАВ подтверждали методами ТГА и ИК-спектроскопии.

Количественное определение платины в полученных наночастицах проводили спектрофотометрически с использованием специально разработанной методики и с помощью рентгенозондового микроанализа. Оба метода подтвердили наличие следовых количеств платины в составе частиц. При этом обнаружено влияние условий синтеза на содержание платины в частицах.

Также был оценен цитотоксический потенциал металлокомплекса в сравнении с доксорубицином. Металлокомплекс продемонстрировало выраженную дозозависимую цитотоксическую активность против ряда клеточных линий. При этом чувствительность клеток к препарату варьировалась: некоторые линии оказались высокочувствительными, тогда как другие проявили устойчивость.

УДК 541.183.022

ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ

Аракчеев А.В., Мартынов А.Г., Селектор С.Л.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект д. 31, корп. 4
e-mail: pcss_lab@mail.ru*

В работе исследованы фото-управляемые молекулярные переключения в монослоях бис-фталоцианинатов самария и европия, основанные на внутримолекулярном переносе электрона лиганд \leftrightarrow металл. Продемонстрирована обратимость превращений, а также способы управления их кинетикой в плёнках Ленгмюра-Блоджетт.

In this work, photo-controlled molecular switching in samarium and europium bis-phthalocyaninates monolayers based on intramolecular electron transfer ligand \leftrightarrow metal are investigated. The reversibility of the transformations is shown as well as the ways to control their kinetics in Langmuir-Blodgett films.

В данной работе был открыт и на примере краун-замещенных бис-фталоцианинатов самария и европия исследован новый тип фотохромных превращений, обусловленный внутримолекулярным переносом электрона. Выявлено, что УФ-облучение монослоя на границе раздела воздух/вода и воздух/твёрдое тело индуцирует редокс-изомеризацию $[\text{Ln}^{2+}\text{L}^{\bullet-}_2]^0 \rightarrow [\text{L}^{\bullet}\text{Ln}^{3+}\text{L}^{2-}]^0$. Обратный процесс $[\text{L}^{\bullet}\text{Ln}^{3+}\text{L}^{2-}]^0 \rightarrow [\text{Ln}^{2+}\text{L}^{\bullet-}_2]^0$ происходит самопроизвольно в темноте и может быть ускорен облучением красным светом (область Q-полосы) (рис. 1).

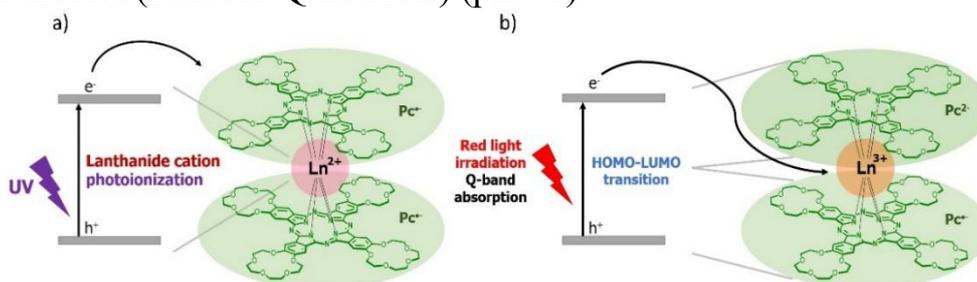


Рис. 1 Предполагаемые механизмы редокс-изомерии в монослоях бис-фталоцианинатов самария и европия, индуцированной а) УФ, б) красным светом

Факт редокс-изомерии впервые был доказан с помощью электронного парамагнитного резонанса. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволили не только доказать реализацию и обратимость таутомерных превращений, но и обнаружить асимметрию электронного строения фталоцианиновых лигандов в плёнке при face-on ориентации комплексов. Полученные результаты позволяют с уверенностью говорить об открытии нового класса фотохромных превращений.

[1] Arakcheev A. V. et al. J. Colloid Interf. Sci. (2025) 138470.

УДК 543.42

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С КУКУРБИТ[7]УРИЛОМ

Колесникова О.П.^{1,2}, 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 *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.*
e-mail: Kolesnikova.op@phystech.edu

Методами оптической спектроскопии исследовано влияние электронной структуры стироловых красителей на характер их комплексообразования с кукурбит[7]урилом (CB[7]) в водном растворе. В работе рассмотрены стироловые красители, различающиеся донорной способностью *para*-заместителя в фенильном фрагменте: 1-этил-4-{(E)-2-[4-(метилтио)фенил]винил}пиридиния (краситель **1**), 1-этил-4-{(E)-2-[4-(метилокси)фенил]винил}пиридиния (краситель **2**), а также хорошо изученный представитель семейства стироловых красителей иодид 4-{(E)-2-[4-(диметиламино)фенил]винил}-1-метилпиридиния (DASPI) (рис. 1).

Using optical spectroscopy, the influence of the electronic structure of styryl dyes on the nature of their complexation with cucurbit[7]uril (CB[7]) in aqueous solution was investigated. The study considers styryl dyes differing in the donor ability of the *para* substituent in the phenyl fragment: 1-ethyl-4-{(E)-2-[4-(methylthio)phenyl]vinyl}pyridinium (dye **1**), 1-ethyl-4-{(E)-2-[4-(methoxy)phenyl]vinyl}pyridinium (dye **2**), as well as the well-studied representative of the styryl dye family, 4-{(E)-2-[4-(dimethylamino)phenyl]vinyl}-1-methylpyridinium iodide (DASPI) (Fig. 1).

Кукурбит[*n*]урилы являются макроциклическими кавитандами (рис.1), состоящими из *n* гликолурильных звеньев, связанных метиленовыми группами [1]. Благодаря отрицательно заряженным порталам, кукурбитурилы способны инкапсулировать катионы стироловых красителей, что приводит к изменению их фотофизических свойств, например, к увеличению интенсивности флуоресценции [2].

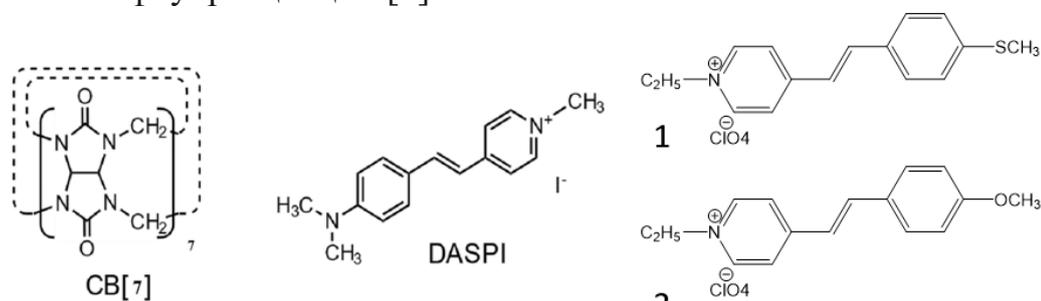


Рис.1. Структурные формулы кукурбит[7]урила, стироловых красителей: DASPI, **1**, **2**.

Стироловые красители являются донорно-акцепторными молекулярными катионами типа A⁺-π-D, чьи фотофизические свойства определяются внутримолекулярным переносом заряда. Красители DASPI, **1** и **2** различаются донорными заместителями, чья электронодонорная

способность может быть охарактеризована модифицированными константами Гаммета σ^+ , применимыми к π -сопряженным системам с положительно заряженным реакционным центром: $\sigma^+(\text{N}(\text{CH}_3)_2) = -1.70$ (DASPI), $\sigma^+(\text{SCH}_3) = -0.60$ (**1**), $\sigma^+(\text{OCH}_3) = -0.78$ (**2**) [3]. Указанные значения определяют степень делокализации электронной плотности в π -системе соответствующего красителя.

В зависимости от структуры красителя, добавление СВ[7] приводит к батохромному сдвигу полос поглощения (от 383 до 399-406 нм для **1** и от 372 до 393 нм для **2**) (рис. 2А). При этом положение максимумов флуоресценции либо практически не изменяется (491 нм для **2**), либо испытывает слабый гипсохромный сдвиг (от 537 до 530 нм для **1**).

В случае красителя DASPI, содержащего диметиламино-заместитель, наблюдается качественно иной механизм взаимодействия с СВ[7]. При добавлении избытка макроцикла формируются устойчивые 1:2 комплексы включения [4], что сопровождается спадом полосы поглощения в области 450 нм и появлением новой полосы около 330 нм (рис. 2Б), близкой к полосе, характерной изолированному донорному фрагменту DASPI. Наблюдаемые спектральные изменения указывают на существенное электростатическое возмущение системы π -сопряжения DASPI в 1:2 комплексах с СВ[7], что не наблюдается у красителей **1** и **2**.

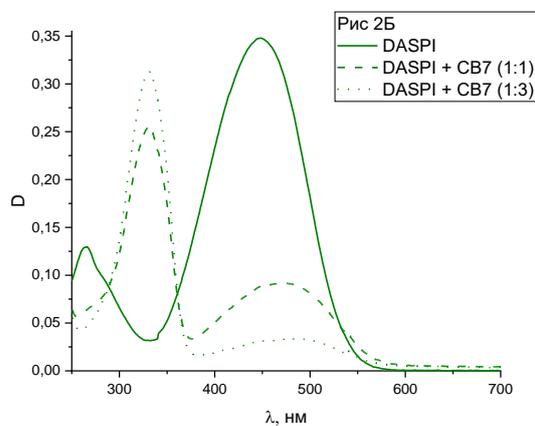
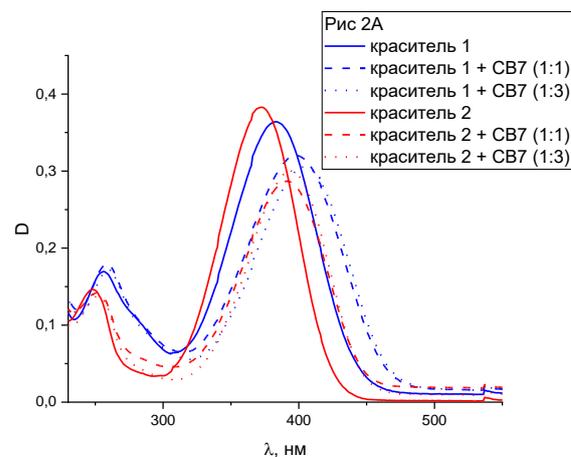


Рис.2. Спектры поглощения красителей: А – **1** и **2**, Б – DASPI.

Сравнение спектров поглощения и флуоресценции красителей указывает на ключевую роль структуры стирилового красителя в определении как стехиометрии образующихся комплексов с СВ[7], так и характера влияния комплексообразования на фотофизические свойства инкапсулируемого красителя.

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. Ivanov D. A., Kolesnikova O. P., Kryukov I. V., Dubinets N. O., Petrov N. Kh., Aleksandrova N. A., Gromov S. P. // High Energy Chemistry. 2023. Vol. 57. No. S3. p. S410-S415.
3. Hansch C., Leo A., Taft R. // Chem. Rev., 1991, 91, 165-195.
4. Ivanov D.A., Kolesnikova O.P., Kryukov I.V., Petrov N.K. // High Energy Chem., 2025, 59(3), 222-226.

544.487-03

**ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ
ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА ¹****Горшкова А.И. ¹, Нугманова А.Г. ², Калинина М.А. ²**¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ФФФХИ, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51;² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: anhen.gor@mail.ru

В данной работе была изучена возможность проведения фотокатализа в смешанных эмульсиях Пикеринга на основе оксида графена (ОГ) и нитрида углерода (C_3N_4), а также подобрано оптимальное соотношение компонентов эмульсии.

In this work, we studied the photocatalysis capability in mixed Pickering emulsions based on graphene oxide (GO) and carbon nitride (C_3N_4), and selected the optimal ratio of emulsion components.

В данной работы была изучена возможность стабилизации эмульсий Пикеринга двумерными частицами оксида графена (ОГ) и нитрида углерода (C_3N_4), а также возможность проведения фотокатализа в таких эмульсиях. Ранее было показано, что можно получить стабильные эмульсии Пикеринга используя в качестве стабилизатора ОГ [1].

Данные оптической и флуоресцентной микроскопии и полученные при измерении седиментационной устойчивости, позволили определить оптимальные условия и соотношение ОГ/ C_3N_4 для формирования стабильных эмульсий Пикеринга. С помощью флуоресцентной микроскопии было доказано, что добавление ацетата цинка(II) способствует стабилизации эмульсий нитридом углерода. Анализ данных спектральных и кинетических исследований показал, что смешанные эмульсии проявляют фотокаталитическую активность в реакциях разложения ряда модельных субстратов, таких как флуоресцеин, родамин 6Ж, креазол красный и судан 4, при облучении видимым светом.

Полученные результаты подтверждают принципиальную возможность проведения фотокатализа в смешанных эмульсиях Пикеринга, что открывает возможность для разработки новых технологий очистки окружающей среды и синтеза материалов.

Литература

1. Gorshkova, A. I., Nugmanova, A. G., et al. Colloid Journal, 87(6), 827-838.

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

УДК 544

БЫСТРАЯ СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ В МОДЕЛЬНЫХ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ ¹**Данилова Д.К. ¹, Островерхов П.В. ², Медведев Д.Ю. ^{1,2}, Бунин Д.А. ¹,
Мартынов А.Г. ¹, Грин М.А. ², Селектор С.Л. ¹**¹ *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина,
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. Методика основана на регистрации изменений поверхностного давления липидного монослоя, содержащего ФС, при световом облучении. Валидация полученных результатов проводилась с использованием стандартного метода измерения 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.

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является перспективным и активно развивающимся методом лечения онкологических, инфекционных и ряда других заболеваний. Её эффективность в значительной степени определяется свойствами используемых ФС. В связи с этим актуальной задачей является разработка надёжных, воспроизводимых и экспрессных методов сравнительной оценки фотосенсибилизирующей активности новых соединений. Особый интерес представляют модельные мембранные системы, воспроизводящие ключевые физико-химические свойства биологических мембран и позволяющие анализировать процессы фотодеструкции липидного слоя под действием активных форм кислорода.

На этапе обоснования методики объектами исследования выбраны два ряда ФС на основе производных хлорина еб. В первый ряд вошли катионные производные: хлорина еб, а второй ряд составлен из анионно-нейтральных соединений. Для получения модельной мембраны использовали хорошо изученный липид 1-пальмитоил-2-олеоил-sn-глицеро-3-фосфохолина (РОРС). Для изучения возможности встраивания различных ФС в подобные липидные структуры

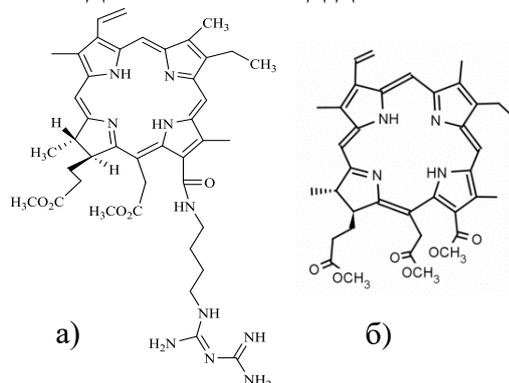


Рис. 1. Лидерные соединения (а) (biGuachl e6), (б) 3MeChl e6

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-73-01276.

использовали комбинированный ФС MeFB6S-S-Rub и его водорастворимую форму на основе мицеллярной эмульсии, а также два водорастворимых ФС 4a-MgPC и 4b-MgPC.

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. 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. По полученным данным выделены лидерные соединения (рис. 1). Однако по ним невозможно однозначно установить, какое из этих соединений более эффективно, что указало на ограниченность данного подхода. Кроме того, описанная методика требует много времени.

С целью преодоления указанных ограничений была разработана новая экспресс-методика, основанная на регистрации изменения поверхностного давления ленгмюровского монослоя липида, содержащего ФС, непосредственно на водной субфазе в процессе облучения. Установлено, что при облучении монослоёв РОРС, содержащих фотосенсибилизаторы, наблюдается выраженное падение поверхностного давления, свидетельствующее о разрушении липидного слоя. При этом, как для тех же монослоев без облучения, так и для индивидуальных монослоёв РОРС при облучении, поверхностное давление падает незначительно. Измерения показали, что biGuachl еб наиболее эффективен среди всех исследуемых ФС, что подтверждается также результатами исследования изменения вязкоупругих свойств модельных монослоёв при облучении. Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами стандартных испытаний, что подтверждает их достоверность.

С помощью новой методики изучена возможность встраивания в липидные мембраны водорастворимых и мицеллярных форм ФС, которые вводились в водную субфазу под монослой липида. Такой подход приближает модельную систему к реальным условиям. Показано, что при облучении монослоёв РОРС, в которые из субфазы встроились мицеллы, содержащие ФС, поверхностное давление падает значительно сильнее по сравнению с индивидуальными липидными монослоями, что указывает на эффективное участие инкапсулированного ФС в процессах фотодеструкции мембраны. Аналогичные результаты получены и для водорастворимого ФС 4a-MgPC. В то же время ФС 4b-MgPC, склонный к агрегации, по-видимому, не интегрируется в липидный монослой, что проявляется в отсутствии существенных изменений поверхностного давления при облучении.

Таким образом, предлагаемая нами новая методика позволяет не только намного быстрее и эффективнее изучить процесс фотодеградации ФС различных типов, но и проследить за процессом встраивания водорастворимых форм ФС в липидную мембрану.

УДК 544.77. 022

**ДУАЛИЗМ ХОЛЕСТЕРИНА В МОДЕЛЬНЫХ МОНОСЛОЯХ
НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ¹****Крылов Д.И., Арсланов В.В.**

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: da.krylov228@yandex.ru*

Исследовано влияние холестерина на равновесные и динамические механические свойства смешанных монослоёв Ленгмюра на основе неионогенных ПАВ классов Span и Tween. Показано, что холестерин определяет фазовое состояние и адаптивный характер механического отклика монослоёв в динамических условиях.

The effect of cholesterol on the equilibrium and dynamic mechanical properties of mixed Langmuir monolayers based on nonionic surfactants of the Span and Tween classes was investigated. It was shown that cholesterol determines the phase state and the adaptive character of the mechanical response of the monolayers under dynamic conditions.

Холестерин, являясь одним из наиболее загадочных представителей липидов, играет ключевую роль в латеральной организации компонентов биомембраны и регуляции её основных свойств. Выяснение молекулярных механизмов, в соответствии с которыми индуцированное холестерином изменение структурной организации мембран оказывает неоднозначное влияние на их механические характеристики, остаётся одной из актуальных проблем физической химии биомембран. Более того, многообразие составов и сложная архитектура биомембраны, наряду с её высокой чувствительностью к изменениям внешних условий, затрудняют обобщение и формирование универсальных представлений о характере холестерин-индуцированных изменений свойств мембран. В связи с этим широкое распространение получили модельные системы, используемые для исследования механического отклика мембран в контролируемых условиях. Одной из наиболее универсальных и информативных моделей клеточной мембраны является монослой Ленгмюра, воспроизводящий отдельный слой (leaflet) мембраны и позволяющий анализировать связь между фазовым состоянием и механическим откликом мембран [1,2].

В данной работе с помощью монослоёв Ленгмюра исследовано влияние холестерина на равновесные и динамические механические свойства смешанных систем на основе неионогенных поверхностно-активных веществ классов Span и Tween, рассматриваемых как модели оболочек виосом и упрощённые аналоги липид-холестериновых мембран. В рамках комплексного подхода проведён анализ термодинамических свойств монослоёв, их дилатационного механического отклика при периодических деформациях в широком диапазоне частот и амплитуд, а также особенностей

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

структурной организации по данным *in situ* рентгеновской дифракции в скользящих углах падения. Показано, что тройные монослои Span/Tween/Chol находятся в жидко-расширенном состоянии, тогда как бинарные системы Span/Tween демонстрируют различное фазовое поведение, включая образование нанодоменов жидко-конденсированной фазы. Установлено, что холестерин играет определяющую роль в перестройке структуры монослоя и формировании его механического отклика в динамических условиях, влияя на характер релаксационных процессов и на проявление нелинейных эффектов при экстремальных механических нагрузках. Полученные результаты показывают, что использование упрощённых модельных монослоёв позволяет выявлять механизмы холестерин-индуцированного адаптивного отклика мембранных систем в динамических условиях и может служить основой для направленного проектирования ниосомальных структур с заданными механическими свойствами.

Литература

1. Arslanov V. V., Ermakova E. V., Krylov D. I., Popova O. O. 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. Krylov D. I., Arslanov V. V. Static and dynamic surface properties of mixed non-ionic surfactant/cholesterol monolayers as niosome shell models //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2025. – Т. 717. – С. 136771.

УДК 621.389

СБОРКА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ НА МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ¹

Ефремов М.В.^{1,2}, **Аракчеев А.В.**², **Кройтор А.П.**², **Дмитриенко А.А.**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 *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071,
г. Москва, Ленинский проспект д. 31, корп. 4*

Изучены смешанные монослои Ленгмюра ряда тетрапиррольных комплексов Ni(II) и Ru(II). Показана возможность сборки в таких системах координационного полимера (КП), что сопровождается спин-кроссовером атома никеля, выявлена роль геометрического сходства компонентов.

Mixed Langmuir monolayers of a series of Ni(II) and Ru(II) tetrapyrrole complexes were studied. The possibility of the assembly of coordination polymers (CP) in such systems, accompanied by spin crossover of the nickel atom was demonstrated and the role of geometric similarity of components was revealed.

Спин-кроссовер в комплексах d-металлов, индуцированный аксиальной координацией (CISCO) – один из наиболее интересных видов молекулярных переключений в координационной химии. А 2D системы создают особые условия для реализации CISCO. Цель данной работы – определение вклада геометрического соответствия компонентов монослоя Ленгмюра в CISCO и формирование КП, которое было ранее обнаружено в смешанных монослоях комплексов Ru(II) и Ni(II) [1,2]. Объекты исследования – 3 смешанных монослоя Ленгмюра: система **I** – краун-замещённый фталоцианинат никеля CR_4PcNi и тетрафенил-порфиринат рутения с пиразиновыми линкерами $TPPRu(Pyz)_2$; система **II** – тетрафенил порфиринат никеля $NiTPP$ и $TPPRu(Pyz)_2$; система **III** – перфтортетрафенил порфиринат никеля $NiF_{20}TPP$ и $TPPRu(Pyz)_2$. В монослое системы **I** наблюдается спектральное переключение, интерпретируемое как спин-кроссовер, однако, в процессе регистрации XANES спектров, по-видимому, происходит разрушение КП. Замена фталоцианината никеля на порфиринат (**I** CR_4PcNi → **II** $NiTPP$), то есть увеличение геометрической комплементарности компонентов, не привела к существенному увеличению силы координационных связей. В то же время введение акцепторных заместителей в порфиринат никеля (система **III**) позволило с помощью спектров XANES напрямую зарегистрировать 6-координированное состояние никеля – доказательство реализации CISCO. О вкладе геометрического соответствия в образование КП свидетельствует тот факт, что ранее в паре $NiF_{20}TPP$ – фталоцианинат рутения такой результат был получен только для более нуклеофильного линкера DABCO [2].

Литература

1. Shokurov A. V. et al. Molecules 26 (2021) 4155.
2. Arakcheev A. V. et al. Applied Surface Science (2026) 165676.

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

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, Мартынов А.Г.², Селектор С.Л.²**¹ «МИРЭА — Российский технологический университет»,
Москва, Россия, 119454, пр-т Вернадского, д. 78² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, г. Москва, Ленинский проспект д. 31, корп. 4

Изучены редокс-изомерные превращения бис-фталоцианинатов иттербия с различными периферийными заместителями в монослоях Ленгмюра и пленках Ленгмюра-Блоджетт. Выявлена способность краун-замещённого комплекса к фотоиндуцированной валентной таутомеризации, а также повышенная стабильность состояния гетеролептического комплекса с окисленным лигандом и металлоцентром Yb²⁺.

In this work, redox isomeric transformations of ytterbium bis-phthalocyaninates with various peripheral substituents in Langmuir monolayers and Langmuir-Blodgett films are shown. The ability of a homoleptic crown-substituted complex to undergo photoinduced valence tautomerization has been revealed.

Изучение координационных соединений, способных к редокс-изомерным превращениям, а также их организованных супрамолекулярных ансамблей представляет собой важный этап на пути создания устройств молекулярной электроники. В этой связи наиболее интересным представляется изучение и разработка тонкоплёночных наноматериалов на основе функциональных тетрапиррольных соединений и их комплексов. В данной работе на границе раздела воздух/вода изучены монослои Ленгмюра бис-фталоцианинатов иттербия с различными периферийными заместителями: гомолептически замещённые комплексы Yb[C₄]₂ (С = тетра-15-краун-5-фталоцианин) и Yb[B₈]₂ (В = октабутокси фталоцианин); гетеролептически замещённый комплекс несимметричного строения [B₈]Yb[C₄] (рис. 1а).

Ранее была показана эволюция спектра поглощения Yb[B₈]₂ в процессе формирования монослоя Ленгмюра на поверхности воды, характерная для редокс-изомерного превращения $[Yb^{3+}(R_4Pc^{2-})(R_4Pc^{\bullet})]^0 \rightarrow [Yb^{2+}(R_4Pc^{\bullet})_2]^0$ [1]. В свою очередь при латеральном сжатии монослоя наблюдалась обратная таутомеризация $[Yb^{2+}((R_2)_4Pc^{\bullet})_2]^0 \rightarrow [Yb^{3+}((R_2)_4Pc^{2-})((R_2)_4Pc^{\bullet})]^0$, обусловленная переориентацией молекул на межфазной границе. Целью настоящего исследования является определение влияния свойств периферийных лигандов фталоцианиновых макроциклов на характерные

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

особенности таутомерных превращений в монослоях бис-фталоцианинатов иттербия.

Для гомолептического краун-замещённого комплекса $\text{Yb}[\text{C}_4]_2$ также наблюдается редокс-изомеризация $[\text{Yb}^{3+}(\text{R}_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})]^0 \rightarrow [\text{Yb}^{2+}(\text{R}_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]^0$ при формировании монослоя. Однако, при латеральном сжатии монослоя $\text{Yb}[\text{C}_4]_2$ существенных спектральных изменений, свидетельствующих о внутримолекулярном переносе электрона, не происходит. В то же время, так же, как и в бис-фталоцианинатах самария и европия [2], УФ-облучение монослоя $\text{Yb}[\text{C}_4]_2$ приводит к редокс-изомеризации $[\text{Yb}^{2+}((\text{R}_2)_4\text{Pc}^{\bullet-})_2]^0 \rightarrow [\text{Yb}^{3+}((\text{R}_2)_4\text{Pc}^{2-})(\text{R}_2)_4\text{Pc}^{\bullet-}]^0$ (рис. 1b). Интересно, что бутокси-замещённый комплекс $\text{Yb}[\text{B}_8]_2$, обладающий механически-лабильным равновесием на границе раздела воздух/вода, даже при длительном УФ-облучении не претерпевает таутомерных превращений.

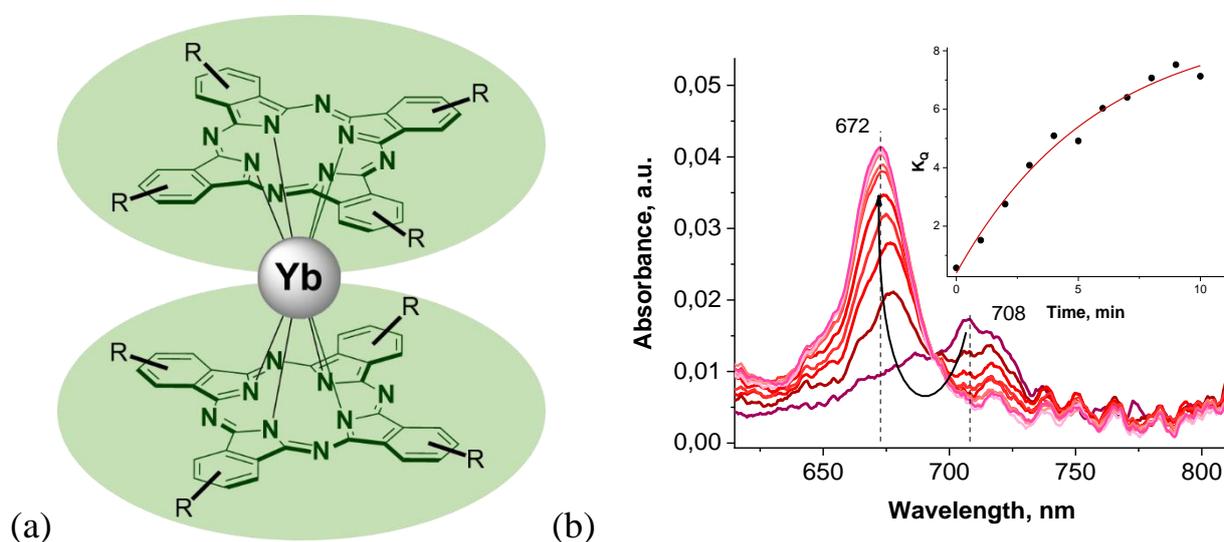


Рис. 1 (а) Химическая структура исследуемых комплексов; (б) Эволюция UV-Vis спектров поглощения монослоя $\text{Yb}[\text{C}_4]_2$ при 10 мН/м под действием УФ-облучения

В свою очередь, дизайн гетеролептического бис-фталоцианината иттербия с бутоксильными заместителями при одном фталоцианине и 15-краун-5 эфирами при другом обеспечил повышенную стабильность нового редокс-изомерного состояния комплекса с Yb^{2+} на границе раздела воздух/вода. При внешних воздействиях, таких как латеральное сжатие и УФ-облучение, спектры поглощения монослоя оставались неизменными. Подобный эффект, по-видимому, связан с собственной асимметрией химического окружения металлоцентра [3].

Литература

1. Kutsybala D. S. et al. *Symmetry* 14 (2022) 340
2. Arakcheev A. V. et al. *Journal of Colloid and Interface Science* (2025) 138470
3. Аракчеев А.В., Соболев А.А. и др. *Макрогетероциклы* (2026) (принята в печать)

УДК 661.742.1

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИГЛИЦИДИЛАКРИЛАТА**Мясищева А.С., Петрова Ю.А., Липин В.А., Евдокимов А.Н.***ВШТЭ СПбГУПТД, Россия 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.4
e-mail: myasishcheva03@mail.ru*

Исследована сорбционная способность полученного полиглицидилакрилата по отношению к ионам Ni^{2+} и Cu^{2+} . Показано, что сорбция ионов металлов полимером носит химический характер и достоверно описывается моделью Ленгмюра. Максимальная сорбция ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} достигается при температуре 70°C и составляет 140 и 110 ммоль/г соответственно.

The sorption capacity of the obtained polyglycidyl acrylate for Ni^{2+} and Cu^{2+} ions was studied. It was shown that the sorption of metal ions by the polymer is chemical in nature and is reliably described by the Langmuir model. Maximum sorption of Ni^{2+} and Cu^{2+} ions is achieved at a temperature of 70°C and amounts to 140 and 110 mmol/g, respectively.

В настоящее время проблеме загрязнения сточных вод тяжёлыми металлами уделяется большое внимание из-за их негативного воздействия на окружающую среду и здоровье человека. Традиционные методы очистки часто оказываются трудозатратными и малоэффективными, так как зависят от многих факторов, включая тип и концентрацию металлов, объем сточных вод [1]. Наиболее перспективным методом очистки является адсорбция из-за своей высокой эффективности, универсальности и простоты применения. Целью данной работы является получение сорбента на основе полиглицидилакрилата для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов, таких как медь и никель. Сорбент получали полимеризацией ГА в среде диметилформаида в присутствии инициатора азобисизобутиронитрила [2].

Установлено, что в процессе сорбции металлов Cu^{2+} и Ni^{2+} образуются координационные комплексы с ионами металлов за счет присоединения меди и никеля в результате раскрытия эпоксидного кольца, формируя стабильный хелатный комплекс. Доказано, что сорбция ионов металлов полиглицидилакрилатом достоверно описывается моделью Ленгмюра, что свидетельствует о гомогенности поверхности сорбента. Согласно модели Дубинина-Радускевича численные значения кажущейся энергии сорбции во всех случаях >8 кДж/моль, что свидетельствует о химической природе сорбции. Показано, что повышение температуры от 20 до 70 °C увеличивает кинетическую энергию ионов и подвижность полимерных цепей, что приводит к резкому росту сорбционной способности полимера.

Литература

1. Abo L.D., Areti H.A., Jayakumar M., Rangaraju M., Subashini S. // Results in Engineering. 2025. Vol. 27. P. 105694.
2. Патент РФ. Липин В.А., Евдокимов А.Н., Петрова Ю.А. Способ получения полиглицидилового эфира акриловой кислоты № 2024106655, Бюл. № 5, заявл. 13.02.2025. EDN: YQPKYR.

УДК 547.386

ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И УГЛЕВОДОВ**Пуртова А.А., Петрова Ю.А., Липин В.А.***ВШТЭ СПбГУПТД, Россия 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д.4
e-mail: nastyapurtova67@gmail.com*

Получены полимерные пленки на основе дикатионной ионной жидкости и углеводов (крахмала, агар-агара, карбоксиметилцеллюлозы и гидроксиэтилцеллюлозы). Результаты показали, что в зависимости от соотношения в составе пленки ионной жидкости и углеводов эластичность получаемых пленок варьируется в широких пределах, при этом водорастворимость пленки зависит от типа полисахарида.

Polymer films based on a dicationic ionic liquid and carbohydrates (starch, agar-agar, carboxymethyl cellulose, and hydroxyethyl cellulose) were obtained. The results showed that, depending on the ratio of ionic liquid to carbohydrates in the film composition, the elasticity of the resulting films varies widely, while the water solubility of the film depends on the type of polysaccharide.

Дикатионные ионные жидкости рассматриваются как перспективная альтернатива традиционным пластификаторам [1]. Ионные жидкости на основе имидазолия используются в частности для модификации полисахаридных пленок, где они позволяют эффективно регулировать гибкость и функциональные свойства биополимеров [2].

Целью данной работы являлось получение пленок на основе дикатионной ионной жидкости и углеводов и изучение влияния на свойства полимерных пленок крахмала, агар - агара, карбоксиметилцеллюлозы и гидроксиэтилцеллюлозы.

Дикатионную ионную жидкость 1,2-бис-(2,3-диметилимидазолий) бромистый этан синтезировали в среде изопропилового спирта в при мольном соотношении 2:1. Полимерные пленки получали взаимодействием ионной жидкости с полисахаридами, добавляемыми в количестве 20-60 % от массы ионной жидкости.

Было установлено, что плёнки на основе крахмала и агар-агара малорастворимы в воде, что связано с формированием устойчивых пространственных структур. Плёнки на основе карбоксиметилцеллюлозы и гемиетилцеллюлозы являются водорастворимыми, что обусловлено отсутствием необратимых сшивок между макромолекулярными цепями.

Увеличение доли ионной жидкости в составе полимерных пленок приводит к росту их эластичности, что объясняется пластифицирующим действием ионной жидкости, ослабляющей межцепные водородные связи и повышающей подвижность макромолекул.

Литература

1. Ren F., Wang J., Xie F., Zan K., Wang S., Wang S. // Green Chem. 2020. Vol. 22. N. 7. P. 2162–2183.
2. Sankri A., Arhaliass A., Dez I., Gaumont A. C., Grohens Y., Lourdin D., Pillin I., Rolland-Sabate A., Leroy E. T. // Carbohydr. Polym. 2010. Vol. 82. N. 2. P. 256–263.
3. Lipin V.A., Petrova Yu.A., Kudryavtseva D.N. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2025. Vol. 99. N. 11. P. 2606-2610. DOI: 10.1134/S0036024425702097.

УДК 541.64; 544.525

**ЭПОКСИ-АМИННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ТЕТРААРИЛПОРФИРИНАМИ И СПИРОПИРАНОМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ¹****Цыклинская А.М.¹, Голубков И.В.², Поливановская Д.А.¹,
Бирин К.П.¹, Сенчихин И.Н.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² МИРЭА, Россия 119571, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78, стр. 4e-mail: KaLiby@yandex.ru

Получены эпокси-аминные полимеры, модифицированные фотоактивными соединениями – порфиринами и спиропираном. Изучены фотофизические, теплофизические и термохимические свойства. Установлено, что порфирины придают материалам антибактериальную активность против *S. aureus*, а спиропиран — фотохромность с увеличенным временем релаксации.

Epoxy-amine polymers modified with photoactive compounds – porphyrins and spiropyran, were obtained. Photophysical, thermophysical, and thermochemical properties have been studied. It was established that porphyrins provide materials antibacterial activity against *S. aureus*, and spiropyran — photochromicity with increased relaxation time.

Ключевым направлением в материаловедении является создание функциональных полимерных материалов (ФПМ), сочетающих различные свойства в единой системе. Отличительной особенностью ФПМ является возможность настройки их характеристик за счет варьирования состава полимерной матрицы и функциональных добавок. Особый интерес при выборе матрицы представляют пространственно сшитые полимеры на основе многокомпонентных эпокси-аминных сеток, архитектура которых построена на олигомерах различной химической природы.

Порфирины являются фотосенсебилизаторами: при облучении их светом определенной длины волны они способны генерировать активные формы кислорода (АФК) губительные для бактерий, что делает их перспективными модификаторами для получения антибактериальных функциональных материалов. Спиропираны, в свою очередь, являются фотохромными соединениями, способными обратимо изменять окраску под действием облучения. Такие соединения представляют интерес для разработки фотопереключаемых материалов, сенсорных систем и элементов оптической памяти. Таким образом, целью настоящей работы является модификация эпокси-аминных матриц фотоактивными модификаторами: тетраарилпорфиринами и спиропиранами, а также исследование физико-химических характеристик полученных материалов.

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

В качестве основных компонентов полимерной матрицы были выбраны эпоксидный олигомер ЭД-20 ($M_n=380$, $f_{\text{ЭП}}=1.99$, $m=0.12$) и аминный отвердитель Jeffamine D-230 (J230; $M_n=230$, $f_{\text{NH}}=3.99$, $n=2.5$) (рис.1). В роли модификаторов использовали порфирины и спиропиран, представленные на рисунке 1.

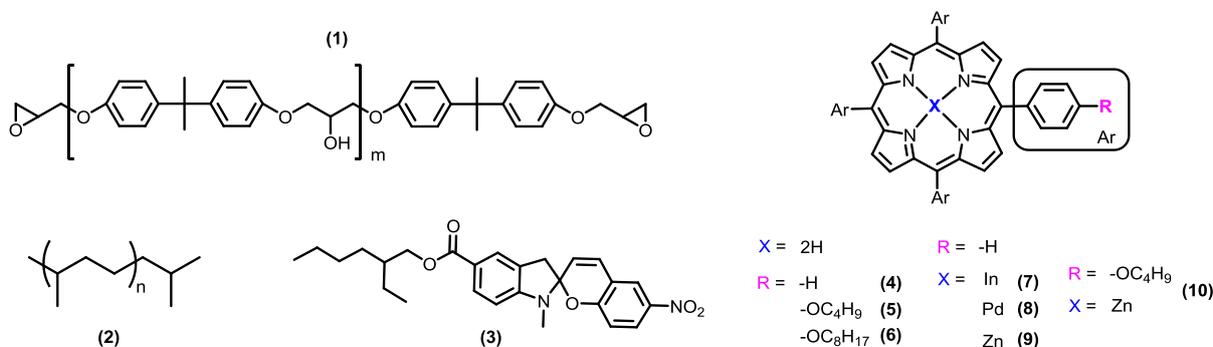


Рис. 1. Структурные формулы компонентов матрицы: ЭД-20 (1), Jeffamine D-230 (2), спиропирана: SP4 (3), и порфиринов: TPP (4), (BuO)₄TPP (5), (OctO)₄TPP (6), In-TPP (7), Pd-TPP (8), Zn-TPP (9), Zn-(BuO)₄TPP (10).

Полимерные материалы получали по методике, описанной нами в работе [1]. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа показали, что введение добавок не приводит к ухудшению теплофизических и термохимических характеристик полимерной матрицы. Методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии установлено, что модификаторы сохраняют свои фотофизические свойства. Более того, в полимерной матрице время релаксации мероцианиновой формы спиропирана значительно увеличивается (в 85 раз) по сравнению с её поведением в растворе. Исследование антибактериальной активности проводили по аналогии с методикой, описанной в работе [2]. Полимерные материалы, модифицированные порфиринами, продемонстрировали высокую биоцидную активность по отношению к *Staphylococcus aureus*, подавляя рост культуры более чем на 90% по сравнению с немодифицированной системой.

Таким образом, эпокси-аминные матрицы являются перспективной основой для создания антибактериальных и фотопереключаемых ФПМ за счёт введения фотоактивных модификаторов, таких как порфирины и спиропираны.

Литература

1. Tsyklinskaya A.M., Polivanovskaia D.A., Grammatikova N.E., Zhavoronok E.S., Birin K.P., Senchikhin I.N.//*Reactive and Functional Polymers*. 2024. V. 205. 106099.
2. Grammatikova N.E., George L., Ahmed Z., Candeias N.R., Durandin N.A., Efimov A.// *Journal of Materials Chemistry B*. 2019. V. 7. P. 4379-4384.

УДК 544

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ RESIONE D01 МЕТОДОМ КРУТИЛЬНОГО МАЯТНИКА И ДМА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ -150°C ДО +250°C**Жуков В.А.¹, Ломовской В.А.¹, Чапала П.П.²**¹ ИФХЭ РАН, 119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² ООО «ХАРЦ Лабс», 141013 Московская область, г.о. Мытищи, г. Мытищи, ул.

Силикатная, влд. 51А к.5

e-mail: v89160177896@yandex.ru

В работе были исследованы образцы фотополимерной системы Resione D01 в твердом агрегатном состоянии, напечатанные при одном режиме УФ экспозиции на 1 слой 2,8 с по времени. Далее напечатанные образцы из фотополимерной смолы Resione D01 подвергались постобработке в различных камерах постобработки с различными условиями воздействия и источниками УФ излучения. 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 от -150°C до +250°C. Испытания проводились в динамическом режиме внешнего воздействия при возбуждении в образцах исследуемых систем свободно затухающего колебательного процесса. Также были проведены испытания полученных образцов методом ДМА, в режиме трехточечного изгиба при постоянных вынужденных колебаниях частотой 1 Гц, в широком диапазоне температур от -150°C до +250°C.

The work examined samples of the Resione D01 photopolymer system in a solid state, printed using a single UV exposure mode of 2.8 seconds per layer. The printed samples of the Resione D01 photopolymer resin were then post-processed in various post-processing chambers with different exposure conditions and UV radiation sources. It is important to note that the post-processing of the 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 in a wide temperature range from -150°C to +250°C. The tests were conducted in a dynamic mode of external influence, where a freely decaying oscillatory process was excited in the samples of the studied systems. The obtained samples were also tested using the DMA method, in a three-point bending mode with constant forced oscillations at a frequency of 1 Hz, in a wide temperature range from -150°C to +250°C.

Режим печати образцов из фотополимерной системы Resione D01 состоит из следующих этапов: печать нижних слоев в течение 30 секунд на слой, количество базовых слоев 3 штуки; время экспозиции одного обычного слоя было 2,8 с. Далее образцы подвергались постотверждению (дополимеризации) в различных камерах постобработки: Formcure (Led источник 405 нм, нагрев камеры до 50°C, 60°C, 70°C, постоянный режим облучения), Wunhao Voxman (Led источник 405 нм, без нагрева, постоянный режим облучения), Ottoflash (Ртутная лампа 405 нм, без нагрева, импульсный режим облучения).

В работе применялось два динамических метода анализа: динамический механический анализ, метод релаксационного маятника. Методы различаются типом воздействия на образцы фотополимерной системы Resione D01, при методе ДМА образцы находятся в сложнапряженном состоянии, поскольку на них воздействуют как касательные, так и нормальные напряжения. При методе релаксационного маятника [2] на образец воздействуют только касательные напряжения. Исходя из этого эти два метода позволяют нам определить температурный интервал эксплуатаций изделий из данной фотополимерной системы, в зависимости от того каким напряжениям подвергается изделие при эксплуатации. В свою очередь метод крутильного маятника со свободно затухающими колебаниями более подходит для характеристики материала, поскольку в нем есть лишь один вид напряжений – касательные, а за счет свободнотухающих колебаний доступно более точное и чувствительное определение температурных переходов. Метод ДМА более подходит для проведения последующей расчетной работы прочности и жесткости изделия из материала в условиях близких к эксплуатационным.

В результате установлено, что для образцов вне зависимости от камеры, в которой была произведена постобработка как на релаксационных спектрах крутильного маятника, так и на кривых, полученных методом ДМА, наблюдаются ряд пиков диссипативных потерь:

1 - пик в области температур в интервалах температур от -120°C до -50°C (на кривой ДМА от -100°C до -40°C);

2 - пик в области температур в интервалах температур от -40°C до 5°C (на кривой ДМА от -30°C до $+10^{\circ}\text{C}$);

3 - пик в области температур в интервалах температур от 0°C до $+120^{\circ}\text{C}$ (на кривой ДМА от $+10^{\circ}\text{C}$ до $+160^{\circ}\text{C}$);

4 - пик в области температур в интервалах температур от $+140^{\circ}\text{C}$ до $+230^{\circ}\text{C}$ (на кривой ДМА от $+160^{\circ}\text{C}$ до $+230^{\circ}\text{C}$).

Первый пик диссипативных потерь связан с подвижностью боковых привесков макромолекул, образовавшихся в процессе фотополимерной сшивки. Второй пик связан с подвижностью участков цепи (возможно упорядоченных объемных образований). Третий пик связан с размораживанием сегментальной подвижности – стеклование. Четвёртый пик связан с деструкцией компонентов фотополимерной системы, которые не подверглись сшивке.

Установлено, что метод ДМА качественно подтверждает все обнаруженные диссипативные процессы, полученные методом свободнотухающих крутильных колебаний на крутильном маятнике, однако пик стеклования наблюдаемый на спектрах ДМА смещен по температуре в область более высоких температур, что может быть связано с тем, что при исследованиях ДМА в структуре исследуемого образца возникает сложнапряженное состояние.

Установлено, что в результате постотверждения в камерах УФ облучением, наиболее оптимальным является метод постотверждения связанный с одновременным прогревом образца при температуре $T=70^{\circ}\text{C}$ и УФ экспозиций. Область эксплуатации составляет интервал температур от -30°C до $+90^{\circ}\text{C}$ (рисунок 1 и 2), за счет самой высокой температуры стеклования из представленных образцов.

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>.
2. *Ломовской В. А., Чугунов Ю. В., Шатохина С. А.* Методика исследования внутреннего трения в режиме свободно затухающего колебательного процесса (часть 1) // Научное приборостроение. — 2023. — Т. 33, № 4. — С. 60–71

УДК 532.13

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ
РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ****Алехина Р.А.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: rioraya9@gmail.com*

Полиэтиленоксиды (ПЭО) сочетают в себе уникальные свойства: водорастворимость, низкую токсичность и широкий диапазон молекулярных масс, что позволяет их применять во многих отраслях промышленности [1]. Полиэтиленоксиды относятся к группе простых полиэфиров, в которых повторяются звенья исходного мономера – этиленоксида, общая формула которых $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$. Полимеры с молекулярной массой < 20000 г/моль называют обычно полиэтиленгликолями (ПЭГ), а если молекулярная масса >20000 г/моль, то такие полимеры относят к полиэтиленоксидам. Молекулярная масса определяет агрегатное состояние данных соединений. В качестве объектов исследований используются: PEG 400 – бесцветная вязкая жидкость, PEG 1500 – воскообразная масса, PEO Polyox WSR 205 – мелкодисперсный порошок с молекулярной массой 600000 г/моль.

Релаксационная спектроскопия позволяет исследовать атомно-молекулярное строение исследуемых соединений, а также рассчитать их физико-химические (время релаксации, энергия активации) и физико-механические характеристики (дефект модуля сдвига) с использованием феноменологических модельных представлений стандартного линейного тела [2]. На полученных спектрах $\lambda=f(t)$ были обнаружены для всех исследуемых систем пять локальных диссипативных процессов (таблица 1). Для каждого из наблюдаемых диссипативных процессов были рассчитаны время релаксации, энергия активации и дефект модуля сдвига.

Время релаксации каждого локального диссипативного процесса определялось по формуле (1):

$$\tau_{i_{max}} = \tau_0 \exp \frac{U_{i_{max}}}{RT_{i_{max}}} \#(1)$$

где τ_0 - предэкспоненциальный коэффициент, $U_{i_{max}}$ - энергия активации i -го процесса релаксации; T - температура исследуемой системы.

Энергия активации определяется по соотношению (2):

$$U_{i_{max}} = RT_{i_{max}} \ln \frac{\tau_{i_{max}}}{\tau_0} \#(2)$$

В таблице 1 представлены рассчитанные физико-химические характеристики каждого локального диссипативного процесса.

Таблица 1. Физико-химические характеристики полиэтиленоксидов

Пики	T_{max}	λ_{max}	U кДж/моль	τ сек	ΔG
PEG 400					
μ	-125.9	0.04	-	-	-0.26
β	-60	0.19	46.59	0.04	0.34
α'	-	-	-	-	0.40
α	-2.5	0.36	60.69	0.08	0.63
f	53	0.08	-	-	0.10
PEG 1500					
μ	129.9	0.04	-	-	0.09
β	-30.9	0.11	53.26	0.05	0.43
α'	0	0.09	-	-	0.24
α	39	0.21	69.70	0.07	0.60
f	0.4	0.08	-	-	0
PEO Polyox WSR 205					
μ	-118.7	0.03738	-	-	0.08
β	-42.9	0.25442	50.62	0.05	0.66
α'	40.9	0.17956	69.37	0.06	0.17
α	54.8	0.29519	73.40	0.08	0.37
f	78.8	0.16992	-	-	-0.09

Для ПЭГ и ПЭО наблюдаются схожие локальные диссипативные процессы разной интенсивности, расположенные в определенных температурных диапазонах. По результатам расчета можно сделать вывод, что энергия активации и время релаксации возрастают с ростом молекулярной массы. Степень полимеризации, структура, кристалличность, межмолекулярные взаимодействия также имеют влияние на данные параметры. Три локальных диссипативных процесса (β , α' , α -процессы) имеют релаксационный механизм внутреннего трения, а μ , f -процессы имеют фазово-релаксационный или смешанный механизм внутреннего трения.

Литература

1. Huang H., Zhang Y., Hu C. Study on the crystallinity of PEG on the crystalline size of flavonoids in a crystalline dispersion system // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2024. 114536.
2. Ломовской В. А., Чугунов Ю. В., Шатохина С. А. Методика исследования внутреннего трения в режиме свободно затухающего колебательного процесса (часть 1) // Научное приборостроение. 2023, том 33, № 4, С. 60–71.

УДК 541.182.021

ПОЛУЧЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ДИБЛОКСОПОЛИМЕРНОЙ ЛИТОГРАФИИ¹**Мацур В.А.***Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1*

В работе исследована возможность формирования гексагонально упорядоченных двумерных ансамблей анизотропных золотых наночастиц методами диблоксополимерной литографии и затравочного роста. Показано влияние параметров формирования мономицеллярной пленки и условий роста частиц на морфологию ансамбля.

The paper investigates the possibility of forming hexagonally ordered two-dimensional ensembles of anisotropic gold nanoparticles by methods of diblock copolymer lithography and seed growth. The influence of the parameters of the formation of a monomicellar film and the conditions of particle growth on the morphology of the ensemble is shown.

Упорядоченные ансамбли золотых наночастиц (НЧ) широко используются в наноплазмонике, сенсорике и поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии благодаря уникальным оптическим свойствам. При этом особый интерес представляют ансамбли анизотропных частиц, в частности нанозвезды.

Целью данной работы является исследование возможности формирования упорядоченных двумерных ансамблей анизотропных частиц методами диблоксополимерной литографии и затравочного роста.

В экспериментах использовали диблоксополимер (ДБС) стирола и 2-винилпиридина. Показано, что оптимальная скорость центрифугирования подложки лежит в диапазоне 2500–4500 об./мин, оптимальная концентрация ДБС – 0.05 масс. % (обеспечивает минимальное число дефектов и средний диаметр мицелл ДБС 17.5 ± 2.7 нм при межчастичном расстоянии 128.4 ± 10.1 нм). Обработка мономицеллярной пленки плазмой воздуха эффективно удаляет полимер и восстанавливает ионы золота, приводя к формированию НЧ металла 4–6 нм. Для укрупнения частиц использовали несколько протоколов: доращивание в водном растворе гидроксилamina [1], рост в мицеллярном растворе бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) [2] и доращивание в системе диметилформамид (ДМФА)/поливинилпирролидон (ПВП) с различной молекулярной массой ПВП [3]. Оказалось, что выбор ростового раствора существенно влияет как на конечный размер НЧ, так и на степень сохранения гексагонального порядка ансамбля. Водное доращивание с гидроксилaminом обеспечивает быстрое увеличение размеров частиц, однако приводит к нарушению регулярности ансамбля. Использование мицеллярного раствора ЦТАБ позволяет получать наночастицы большего

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания.

диаметра, но сопровождается нежелательной адсорбцией частиц, сформированных в объеме раствора, на поверхность подложки. Наиболее контролируемый и воспроизводимый рост наблюдается при доразращивании в системе ДМФА/ПВП, где более медленная кинетика доразращивания способствует сохранению упорядоченной структуры ансамбля при одновременном увеличении размера наночастиц. Уменьшение молекулярной массы ПВП с 40 кДа до 8-10 кДа позволяет получить частицы большего диаметра (примерно до 30 нм), при этом морфология НЧ напоминает нанозвезды с короткими “спайками” (Рис. 1).

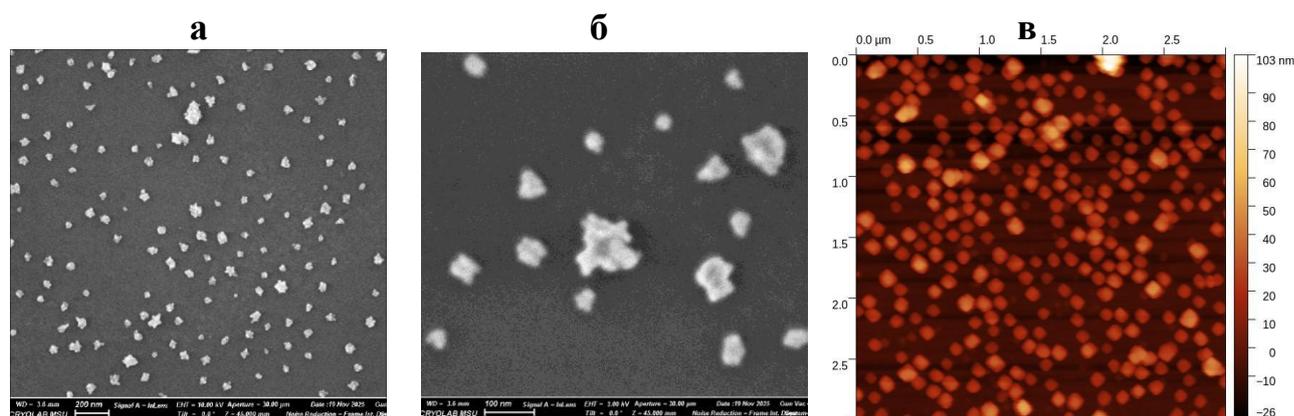


Рис.1. Микрофотографии СЭМ (а, б) и АСМ (в) изображение ансамбля, полученного в системе ДМФ/ПВП (10 кДа).

Литература

1. E. Bock, T. Lohmueller, J.P. Spatz / Synthesis of Quasi-Hexagonal Ordered Arrays of Metallic Nanoparticles with Tunable Particle Size // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 2297–2306.
2. L. Osinkina, T. Lohmüller, F. Jäckel, J. Feldmann / Synthesis of Gold Nanostar Arrays as Reliable, Large-Scale, Homogeneous Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering Imaging and Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 22198–22202.
3. T.B. Demille, R.A. Hughes, N. Dominique, J.E. Olson, S. Rouvimov, J.P. Camden, S. Neretina / Large-Area Periodic Arrays of Gold Nanostars Derived from HEPES-, DMF-, and Ascorbic-Acid-Driven Synthesis // *Nanoscale.* 2020. V. 12. P. 16489–16500

УДК 544.77

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЕРЕБРЯНОЙ ОБОЛОЧКИ
НА ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЯХ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
В SERS-ДЕТЕКТИРОВАНИИ 4-НИТРОФЕНОЛА¹****Кравчинский Д.М., Звягина А.И., Аверин А.А.***ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4.**e-mail: d.kravchinskiytron@gmail.com*

Методом контролируемого синтеза получены Au@Ag наностержни с различным осевым соотношением и толщиной серебряной оболочки. Исследована возможность их применения в качестве SERS-подложек для детектирования 4-нитрофенола при различных способах его введения.

Au@Ag nanorods with different aspect ratios and silver shell thicknesses were synthesized via controlled growth. Their potential as SERS substrates for 4-nitrophenol detection was evaluated depending on the stage of analyte incorporation.

Метод поверхностно-усиленного комбинационного рассеяния (SERS) является одним из наиболее чувствительных подходов для обнаружения следовых количеств аналита, однако эффективность метода во многом определяется строением наноструктурированной подложки. Особый интерес представляют гибридные наносистемы на основе золотых наностержней с серебряной оболочкой, сочетающие управляемые плазмонные свойства и высокий коэффициент усиления сигнала.

В настоящей работе исследованы особенности формирования серебряной оболочки различной толщины на поверхности золотых наностержней, полученных беззатравочным методом синтеза и характеризующихся различным осевым соотношением. Показано, что изменение геометрии исходных наностержней и условий роста серебра позволяет тонко регулировать морфологию и оптические свойства Au@Ag наносистем.

Полученный ряд наноструктур был использован для оценки возможности создания SERS-подложек для идентификации 4-нитрофенола. SERS-спектры регистрировали на подложках кольцевых осадков, сформированных при высыхании золь наностержней на твердой поверхности. Аналит вводили как на стадии синтеза серебряной оболочки, так и после ее формирования. Сравнительный анализ SERS-спектров позволил выявить влияние способа введения аналита и параметров оболочки на интенсивность и воспроизводимость сигнала. Результаты демонстрируют перспективность синтезированных Au@Ag наностержней для разработки чувствительных SERS-платформ.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 25-23-01369).

УДК 541.49:615.33

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Na(I) И Cu(II) НА ПРОЦЕССЫ САМОСБОРКИ И ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ L-ЦИСТЕИН - НИТРАТ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ХИТОЗАНА**Зеников Г.Р., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М.***ТвГУ, Россия, 170100, Тверская область, г. Тверь, ул. Желябова, д.33**e-mail: zenikov.german@mail.ru*

В работе исследовано влияние катионов Na(I) и Cu(II) на процессы самосборки и гелеобразования в водном растворе аминокислоты L-цистеин и нитрата серебра (ЦСР) в присутствии полисахарида хитозана, являющегося поликатионом. Установлено, что заряд катиона влияет на структурно-прочностные свойства ЦСР гидрогелей, имеющих супрамолекулярную природу.

In this work, the influence of Na(I) and Cu(II) cations on self-assembly and gelation processes in an aqueous L-cysteine/silver nitrate solution (CSS) in the presence of positively charged polysaccharide chitosan has been studied. It is established that the cation charge affects the structural and strength properties of supramolecular CSS hydrogels.

Процессы самосборки в водных системах на основе низкомолекулярных соединений (аминокислот, пептидов) могут приводить к образованию гидрогелей супрамолекулярной природы, имеющих биомедицинское назначение. К таким системам можно отнести коллоидный раствор – гель-прекурсор, полученный на основе аминокислоты L-цистеин и нитрата серебра (L-цистеин-серебряный раствор – ЦСР) [1]. Структурными элементами ЦСР являются цвиттер-ионы меркаптида серебра (МС), формирующие с участием amino- и карбоксильных групп аминокислоты положительно заряженные кластерные цепочки $[-Ag-S(R)-]_n$, где R – остаток L-Cys. Гелеобразование в ЦСР инициируется введением электролитов с различными анионами, например, сульфатами, хлоридами, бромиды и др., которые выполняют функцию линкера, связывая между собой положительно заряженные кластеры МС с образованием пространственной гель-сетки. Заряд катиона вводимой соли может оказывать влияние на структурно-прочностные свойства гидрогелей: двухзарядные катионы (Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) способны повышать прочность гель-сетки за счёт комплексообразующих свойств [2], в отличие от однозарядных (Na^+ , K^+), которые выступают в качестве противоионов к кластерным цепочкам МС. Введение в ЦСР полисахаридов природного происхождения, имеющих различный заряд, например, хитозана – поликатиона, альгината натрия или каррагинана – полианионов, [3-4] позволяет не только получить гибридные гидрогели и расширить спектр применения материалов на основе гель-прекурсора, но и представляет повышенный интерес для изучения процессов самосборки. Целью данной работы было изучение влияния заряда катиона – одно- и двухзарядных – Na(I) и Cu(II) – на процессы самосборки и

гелеобразования в системах на основе ЦСР с низкомолекулярным, водорастворимым хитозаном (ХЗ), являющимся поликатионом. В работе были исследованы различные гидрогели: ЦСР-ХЗ- CuSO_4 , ЦСР- CuSO_4 и ЦСР-ХЗ- Na_2SO_4 , ЦСР- Na_2SO_4 , синтез которых проводили по двухстадийной методике [1]. На первой стадии из растворов L-Cys и AgNO_3 синтезировали гель-прекурсор (ЦСР); на второй стадии добавляли ХЗ и электролит-инициатор (CuSO_4 или Na_2SO_4). Концентрации компонентов при молярном соотношении L-Cys/ AgNO_3 , равным 1.27, составляли: L-Cys – 3.0 мМ, Na_2SO_4 и CuSO_4 – 0.3–0.7 мМ, ХЗ – 0,0075–0,0175 мг/мл. Исследование образцов с применением методов вибровискозиметрии, УФ-спектроскопии, СЭМ, а также ЭДС показало, что катионы Cu(II) способствуют формированию более разветвлённой пространственной сетки, выступая в качестве дополнительных линкеров между кластерами МС с участием amino- и карбоксильных групп. Не исключается также взаимодействие Cu(II) с хитозаном. По данным Фурье-ИК спектроскопии можно заключить, что основной вклад в формировании пространственной гель-сетки образцов на основе ЦСР вносят водородные связи и межмолекулярные взаимодействия с участием групп NH_3^+ и COO^- кластерных цепочек МС. Для сравнительного анализа комплексообразующей способности Na(I) и Cu(II) с хитозаном с помощью метода УФ спектроскопии дополнительно были изучены системы ХЗ- AgNO_3 , ХЗ- Ag_2SO_4 , ХЗ- $\text{Cu(NO}_3)_2$, ХЗ- CuSO_4 , ХЗ- NaNO_3 и ХЗ- Na_2SO_4 . Электронные спектры этих образцов подтвердили различия в изменении электронной конфигурации молекул ХЗ в результате взаимодействия с разными электролитами.

Литература

1. Khizhnyak S., Komarov P., Ovchinnikov M., Zherenkova L., Pakhomov P. // *Soft Matter*. 2017, 13, 5168-5184
2. Андрианова Я.В., Вишневецкий Д.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2023, 86, 3, С. 21-29.
3. Zenikov G., Khizhnyak S., Ivanova A., Pakhomov P. // *Colloid J*. 2024, 86, 3, 370–380.
4. Богаченков Н.А., Зеников Г.Р., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М. // *Вестник ТвГУ, Серия: Химия*. 2024, 58, 4, С. 56-69.

УДК 544.773.422

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
L-ЦИСТЕИН МЕТИЛОВОГО ЭФИРА И СОЛЕЙ СЕРЕБРА****Бурлаков Е.С., Вишневецкий Д.В., Феофанова М.А.**

ФГБОУ ВО ТвГУ, Россия 170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35

e-mail: egor6427@gmail.com

Были получены гидрозолы на основе водных растворов L-цистеин метилового эфира и солей серебра (нитрата, нитрита и ацетата). Данные золи были исследованы с помощью УФ-спектроскопии, динамического и электрофоретического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии.

Hydrosols based on aqueous solutions of L-cysteine methyl ester and silver salts (nitrate, nitrite, and acetate) have been obtained. These sols have been studied via UV-spectroscopy, dynamic and electrophoretic light scattering, transmission electron microscopy.

Супрамолекулярные системы являются перспективным направлением в химии и применяются в различных отраслях медицины, промышленности, а также в повседневной жизни. Ранее были изучены подобные системы на основе L-цистеина, N-ацетил-L-цистеина и солей серебра [1]. В данной работе будет рассмотрена система на основе L-цистеин метилового эфира и солей серебра (нитрата, нитрита и ацетата). Данная аминокислота является завершающей в цепочке исследований L-цистеина и его производных, чем и был обусловлен ее выбор.

Электронные спектры образцов регистрировали на УФ-спектрофотометре СЭФ-2000. Измерение размера и дзета-потенциала частиц проводили с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS. ПЭМ-изображения и дифрактограммы получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100. Информация об элементном составе образцов получена с помощью энерго-дисперсионного спектрометра X-MAXN OXFORD Instruments.

Были приготовлены две серии образцов с фиксацией количества аминокислоты и солей серебра при исходных концентрациях прекурсоров 0,01 М. Визуальный анализ показал, что системы с нитратом и ацетатом серебра гомогенны и стабильны во времени, тогда как все образцы с нитритом серебра выпадали в осадок. Значения дзета-потенциала частиц росло с увеличением содержания серебра в системах, при этом распределение частиц по размерам становилось унимодальным. Данные ПЭМ выявили формирование аморфных наночастиц сферической формы.

Литература:

1. Dmitry V. Vishnevetskii, Dmitry V. Averkin, Alexey A. Efimov, Anna A. Lizunova, Olga V. Shamova, Elizaveta V. Vladimirova, Maria S. Sukhareva, Arif R. Mekhtiev // Journal of Materials Chemistry B. 2023. Т. 11, Изд. 25. С. 5794-5804.

УДК 544.72.05

**ДВУМЕРНЫЕ ГИБРИДЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И
НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ****Радыгин К.О.¹, Звягина А.И.², Аверин А.А.², Калинина М.А.²**¹ МГУ, Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 51² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: RaduginKO@my.msu.ru

Предложен подход к созданию ультратонких покрытий на основе оксида графена и наночастиц золота для экспресс-анализа методом гигантского комбинационного рассеяния. Покрытия демонстрируют высокую усиливающую способность на примере родамина 6G и перспективны для создания портативных сенсоров.

An approach has been proposed for creating ultrathin coatings based on graphene oxide and gold nanoparticles for express-analysis using surface-enhanced Raman spectroscopy. The coatings demonstrate high amplification capacity using rhodamine 6G as an example and are promising for the creation of portable sensors.

Развитие портативных аналитических устройств требует создания высокочувствительных сенсоров, что стимулирует поиск простых и экономичных методов получения функциональных наноматериалов. В этом контексте особый интерес представляет спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), эффективность которой определяется свойствами подложки, на которую наносят аналит. В настоящее время выделяют два механизма возникновения ГКР-эффекта: электромагнитный и химический. Электромагнитный механизм реализуется при облучении металлических наноструктур светом с резонансной частотой, которое приводит к многократному усилению электрического поля вблизи поверхности частиц за счет возбуждения локализованного поверхностного плазмона. При попадании аналита в это поле происходит усиление КР-сигнала на 6-10 порядков. Химический механизм заключается в образовании комплекса аналита с поверхностью, в результате чего изменяется поляризуемость связей в молекуле аналита, увеличивая интенсивность КР-сигнала на 2-3 порядка. Объединение обоих механизмов в единой структуре позволят получить ГКР-подложки с высоким коэффициентом усиления для определения аналитов в предельно низких концентрациях.

Цель данной работы заключалась в разработке подхода к получению ультратонких гибридных покрытий на основе наночастиц золота (AuНЧ), участвующих в реализации электромагнитного механизма, и оксида графена (ОГ), известного своей способностью к химическому связыванию с различными аналитами. Кроме того, ОГ эффективно «тушит» фоновую люминесценцию, маскирующую КР-сигнал, что делает возможным измерение органических хромофоров.

Для получения гибридов было использовано два подхода. В первом случае сначала получали монослой ОГ вертикальным переносом адсорбционных слоёв, сформированных на границе раздела масло/вода, и затем на его поверхности синтезировали AuНЧ. Второй подход заключался в синтезе ОГ/AuНЧ в объёме с последующим переносом на твердую подложку. Исследование покрытий проводили с использованием контрольной молекулы-зонда родамина 6G. Было показано усиление КР-сигнала выше при использовании покрытий, полученных с помощью второго подхода. Это связано с более плотным и равномерным заполнением листов ОГ наночастицами.

Разработанная методика синтеза гибрида ОГ/AuНЧ в объеме раствора с последующим переносом на твердую поверхность открывает путь к созданию ультратонких и эффективных ГКР-подложек с минимальным расходом материалов. Это делает его перспективной платформой для разработки новых поколений портативных сенсорных устройств.

**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. В.В. Лебедев*

18 февраля 2026 года

УДК 581.143

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА И
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО
КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА Y-ВТС ДЛЯ
АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА ¹****Мельник О.Е. ^{1,2}, Школин А.В. ², Гринченко А.Е. ²***Студентка, 5 курс специалитета*¹ *ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», 119991, Ленинские горы, д. 1, Москва, Россия*² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Ленинский проспект, 31, стр.4, Москва, Россия**E-mail: o.e.melnik@phycbe.ac.ru*

В данной работе была синтезирована металлорганическая каркасная структура на основе иттрия и бензолтрикарбоновой кислоты. Полученный материал демонстрирует высокие характеристики: площадь поверхности составляет 840 м²/г, объем микропор — 0,36 см³/г, а адсорбция водорода достигает 2,8% по массе. Кроме того, структура обладает высокой термической устойчивостью до 200°C. Эти свойства делают данный образец перспективным адсорбентом для аккумулялирования водорода.

In this work, a metal–organic framework based on yttrium and benzene-1,3,5-tricarboxylic acid was synthesized. The resulting material exhibits excellent performance: a surface area of 840 m²/g, a micropore volume of 0.36 cm³/g, and a hydrogen adsorption capacity of 2.8 wt%. Moreover, the structure shows high thermal stability up to 200°C. These properties make this sample a promising adsorbent for hydrogen storage.

Водород – идеальный энергоноситель, поскольку при его сгорании полностью отсутствуют загрязняющие вещества [1]. Водород является очень эффективным и энергетически плотным источником энергии по сравнению с бензином, он высвобождает 142 мегаджоулей энергии на килограмм, в то время как бензин всего 46 [2]. Эти преимущества подчеркивают значимость использования водорода в качестве топлива для снижения загрязнения окружающей среды и увеличения энергетической безопасности.

Для хранения водорода наиболее перспективными на сегодняшний день являются адсорбенты МОКС (металл-органические каркасные структуры) [3]. МОКС образуются из ионов металлов и связывающих их

¹ Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием на 2025-2027 гг. Минобрнауки России, тема № 125012200583-5 «Физикохимия межфазных границ» и в соответствии с Планом Научного совета РАН по физической химии, тема № 25-03-460 – 01.

органических лигандов. Основными характеристиками МОКС являются большие значения площади поверхности и объема микропор, заполняемых по механизму объемного заполнения. МОКС можно сконструировать для использования в специфических условиях, таких как: повышенные давления и сверхкритические температуры. МОКС обладают подходящей регулярной пористой структурой и имеют дополнительные адсорбционные центры в сравнении с углями, благодаря чему МОКС на основе разных металлов и лигандов являются перспективными адсорбентами для различных газов. [3]

Синтезированная в работе металлорганическая каркасная структура на основе иттрия и бензолтрикарбоновой кислоты обладает развитой пористой структурой (площадь поверхности 840 м²/г, объем микропор 0,36 см³/г) и высокой термической стабильностью до 200 °С. Значительная емкость по водороду (2,8 % по массе) указывает на перспективность данного материала в качестве эффективного адсорбента для хранения водорода.

В результате синтеза, как видно на микрофотографии (рис. 1), образец Y-BTC имеет структуру в виде отдельных игольчатых кристаллов, со средним размером 30-50 мкм.

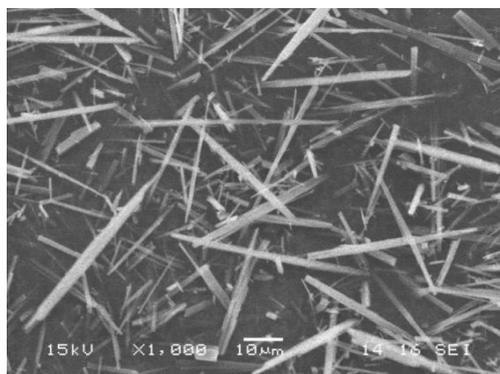


Рис. 1. Микрофотография СЭМ синтезированного образца Y-BTC

Данные рентгенофазового анализа совпадают с литературными [4], благодаря чему мы можем построить модель металл-органической каркасной структуры синтезированного образца (рис. 2). На рисунке 2 видно, что ион иттрия координирует семь атомов кислорода, шесть из которых принадлежат кислоте и один, вероятно, оставшийся от воды.

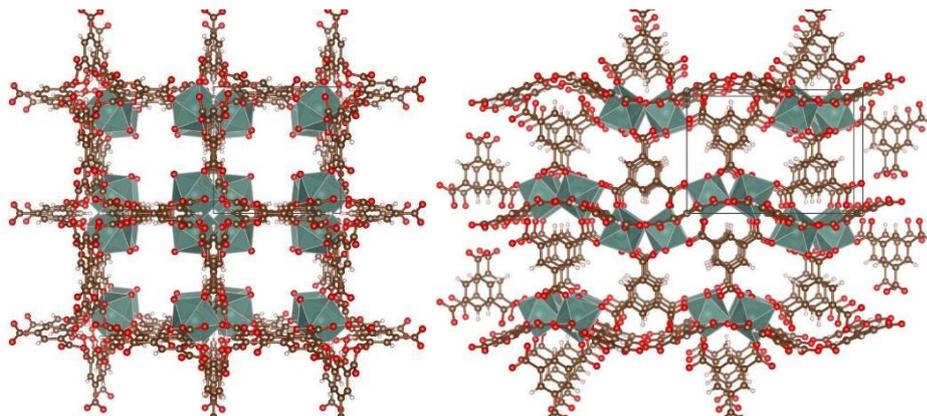


Рис. 2. Модель металлоорганического каркаса образцах Y-BTC.

Литература

1. *Hirscher M., Zhang L., Oh H.* Nanoporous adsorbents for hydrogen storage // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2023. Vol. 129. N 2. P. 1–10.
2. *Vinoth Kanna I., Paturu P.* A study of hydrogen as an alternative fuel // *International Journal of Ambient Energy*. 2020. Vol. 41. N 12.
3. *Баркова М.И.* Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-органических координационных полимеров, 2014.
4. *Luo J. et al.* Hydrogen Adsorption in a Highly Stable Porous Rare-Earth Metal-Organic Framework: Sorption Properties and Neutron Diffraction Studies, 2008.

УДК 544.032

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ Al-Ni-W¹**

Пономарчук А.А.

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

Исследована эволюция морфологии и распределения W в порошковой системе Al-Ni-W (24/26/50 мас.%) при механоактивации 3–12 мин в АГО-2У (гексан). РЭМ показала переход от крупных агломератов к мелкодисперсному, более однородному композиту с равномерной дисперсией W.

Morphology and W distribution in Al-Ni-W powders (24/26/50 wt.%) were studied after 3–12 min mechanical activation in an AGO-2U planetary mill (hexane). SEM reveal a transition from coarse agglomerates to a finer, more homogeneous composite with a more uniform W dispersion.

Механическая активация (МА) является широко применяемым способом повышения реакционной способности порошковых смесей за счет измельчения, роста удельной поверхности, накопления дефектов и формирования композитных частиц. Особенностью механоактивированных систем является уменьшение масштаба структурно-химической неоднородности: компоненты формируют композитные частицы с развитой межфазной поверхностью, что сокращает характерные диффузионные расстояния и влияет на последующее взаимодействие компонентов [1].

Целью настоящей работы является установление закономерности изменения морфологии и распределения W-содержащей фазы в Al-Ni-W (24/26/50% масс) по мере увеличения продолжительности обработки, с помощью методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСА). Морфологию оценивали по SEM-изображениям (SE), распределение компонентов по BSE-контрасту и EDS.

Механообработка порошковой композиции Al-Ni-W проводилась в планетарной шаровой мельнице-активаторе АГО-2У с водяным охлаждением. В качестве размольной среды был выбран гексан. Исходные смеси в заданных соотношениях загружались в барабаны мельницы вместе с мелющими телами, при соотношениях масс шаров (Ш) и материала (М) Ш:М=12:1. Продолжительность обработки составляла от 3 до 12 минут.

Показано, что при МА в течение 3 минут формируются крупные агломераты неправильной формы с развитым рельефом и локальными

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

зонами уплотнения (рис.1 а). Медианный размер частиц составляет около 8,4 мкм, при наличии выраженной крупной фракции ($D_{90} \approx 48$ мкм). Распределение W в агломератах неоднородное, присутствуют крупные включения (до 10 мкм), а также зоны локального скопления. Увеличение времени обработки до 6 мин приводит к росту доли вторичной мелкой фракции и обломков, появляются сколы и скопления мелких фрагментов на поверхности крупных частиц, что соответствует усилению фрагментации. Медианный размер частиц возрастает до $\sim 10,7$ мкм ($D_{90} \approx 35$ мкм), что отражает конкуренцию процессов холодной сварки и разрушения. Форма включений W частично переходит от угловатых частиц к продолговатым осколкам. После 9 минут механообработки возрастает доля пластинчатых частиц, что характерно для интенсивной пластической деформации, а медианный размер частиц снижается до $\sim 8,0$ мкм ($D_{90} \approx 21$ мкм). Включения W приобретают более мелкодисперсный вид (до 7 мкм), хотя локальные зоны повышенной концентрации присутствуют. После 12 мин достигается наибольшая гранулометрическая однородность: медианный размер частиц уменьшается до $\sim 7,0$ мкм крупная фракция существенно снизилась ($D_{90} \approx 13$ мкм), а включения W распределены более равномерно (рис.1. б).

Таким образом, полученные результаты согласуются с общими представлениями о механизме МА в гетерогенных смесях: пластичный компонент интенсивно деформируется и расплющивается, а более хрупкие компоненты дробятся. Увеличение времени обработки приводит к более тщательному перемешиванию и формированию композитов с уменьшающейся характерной толщиной структурных элементов [2].

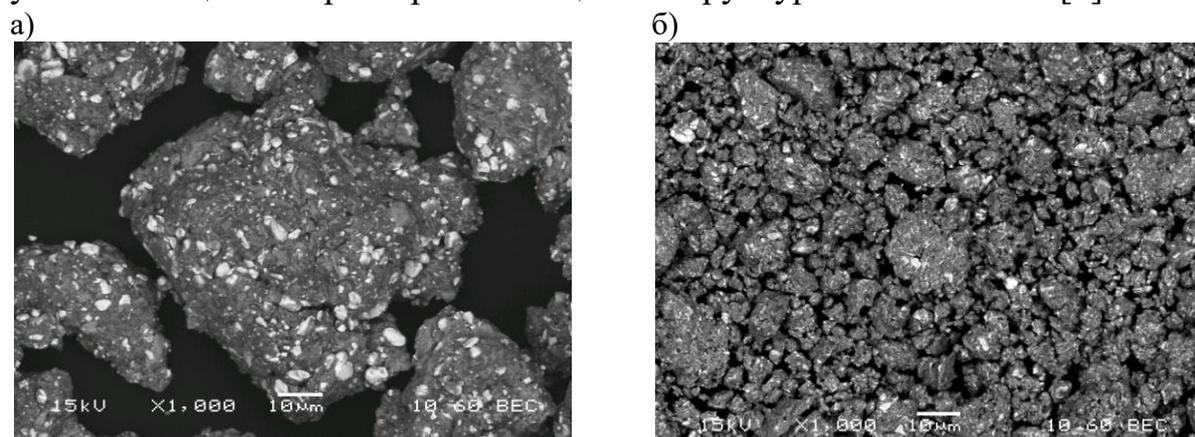


Рисунок 1. Микрофотографии РЭМ Al-Ni-W после механообработки в течение 3 минут (а) и 2 минут (б)

Литература

1. *Suryanarayana C.* Mechanical alloying and milling // *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184.
2. *Hadjiafxenti A., Gunduz I. E., Tsotsos C., Kyratsi T., Doumanidis C. C., Rebolz C.* Synthesis of reactive Al/Ni structures by ball milling // *Intermetallics*. 2010. Vol. 18, No. 11. P. 2219–2223. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.07.009.

УДК 543.544

**НОВЫЙ ПАРАМЕТР ДЛЯ ОЦЕНКИ АНИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ
НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ И ПОЛИСТИРОЛ-
ДИВИНИЛБЕНЗОЛА В ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Смагина М.А.^{1,2}, Хрисанфова А.О.²

¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

² МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3;

e-mail: smagina.maria.a@yandex.ru

На основании изученных механизмов удерживания, а также высокой корреляции со значениями емкости сорбентов, фактор удерживания метансульфоната был предложен в качестве нового параметра для оценки анионообменных свойств неподвижных фаз на основе силикагеля и полистирол-дивинилбензола для гидрофильной хроматографии.

Based on the studied retention mechanisms and high correlation with column capacity values, methanesulfonate retention factor was proposed as a novel parameter for evaluating the anion exchange properties of silica- and poly(styrene-divinylbenzene)-based stationary phases for HPLC.

В настоящее время разнообразие неподвижных фаз для гидрофильной хроматографии постоянно увеличивается. Наряду с традиционными сорбентами на основе силикагеля, активно разрабатываются новые многофункциональные фазы на основе органических гидрофобных полимеров, например, полистирол-дивинилбензола (ПС-ДВБ). Для выбора подходящей колонки под конкретную аналитическую задачу необходимо корректно оценивать их свойства. Для описания анионообменных свойств сорбентов используют коэффициент селективности гидрофобного п-толуолсульфоната и уридина $\alpha(A_X)$ [1]. Однако данный параметр разработан и применен для сорбентов на основе силикагеля и не учитывает возможную реализацию гидрофобных и π - π -взаимодействий между веществом-маркером, содержащим в своей структуре ароматическую систему, и гидрофобной полимерной матрицей многофункциональных неподвижных фаз [2]. Поэтому актуальной являлась задача проверить корректность результатов оценки анионообменных свойств таких колонок с использованием популярного маркера п-толуолсульфоната и предложить новый более универсальный параметр, подходящий как для сорбентов на основе силикагеля, так и для неподвижных фаз на основе полистирол-дивинилбензола.

В данной работе изучали механизмы удерживания п-толуолсульфоната по сравнению с более гидрофильными алкилсульфонатами и неорганическими ионами, а также ряда «нейтральных» соединений: азотистых оснований, нуклеозидов и

аминосурьфокислот на модифицированном силикагеле и многофункциональных фазах на основе полистирол-дивинилбензола с преобладающими анионообменными свойствами в условиях элюирования составами аммонийно-ацетатный буферный раствор, рН 4.7 / ацетонитрил с использованием испарительного детектора по светорассеянию.

Для п-толуолсульфоната показали реализацию гидрофобных и π - π -взаимодействий с фазами на основе ПС-ДВБ по коэффициенту селективности с алкилсульфонатами и зависимости его фактора удерживания от содержания ацетонитрила в элюенте, типичной для обращенно-фазовой хроматографии. Для азотистых оснований, нуклеозидов и аминокислот, выбранных для контроля неэлектростатических взаимодействий, продемонстрировали реализацию распределительного и адсорбционного механизмов удерживания, а для N-метилтаурина и таурина – дополнительно ионного обмена.

В качестве независимого альтернативного подхода к описанию анионообменных свойств сорбентов использовали определение их емкости в водной среде и в присутствии 90 об.% ацетонитрила, учитывая адсорбцию воды на функциональных группах фаз, по содержанию хлорида и нитрата, соответственно. Для колонок на основе силикагеля величины емкости зависели от наличия органического растворителя и рН элюента, а на основе полимерной матрицы – во всех условиях были близки.

На основании изученных механизмов удерживания модельных анионов выбрали метансульфонат в качестве нового вещества-маркера для оценки анионообменных свойств неподвижных фаз с различными матрицами в гидрофильной хроматографии. Показали слабую корреляцию коэффициентов селективности метансульфоната и рассмотренных «нейтральных» веществ с измеренным числом заряженных центров для набора фаз. Отметим, что фактор удерживания метансульфоната является лучшим параметром для сравнения сорбентов как на основе силикагеля, так и на основе полистирол-дивинилбензола.

Литература

1. *Kawachi Y., Ikegami T., Takuboa H., et al.* Chromatographic characterization of hydrophilic interaction liquid chromatography stationary phases: Hydrophilicity, charge effects, structural selectivity, and separation efficiency // *J. Chromatogr. A.* 2011. Vol. 1218. P. 5903 – 5919.
2. *Popov A.S., Spiridonov K.A., Uzhel A.S., et al.* Prospects of using hyperbranched stationary phase based on poly(styrene-divinylbenzene) in mixed-mode chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2021. Vol. 1642. P. 1 – 6.

УДК 543.544, 544.72

ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К ПОИСКУ ОШИБОК В БАЗАХ ХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ¹

Хрисанфов М.Д.^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук;

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

² МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3;

e-mail: khrisanfovsmike@gmail.com

Предложенный ранее подход к обнаружению ошибок в хроматографических базах данных протестировали на двух группах наборов модельных химических данных. Это позволило оценить эффективность фильтрации и предложить алгоритм выбора изменяемых параметров.

The approach for finding erroneous entries in chromatographic databases suggested earlier was tested using two groups of databases with generated chemical properties. Consequently, filtering efficiency was estimated and the algorithm for choosing parameters of the approach was suggested.

В газовой хроматографии широко используется база индексов удерживания NIST RI, в высокоэффективной жидкостной – времен удерживания METLIN SMRT. Они применяются как для нецелевого анализа в дополнение к масс-спектрам для сужения круга возможных кандидатов, так и для обучения предсказательных моделей – универсальных и специализированных (методом обучения с переносом) для тех веществ, которые в базах отсутствуют. При этом в каждой из этих баз порядка 100 тысяч уникальных молекул, что делает ручной поиск ошибок непродуктивным. Дублирующих записей для веществ в заданных условиях также немного – они доступны всего для 20% соединений, многие из которых являются очень распространенными.

Поэтому для поиска ошибок в таких наборах данных (NIST RI, METLIN SMRT) было ранее предложено использовать подход с голосованием пяти независимых моделей посредством «желтых карточек», которые присваивались по одной для 5% записей, наименее точно предсказанных каждой из моделей. Записи, получившие 5 (максимум) желтых карточек считали потенциально ошибочными. Таким образом в NIST 17 RI было найдено около 2000 [1], а в METLIN SMRT – около 1500 ошибочных записей [2].

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

Однако для полноценной проверки эффективности фильтрования необходимо использовать размеченные данные, для которых известно, является ли выбранная запись ошибочной. Для этого сгенерировали две группы наборов данных [3] – на базе автокорреляционных дескрипторов и на базе квантовомеханического набора QM9. В эти наборы отдельно внесли контролируемое количество ошибок двумя способами: добавлением фиксированного значения ошибки или перемешиванием выбранной доли записей (0.5-1-2.5-5-10%).

С использованием модельных наборов данных доработали алгоритм обучения моделей машинного и глубокого обучения для выбора оптимальных гиперпараметров в зависимости от целевого набора данных. Рассмотрели поведение независимых моделей при добавлении ошибок в тренировочные данные: влияние на точность предсказания, коэффициенты корреляции между ошибками предсказания разных моделей. Сравнили подходы с использованием нескольких моделей одной архитектуры и разных как возможность выбирать баланс между эффективностью фильтрования и сложностью предварительной подготовки данных. Благодаря использованию размеченных модельных наборов данных удалось оценить эффективность фильтрования – точность и полноту нахождения ошибок разных типов при разном их количестве и сравнить их с более простыми вариантами объединения предсказаний нескольких моделей. Также предложили алгоритм, позволяющий приблизительно оценить эти параметры и динамику их изменения для неразмеченных наборов данных в зависимости от граничных значений t , % (изначально, 5%) наименее точно предсказанных записей, которые считают ошибочными. В свою очередь, это позволит более гибко подобрать параметры подхода под конкретную задачу и набор данных.

Литература

1. *Khrisanfov M. D., Matyushin D. D., Samokhin A. S.* A general procedure for finding potentially erroneous entries in the database of retention indices // *Anal. Chim. Acta.* 2024. T. 1297. C. 342375.
2. *Khrisanfov M., Matyushin D., Samokhin A.* Finding potentially erroneous entries in METLIN SMRT // *J. Chromatogr. A.* 2025. T. 1745. C. 465761.
3. *Khrisanfov M., Matyushin D., Samokhin A.* Towards robust databases: an ensemble-based workflow for error detection applied to chemical data. *ChemRxiv*, 2025.

УДК 544.723.2

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДсорбЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ CO₂ ИЗ
АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА НА ZrBDC-NH₂¹**

Гайдамовичюте В.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е.

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

Разработана и верифицирована модель динамики адсорбции CO₂ на ZrBDC-NH₂ с использованием экспериментальных кривых проскока, полученных при температуре 299,15 К. Проведена калибровка коэффициента массопереноса. Рассчитана зависимость времени защитного действия колонны от концентрации CO₂ в диапазоне 0,04–2,0 % об.

A dynamic CO₂ adsorption model on ZrBDC-NH₂ was developed and validated using experimental breakthrough curves obtained at 299.15 K. The mass transfer coefficient was calibrated. The dependence of the column's service time on CO₂ concentration was calculated over the range of 0.04–2.0 vol.%.

Из-за роста выбросов CO₂ всё важнее становятся технологии его улавливания из газовых потоков. Среди перспективных методов выделяется адсорбционный метод, который сочетает высокую селективность и возможность регенерации [1]. Для эффективного проектирования адсорбционных установок необходимо учитывать динамику процесса. В связи с этим целью настоящего исследования стала разработка и верификация математической модели процесса извлечения диоксида углерода из азотсодержащих смесей (CO₂/N₂) в слое адсорбента ZrBDC-NH₂.

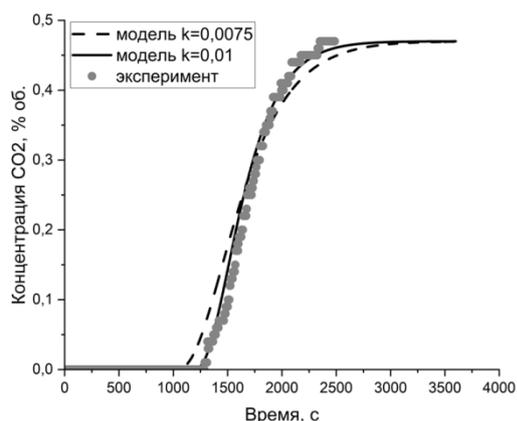


Рис. 1. Зависимость концентрации CO₂ (% об.) от времени (с): эксперимент и модель при $k = 0,0075 \text{ с}^{-1}$ и $k = 0,01 \text{ с}^{-1}$.

Модель построена на системе дифференциальных уравнений, описывающих гидродинамику потока, массоперенос и адсорбционное равновесие. Модель верифицирована по экспериментальным кривым проскока для смеси с 0,47 % CO₂ при расходе 5 л/ч и температуре 299,15К, рисунок 1. В ходе калибровки коэффициент массопереноса k уточнён: с расчётного значения 0,0075 с^{-1} до эмпирического 0,01 с^{-1} .

С помощью верифицированной модели проанализирована зависимость времени защитного действия от концентрации CO₂. Для условий, типичных для очистки

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

воздуха в помещениях, рассмотрены концентрации 0,04 %, 0,1 % и 0,14 % об. [2]; для промышленных потоков проанализированы концентрации 0,5 %, 1,0 % и 2,0 % об. Для каждого варианта определено время до достижения на выходе концентрации CO_2 , равной 10 % от входной.

Анализ полученных значений продемонстрировал зависимость времени защитного действия адсорбционной колонны к исходной концентрации CO_2 , рисунок 2. В диапазоне низких концентраций (0,04–0,14 % об.) колонна сохраняет работоспособность в течение продолжительного времени — от получаса до почти часа. Такой результат обусловлен невысокой скоростью заполнения адсорбента при малых концентрациях CO_2 , что позволяет максимально продлить рабочий цикл.

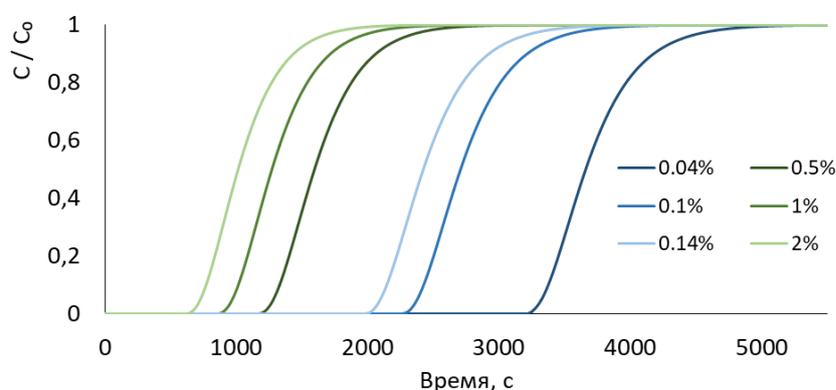


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации CO_2 (C / C_0) от времени (с) при различных входных концентрациях: 0,04–0,14 % об. (для помещений) и 0,5–2,0 % об. (для промышленных потоков).

При переходе к более высоким концентрациям (0,5–2,0 % об.) наблюдается заметное сокращение времени защитного действия — в 2–4 раза относительно низкоконтрационных режимов. Это явление объясняется ускоренным насыщением адсорбента при повышенных нагрузках по CO_2 . Установленная количественная связь между концентрацией CO_2 и временем защитного действия даёт возможность точно рассчитывать предельные нагрузки для заданного периода работы установки, что особенно важно при проектировании реальных систем. Разработанная модель позволяет оценить поведение системы при заданных параметрах входного потока и подобрать конфигурацию, обеспечивающую нужную степень очистки от CO_2 на этапе проектирования.

Литература

1. Marx D. et al. Temperature Swing Adsorption for Post combustion CO_2 Capture // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 1401–1412.
2. ГОСТ 30494–2011. Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата.

УДК 543.544

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ФЛЕКСИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В УСЛОВИЯХ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ¹**

Иванова Ю.П.

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

Методом ОФ ВЭЖХ исследованы сорбционные характеристики флексимерных производных пиримидина на поверхности пористого графитированного углерода. Рассчитанные методом теории функционала плотности значения молекулярных дескрипторов использовали для описания зависимости удерживания от структуры веществ.

The sorption characteristics of fleximer pyrimidine derivatives on the surface of porous graphitized carbon were studied using reversed-phase HPLC. Molecular descriptor values calculated using density functional theory were used to describe the dependence of retention on the structure of the compounds.

Флексимерные производные, являющиеся аналогами аза- и деаза-пуриновых оснований, могут применяться в качестве ингибиторов фермента человеческой пуриновой нуклеозидфосфорилазы (*hPNP*), участвующей в биосинтезе нуклеозидов для утилизации пуринов. Особенности химического строения, а именно наличие подвижной углерод-углеродной связи между двумя гетероциклическими фрагментами, представляют научный и практический интерес с точки зрения влияния структуры на адсорбцию. Целью данного исследования является изучение закономерностей удерживания производных пиримидина на поверхности пористого графитированного углерода методом обращённо-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Объектами исследования выбраны флексимерные производные пиримидина, синтезированные в лаборатории Молекулярных основ действия физиологически активных соединений Института молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН по методикам [1, 2]. Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе с масс-спектрометрическим детектором *Shimadzu LCMS-9030 QTOF* (Shimadzu, Япония). Элюирование азотсодержащих гетероциклов осуществляли в градиентном и изократическом режиме водно-ацетонитрильной смесью с добавлением муравьиной кислоты (0,1 об. %) со скоростью потока 250 мкл/мин. Разделение соединений осуществляли на колонке *Hypercarb Thermo*

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-13-00266-П.

Scientific (100 мм × 2.1 мм, 3 мкм, Thermo Scientific, США), заполненной пористым графитированным углеродом. Температура колонки составляла 40°C. Мертвое время хроматографической системы определяли по нитриту натрия. Ионизацию гетероциклов проводили электрораспылением, положительные ионы регистрировали в диапазоне от 40 до 1500 Да. Физико-химические параметры молекул (липофильность ($\log P$), дипольный момент (μ), поляризуемость (α), объем (V), общая (S) и полярная площадь (PSA) молекул) рассчитывали методом теории функционала плотности (с применением гибридного функционала B3LYP/6-311G*) с использованием программы *Spartan 14* для Windows (Wavefunction Inc., Ирвайн, Калифорния, США) [3].

Рассчитанные квантово-химическим методом молекулярные параметры использовали в качестве дескрипторов для оценки влияния природы заместителей на хроматографическое удерживание с применением регрессионного анализа. Полученные корреляционные уравнения, отражающие зависимость хроматографического удерживания от физико-химических параметров молекул производных пиримидина, показали хорошую взаимосвязь между экспериментальными сорбционными характеристиками и рассчитанными данными – значения коэффициента корреляции (R^2) близки к единице:

№, п/п	Корреляционное уравнение	R^2
(1)	$k = 3.646 \cdot \mu + 12.714 \cdot \log P - 2.342 \cdot \alpha + 138.008$	0.977
(2)	$k = 3.924 \cdot V - 4.498 \cdot S + 2.443 \cdot PSA + 87.260$	0.964

При рассмотрении влияния индивидуальных дескрипторов установлено, что наибольший вклад в сорбцию оказывают геометрические параметры молекул. Полученные результаты согласуются с общими представлениями об удерживании гетероциклических соединений на поверхности пористого графитированного углерода: между исследуемыми молекулами и поверхностью сорбента возникают π - π -взаимодействия, сила которых зависит от природы заместителей и геометрического строения молекул. Более точные коэффициенты корреляции могут быть получены при одновременном учете нескольких молекулярных дескрипторов, отвечающих за различные типы межмолекулярных взаимодействий.

Литература

1. Khandazhinskaya A., Eletskaaya B., Fateev I., Kharitonova M., Konstantinova I., Barai V., Azhaayev A., Huvonen M.T., Keinanen T.A., Kochetkov S., Seley-Radtke K., Khomutov A., Matyugina, E. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2021. Vol. 19. № 34. P. 7379-7389.
2. Khandazhinskaya A., Fateev I., Eletskaaya B., Maslova A., Konstantinova I., Seley-Radtke K., Kochetkov S., Matyugina E. // *Molecules*. 2023. Vol. 28. № 3. Article number 928.
3. Hehre W. J. *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations* (Vol. 2). Irvine, CA: Wavefunction. 2003.

УДК 544.032

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ Zr-W₂B₅¹**

Драник М.С.¹, Ягудин Л.Д.¹, Быкова О.А.², 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, Россия
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

e-mail: m.dranik@yandex.ru

Изучено влияние соотношения исходных компонентов на кинетические характеристики окисления композиционных порошков Zr-W₂B₅, полученных методом механического легирования. Выдвинуты предположения о механизме протекающих реакций.

The effect of the ratio of initial components on kinetic characteristics of Zr-W₂B₅ composite powders oxidation obtained by mechanical alloying was studied. Assumptions were made about the reaction mechanism.

Энергетические композиционные порошки с высокой плотностью в настоящее время представляют большой интерес для космической отрасли, например, в качестве активной метеоритной защиты, а также для оборонной промышленности. Помимо плотности важными критериями эффективности данных материалов являются степень конверсии и реакционная способность.

Цель настоящей работы – изучение влияния соотношения исходных компонентов на кинетические характеристики окисления высокоплотных энергетических композиционных порошков Zr-W₂B₅, полученных методом механического легирования.

Смеси порошков Zr и W₂B₅, взятые в различных соотношениях (35:65; 62,5:37,5 и 86:14), подвергали механической обработке в мельнице-активаторе АГО-2У в среде гексана в течение 3÷12 мин. Теоретическая плотность полученных композитов составила 9,64, 8,03 и 7,01 г/см³ соответственно.

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской и оптической лазерной дифрактометрии было показано, что длительная механическая обработка (<6 мин) приводит к внедрению твердого W₂B₅ в пластичный Zr, а также сопровождается механосинтезом фаз гидридов и карбогидридов Zr, ввиду механолиза гексана.

Результаты термоаналитических исследований свидетельствуют о многостадийном характере взаимодействия композиционных порошков с кислородом. Весьма низкая температура начала реакции (200~450 °С),

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

вероятно, связана с высокоэзотермическим окислением Zr. Увеличение длительности механической обработки для всех смесей приводит к снижению температуры начала окисления, очевидно, ввиду накопления дефектов в структуре композиционных порошков. Следует отметить, что увеличение содержания W_2B_5 в порошке приводит к снижению общего теплового эффекта. Эндотермический пик, присутствующий на всех ДСК-кривых, предположительно обусловлен испарением B_2O_3 (~850 °C).

Анализ состава продуктов окисления компактированных композиционных порошков методом РФА позволяет сделать выводы о степени конверсии. Продукты представляли собой смесь оксидов и борсодержащих соединений Zr, исходного W_2B_5 , металлического W и его низших боридов. Важно отметить, что фаза WO_3 присутствует лишь в продуктах окисления состава с теоретической плотностью 8,03 г/см³.

Совокупность полученных данных позволяет выдвинуть предположение о механизме взаимодействия компонентов композиционных порошков между собой и окислителем. Следует отметить, что во всех полученных образцах Zr реагирует полностью. Однако он принимает участие не только в реакции окисления, но также взаимодействует с W_2B_5 , в связи с чем наблюдается образование борсодержащих соединений Zr. Источник бора, W_2B_5 , в таком случае должен также претерпевать превращения, а именно разложение до низших боридов (WB , WB_2) и восстановление до W. Окисление же исходного W_2B_5 маловероятно из-за его высокой термостойкости и устойчивости к окислению.

Степень конверсии композиционных порошков с наивысшей плотностью достаточно низка. Из-за большого содержания свободного, не внедренного в металл, W_2B_5 и быстрого окисления малого количества Zr тепловыделения в процессе окисления недостаточно для перехода реакции в режим самоподдерживающейся.

В случае состава с наименьшей плотностью степень конверсии выше, но не достигает максимальной. Содержание Zr велико, однако, его окисление протекает слишком быстро, в связи с чем возможно лишь разложение изолированных в металлической матрице частиц W_2B_5 до низших боридов (WB , WB_2) и W.

Наибольшую степень конверсии можно наблюдать при окислении композиционного порошка с плотностью 8,03 г/см³. В данном случае скорость окисления Zr снижается, ввиду присутствия равномерно распределенных в металлической матрице частиц теплоемкого W_2B_5 . Однако выделяющейся в этом процессе теплоты достаточно для протекания реакции в самоподдерживающемся режиме, что приводит к образованию WO_3 .

УДК 544.723.212

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛИБДЕНА (VI) В КИСЛОЙ СРЕДЕ НА ЕГО АДСОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ¹

Терашкевич С.С., Гусева О.В.

НИЦ «Курчатовский институт»,
Россия 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1
e-mail: sereterm@gmail.com

В работе показано существование двух концентрационных областей на графике изотермы адсорбции молибдена (VI) на диоксиде титана из сернокислой среды. Переход из одной области в другую характеризуется резким изменением равновесных и кинетических параметров адсорбционного процесса и сопровождается скачком ζ -потенциала.

In present paper we demonstrated the existence of two concentration regions within the isotherm of molybdenum (VI) adsorption from a sulfuric acid solution onto titanium dioxide. Each region is distinguished with its own equilibrium and kinetic parameters of the adsorption process and a ζ -potential value changes abruptly at the borderline.

Неорганические сорбенты на основе оксидов металлов, в первую очередь – алюминия и титана, заслужили широкое признание в сфере производства медицинского радионуклида ⁹⁹Mo благодаря высоким показателям радиационной стойкости. Внедрение новых материалов и технологий в производство этого крайне востребованного диагностического радионуклида нередко осложняется разнообразием химических форм молибдена в растворе, особенно – в кислой среде. Химические соединения молибдена в растворе весьма лабильны и способны переходить друг в друга. Попытки описания равновесных и кинетических параметров адсорбционного процесса единым уравнением в широком диапазоне концентраций сорбтива зачастую приводят к сомнительным результатам, поскольку распределение форм существования молибдена имеет концентрационную зависимость.

В настоящей работе были испытаны сорбенты типа «Термоксид» марки Т-5М на основе диоксида титана со связующей присадкой ZrO₂ (5%). Сорбцию проводили из растворов серной кислоты при pH = 1.3 в присутствии фонового электролита NaNO₃ (1 М). В качестве источника молибдена использован молибдат натрия. Время экспозиции сорбента составляло одну неделю при постоянном перемешивании, соотношение фаз (Т:Ж) – 1.0 и 0.2 г/л. В кинетических исследованиях соотношение Т:Ж было увеличено до 30 г/л. Все эксперименты проводились при температуре раствора 45°C.

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

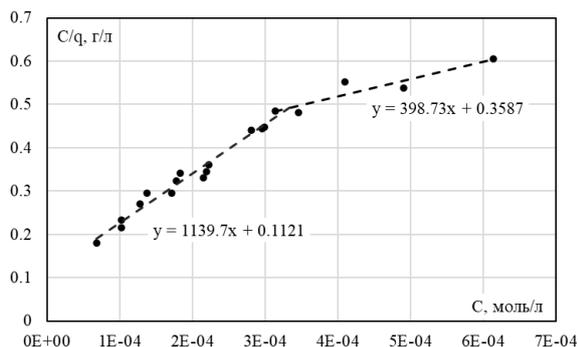


Рис. 1. Изотерма адсорбции молибдена в координатах, соответствующих линейной форме уравнения Лэнгмюра

теоретическая ёмкость сорбента (моль/г), K – константа (г/л).

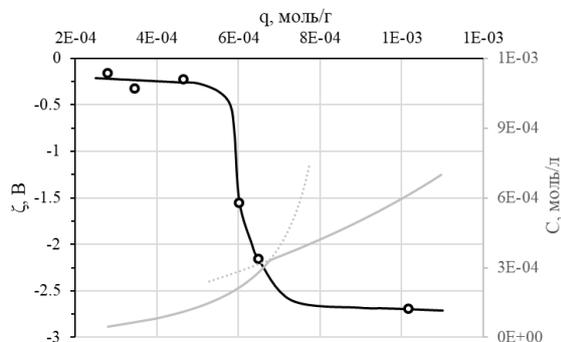


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала частиц сорбента от содержания сорбата. Серым цветом показана соответствующая равновесная концентрация сорбтива на основании ранее полученной аппроксимации.

Граница двух областей соответствует равновесной концентрации молибдена в пределах $3-4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Теоретическая оценка показывает рост ёмкости сорбента в области высоких концентраций в 2-3 раза. График зависимости ζ -потенциала частиц сорбента от удельного количества сорбата (см. Рис. 2) показывает резкий рост плотности отрицательного заряда на поверхности сорбента вблизи точки перехода из одной области в другую.

Кинетические исследования были проведены по методу ограниченного объёма. Обработка данных проводилась в рамках модели Морриса-Вебера:

$$q(t) = k\sqrt{t} + A, \#(2)$$

где t – время отбора пробы (сек.), $q(t)$ – удельное количество (моль/г) Мо на сорбенте к точке времени t , k (моль/г·сек^{0.5}) и A (моль/г) – константы. На кинетической зависимости (см. Рис. 3) можно видеть негладкое снижение скорости адсорбции при достижении сорбтивом концентрации близкой к точке перехода на изотерме, что может быть объяснено сменой механизма.

Было показано, что адсорбция молибдена на TiO_2 характеризуется существованием по крайней мере двух концентрационных областей с разными параметрами при аппроксимации (см. Рис. 1) моделью Лэнгмюра в линейной форме:

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{q_{max}} + K, \#(1)$$

где C – равновесная концентрация сорбтива (моль/л), q – удельное количество сорбата (моль/г), q_{max} –

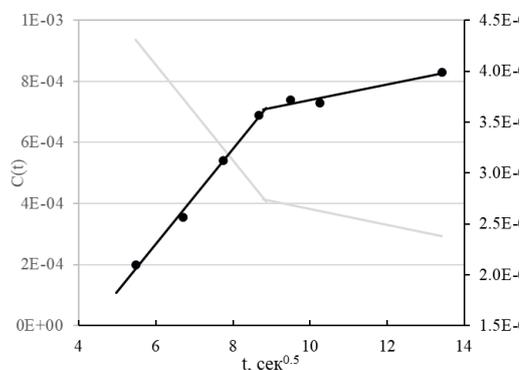


Рис. 3. Кинетическая кривая адсорбции. Серым цветом показана соответствующая концентрация сорбтива в растворе.

УДК 544.014.4

**РОЛЬ ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ И ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ
УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ В ЭФФЕКТИВНОСТИ И КИНЕТИКЕ
СВЯЗЫВАНИЯ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ**

Булкин С.А.^{1,2}, Шарифуллина Л.Р.²

¹ ИОХ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

² АГЗ МЧС России, Россия, Московская обл, г.Химки, мкр. Новогорск, ул. Соколовская, 1
e-mail: tarantul0112@mail.ru

Исследована зависимость адсорбционной эффективности и кинетики связывания хлорорганических соединений от дисперсной структуры и гидрофобности углеродных сорбентов. Установлено, что предельная емкость определяется объемом микропор, а скорость процесса лимитируется внутридиффузионным переносом, зависящим от гранулометрического состава. Комплексный учет текстурных параметров позволяет прогнозировать сорбционные свойства материалов.

The dependence of the adsorption efficiency and binding kinetics of organochlorine compounds on the dispersed structure and hydrophobicity of carbon sorbents is investigated. It has been established that the limiting capacity is determined by the volume of micropores, and the rate of the process is limited by intradiffusion transfer, depending on the granulometric composition. Comprehensive consideration of textural parameters makes it possible to predict the sorption properties of materials.

Разработка высокоэффективных и экономичных адсорбционных технологий для очистки водных сред от стойких органических загрязнителей, таких как хлорпроизводные ароматические кислоты, является актуальной задачей современности [1]. Ее решение требует глубокого понимания взаимосвязи между дисперсной структурой и химией поверхности сорбента с одной стороны, и его функциональными характеристиками (адсорбционной емкостью и кинетикой) с другой [2].

В данной работе на примере микропористых углеродных материалов марки Сибунит исследовано влияние параметров дисперсности и поверхностной энергии на эффективность и скорость связывания молекул хлорорганических соединений, таких как 3,5,6-трихлор-4-аминопикриновая кислота.

Ключевым фактором, определяющим равновесную адсорбционную емкость, является пористая структура материала [3]. Анализ методом низкотемпературной адсорбции азота показал, что эффективные сорбенты характеризуются развитой системой микропор (диаметром менее 2 нм), объем которых напрямую коррелирует с величиной предельной сорбции. Это согласуется с механизмом объемного заполнения микропор, подтвержденным для данных систем. Мезопоры (2–50 нм) выполняют транспортную функцию, обеспечивая доступ молекул сорбата к микропористой матрице, но их вклад в общую емкость незначителен.

Гидрофобная природа поверхности графитоподобного углерода, характеризующаяся высокой поверхностной энергией дисперсионной составляющей, является критически важной для эффективного связывания неполярных и слабополярных хлорорганических молекул из водной фазы. Гидрофобные взаимодействия способствуют вытеснению молекул воды из приповерхностного слоя и прочному удержанию органического сорбата.

Кинетика процесса лимитируется стадией внутридиффузионного переноса. Экспериментально установлена прямая зависимость скорости адсорбции от размера частиц сорбента: уменьшение средней крупности гранул с 0.5–1.0 мм до фракции менее 0.1 мм приводит к сокращению времени достижения равновесия в несколько раз. Это доказывает, что процесс контролируется диффузией в порах, а длина диффузионного пути, определяемая размером частицы, является ключевым кинетическим параметром.

Таким образом, для прогнозирования сорбционных свойств углеродных материалов необходим комплексный учет их текстурных характеристик: объема микропор (определяет емкость), наличия развитой мезопористой системы (обеспечивает доступ) и гранулометрического состава (определяет кинетику). Оптимизация этих параметров позволяет целенаправленно создавать сорбенты с заданными характеристиками для эффективного удаления специфических загрязнителей.

Литература

1. Булкин С.А., Шарифуллина Л.Р., Гузенков С.А. Обоснование выбора рациональных параметров сорбционных материалов, применяемых при ликвидации разливов хлорсодержащих веществ // Научные и образовательные проблемы гражданской защиты. 2023. № 1(56). С. 54-64. EDN FVWCTV
2. Булкин С.А. Зависимость скорости сорбции от характеристик углеродных сорбентов применяемых при ликвидации разливов хлорсодержащих веществ // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2022. Т. 11, № 2(58). С. 98-102. DOI 10.46548/21vek-2022-1158-0017.
3. Bulkin S.A., Vedenyapina M.D., Sharifullina L.R. Adsorption of 3,5,6-Trichloro-4-Aminopicric Acid on Sibunit in an Aqueous Medium // Solid Fuel Chemistry. 2025. Vol. 59, No. 2. P. 150-154. DOI 10.3103/S0361521924700551.

УДК 541.183

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ РАСЧЕТА АДсорбЦИИ ПАРОВ
УГЛЕВОДОРОДОВ В МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ СОрБЕНТАХ
В ДОКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ¹**

Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Ленинский проспект, 31, стр.4, Москва, Россия s-grinchenko@mail.ru*

Разработана методика расчета адсорбции в докритических условиях на микро-мезопористых адсорбентах с использованием подходов Теории объемного заполнения микропор Дубинина и уравнения Томсона-Кельвина. Полученные результаты показали удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными.

A method for calculating adsorption under subcritical conditions on micro-mesoporous adsorbents has been developed using approaches from Dubinin's Theory of volumetric filling of micropores and the Thomson-Kelvin equation. The results obtained showed satisfactory convergence with experimental data.

Технология адсорбционного хранения паров сжиженного природного газа (АСПГ), предполагающая улавливание избыточных паров сжиженного природного газа (СПГ) с помощью адсорбента с развитой пористостью, является перспективным направлением дальнейшего развития технологии СПГ. Однако, корректная оценка эффективности того или иного адсорбента, в условиях работы систем АСПГ, при отсутствии экспериментальных изотерм адсорбции в докритической температурной области (116,7-190,5 К для метана) осложняется влиянием эффекта капиллярной конденсации. В связи с чем актуальной задачей является разработка методики расчета адсорбционных равновесий легких углеводородов с учетом капиллярно конденсационных эффектов при наличии минимального количества экспериментальных данных.

Для описания адсорбции легких углеводородов в докритических условиях на адсорбентах, содержащих микро- и мезопоры учитывали: адсорбцию в микропорах, которую в первом приближении, можно охарактеризовать как адсорбцию, протекающую по механизму объемного заполнения $a_{\text{МИ}}$; адсорбцию на поверхности переходных пор $a_{\text{МЕ}}$, протекающую по механизму заполнения монослоя; и капиллярную конденсацию в мезопорах $a_{\text{К}}$ в соответствии с (1).

$$a = a_{\text{МИ}} + a_{\text{МЕ}} + a_{\text{К}} \quad (1)$$

Расчет адсорбционных равновесий метана в микропорах осуществляли с использованием подходов Теории объемного заполнения микропор Дубинина.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00184.

Величину предельной адсорбции метана в монослое на поверхности мезопор определяли по формуле:

$$a_{ME} = \rho \cdot S_{ME} \cdot \omega_{MOL} \frac{1}{\mu} \quad (2)$$

где ρ – плотность адсорбата в монослое, [г/м³]; S_{ME} – удельная поверхность мезопор, [м²/г]; ω_{MOL} – критический диаметр молекулы адсорбата, м; μ – молярная масса, [г/моль].

Для определения величины адсорбции в мезопорах при капиллярной конденсации использовали уравнение Томсона – Кельвина [1].

На рисунке 1 представлено сравнение расчетных изотерм адсорбции, полученных по уравнению (1) и экспериментальных данных.

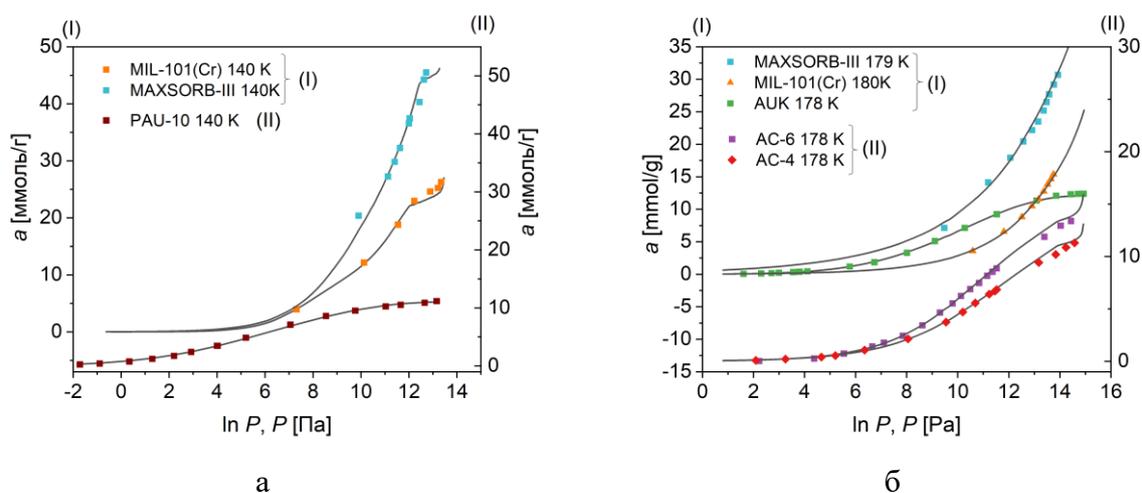


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и расчетных данных полученных по уравнению (1), на адсорбентах MIL-101(Cr) [2], MAXSORB-III [2], PAU-10 [4], AUK [3], AC-6 [5], AC-4 [5] при температурах 140 К (а) и 178-180 К (б).

Как показано на рисунке 1 расчет по уравнению (1) показывает удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными, что позволяет использовать данный подход для оценки эффективности адсорбентов в системах АСПГ.

Литература

1. Киселев А.В., Древинг В.П. / Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: Изд. Московского Университета. 1973. С. 448.
2. S. Kayal. A. Chakraborty / Activated carbon (type Maxsorb-III) and MIL-101(Cr) metal organic framework based composite adsorbent for higher CH₄ storage and CO₂ capture. Chem. Eng. J. 2018. 334. 780–788.
3. S.S. Chugaev. A.A.Fomkin. I.E. Men'shchikov. E.M. Strizhenov. A.V. Shkolin. // Adsorption accumulation of liquefied natural gas vapors. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. 56. 897–903.
4. A.A. Fomkin. / Adsorption of gases, vapors and liquids by microporous adsorbents. Adsorption. 2005. 11. 425–436.
5. I. Men'shchikov. A. Shkolin. E. Khozina. A. Fomkin. / Thermodynamics of Adsorbed Methane Storage Systems Based on Peat-Derived Activated Carbons. Nanomaterials. 2020. 10. 1379.

УДК 544.72; 543.51

**ДЕТЕКТИРОВАНИЕ АНТИБИОТИКОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ
ДЕсорбЦИОННОЙ ИОНИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ¹**

Ярыкин Д.И.

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

Проведено модифицирование и исследование поверхности детонационных наноалмазов. Применение их в качестве активной подложки для ряда органических аналитов в условиях лазерной десорбционной ионизации показало кратное увеличение чувствительности.

The surface of detonation nanodiamonds was modified and studied. Their application as an active substrate for a range of organic analytes under laser desorption ionization conditions demonstrated a significant increase in sensitivity.

Анализ низкомолекулярных соединений методом масс-спектрометрии с лазерной десорбционной ионизацией (ЛДИ-МС) затруднен из-за множества интерференционных ионов и кластеров в области низких масс. Для расширения границ применимости метода в настоящее время во всем мире ведется разработка новых матриц и наноматериалов, улучшающих параметры детектирования.

Антибиотики широко применяются в медицине и животноводстве, однако, неграмотное использование становится причиной их накопления в объектах окружающей среды и продуктах питания, провоцируя развитие резистентности патогенных микроорганизмов. Разработка физико-химических подходов для экспрессного анализа антибиотиков в различных объектах является актуальной задачей [1].

Наноалмазы (НА) представляют семейство наноматериалов, имеющих ядро с общей углеродной структурой sp^3 , но различающихся по происхождению и химии поверхности. НА привлекают внимание благодаря недорогому крупномасштабному детонационному синтезу, малому размеру первичных частиц ($\sim 4-5$ нм) с узким распределением по размерам и высокой удельной поверхности ($300-350$ м²/г). На поверхности НА находится углерод в sp^2 -гибридизации, что определяет поверхностную проводимость. НА являются перспективным наноматериалом для использования в условиях ЛДИ-МС благодаря высокой теплопроводности [2] и широким возможностям модифицирования поверхности [3].

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

Модифицирование НА было направлено на изменение содержания sp^2 углерода на поверхности НА. Процесс графитизации образцов НА осуществлен в атмосфере аргона высокой чистоты при 1000 °С. В свою очередь, для уменьшения доли графита на поверхности исходного НА проводили нагревание при 450 °С на воздухе или обработку кипящей хлорной кислотой.

НА наносили на мишень из нержавеющей стали в виде суспензии, порядок нанесения варьировался. В качестве аналитов выступили сульфаметоксазол ($C_{10}H_{11}N_3O_3S$), окситетрациклин ($C_{22}H_{24}N_2O_9$), эритромицин ($C_{37}H_{67}NO_{13}$) и колистин ($C_{52}H_{98}N_{16}O_{13}$). Анализ проводился на масс-спектрометре со встроенным времяпролетным масс-анализатором и азотным лазером (337 нм). Спектры регистрировались в диапазоне m/z 0 – 1500 Да в режимах регистрации положительных и отрицательных ионов. Оптимальная интенсивность лазера для разных аналитов составила от 60 до 75 %.

Экспериментально установлено кратное увеличение интенсивности сигнала аналитов в условиях ЛДИ-МС. Настоящая работа расширяет границы применимости метода масс-спектрометрии с лазерной десорбционной ионизацией для анализа низкомолекулярных органических соединений.

Литература

1. Grenni P., Ancona V., Barra Caracciolo A. // *Microchem. J.* 2018. V. 136. P.25-39.
2. He. H., Guo Z., Wen Y., Xu S., Liu Z. // *Anal. Chim. Acta.* 2019. V. 1090. P. 1-22.
3. 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. V. 15. P. 296-299.

УДК 544.032

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ЦИРКОНИЯ¹

Ягудин Л.Д., Драник М.С., Ширяев А.А.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
email: yagudinld@icloud.com*

Представлены результаты исследования температурной эволюции структуры и фазового состава механоактивированного в среде гексана порошка циркония. Выдвинуты предположения о механизмах механохимических превращений циркония.

The results of a study of the temperature evolution of the structure and phase composition of zirconium powder mechanically activated in a hexane medium are presented and discussed. Assumptions are made regarding the mechanisms of mechanochemical transformations of zirconium.

Металлический цирконий представляет значительный интерес в качестве компонента порошков-прекурсоров для синтеза многих практически-значимых керамических материалов. Высокоэнергетическая механообработка металлических порошков сопровождается сложными и неконтролируемыми физико-химическими процессами с образованием высокодефектных и метастабильных структур. Так, хорошо известно, что в процессе помола циркония в присутствии углеводородов наблюдается образование карбогидридов циркония [1]. Однако механизмы образования таких структур и их термическая стабильность остаются малоизученными.

Целью работы является изучение закономерностей эволюции структуры и фазового состава механоактивированного циркония в процессе его термической обработки.

Методами электронной микроскопии, элементного анализа, высокотемпературной дифрактометрии и термодесорбционной спектроскопии изучена эволюция структуры и фазового состава механоактивированного (АГО-2, 12 мин) в присутствии гексана порошка циркония.

Изучены кинетические закономерности механоактивации циркония. Определен количественный состав примесей углерода и водорода в механоактивированных образцах. Обработка в течение 12 мин приводит к увеличению содержания углерода в образцах в 20 раз, а водорода более чем в 4 раза. Показано, что механоактивация сопровождается увеличением растворимости водорода в цирконии и механосинтезом аморфизированных фаз гидрида и карбогидрида циркония. На основании результатов сделано предположение о механизмах механосинтеза гидридных фаз внедрения.

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

Образование гидридных фаз обусловлено адсорбцией молекул гексана с последующим разрывом С-Н связей и миграцией водорода в объём высокодефектного циркония.

Изучена термическая стабильность гидридных и карбогидридных фаз в условиях высокого вакуума и аргона. Результаты термодесорбционной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии свидетельствуют о сложном, многостадийном характере процесса разложения водородсодержащих фаз. В низкотемпературной области ($T \leq 400^\circ\text{C}$) доминирующими процессами являются физическая десорбция водорода и углеводородов из приповерхностных слоев и перераспределение водорода в материале, сопровождающееся восстановлением дальнего порядка в структуре приповерхностных слоев Zr и кристаллизацией $\delta\text{-ZrH}$. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается разложением гидроксида циркония.

Вне зависимости от среды, в которой проводится термообработка, при 550° наблюдается кристаллизация нанодисперсной тригональной фазы со структурой $\text{ZrC}_{0.3}\text{H}$. Высокотемпературный отжиг (850°C) в инертной среде сопровождается ее дальнейшей кристаллизацией, а в условиях вакуума приводит к разложению с образованием дефектного ZrC.

Изучена температурная эволюция кристаллической структуры фаз Zr и $\text{ZrC}_{0.3}\text{H}$ и определены их объёмные коэффициенты теплового расширения. Немонотонный характер изменения параметров ячейки, как циркония, так и его карбогидрида обусловлен перераспределением водорода в материале. Это, наряду с изменением коэффициента термического расширения карбогидридной фазы в процессе нагрева и последующего охлаждения, свидетельствует о том, что термообработка сопровождается упорядочением фазы $\text{ZrC}_{0.3}\text{H}$. Показана значительная анизотропия линейного теплового расширения циркония.

Литература

1. M. Nagumo, T. S. Suzuki, K. Tsuchida. Mat. Sci. Forum, 225-227(1) (1996). 581-586.

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

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

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

19 февраля 2026 года

УДК 667.6

**СИНТЕТИЧЕСКИЙ ВОЛЛАСТОНИТ КАК МОДИФИКАТОР
ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ¹****Ярусова С.Б.¹, Гордиенко П.С.¹, Суров О.Э.², Костин С.Д.², Андрющенко Э.Н.³**¹ *Институт химии ДВО РАН,**Россия 690022, г. Владивосток, пр.100-летия Владивостока, д.159, корп. Д;*² *Дальневосточный федеральный университет,**Россия 690922, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10*³ *Владивостокский государственный университет,**Россия 690014, г. Владивосток, ул. Гоголя, д.41**e-mail: yarusova_10@mail.ru*

Исследовано влияние синтетического волластонита из техногенных отходов в качестве модификатора финишного слоя лакокрасочного покрытия. Показано, что добавка волластонита повышает адгезионную прочность, износостойкость и снижает коэффициент трения о лёд.

The influence of synthetic wollastonite obtained from technogenic waste as a modifier for the topcoat of a paint coating has been studied. It has been shown that the addition of wollastonite increases adhesion strength and wear resistance, and reduces the coefficient of friction against ice.

Введение волластонита $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$ в лакокрасочные материалы (ЛКМ) способствует повышению твердости, износостойкости и адгезии, снижению усадки и предотвращению растрескивания. Благодаря экологической безопасности, он широко применяется в промышленных, антикоррозионных, огнезащитных и декоративных составах [1–3].

Интересным направлением исследований является применение волластонита в составе специальных ледостойких покрытий, сертифицированных классификационными обществами, поскольку традиционные лакокрасочные системы не обеспечивают полной защиты от коррозии и абразивного износа для судов ледового плавания.

В данной работе в качестве модификатора финишного слоя однокомпонентного антиобрастающего покрытия «Литум Бриз» (ООО «Литум», РФ) использовали минеральную добавку на основе синтетического волластонита из техногенных отходов [4]. Для проведения исследований использовали образцы из горячекатаной стали марки Ст3 и холоднокатаной стали марки 0.8пс в зависимости от испытания. Нанесение системы покрытий «Литум» (Литамастик 180, Литабонд, Литум Бриз) осуществлялось согласно техническому паспорту, паспорту безопасности (SDS) и руководству по нанесению данных продуктов. Предварительно в однокомпонентное противообрастающее покрытие «Литум Бриз»

¹ Синтез добавки выполнен в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (FWFN(0205)-2025-0002); исследования ЛКП – в рамках в рамках Субсидии Правительства Приморского края ПК-25-01-2.04-0007.

(финишный слой системы ЛКП) вводили полученную минеральную добавку в количестве 1% от объема ЛКМ.

В результате исследовательских испытаний систем реперных лакокрасочных покрытий (ЛКП) «Литум» и «Литум» с добавкой в финишном покрытии «Литум бриз» синтетического волластонита установлено, что адгезионная прочность после испытаний на стойкость к воздействию низкой температуры (ИСО 16276-2) для всех образцов соответствует требованиям Правил российского морского регистра судоходства (РМРС), предъявляемых в ледостойким покрытиям; адгезионная прочность (ИСО 4624) составляет менее 3 МПа и не соответствует требованиям Правил РМРС, предъявляемым в ледостойким покрытиям. Добавка синтетического волластонита в системе ЛКП «Литум» увеличивает адгезионную прочность при отрыве на 9 % и изменяет характер отрыва с лучшую сторону, но не значительно. Добавка синтетического волластонита в системе ЛКП «Литум» увеличивает стойкость к истиранию на 25%: ЛКП с добавкой волластонита может быть признано РМРС как ледостойкое (Группа 2 для судов ледового плавания, Класс II). Показатели прочности при ударе методом падающего груза, для всех образцов (ИСО 6272) составляют более 5 Дж и соответствуют требованиям Правил РМРС, предъявляемым в ледостойким покрытиям. Коэффициент трения о лед более максимального допустимого для ледостойких покрытий 0.08 по Правилам РМРС для всех образцов и не соответствует требованиям. При этом добавка синтетического волластонита в системе ЛКП «Литум» уменьшает коэффициент трения о лед в среднем на 11%. ЛКП системы «Литум» с добавкой в финишный слой синтетического волластонита частично соответствует требованиям, предъявляемым РМРС к ледостойким защитным покрытиям судов согласно п. 6.5.3 Правил классификации и постройки морских судов, часть XIII «Материалы».

Литература

1. *Dordane R., Doroodmand M.M.* Novel method for scalable synthesis of wollastonite nanoparticle as nano-filler in composites for promotion of anti-corrosive property // *Scientific Reports*. 2021. Vol. 11. 2579.
2. *Строганов В.Ф., Амельченко М.О., Сабахова Г.И.* Исследование основных прочностных и технологических характеристик, наполненных водно-дисперсионных защитных покрытий // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. № 22. С.31–33.
3. *Buyondo A.K., Kasedde H., Kirabira J.B., Yusuf A.A.* Integration of fillers in paint formulation: Comprehensive insights into methods, properties, and performance // *Results in Engineering*. 2025. Vol.26. 105543.
4. *Пат. 2595682* Российская Федерация, МПК С01В 33/24; С30В 7/10; С30В 29/34; С30В 29/62; В82В 3/00; В82У 40/00. Способ получения волластонита / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин, В.А. Степанова, И.А. Шабалин, И.Г. Жевтун. – № 2015141614/05; заявл. 30.09.2015 ; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24.

УДК 620.193:620.172.2

**КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КОМПОЗИЦИОННО-СЛОЖНОГО
СПЛАВА 45,5Ti-45,5V-4,5Cr-4,5Al (ат.%)¹****Воркель В.А., Рыбкина А.А., Игнатенко В.Э.,
Рыбкина Т.В., Маршаков А.И.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп.4
e-mail: yvorkel@mail.ru*

Для сплава $Ti_{45,5}V_{45,5}Cr_{4,5}Al_{4,5}$ (ат.%) определены плотность тока в пассивном состоянии, протяженность пассивной области, толщина пассивного слоя и потенциал депассивации в 35 г/л NaCl, а также предел прочности и относительное удлинение при разрыве.

For the $Ti_{45,5}V_{45,5}Cr_{4,5}Al_{4,5}$ (at.%) alloy, its current density in the passive state, width of the passive region, thickness of the passive layer, and depassivation potential in 35 g/L NaCl, as well as the tensile strength and relative elongation at break were determined.

Создание энергоэффективных инженерных систем, способствующих экологичному потреблению ресурсов, подразумевает и разработку легких конструкционных материалов, демонстрирующих низкую плотность, высокую прочность, достаточную пластичность и коррозионную стойкость в условиях эксплуатации изделия. Основными легкими сплавами, обладающими высокой удельной прочностью, являются сплавы на основе Mg, Al и Ti. Однако Mg- и Al-сплавы демонстрируют низкую прочность (<600 МПа), а высокопрочные Ti-сплавы уступают по пластичности [1]. Ограничения, с которыми сталкиваются традиционные металлические материалы, возможно преодолеть использованием композиционно сложных концентрированных сплавов, составы которых на срезе многокомпонентной фазовой диаграммы характеризуются его центральной частью, удаленной от вершин. Так, например, был предложен эквимоллярный TiVCrAl с плотностью $5,06 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ [2].

Чтобы предотвратить хрупкость системы Ti-V-Cr-Al, ранее было исследовано несколько составов и предложен оптимальный с точки зрения сочетания прочности и пластичности – $Ti_{45,5}V_{45,5}Cr_{4,5}Al_{4,5}$ (ат.%) [3]. Целью данной работы было определение механических свойств и установление электрохимических показателей коррозионной стойкости этого сплава. Дополнительно было проведено сравнение соответствующих характеристик с результатами аналогичных испытаний сплава ВТ6 – Ti-6Al-4V (мас.%). Сплав $Ti_{45,5}V_{45,5}Cr_{4,5}Al_{4,5}$ был получен методом вакуумно-дуговой плавки.

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

Микроструктура и фазовый состав были изучены методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Механические испытания на разрыв проводили на цилиндрических образцах. Электрохимические измерения проводили в растворе 35 г/л NaCl. Коррозионную стойкость исследовали с помощью поляризационных измерений в потенциодинамическом режиме, электрохимической импедансной спектроскопией и анализом по Мотту-Шоттки. При проведении измерений с наложением переменного сигнала электрод предварительно пассивировали в рабочем растворе при свободном потенциале, при +1,0 и +1,9 В (н.в.э.) в течение 1 часа.

Было установлено, что сплав обладает однофазной микроструктурой, характеризующейся равномерным распределением элементов и ОЦК-структурой твердого раствора. $Ti_{45,5}V_{45,5}Cr_{4,5}Al_{4,5}$ продемонстрировал незначительно меньшую прочность (820 МПа), чем ВТ6 (880 МПа), но существенно более высокую пластичность. Так, относительное удлинение при разрыве $Ti_{45,5}V_{45,5}Cr_{4,5}Al_{4,5}$ составило около 20%, в то время как для ВТ6 – примерно 16%. Вблизи потенциала коррозии $Ti_{45,5}V_{45,5}Cr_{4,5}Al_{4,5}$ продемонстрировал непротяженную область увеличения плотности тока с потенциалом до $2 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Затем плотность тока снижалась до $1,2 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, при этом ширина пассивной области составляла более 1,5 В. Для обоих сплавов при потенциале +1,6 В (н.в.э.) начинался рост плотности тока, а при +1,9 В (н.в.э.) достигался анодный пик, который, однако, не был связан с анодным растворением электрода. Истинная потеря пассивного состояния сплавом $Ti_{45,5}V_{45,5}Cr_{4,5}Al_{4,5}$ происходила при потенциале +2,7 В (н.в.э.). Сопротивление оксидного слоя и его толщина возрастали, а концентрация носителей заряда в нем уменьшалась с ростом потенциала формирования пассивной пленки. Так, $Ti_{45,5}V_{45,5}Cr_{4,5}Al_{4,5}$ и ВТ6 продемонстрировали близкие плотности тока в пассивной области и сохранение этого состояния в широком диапазоне потенциалов, соответствующих реальным условиям эксплуатации титановых сплавов. Таким образом, состав и микроструктура композиционно-сложного сплава $Ti_{45,5}V_{45,5}Cr_{4,5}Al_{4,5}$ позволили добиться лучших пластических свойств по сравнению с двухфазным ВТ6, в то же время сохранив прочностные свойства и коррозионную стойкость. Это может потенциально свидетельствовать и о высокой стойкости сплава к коррозионному растрескиванию под напряжением.

Литература

1. Y. Jia *et al.* A lightweight refractory complex concentrated alloy with high strength and uniform ductility // *Appl. Mater. Today*, 2022, Vol. 27, 101429.
2. Y. Qiu *et al.* A lightweight single-phase AlTiVCr compositionally complex alloy // *Acta Mater.*, 2016, Vol. 123, pp. 115–124.
3. D. Li *et al.* An as-cast Ti-V-Cr-Al light-weight medium entropy alloy with outstanding tensile properties // *J. Alloys and Comp.*, 2021, Vol. 877, 160199.

УДК 544.653.23

**ВЛИЯНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ, ВВЕДЕННОЙ В ЩЕЛОЧНО – СИЛИКАТНЫЙ
ЭЛЕКТРОЛИТ, НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННО –
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА
АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АД31****Гришин П.Н., Монахова Е.П., Воропаева О.О.***НИТУ МИСИС, Россия 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4
e-mail: grishin.p2014@yandex.ru*

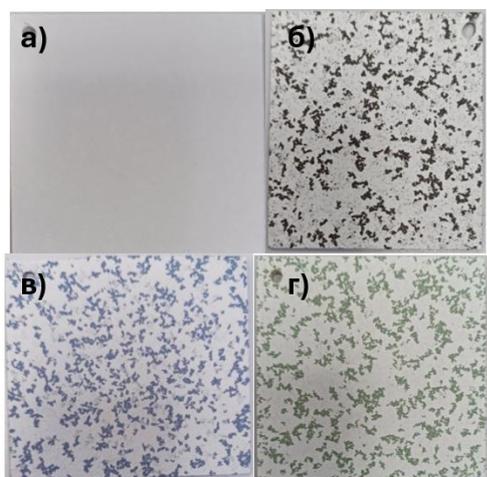
Введение борной кислоты в щелочно-силикатный электролит позволяет уменьшить сквозную пористость при проведении процессов плазменно-электролитического оксидирования с увеличением мощности, выделяемой в микро-разрядах. Последнее обусловлено изоморфным замещением Al и Si на их аналог – B и уменьшением температуры плавления оксидов.

The introduction of boric acid into the alkali-silicate electrolyte makes it possible to reduce through porosity during plasma electrolytic oxidation processes while increasing the power released in micro-discharges. The latter is due to the isomorphic substitution of Al and Si by their analog, B, and the decrease in the melting temperature of the oxides.

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) позволяет формировать покрытия с твердым слоем износостойких фаз оксидов алюминия (α -, γ - Al_2O_3) на алюминии и его сплавах, что практически недостижимо другими методами. Метод формирования износостойких покрытий в щелочном силикатном электролите в анодно-катодном режиме был впервые предложен Г.А. Марковым и его коллегами в Новосибирске [1, 2]. Благодаря своей простоте и технологическим особенностям этот метод широко применяется в нашей стране и за рубежом. В последние годы был предложен альтернативный метод, основанный на применении водных растворов с введенным тетраборатом щелочного металла. После введения буры в электролит поверхность плазменно-электролитических покрытий становится более гладкой и ровной, придавая покрытию более высокие абразивную и антикоррозионную стойкость. В частности, в [3] установили, что средний размер пор и пористость оксидного покрытия, выращенного ПЭО, уменьшалась с введением буры в электролит. Микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализы не позволяют выявить наличие бора или фаз, содержащих бор, в ПЭ покрытиях. Несомненно, что образуются твердые растворы при изоморфном замещении в оксидах Al и Si на их аналог по Периодической системе – B. При этом уменьшается температура плавления твердых растворов и происходит заполнение сквозных пор.

Свидетельствами уменьшения сквозной пористости ПЭ покрытий при введении в щелочно-силикатный электролит борной кислоты являются:

1) снижение количества плазменных анодных микрозарядов на единицу площади обрабатываемой поверхности алюминиевого сплава с одновременным увеличением мощности, выделяемой в них; 2) формирование более плотных слоев ПЭ покрытия с оплавленной его поверхностью; 3) более высокие значения амплитудных анодных и катодных составляющих напряжения при проведении процессов ПЭО; 4) появление кристаллических фаз в ПЭ покрытии, сформированного на основе аморфного диоксида кремния; 5) получение двухцветных декоративных покрытий на алюминиевых сплавах при функционировании мощной плазменных микрозарядов на поверхности рабочего электрода.



Покрытия, полученные после двухэтапной обработки сплава АД31 в силикатном водном растворе с введенной в него борной кислотой и после последующей их ПЭО с добавлением в электролит специальных компонентов. (рис. 1).

Рис. 1. Декоративные покрытия: а) после ПЭО алюминиевого сплава на I этапе; б), в), г) после ПЭО на II этапе, со специальными компонентами

Представлены модельные представления о влиянии бора на уменьшение сквозной пористости в ПЭ покрытиях с увеличением мощности, выделяемой в плазменных микрозарядах. Последнее позволяет значительно улучшить функциональные свойства покрытий и получать декоративные двухцветные покрытия на алюминиевых сплавах.

Литература

1. Николаев А.В., Марков Г.А., Пещевицкий Б.Н. Новое явление в электролизе // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 5. С. 32-33.
2. Марков Г.А., Слонова А.И., Терлеева О.П. Стадийность в анодно-катодных микроплазменных процессах // Электрохимия. 1989. Т. 25. Вып. 11. С. 1473-1479.
3. Ding, Yipu & Xu, Guangming & Liu, An & Liu, Ping & Zhang, Liankun & Fan, Zhanshuai & Lu, Nailin. (2024). Influence of borax on the structure and tribological properties of aluminum alloy plasma electrolytic fluorination film layer. *Surface and Coatings Technology*. 490. 131175. 10.1016/j.surfcoat.2024.131175.

УДК 620.197.3

**ПРИМЕНЕНИЕ КАМЕРНЫХ ИНГИБИТОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ С
ТЕРМОДИФФУЗИОННЫМ ЦИНКОВЫМ ПОКРЫТИЕМ¹****Деменьшина П.С.^{1,2}**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. с. 33e-mail: DPolina2@yandex.ru

С целью повышения коррозионной стойкости стали с термодиффузионным цинковым покрытием в работе проведена сравнительная оценка эффективности ряда веществ, выбранных в качестве камерных ингибиторов коррозии. По результатам электрохимических и ускоренных коррозионных методов испытаний установлено, что наибольший защитный эффект для исследуемых материалов демонстрирует винилтриметоксисилан.

In order to increase the corrosion resistance of steel with thermodiffusion zinc coating, the effectiveness of a number of substances selected as chamber corrosion inhibitors was studied. Based on the results of electrochemical and accelerated corrosion methods, it was found that vinyltrimethoxysilane demonstrates the greatest protective effect for the studied materials.

Одним из наиболее распространенных и эффективных методов защиты стали является нанесение цинковых покрытий, которые обеспечивают как механическую защиту стальной подложки, так и электрохимическую, обусловленную большей электроотрицательностью цинка [1]. Термодиффузионное цинкование осуществляется при высоких температурах, позволяет получать сплошное, равномерное и прочно сцепленное со стальной основой покрытие, что обеспечивает повышенную коррозионную стойкость и долговечность. Однако даже такие покрытия требуют дополнительной защиты с целью продления срока службы металлоизделия. Это обуславливает необходимость поиска дополнительных методов защиты, среди которых важное место занимает применение ингибиторов коррозии.

Последние годы развивается метод камерной защиты, который заключается в экспозиции металлоизделия совместно с навеской камерного ингибитора (КИН) в герметичной камере при повышенной температуре в течении короткого времени. В качестве КИН используются малолетучие (при н.у.) вещества. Во время обработки ингибитор адсорбируется на поверхности, формируя тонкие пленки, способные защищать металл от атмосферного воздействия после извлечения его из камеры [2-3].

В связи с этим, в ходе исследования, была оценена эффективность различных КИН (2-этилгексановая кислота, винилтриметоксисилан (ВТМС), смесь 2-этилгексановой кислоты с уротропином) для повышения коррозионной стойкости стали с термодиффузионным цинковым покрытием.

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

Оценка защитной способности произведена при помощи спектроскопии электрохимического импеданса, вольтамперометрии, ускоренных и натуральных коррозионных испытаний.

В ходе ускоренных коррозионных испытаний регистрировали время до появления первых коррозионных поражений цинкового покрытия ("белая коррозия") и стальной подложки ("рыжая коррозия"). С практической точки зрения, наиболее значимым параметром является показатель коррозионной стойкости стальной основы. Установлено, что ВТМС является наиболее эффективным ингибитором для стали с термодиффузионным цинковым покрытием, увеличивая коррозионную стойкость цинкового слоя в 11,5 раз, а стальной основы – в 10 раз. Эффективность ВТМС подтверждалась результатами электрохимических исследований.

Натурные испытания проводились на московской коррозионной станции в условиях городской атмосферы. Результаты исследований представлены в таблице.

Результаты натуральных испытаний на московской коррозионной станции образцов стали с термодиффузионным цинковым покрытием. Условия камерной обработки: температура 100°C, продолжительность 1 ч, время выдержки на воздухе после обработки 24 ч.

Обработка	Время до появления первых коррозионных поражений цинкового покрытия, мес.	Время до появления первых коррозионных поражений стали, мес.
Исходное состояние	2	>13
ВТМС	>13	>13

Как и в случае ускоренных коррозионных испытаний фиксировали два параметра: время до появления первых коррозионных поражений на цинковом покрытии и стальной подложке. На данный момент можем говорить о коррозии термодиффузионного цинкового покрытия на образцах в «исходном состоянии», на которых коррозия наступила спустя два месяца испытаний. Образцы, обработанные в парах ВТМС, стоят уже более 13 месяцев без коррозионных поражений. Эксперимент не закончен и продолжается по сей день.

Литература

1. *Окулов В.В.* Цинкование. Техника и технология. Москва: Глобус, 2008
2. *Гончарова О.А., Лучкин А.Ю., Андреев Н.Н.* Камерная защита меди от атмосферной коррозии соединениями класса триазолов // Коррозия: материалы, защита. 2019. № 6. С. 22-30.
3. *Luchkin A.Y., Makarova O.S., Vesely S.S. et al.* Ethylhexanoic acid as a chamber inhibitor of zinc-plated steel // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2023. Vol.12. № 2. P. 586-596.

УДК 54.057

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА И МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА
ФОРМИРОВАНИЕ РУТИЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ
ГЕКСАФТОРОТИТАНАТА АММОНИЯ¹****Гордиенко П.С.¹, Суховой В.В.¹, Замаева А.-Л.В.², Ярусова С.Б.¹**¹ *Институт химии ДВО РАН,**Россия 690022, г. Владивосток, пр.100-летия Владивостока, д.159, корп. Д;*² *Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,**Россия, 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д.159**e-mail: yarusova_10@mail.ru*

Изучено влияние температуры обжига и материала подложки на превращение анатаза в рутил из $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Показано, что прессование в таблетки и использование платиновой подложки снижают температуру и повышают полноту фазового перехода.

The influence of calcination temperature and substrate material on the conversion of anatase to rutile from $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ was studied. It has been shown that compression into tablets and the use of a platinum substrate reduces the temperature and increases the completeness of the phase transition.

Диоксид титана является незаменимым многофункциональным материалом для защитных покрытий [1]. Полиморфная модификация диоксида титана является ключевым фактором, определяющим его практическое использование. Для пигментных целей применяется исключительно рутильная форма, свойства которой модифицируют различными неорганическими или органическими добавками. Необратимый переход анатаза в рутил не характеризуется одной температурой, а происходит в диапазоне 400–1000 °С. Скорость и температура этого процесса существенно зависят от ряда условий, включая природу прекурсоров, морфологию кристаллов анатаза, материал оборудования, состав газовой среды, размер частиц и введение легирующих примесей.

Цель данного исследования – изучить условия образования рутильной модификации диоксида титана из гексафторотитаната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Для получения анатаза в платиновую чашку или в кварцевую лодочку помещали $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (х.ч.) и нагревали на воздухе в муфельной печи SNOЛ 6,7/1300 (Литва), добавляя воду со скоростью ~ 0,1 мл/сек. Сначала вели нагрев до 250 °С, выдерживали 30 мин при данной температуре. Далее температуру повышали на 50 °С, выдерживали еще 30 мин, и так повторяли до температуры 450 °С включительно. Далее температуру повышали до 700 °С и выдерживали в течение 3 ч. Выход TiO_2 по титану составляет порядка 99 %. Из полученного порошка анатаза отбирали навески, часть из которых прессовали в таблетки ($h=1,6$ мм; $d=12,5$ мм) под давлением 7 т/см², часть

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (FWFN(0205)-2025-0002, тема 2)

оставляли в виде порошка. И далее обжигали в муфельной печи в платиновой чашке при температурах в интервале 800–1000 °С.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex II (Cu-K α , 30 кВ, 15 мА, монохроматор) при скорости 1°/мин и шаге 0,02° для регистрации основных пиков анатаза/рутила.

В результате проведенных исследований установлено, что порошки анатаза для трансформации в рутил требуют более высокой температуры прокаливания, чем образцы, спрессованные в таблетки. Так, при прокаливании порошка анатаза (полученного пирогидроллизом гексафторотитаната аммония на кварце) рутил был впервые обнаружен нами при температуре 1000 °С (44,4 %). Тогда как для спрессованного образца анатаза температура перехода снижается до 900 °С (6,2% рутила), а при температуре в 1000 °С при использовании аналогичного образца, фазовый переход, рассматриваемый в данной работе, завершается полностью (рис. 1).

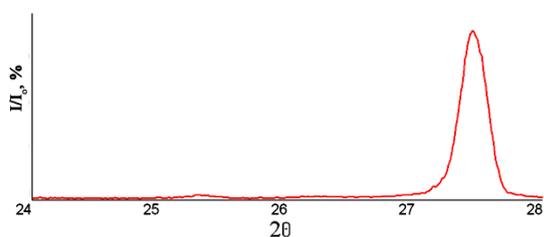


Рис. 1. Дифрактограмма продукта отжига спрессованного анатаза, предварительно полученного ступенчатым пирогидроллизом $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ на кварцевой подложке

При отжиге анатаза в виде порошка (полученного пирогидроллизом гексафторотитаната аммония на платине) при температуре 1000 °С в течение 1 ч переход анатаз-рутил практически завершается (97% рутила). В то время как при температуре отжига 900 °С образец полностью состоит из анатаза, а таблетка содержит 14,6% рутила. Образование рутила впервые фиксируется при температуре 850 °С в таблетке (2,7% рутила). Таким образом, для направленного синтеза целевой рутильной модификации диоксида титана из гексафторотитаната аммония рекомендуется использовать прессование полученного из него порошка анатаза в таблетки для снижения температуры и увеличения полноты фазового перехода, а также применение платиновой подложки для интенсификации процесса превращения анатаза в рутил. Полученные данные важны для оптимизации технологических режимов получения пигментного диоксида титана с заданными структурными характеристиками.

Образование рутила впервые фиксируется при температуре 850 °С в таблетке (2,7% рутила). Таким образом, для направленного синтеза целевой рутильной модификации диоксида титана из гексафторотитаната аммония рекомендуется использовать прессование полученного из него порошка анатаза в таблетки для снижения температуры и увеличения полноты фазового перехода, а также применение платиновой подложки для интенсификации процесса превращения анатаза в рутил. Полученные данные важны для оптимизации технологических режимов получения пигментного диоксида титана с заданными структурными характеристиками.

Литература

1. Middlemas S., Fang Z.Z., Fan P. A new method for production of titanium dioxide pigment // Hydrometallurgy. 2013. Vols. 131–132. P. 107-113.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.002>

УДК 620.197.3

**ЗАЩИТА СТАЛИ Ст3 ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ КАМЕРНЫМИ
ИНГИБИТОРАМИ НА ОСНОВЕ ОКТАДЕЦИЛАМИНА И 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА¹****Караулова А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.**e-mail: karaul11@yandex.ru*

Исследованы защитные свойства камерных ингибиторов коррозии стали Ст3 на основе октадециламина и бензотриазола. Установлены оптимальные параметры камерной обработки стали их смесью. Кроме того, проанализированы пути ускорения камерной обработки стали смесевым ингибитором.

This study investigates the protective properties of organic corrosion inhibitors for St3 steel based on octadecylamine and benzotriazole. The optimal parameters for the vapor-phase treatment of steel with this inhibitor mixture are established. Furthermore, specific methods to shorten the duration of the treatment process are analyzed.

Камерная обработка (КО) – это альтернативный метод парофазной защиты металлоизделий от коррозии, который заключается в их экспозиции в герметичном объёме (камере) при повышенной температуре в парах малолетучих при комнатной температуре соединений или их смесей [1]. В ходе такой обработки на металлической поверхности формируются защитные адсорбционные плёнки, толщина которых достигает десятков нанометров. Такой метод парофазной защиты показал свою эффективность на меди, латуни, стали, цинке и оцинкованной стали, алюминиевых сплавах [2-6].

Смесь октадециламина (ОДА) и 1,2,3-бензотриазола (БТА) является эффективным камерным ингибитором (КИН) атмосферной коррозии углеродистой стали и превосходит по защитным свойствам индивидуальные соединения [7].

Коррозионными, электрохимическими и физическими методами были изучены свойства адсорбционных слоёв ОДА, БТА и их смеси на поверхности углеродистой стали.

В ходе коррозионных испытаний при периодической конденсации влаги были подобраны оптимальные температура и продолжительность КО стали Ст3 смесью ОДА и БТА: 120°C и 1 час.

Было установлено, что защитные свойства КИН находятся в зависимости от соотношения их компонентов и от способа их введения в камеру. Наибольшее защитное последствие ингибитора достигалось при соотношении компонентов 1:1 по молям. Гомогенизированная смесь ОДА и

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

БТА характеризовалась антагонизмом защитного действия, а при отдельном введении в камеру этих же компонентов антагонизм между ними исчезает.

По результатам электрохимических испытаний: потенциодинамической поляризации и спектроскопии электрохимического импеданса стальных электродов, установлено, что смесевые ингибиторы на основе ОДА и БТА обеспечивают защиту металла за счёт стабилизации пассивного состояния стали и блокировки её поверхности адсорбционными слоями.

Эллипсометрическим методом были измерены толщины плёнок, формирующихся в ходе КО исследованными в данной работе ингибиторами. Во всех случаях толщина адсорбционного слоя достигала нескольких нанометров.

Проанализированы пути ускорения камерной обработки без потери эффективности ингибиторной защиты. Перемешиванием воздуха в камере удавалось сократить время КО в 4 раза, а повышение оптимальной температуры до 200°C позволяло также сократить продолжительность КО до 15 мин и увеличить время защитного последствия практически в 10 раз.

Литература

1. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии // Практика противокоррозионной защиты. - 2017.- № 4. - С. 4–7.
2. Goncharova O.A., Luchkin A.Y., Andreev N.N., Grafov O.Y. et al. Chamber Protection of Zinc with Ethylhexanoic Acid // Materials. - 2023. - Vol. 16. - № 10. - P. 3679.
3. Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreeva N.P., Kasatkin V.E. et al. Mutual Effect of Components of Protective Films Applied on Copper and Brass from Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors // Materials. – 2022. – Vol. 15. – № 4. – P. 1541.
4. Luchkin A.Y., Makarova O.S., Vesely S.S., Goncharova O.A. et al. Ethylhexanoic Acid as a chamber inhibitor of zinc-plated steel // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. - 2023. - Vol. 12. - № 2. - P. 586–596.
5. Luchkin A.Yu., Tsvetkova I.V., Kuznetsov I.A., Makarova O.S. et al. Chamber inhibitors of steel corrosion based on lauric acid, octadecylamine, and their mixtures // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. - 2023. - Vol. 12. - № 4. - P. 1734–1748.
6. Goncharova O.A., Kuznetsov D.S., Andreev N.N., Kuznetsov Yu I. et al. Corrosion screening of chamber inhibitors for an aluminum alloy // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2019. – Vol. 8. – № 2. – P. 257-267.
7. Luchkin A.Y., Goncharova O.A., Andreeva N.P., Kasatkin V.E. et al. Mutual Effects of Components of Protective Films Applied on Steel in Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors // Materials. – 2021. – Vol. 14. – № 23. – P. 7181.

УДК 620.197

МОЛИБДАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМГЗ¹**Коновалов А.С.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4,
E-mail: osypkz@outlook.com*

Алюминиевые сплавы являются востребованными конструкционными материалами в различных отраслях промышленности, благодаря высокому соотношению прочности к весу. С целью повысить коррозионную стойкость алюминиевого сплава АМгЗ были исследованы экологически безопасные молибдатные конверсионные покрытия и модифицирующие добавки к ним.

Aluminum alloys are popular structural materials in various industries due to their high strength-to-weight ratio. To improve the corrosion resistance of the АМgЗ aluminum alloy, environmentally friendly molybdate conversion coatings and modifying additives were studied.

Наличие в их составе алюминиевого сплава АМгЗ интерметаллидов Al_3Mg_2 и Mg_2Si может приводить к активной питтинговой коррозии, особенно в условиях хлоридсодержащей коррозионной среды [1, 2]. Одним из способов противокоррозионной защиты является нанесение конверсионных покрытий методом химического оксидирования. Молибдаты в качестве замены токсичным хроматам в составе оксидирующих растворов зачастую рассматривались только в качестве ингибиторов. Поэтому в данной работе было проведено исследование модифицирующих добавок и их комбинаций для экологически безопасного конвертирующего состава на основе молибдата.

Комплексом коррозионно-электрохимических методов были исследованы противокоррозионные свойства ультратонких конверсионных покрытий, полученных методом химического оксидирования в растворах на основе молибдата натрия и фосфорномолибденовой кислоты (ФМК), по отношению к алюминиевому сплаву АМгЗ, и проведён сравнительный анализ их противокоррозионных свойств.

Для детального исследования состава оксидных плёнок использовали метод масс-спектрометрии. Было показано, что покрытия, полученные в растворе на основе ФМК, в большей степени зависят от её концентрации в составе раствора, но при этом высокие концентрации могут приводить к деструкции покрытия. Свойства покрытий, полученных в составе на основе

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

молибдата натрия, наоборот, мало зависят от его концентрации в растворе и стабильны с точки зрения структуры.

С помощью поляризационных измерений и рентгенофотоэлектронного микроанализа были исследованы модифицирующие добавки к конвертирующему составу на основе молибдата натрия: трилон Б, тетраборат натрия, силикат натрия, нитрат магния. Каждая из этих добавок по-разному взаимодействует с покрытием при его образовании, что позволило сравнить их эффективность, взаимодействие, определить состав и свойства модифицированных покрытий.

Особенностью исследованных оксидных плёнок является их последующая обработка в органических ингибиторах коррозии. Среди модифицированных покрытий наибольшие защитные свойства, в том числе, после обработки раствором ингибитора, показывают покрытия, полученные в растворах с добавлением силиката натрия и нитрата магния.

Литература

1. Кузенков Ю.А., Ануфриев Н.Г., Олейник С.В., Фан Ба Ты, Филичев Н.Л., Карпов В.А. Противокоррозионная защита алюминиевых сплавов АМгЗ и Д16 бесхроматными конверсионными покрытиями в условиях морского тропического климата. // Коррозия: материалы, защита. 2019, № 4, с. 31-36
2. Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов. Под ред. Джозефа Р. Дейвиса. М.: НП «АПРАЛ», 2016, С. 333.

УДК 620.193.7

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ
20Co-48Fe-30Cr-2Mo СПЛАВА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ 3,5 % NaCl****Кудашёв М.А.***ИМЕТ РАН, Россия 119334, г. Москва, Линенский проспект, д.49**e-mail: akudashev@imet.ac.ru*

Проанализирована коррозионная стойкость магнитотвердого сплава, полученного методом порошковой металлургии и исследовано влияние термической обработки (ТО) на потенциал коррозии и плотность тока коррозии. Полученные результаты свидетельствуют о возможности регулирования коррозионной стойкости ТО.

The corrosion resistance of a hard magnetic alloy produced by powder metallurgy was analyzed, and the effect of heat treatment (HT) on the corrosion potential and corrosion current density was investigated. The obtained results demonstrate the possibility of regulating the corrosion resistance of HT.

Сплавы FeCrCo разработаны в 1970-х годах [1]. Они получили большое внимание из-за высокой обрабатываемости, намного превосходящей сплавы AlNiCo₅, которые часто используются в практических приложениях [2]. FeCrCo может быть изготовлен в виде тонких проводов или листов для применения в магнитных системах электродвигателей, телефонных трубок, принтеров и т.д. По сравнению с SmCo, который известен высокой термической стабильностью, FeCrCo уступает по магнитным свойствам, но сохраняет высокую пластичность и максимальную среди всех магнитов прочность и ударную вязкость [3]. Также SmCo, как и NdFeB, имеют низкую коррозионную стойкость. В научных статьях отсутствует оценка коррозионной стойкости FeCrCo магнитов, так как наибольшее внимание со стороны потребителя уделяется именно сравнению эксплуатационных свойств. Оценки коррозионного поведения не представлено, и поэтому актуальным становится именно оценка коррозионного поведения магнитотвердого FeCrCo в хлористых системах, как одной из самых агрессивных сред.

Для получения магнитов в данной работе промышленно выпускаемые порошки механически смешивали в течение 3 часов, далее порошковую смесь прессовали в холодную и гидростатически, спекали в вакуумной печи и переплавляли на аргонодуговом плавильном агрегате. Проводили закалку в воду с 1300 °С. Далее проводили ступенчатую термическую обработку.

Анализ структуры провели на оптическом микроскопе «Альтами 5М». Все электрохимические измерения провели на потенциостате Elins P20X8. Для исследования использовали хлорсеребряный электрод сравнения. Вспомогательным электродом был графитовый стержень.

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые сплава 20Co-48Fe-30Cr-2Mo после спекания, закалки и различной ТО. На всех образцах,

кроме закаленного, наблюдалось отсутствие области пассивации при анодной поляризации, что свидетельствует о неустойчивой пассивной пленке на этих образцах в хлорид-содержащем электролите. Плотность тока коррозии и потенциал коррозии указаны в таблице 1.

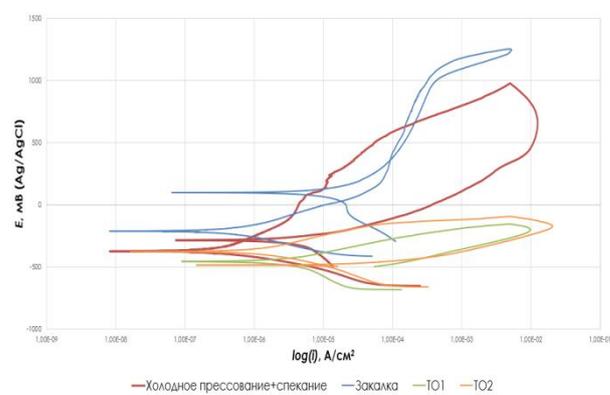


Рис. 1. Поляризационные кривые сплава 20Co-48Fe-30Cr-2Mo после различных ТО.

Плотность тока коррозии спеченного и закаленного образца практически идентичны, однако у закаленного образца более благородный потенциал коррозии и имеется область пассивации. Образцы после ТО имеют плотности тока коррозии одного порядка, но у образца с ТО2 практически в два раза меньше плотность тока коррозии, чем у образца с ТО1.

Таблица 1
Влияние ТО на коррозионные и магнитные характеристики сплава 20Co-48Fe-30Cr-2Mo

Параметры	Тип образца			
	спеченный	закаленный	ТО1	ТО2
Потенциал коррозии, мВ	-375,2	-215,2	-456,6	-376,5
Плотность тока коррозии, А/см ²	$2,61 \cdot 10^{-7}$	$4,94 \cdot 10^{-7}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$	$1,11 \cdot 10^{-6}$
	–	–	14,7	11,1
Магнитная индукция B_r , Тл	–	–	0,89	0,87
Коэрцитивная сила H_c , кА/м	–	–	44,68	35,96

Литература

1. H. Kaneko, M. Homma, K. Nakamura and M. Miura, "Fe-Cr-Co permanent magnet alloys containing silicon," in IEEE Transactions on Magnetics, vol. 8, no. 3, pp. 347-348, September 1972, doi: <https://doi.org/10.1109/TMAG.1972.1067517>.
2. A Hütten, G Reiss, W Saikaly, G Thomas, Origin of giant magnetoresistance in conventional AlNiCo5 magnets, Acta Materialia, Volume 49, Issue 5, 2001, Pages 827-835, ISSN 1359-6454, [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00392-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00392-X).
3. Zubair Ahmad, A. ul Haq, Mi Yan, Zafar Iqbal, Evolution of phase, texture, microstructure and magnetic properties of Fe-Cr-Co-Mo-Ti permanent magnets, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 324, Issue 15, 2012, Pages 2355-2359, ISSN 0304-8853, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.040>.

УДК 620.197.3

**ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИЕВОМ
СПЛАВЕ АМg6 ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛКИЛФОСФАТОВ¹****Куделина А.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
e-mail: kudelina99.99@mail.ru*

В работе впервые показана возможность получения защитных пленок на поверхности алюминиевого сплава АМg6 из водных растворов смеси эфиров моно- и дидодецилфосфата (ДДФ). Защитные свойства получаемых пленок определяли электрохимическими и коррозионными испытаниями.

The paper shows for the first time the possibility of obtaining protective films on the surface of the АМg6 aluminum alloy from aqueous solutions of mono- and didodecyl phosphate (DDP) esters mixture. The protective properties of the obtained films were determined by electrochemical and corrosion tests.

Алюминиевые сплавы активно используются в качестве конструкционных материалов благодаря высокой устойчивости к коррозии в атмосферных условиях, обусловленной образованием на их поверхности защитной оксидной пленки. Тем не менее, во влажной среде присутствие агрессивных хлорид-ионов может вызывать локальное разрушение такой естественной пленки, что существенно снижает долговечность изделий из алюминиевых сплавов [1].

Ранее для улучшения коррозионной стойкости алюминия и его сплавов в качестве ингибиторов коррозии (ИК) применялись соединения шестивалентного хрома, поскольку они способны «самозалечивать» мелкие повреждения защитных покрытий. Однако из-за высокой токсичности хроматов их применение сегодня строго ограничено, и на смену им приходят более экологически безопасные ингибиторы коррозии [2].

В течение последних двадцати лет супергидрофобные (СГФ) покрытия привлекают значительное внимание ученых благодаря своему потенциалу применения: получению самоочищающихся поверхностей, разделению нефти и воды, предотвращению обледенения, а также защите металлов и сплавов от коррозионного разрушения [3].

К числу наиболее распространенных органических ИК относятся фосфорсодержащие соединения. Среди них особый интерес с экологической точки зрения представляют алкилфосфаты (эфиры фосфорной кислоты),

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках НИОКТР (2025-2027 г.) «Развитие физико-химических основ процессов коррозии металлов и сплавов и методов их защиты» (регистрационный номер 125012200581-1).

эффективность которых обусловлена способностью образовывать комплексы и формировать гидрофобные пассивные пленки [4].

В работе была изучена возможность получения СГФ защитных пленок из водных растворов смеси эфиров фосфорной кислоты (моно- и дидодецилфосфата, ДДФ) на поверхности алюминиевого сплава АМгб после предварительного лазерного текстурирования. Устойчивость полученных покрытий сравнивалась с аналогичной обработкой поверхности сплава в этанольном растворе ДДФ, а также водном и этанольном растворах додецилфосфоновой (ДДФК) кислоты.

Обработка сплава в водном растворе ДДФ при $C=10$ ммоль/л приводит к формированию на поверхности СГФ пленки, для которой величина краевого угла оказывается наибольшей ($\Theta_c=157^\circ$), в то время как для этанольного раствора того же соединения $C=10$ ммоль/л это значение не превышает 156° . Менее эффективной в достижении СГФ состояния оказался водный раствор ДДФК с $C=1$ ммоль/л, а значение Θ_c составило всего 153° .

Поляризационные измерения в нейтральном боратном буферном растворе, содержащем $0,01$ М NaCl, и в более агрессивном $0,05$ М NaCl свидетельствуют о высокой способности СГФ пленок ДДФ препятствовать локальной депассивации сплава хлоридами. Лучшей защитной способностью обладают пленки, сформированные из водного раствора ДДФ. Высокая защитная эффективность этих СГФ слоев также подтверждается коррозионными испытаниями в $0,05$ М NaCl и в условиях влажной атмосферы. Время до появления первых коррозионных поражений (τ_1) в хлоридном растворе составило 11 сут., в то время как для ДДФК_{водн} τ_1 составило только 3 сут. Аналогичная ситуация наблюдалась и в условиях влажной атмосферы. Так, время до появления первых коррозионных поражений оказывается в 4–7 раз больше, чем для образцов без СГФ покрытия, и превосходит по защитной способности пленки, сформированные в растворе 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. *Zhang D., Wang L., Qian H., Li X.* Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // J. Coat. Technol. Res. 2016. Vol. 13. no. 1. P. 11–29.
4. *Tracyaand D.J., Reiersen R.L.* Commercial synthesis of monoalkyl phosphates // J. Surfactants and Detergents. 2002. Vol. 5. no. 2. P. 169–172.

УДК 544.654.2

ДИФФУЗИОННОСВЯЗАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Ni, Co и Cr

Малий И.В., Крутских В.М., Поляков Н.А.

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

e-mail: 5krestonossec5@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. Так же рассматривалось покрытие Ni-P на металл-основе Ст3 и покрытие Cr на Cu.

This paper examines the possibility of forming diffusion bonds both between individual layers of two-layer Ni-Co-P/Cr and Co-P/Cr galvanic coatings and with the St3 base metal. The Ni-P coating on the St3 metal base and the Cr coating on Cu were also examined.

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.

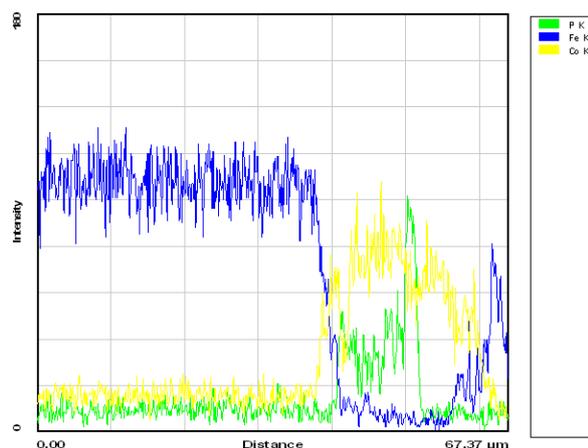


Рис. 1. Fe/Co-P после термообработки 1 ч. 700 °С

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 так же рассматривалось покрытие Ni-P.

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).

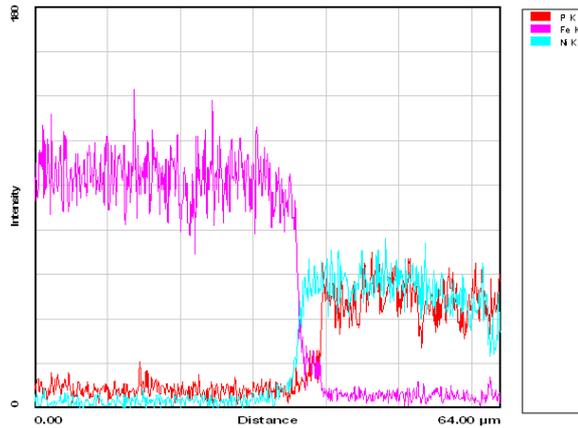


Рис. 2. Fe/Ni-P после термообработки
1 ч. 700 °С

Диффузионный отжиг проводили в вакууме. Распределение элементов в слоях исследовали на шлифах методом микрорентгеноспектрального анализа, микроструктуру шлифов - с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 1, 2). Диаграммы с распределением элементов позволили проанализировать ширину диффузионных связей.

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, Ст3/Co-P и Cu/Cr. В системе Cu/Cr рассматривается образование диффузионных связей для композиционного хромового покрытия с включениями ультрадисперсных алмазов, а также хромовое покрытие без включений.

Литература

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

УДК 620.193.41 + 544

КОРРОЗИЯ МЕДИ В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ¹Митрушонкова А.К., Андреева Т.Э., Авдеев Я.Г.

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

e-mail: mitrushonkova@mail.ru

Обсуждены некоторые термодинамические аспекты коррозии металлической меди в растворах минеральных кислот. На основании анализа диаграммы Пурбе системы Cu–H₂O выделены процессы, которые могут приводить к коррозионному разрушению этого металла. Приводятся сведения о кинетике коррозии меди в растворах соляной кислоты.

Some thermodynamic aspects of metallic copper corrosion in mineral acid solutions are discussed. Based on the analysis of the Pourbaix diagram of the Cu–H₂O system, processes that can lead to corrosion destruction of this metal are identified. Information on the kinetics of copper corrosion in hydrochloric acid solutions is provided.

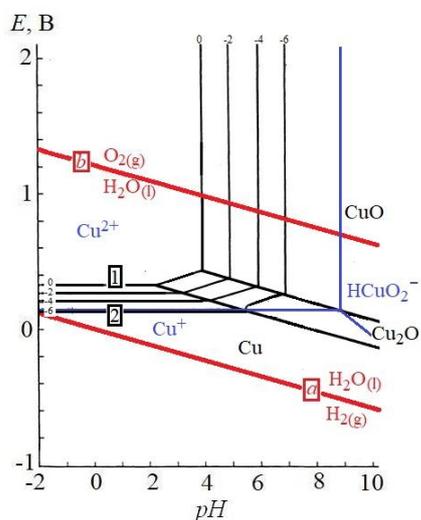
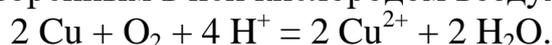
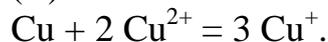


Рис. 1. Фрагмент диаграммы E – pH полей устойчивости металлической меди в воде при 25°C и общем давлении 101,3 кПа. Твердыми фазами мы считаем только Cu, Cu₂O и CuO [1, 2]. Поля устойчивости приведены для случаев, когда $\lg a(\text{Cu(II)})$ соответствует значениям -6, -4, -2 и 0.

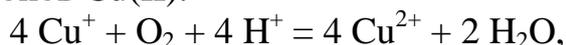
Проведен анализ потенциал– pH диаграммы Пурбе системы Cu–H₂O с целью установления возможных маршрутов коррозии металлической меди в растворах минеральных кислот (рис. 1). Показано, что коррозия меди в растворах минеральных кислот (так называемых «неокислителей») возможна в результате реакции металла с растворенным в ней кислородом воздуха:



Стимулирующее действие на коррозию меди в растворах кислот будет оказывать накопление в них продуктов коррозии – катионов Cu(II):



Образующиеся в ходе этой реакции катионы Cu(I) могут быть нестабильны в водных растворах кислот, содержащих растворенный кислород, и окисляться до катионов Cu(II):



что также должно негативно сказываться на устойчивости меди в аэрируемых растворах кислот.

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

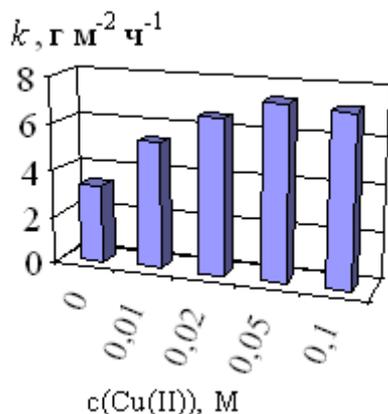


Рис. 2. Скорость коррозии меди в 2 М НСl, содержащих CuCl_2 . $t = 20 \pm 2$ °С. Длительность экспозиции образцов 4 сут.

На основании данных по массопотере металлических образцов в коррозионной среде определены скорости коррозии меди М1 в растворах НСl (20 ± 2 °С) при различном времени экспозиции металла (0,25...12 сут.) в коррозионной среде и различном содержании в ней хлороводорода (0,25...4,0 М) [3]. Установлено, что коррозия меди в 2 М НСl ускоряется во времени (до 6 сут.). Максимально наблюдаемое значение скорости коррозии металла составило $5,2 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Длительный контакт меди с 2 М НСl (12 сут.) может приводить к существенной потере массы металла за счет коррозии ($1270 \text{ г}/\text{м}^2$).

Показано стимулирующее действие добавок CuCl_2 в растворах НСl на коррозию в них металлической меди (рис. 2). Полученный результат подтверждает наш вывод, что накопление хлорида Cu(II) в растворах НСl в ходе коррозии металлической меди ответственно за ускорение этого процесса, поскольку катионы Cu(II) наряду с растворенным кислородом воздуха участвуют в нем в роли окислителя.

Кинетические закономерности коррозии меди М1 в растворах H_2SO_4 , включая среды, содержащие CuSO_4 , рассмотрены в нашей работе [4].

Установленные нами экспериментальные зависимости по коррозии металлической меди в свободно аэрируемых растворах НСl, согласующиеся с данными анализа потенциал– pH диаграммы Пурбе системы $\text{Cu-H}_2\text{O}$.

Литература

1. Zouov D., Vanleughenhaghe C., Pourbaix M. / In Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Second English Edition. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. P. 385–392.
2. Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2024. V. 13. № 2. P. 1103–1134. doi: 10.17675/2305-6894-2024-13-2-25.
3. Avdeev Ya.G., Mitrushonkova A.K., Andreeva T.E. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2025. V. 14. № 3. P. 1469–1480. doi: 10.17675/2305-6894-2025-14-3-23.
4. Avdeev Ya.G., Mitrushonkova A.K., Andreeva T.E. // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2025. V. 14. № 4. P. 2155–2167. doi: 10.17675/2305-6894-2025-14-4-22.

УДК 629.5:620.193

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ
СТОЙКОСТИ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СУДОВЫХ СТАЛЕЙ
В МОДЕЛЬНЫХ СРЕДАХ БАЛЛАСТНЫХ
И ОСТАТОЧНО-НЕФТЯНЫХ ТАНКОВ¹****Михеева А.А.^{1,2}, Агиевич М.А.¹**

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071,
г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;

² ФАУ «Российский морской регистр судоходства»,
191186, Россия, Санкт-Петербург, ул. Миллионная, д. 7, литера А
e-mail: a.mikheeva1997@gmail.com

Проведён сравнительный анализ коррозионного поведения низколегированных судовых сталей. На основе толщиномерических данных для балластного танка танкера. Получены нормированные скорости утонения по 9 зонам в каждом танке. Выявлены критические участки и выполнено сопоставление с характерными механизмами ускоренной коррозии в танках.

A comparative analysis of the corrosion behavior of low-alloy marine steels has been carried out. Based on thickness measurement data for the tanker's ballast tank. Normalized drowning rates were obtained for 9 zones in each tank. Critical areas were identified and compared with the characteristic mechanisms of accelerated corrosion in tanks.

Коррозионная стойкость балластных танков определяет эксплуатационную надёжность корпуса судна и объём ремонтных работ. В отличие от постоянно затопленных зон, балластные танки испытывают многократные переходы «мокро–сухо», переменную аэрацию и концентрацию солей при испарении, что ускоряет электрохимические процессы и способствует локализации поражений. Практически важным является не столько средняя скорость равномерной коррозии, сколько вероятность и кинетика развития локальных дефектов, приводящих к быстрому снижению толщины стенки и возникновению очагов коррозионно-усталостного разрушения.

Цель работы — сопоставить коррозионные сценарии в балластных и грузовых/остаточно-нефтяных танках и установить практические корреляции между составом среды, типом повреждения и скоростью деградации.

В качестве реперных данных использованы результаты полученных измерений коррозионного утонения по зонам балластных танков и танков для хранения нефтяного шлама судна (отстойных танков). В каждом танке были определены 9 зон для исследования [1]. Были рассмотрены четыре типовых сценария среды: аэрированный балласт, балласт с застоем, верхние

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

и донные зоны отстойных танков. Основными факторами были: Cl^- , O_2 , кислотность, температура, циклы «мокро-сухо», донные отложения, МИС (microbially induced corrosion)). Для оценки выраженности локализации коррозии был введен коэффициент «питтинга» [2-3].

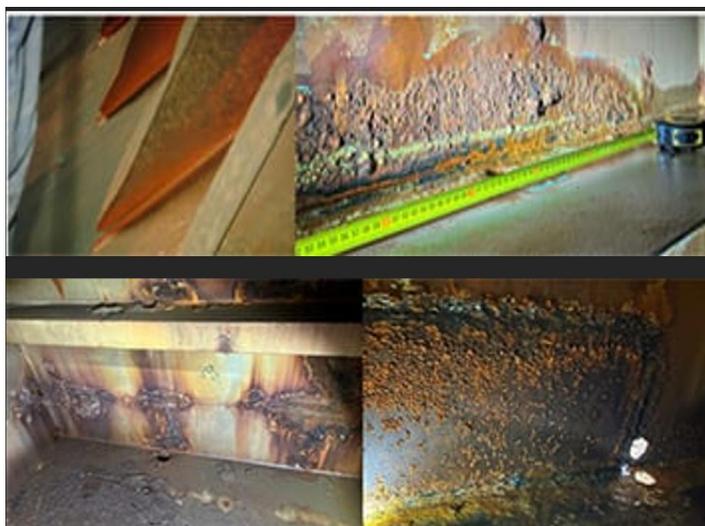


Рис. 1. Примеры коррозионных повреждений и деградации покрытий в танках судна.

По результатам проведенных работ, были получены следующие результаты:

Балластный танк: обнаружена значительная неоднородность коррозии в танке от 0,009 до 0,110 мм/год.

Отстойный танк: в донных зонах танков скорость развития локальной коррозии достигала 1,2–3,0 мм/год.

Анализ полученных данных показал, что скорость локальной коррозии больше всего зависит от донных отложений. Скорость общей коррозии связана с изменениями температуры и изменением кислотности. Существенная неоднородность коррозии требует детального рассмотрения требований по судовым балластным системам в целом.

Литература

1. OCIMF. Factors Influencing Accelerated Corrosion of Cargo Oil Tanks. London: Oil Companies International Marine Forum; 2019.
2. Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов: учеб. пособие / Л.Г. Петрова, Г.Ю. Тимофеева, П.Е. Демин, А.В. Косачев; под общ. ред. Г.Ю. Тимофеевой. – М.: МАДИ, 2016. – 148 с.
3. Tasneef. Hull survey and coating inspection guide: Corrosion in Cargo Oil Tanks – COT. (Руководство по инспекции; диапазоны скоростей донного питтинга).

УДК 621.793

**ВЛИЯНИЕ ТИПА ГОРЮЧЕГО ГАЗА НА СТРУКТУРУ
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННО-НАПЫЛЕННЫХ
ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ¹****Осипов К.М., Вашин С.А., Рубан Е.А., Душик В.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4**e-mail: kirillos382000@mail.ru*

Исследовано влияние типа горючего газа (ацетилен и пропан-бутан) на фазовый состав, микроструктуру, адгезию и микротвердость детонационно-напыленных покрытий из порошков WC-Co-Cr разных производителей. Установлено, что использование пропан-бутановой смеси обеспечивает лучшую кристалличность структуры и сохранение карбидной фазы WC по сравнению с ацетиленовым режимом. Покрытия, полученные на пропан-бутановом режиме, показали увеличение микротвердости для всех порошков по сравнению с покрытиями, полученными на ацетиленовом режиме.

The influence of fuel gas type (acetylene and propane-butane) on the phase composition, microstructure, adhesion, and microhardness of detonation-sprayed coatings from WC-Co-Cr powders of different manufactures was investigated. It was established that the use of a propane-butane mixture provides better crystalline structure and preservation of the WC carbide phase compared to the acetylene mode. Coatings obtained in the propane-butane mode showed an increase on microhardness for all powders compared to coatings obtained in the acetylene mode.

Материалы на основе карбида вольфрама представляют особый интерес в области защитных покрытий благодаря высокой твердости, износостойкости и теплостойкости. Детонационное газовое напыление (ДГН) является одним из наиболее перспективных методов нанесения таких покрытий, обеспечивающим получение покрытий с минимальной пористостью и высокой прочностью сцепления [1].

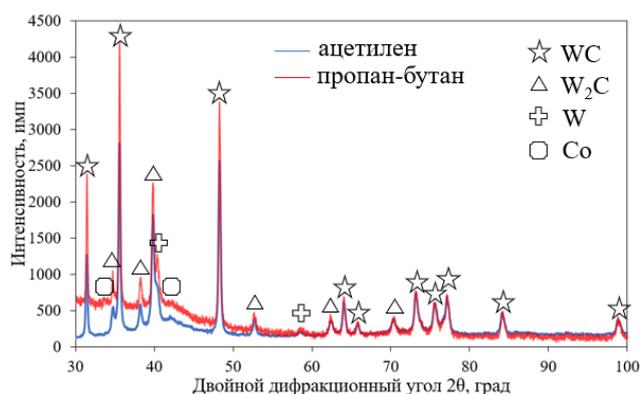
Ключевым параметром при детонационном напылении является выбор горючего газа. Традиционно используется ацетилено-кислородная смесь (C_2H_2 / O_2), однако в последние годы внимание исследователей привлекает пропан-бутановая смесь ($C_3H_8 + C_4H_{10} / O_2$), которая показывает потенциал для улучшения кристаллической структуры покрытий и снижения окисления карбидной фазы. Несмотря на наличие публикаций, посвященных ДГН с использованием ацетилена, комплексное сравнение влияния различных горючих газов на микроструктуру, фазовый состав и физико-механические свойства покрытий WC остается недостаточно изученным [2].

Целью данной работы было исследование влияния типа горючего газа (ацетилен и пропан-бутан) на фазовый состав, микроструктуру, адгезию и микротвердость детонационно-напыленных покрытий из порошков WC-Co-

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 125012200581-1).

Сг разных производителей, выявить оптимальные режимы напыления на основе экспериментальных данных.

Дифрактограммы на рис. 1 демонстрируют, что в составе покрытий содержатся фазы WC, W₂C, W и Co, что подтверждает идентичный качественный фазовый состав независимо от используемого топлива, однако содержание монокарбида вольфрама выше в покрытии, полученном с использованием пропан-бутанового топлива, то есть, данный тип топлива приводит к сохранению большей доли высшего карбида вольфрама, что имеет следствием лучшие характеристики покрытия.



Анализ прочности сцепления показал ее увеличение в покрытиях, полученных при использовании пропан-бутанового топлива. Их значения приведены в таблице 1.

Рис. 1. Рентгенограммы покрытий WC–CO–CR, полученных на различных топливах

Таблица 1 – Сравнение прочности сцепления покрытий

Газ	Обработка образцов	Материал образцов	Прочность сцепления, МПа
Ацетилен	Пескоструйная	ВТ-20	63,8 ± 21,4
Ацетилен	Без обработки	ВТ-20	61,1 ± 9,8
Пропан	Пескоструйная	Ст40Х	82 ± 29

Измерение микротвердости покрытий показало повышенные его значения для всех покрытий, полученных с использованием пропан-бутанового топлива из всех порошков. Для порошка № 1 микротвердость HV_{0,2} увеличилась с 1200 ± 170 до 1510 ± 150 кг/мм², а для порошка № 2 с 1330 ± 160 до 1580 ± 110 кг / мм².

Литература

1. Davis J.R. ASM Handbook, Volume 5A: Thermal Spray Technology. Ohio: ASM International, 2019.
2. Ульяницкий В.Ю., Ненашев М.В., Калашиников В.В., Ибатуллин И.Д., Ганигин С.Ю., Якунин К.П., Рогожин П.В., Штерцер А.А / Опыт исследования и применения технологии нанесения детонационных покрытий // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. 2010. 12. № 1. С. 569-575.

УДК 621.793

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФАЗ БОРИДОВ ВОЛЬФРАМА
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ W-C-B¹****Полигенько А.В.¹, Осипов К.М.^{1,2}, Рубан Е.А.²,
Шапоренков А.А.², Душик В.В.^{1,2}**¹ Университет науки и технологий «МИСИС»,

Россия, 119049, г. Москва, Ленинский проспект д. 4, стр. 1;

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

В работе показана возможность синтеза фаз боридов вольфрама в тройной системе W-C-B, методом химического осаждения из газовой фазы при низком давлении и температуре 550°C.

Presented study shows the possibility of synthesizing tungsten boride phases in the W-C-B triple system by chemical vapor deposition at low pressure and a temperature of 550°C.

Бориды вольфрама – класс тугоплавких соединений системы В-W, известных своей высокой твердостью (25-45 ГПа) [1], стойкостью к коррозии в кислотных средах и устойчивостью к окислению при повышенных температурах, а также – способностью к замедлению потоков нейтронного излучения [2]. Ввиду своих примечательных физико-механических характеристик, бориды вольфрама имеют значительный потенциал к прикладному применению в качестве износостойких, термобарьерных и радиозащитных покрытий.

Сложная стехиометрия боридов вольфрама обуславливает один из основных вызовов для исследователей данной системы – подбор метода получения покрытий, способный обеспечить предсказуемый и воспроизводимый фазовый состав осаждаемых слоев. Устоявшиеся методы получения покрытий на основе соединений системы В-W (магнетронное напыление, диффузионное борирование, синтез из расплавов солей), как правило, позволяют получать слои, состоящие из смеси фаз, что обусловлено ограниченной возможностью влияния на параметры осаждения в ходе синтеза. Одним из возможных решений может стать применение метода химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) [3], который позволяет осуществлять более тонкий контроль процесса.

Фазы боридов вольфрама получали методом ХОГФ, при пониженном давлении (3-5 торр.) и температуре 500-550°C. В качестве источника вольфрама был использован гексафторид вольфрама (WF₆), борный прекурсор, триметиламин-боран ((CH₃)₃N:BN₃), подавался в реакционную

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (соглашение № 125012200581-1).

зону через барботер. В качестве газа-восстановителя применялся водород (H_2). Принципиальная схема конфигурации использованного оборудования представлена на рисунке 1.

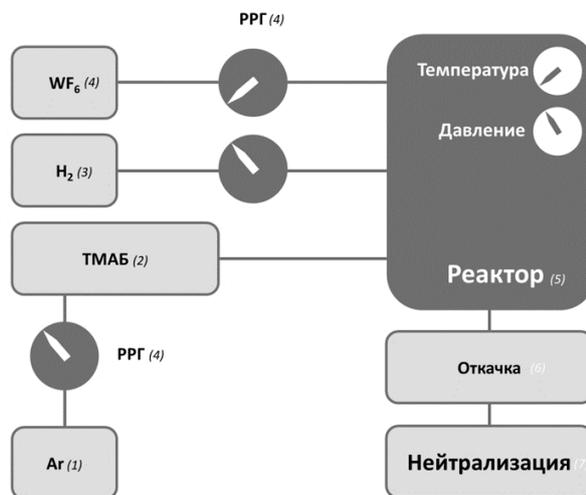


Рис 1. Принципиальная схема использованной установки:

- 1) Транспортный газ;
- 2) Барботер, заполненный порошкообразным прекурсором;
- 3) Газ-восстановитель;
- 4) Вольфрамовый прекурсор;
- 5) Реактор;
- 6) Узел откачки отходящих продуктов реакции;
- 7) Нейтрализатор отходящих газов.

В ходе реализации работы была показана возможность получения фаз системы W-W при различных режимах синтеза, охарактеризовано влияние соотношений прекурсоров на фазовый состав полученных покрытий, а также – предложен механизм образования фаз боридов вольфрама в условиях реализованных экспериментов.

Литература

1. Kvashnin A.G., Zakaryan H.A., Zhao C., Duan Y., Kvashnina Y.A., Xie C., Dong H., Oganov A.R. New Tungsten Borides, Their Stability and Outstanding Mechanical Properties // Phys Chem Lett. 2018. V. 9. P. 3470-3477.
2. Долматов О.Ю., Кузнецов М.С., Семенов А.О., Шаманин И.В., Верхотурова В.В. Обоснование возможности применения борсодержащих материалов, полученных в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в технике радиационной защиты // Атомная энергия. 2021. Т. 131. Вып. 1. С. 8-11.
3. Полигенько А.В., Осипов К.М., Рубан Е.А., Шапоренков А.А., Душик В.В. Синтез фаз системы W – С – В методом химического осаждения из газовой фазы // Перспективные материалы. 2025. № 11. С. 77-86.

УДК 620.197.3

**ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ АТМОСФЕРНОЙ
КОРРОЗИИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ
НИТРИЛО-трис-МЕТИЛЕНФОСФОНАТАМИ ¹****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 изучены закономерности влияния условий обработки оцинкованной стали в растворах нитрило-трис-метилеиенфосфонатов (НТФМе), а также их химической природы, на противокоррозионные свойства сформированных ими тонких пленок. Установлены оптимальные условия обработки оцинкованной стали НТФМе. Показано, что наибольшей защитной эффективностью обладают пленки, полученные в растворах НТФСс и НТФУ.

This study examined the regularities of influence of treatment conditions for galvanized steel in solutions of nitrilo-*tris*-methylenephosphonate (ATMPMe), as well as their chemical nature, on the anticorrosive properties of the thin films they form. Optimal treatment conditions for galvanized steel with ATMPMe were established. It was shown that the films formed from solutions of ATMPSe and ATMPY exhibit the highest protective efficiency.

Гальванические цинковые покрытия широко распространены как эффективное средство защиты стали от коррозии. Оцинкованная сталь находит применение во многих областях промышленности благодаря сочетанию высокой прочности и коррозионной стойкости. Однако в атмосферах с повышенной влажностью воздуха или содержащих хлориды она нуждается в дополнительной защите.

Для обеспечения надежной защиты одним из наиболее эффективных методов является использование ингибиторов коррозии (ИК). Наибольшее распространение получила хроматная пассивация. Такой способ имеет высокую эффективность и довольно дешев, однако соединения Cr(VI) крайне токсичны, и их использование ограничено или запрещено во многих странах. В связи с этим актуальным направлением исследований является поиск эффективных и экологически безопасных ИК оцинкованной стали.

Большую группу органических ИК представляют фосфорсодержащие комплексоны и комплексонаты, которые относятся к ингибиторам комплексообразующего типа [1]. Благодаря высокой реакционной способности, относительно низкой токсичности и антинакипным свойствам наиболее широкое применение они получили для обработки воды в системах водяного охлаждения для предотвращения коррозии и солеотложения [1, 2]. Однако, способность фосфорсодержащих комплексонов и комплексонатов формировать тонкие защитные пленки на поверхности металлов в водных растворах, можно использовать также и для предотвращения атмосферной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (125012200581-1).

коррозии [3, 4]. Несмотря на известное свойство фосфоновых кислот образовывать прочные комплексы с катионами Zn^{2+} , информации об использовании их самих или их комплексов для защиты оцинкованной стали от атмосферной коррозии нам найти не удалось.

В связи с этим целью настоящей работы было оценить эффективность ингибирования атмосферной коррозии оцинкованной стали тонкими плёнками, полученными на ее поверхности в водных растворах нитрило-трис-метилефосфонатов (НТФМе). В частности, изучены закономерности влияния условий обработки оцинкованной стали, а также химической природы фосфонатных комплексов, а именно катиона-комплексобразователя, на защитные свойства формирующихся в их присутствии пленок.

В качестве ИК исследовали комплексы НТФМе, где Ме – катионы Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} . Обработку оцинкованной стали осуществляли как в статических, так и в динамических (250 об/мин) условиях, варьируя продолжительность обработки (10 ÷ 90 минут), температуру раствора ($20 \div 80 \pm 1^\circ C$) и концентрацию НТФМе (5, 10, 20 или 30 мМ). После этого образцы сушили в шкафу 1 час при разных температурах ($20 \div 200 \pm 1^\circ C$). Защитные свойства фосфонатных пленок оценивали по результатам поляризационных потенциодинамических измерений в 1 мМ NaCl и коррозионных испытаний в камере тепла и влаги.

Результаты испытаний подтвердили возможность повышения коррозионной стойкости оцинкованной стали тонкими пленками, полученными в водных растворах НТФМе. На примере НТФСе установлены оптимальные с точки зрения защиты условия получения фосфонатных пленок на оцинкованной стали, а именно обработка в перемешиваемом 10 мМ растворе при $50^\circ C$ в течение 30 мин с последующей сушкой при $60^\circ C$ в течение 1 часа. Исследования влияния природы катиона-комплексобразователя на эффективность ингибирования коррозии оцинкованной стали НТФМе показали, что она повышается с увеличением произведения растворимости гидроксида катиона-комплексобразователя. Наиболее высокими защитными свойствами обладают плёнки, формирующиеся в растворах НТФСе и НТФУ: защитный эффект от обработки ими оцинкованной стали составил 93,13 и 89,86% соответственно. Методом РФЭС изучены строение и состав плёнки, сформированной в растворе НТФСе.

Литература

1. *Kuznetsov Y.I.*, Organic Inhibitors of Corrosion of Metals; Plenum Press: NY, USA; 1996; 283p.
2. *Chirkunov A.A.; Kuznetsov Yu.I.*, Corrosion Inhibitors in Cooling Water Systems, in: Z. Amjad and K. Demadis (Eds.), Mineral Scales and Deposits: Scientific and Technological Perspectives, Elsevier, Waltham, MA, USA, 2015, Chapter 4, pp. 85-105;
3. *Зинченко Г.В.*, Ингибирование коррозии стали композициями фосфонатов и окислителей. Автореферат дис. канд. хим. наук., Москва, ИФХЭ РАН, 2006, 30 с.
4. *Чиркунов А.А.*, Пассивация стали некоторыми фосфорсодержащими ингибиторами, Коррозия: материалы, защита, 2011, №1, с. 19-24.

УДК 621.793

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОАЛМАЗА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cr(III) И Cr(VI)¹**Сергеева К.А.^{1,2}, Ботрякова И.Г.¹, Поляков Н.А.^{1,2}**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1e-mail: kseniay13777@gmail.com

В работе проведен сравнительный анализ кинетических особенностей электроосаждения хромовых покрытий из электролитов на основе соединений Cr(VI) и Cr(III) с добавками дисперсных частиц нанодиамаза, обсуждаются морфология, химический состав, структура и физико-механические свойства полученных осадков.

The work presents a comparative analysis of the kinetic characteristics of electrodeposition of chromium coatings from electrolytes based on Cr(VI) and Cr(III) compounds with the addition of dispersed nanodiamond particles, and discusses the morphology, chemical composition, structure, and mechanical properties of the composite deposits.

Процесс электролитического хромирования по-прежнему остается одним из наиболее распространенных в гальванической отрасли, поскольку функциональные свойства хромовых покрытий, сравнительная простота их нанесения, в том числе на крупногабаритные изделия, себестоимость и пр. во многом выгодно выделяют его в ряду других способов поверхностного упрочнения и модификации металлов и сплавов. Несмотря на то, что для нанесения хромовых покрытий предложены электролиты на основе как соединений Cr(VI), так и Cr(III), в основном в промышленности применяются электролиты Cr(VI), в силу их исключительной стабильности и технологичности, при всей их токсичности и экологической опасности. В особенности электролиты Cr(VI) практически незаменимы для твердого и толстослойного хромирования. Однако развитие техники диктует новые требования к защитным и твердым износостойким покрытиям, которые работают в условиях высоконагруженных пар трения, повышенных температур и сильноагрессивных сред. В этих условиях хромовые покрытия, нанесенные по традиционным технологиям, уже не всегда удовлетворяют необходимым требованиям.

Одним из известных способов повышения физико-механических свойств электрохимических покрытий, в том числе хромовых, является введение добавок дисперсных частиц, например, нанодиамаза. Однако кинетика электроосаждения хрома из электролитов Cr(VI) и Cr(III) отличается, что, безусловно, влияет на включение дисперсных частиц в покрытия [1].

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Авторы выражают благодарность ЦКП ИФХЭ РАН.

В этой связи представляет интерес сравнительный анализ влияния добавок наноалмаза как на кинетику электроосаждения хрома из электролитов Cr(VI) и Cr(III), так и на свойства образующихся покрытий.

В качестве электролита «шестивалентного» хромирования использовали стандартный раствор по ГОСТ 9.305-84, а «трехвалентного» – сульфатно-оксалатный электролит Cr(III) [2,3], в которые вводили добавки нанодисперсного алмаза (НП ЗАО «СИНТА», Республика Беларусь, г. Минск) в количестве до 5 г/л. Процесс электроосаждения проводили в условиях интенсивного перемешивания электролита магнитной мешалкой.

Установлено, что добавки наноалмаза в электролит Cr(VI), по-видимому, вследствие гидроабразивного воздействия на катодную поверхность, в первую очередь на катодную пленку из полупродуктов восстановления ионов хрома, и развитого гидродинамического режима приводят к увеличению катодной поляризации, а в электролите Cr(III), напротив, к деполяризации катода. При этом микрорентгеноспектральный анализ показывает, что содержание частиц наноалмаза в покрытиях из электролитов Cr(VI) находится на уровне погрешности прибора, в то время как наноалмаз в покрытиях из электролитов Cr(III) фиксируется в количестве до 10 ат. %.

Несмотря на различия кинетики осаждения хрома в присутствии добавок наноалмаза из обоих типов электролитов и разное содержание частиц в полученных осадках, микротвердость покрытий возрастает с 9,5 ГПа до 11-12 ГПа в случае электролитов Cr(VI), и до 16 ГПа при использовании электролитов Cr(III). В первом случае это объясняется по данным рентгеноструктурного анализа уменьшением размера субзерен хрома с ~15 нм до ~10 нм вследствие увеличения поляризации катодного процесса. А во втором – большим количеством включений наноалмаза в осадки хрома.

Литература

1. Polyakov N.A. // Russian Journal of Electrochemistry. - 2016. - Vol. 52, no. 9. - P. 858–872.
2. Edigaryan A.A., Safonov V.A., Lubnin E.N., Vykhodtseva L.N., Chusova G.E., Polukarov Yu.M. Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates // Electrochimica Acta. – 2002. V. 47. Iss. 17. – P. 2775-2786.
3. Safonova O.V., Vykhodtseva L.N., Polyakov N.A., Swarbrick J.C., Sikora M., Glatzel P. and Safonov V.A. // Electrochimica Acta. 2010. V. 56. Iss. 1. – P. 145-153.

УДК 620.197.2

**ЗАЩИТА СЕРЕБРЯНЫХ И МЕДНЫХ ИЗДЕЛИЙ ОТ КОРРОЗИИ
ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИМИ ПОКРЫТИЯМИ****Сухорукова В.А., Лактюшина Д.П., Абрашов А.А.,
Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.***РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9
e-mail: ilarmu@mail.ru*

Работа посвящена разработке технологии нанесения бесхроматных цирконийсодержащих функциональных покрытий на серебряные сплавы и медь. Разработан состав раствора и оптимизированы режимы осаждения, исследованы защитные и оптические свойства получаемых покрытий.

This work focuses on the development of chromium-free zirconium-based functional coatings for silver alloys and copper. The composition of the solution was developed and the deposition modes were optimized, and the protective and optical properties of the resulting coatings were investigated.

Формирование продуктов коррозии приводит к ухудшению электропроводности, снижению функциональных и адгезионных свойств поверхности, а также к ухудшению внешнего вида серебряных и медных изделий.

Серебро, медь и их сплавы широко используются в электронике, энергетике и ювелирной промышленности. Серебро и медь применяются в качестве токопроводящих и контактных материалов, при этом образующиеся продукты коррозии приводят к росту контактного сопротивления. В энергетике медь является основным материалом токоприемников отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов [1], где образование продуктов коррозии на поверхности медной фольги снижает электропроводность, ухудшает адгезию активного вещества электрода и приводит к росту межфазного сопротивления, что отрицательно сказывается на ёмкости и сроке службы аккумуляторов.

Для серебра наряду с коррозионной стойкостью принципиально важно сохранение декоративных и оптических характеристик поверхности.

Традиционно для защиты серебра, меди и их сплавов применяются технологии хромирования, основанные на использовании соединений шестивалентного хрома, однако высокая токсичность соединений Cr(VI) обуславливает необходимость разработки альтернативных экологически безопасных бесхроматных защитных покрытий.

Согласно литературным данным возможной заменой пассивирующим хроматным покрытиям на цветных металлах могут служить конверсионные покрытия на основе соединений циркония [2,3].

Целью настоящей работы являлась разработка универсального состава раствора и режимов осаждения цирконийсодержащих покрытий на поверхности серебряных и медных изделий.

В ходе исследований был разработан универсальный состав раствора на основе гексафторциркониевой кислоты, обеспечивающий формирование защитных покрытий на меди и серебряных сплавах $\text{Cr}99,9$; $\text{Cr}92,5$; $\text{Cr}87,5$.

Осаждение цирконийсодержащих покрытий на серебряных сплавах проводили как химическим, так и электрохимическим способами при варьировании концентрации H_2ZrF_6 , pH раствора и продолжительности обработки. Установлено, что на медной поверхности формирование цирконийсодержащих покрытий возможно только при электрохимическом осаждении, тогда как химическая пассивация не приводит к образованию защитного слоя.

Для оценки защитных свойств серебряных покрытий впервые предложена и адаптирована методика экспресс-оценки устойчивости серебра к потускнению с использованием раствора Na_2S . Установлено, что цирконийсодержащие покрытия существенно замедляют процессы сульфидного потускнения серебра по сравнению с непассивированной поверхностью и по защитной способности сопоставимы с традиционными хроматными покрытиями.

Выявлена зависимость защитной способности покрытий от содержания меди в серебряных сплавах. Выявлено, что медь в составе сплава положительно влияет на защитные характеристики формирующихся покрытий. Максимальная устойчивость к потускнению наблюдается для сплава $\text{Cr}87,5$, тогда как минимальная - для серебра пробы $\text{Cr}99,9$.

На основе полученных экспериментальных данных впервые предложен механизм формирования цирконийсодержащих покрытий на серебряной основе.

Разработан способ оценки защитной способности цирконийсодержащих покрытий на медной основе с использованием капельного метода на основе раствора AgNO_3 . Установлено, что после пассивации скорость потемнения капли реагента значительно уменьшается, что подтверждает формирование барьерного слоя на медной поверхности.

Литература

1. Gan M., Zhu M., Tu J., Wang X., Gu Ch. Phytic-acid-modified copper foil as a current collector for lithium-ion batteries // *Metals*. – 2024. V. 14. No. 2. 247.
2. Abrashov A.A., Sukhorukova V.A., Grigoryan N.S., Sundukova A.V., Grafov O.Yu., Vagramyan T.A. // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2023. V. 12. No. 3. P. 1374-1391.
3. Sukhorukova V.A., Abrashov A.A., Laktyushina D.P., Grigoryan N.S., Russu V.V., Khazanov N.A., Vagramyan T.A. Zirconium oxide nanocoatings for tarnish protection of silver items // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2025. V. 14. No. 3. P. 1204-1220.

УДК 665.7.038.5

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ВОЛЬФРАМА КАТАМИНОМ АБ¹**Тюньков А.В.¹, Душик В.В.²**¹ НИТУ МИСИС, Россия 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1;² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;e-mail: m2107511@edu.misis.ru

Исследована эффективность Катамина АБ как ингибитора коррозии вольфрама. Электрохимическими методами установлено, что обработка ингибитором подавляет анодное растворение и существенно повышает коррозионную стойкость металла в условиях тропического климата, что подтверждено натурными испытаниями на коррозионных станциях Социалистической Республики Вьетнам.

The efficiency of Katamin AB as a tungsten corrosion inhibitor has been studied. Electrochemical methods established that treatment with the inhibitor suppresses anodic dissolution and significantly increases the metal's corrosion resistance under tropical climate conditions. This has been confirmed by field tests at corrosion stations in the Socialist Republic of Vietnam.

Проблема защиты вольфрама и CVD-покрытий на его основе от коррозионного разрушения в жестких климатических условиях является актуальной задачей современного материаловедения. Известно, что четвертичные аммониевые основания обладают высокой защитной способностью по отношению к цветным металлам [1,2]. В частности, Катамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид), эффективен в отношении латуни и цинка [1], а бензетоний-хлорид демонстрирует хорошие защитные свойства в отношении вольфрама [2]. Катамин АБ является доступным веществом, однако в литературе отсутствуют данные об эффективности этого ингибитора применительно к вольфраму и покрытиям на его основе.

Целью настоящей работы являлось установление физико-химических закономерностей формирования защитных пленок органическими ингибиторами на поверхности вольфрама для обеспечения противокоррозионной защиты в атмосферах различной агрессивности.

На первом этапе методом вольтамперометрии проведено исследование анодного поведения вольфрама в модельном коррозионном растворе (3% NaCl) с добавками Катамина АБ различной концентрации. Анализ поляризационных кривых показал, что введение ингибитора приводит к эффективному подавлению анодного процесса растворения металла (рис. 1).

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ (соглашение № 125012200581-1) в рамках в рамках темы Т-1.1 Задача 6 программы научных исследований и технологических работ Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра на 2025 – 2029 годы.



Рис. 1. Зависимость максимального значения анодного тока от концентрации Катамина АБ в растворе 3% NaCl

Наблюдается снижение плотности анодного тока, что свидетельствует об адсорбции молекул ингибитора на поверхности и формировании барьерного слоя.

На втором этапе для оценки защитного действия в реальных условиях были проведены ускоренные и натурные климатические испытания в условиях влажного тропического климата Вьетнама

(г. Нячанг и г. Ханой) в период с июля по ноябрь 2025 г. Экспозиция осуществлялась как на открытых атмосферных площадках, так и в жалюзийных будках.

Результаты испытаний показали контрастное различие в поведении образцов (рис. 2). Образцы без предварительной обработки подверглись значительному коррозионному разрушению, которое в ряде случаев привело к деградации CVD-покрытий и развитию подпленочной коррозии подложки. В то же время образцы после обработки в растворе Катамина АБ продемонстрировали высокую коррозионную стойкость, сохраняя целостность поверхности.

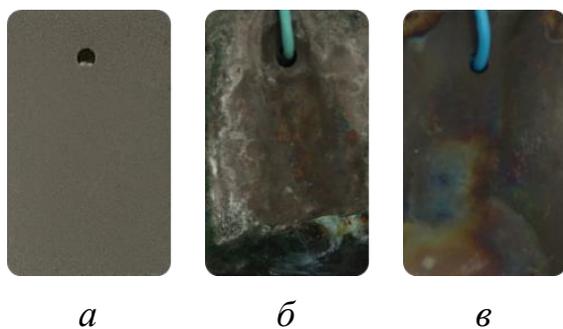


Рис. 2. Образцы вольфрама после натурных испытаний: а – исходный вид, б – без обработки, в – обработка катамином АБ

Таким образом, установлено, что Катамин АБ является перспективным ингибитором для защиты вольфрама и покрытий на его основе, эффективно блокируя анодные процессы и предотвращая атмосферную коррозию.

Литература

1. Авдеев Я.Г., Анфилов К.Л., Андреева Т.Э. Ингибиторная защита латуни в растворах уксусной кислоты. *Коррозия: защита материалов и методы исследований*. 2025;(1):121-136. <https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-121-136>.
2. R.P. Meethal, P. Jalalzai, N. Muskan, S. Kumar, J. Peter, A. Klipp, T. Kim and J. Park, Benzethonium chloride as a tungsten corrosion inhibitor in neutral and alkaline media for the post-chemical mechanical planarization application. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2023;(643):465-479. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.012>.

УДК 544.653.1, 541.138

**СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРИСТЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ¹****Шарапов М.А., Руднев А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: teabag1284@gmail.com*

Разработана методика модификации пористой никелевой основы путём электроосаждения Ni, позволяющая получать механически стабильные слои с повышенной активностью в реакции электрохимического окисления этиленгликоля.

A method has been developed for modifying a porous nickel substrate via Ni electrodeposition, enabling the production of mechanically stable layers with enhanced activity in the electrochemical oxidation of ethylene glycol.

В последние десятилетия наблюдается возрождение интереса к электрохимическим методам синтеза органических соединений как ключевому направлению «зелёной» химии [1]. Ключевой стратегией является замена энергоемкой реакции выделения кислорода на аноде на селективное окисление органических субстратов (спиртов, альдегидов, аминов) с получением ценных продуктов [2]. Окисление этиленгликоля (ЭГ) до муравьиной кислоты (формиата) представляет особый интерес, поскольку ЭГ может быть получен при гидролитической деполимеризации отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Комбинированный процесс гидролиза ПЭТФ и последующего электроокисления мономеров, как показано в работе [3], экономически выгоден.

Высокую каталитическую активность в реакциях окисления спиртов и альдегидов в щелочной среде проявляют никелевые электроды, где каталитически активной формой является Ni^{III}OOH, образующийся на поверхности при анодной поляризации. Для увеличения площади поверхности и доступности активных центров широко используются коммерческие трёхмерные никелевые пены с высокой пористостью (>90%), которые часто дополнительно модифицируют нанесением металлов (Ni, Co и др.). Однако существующие методы (гидротермальный, электроосаждение) не позволяют добиться равномерного покрытия катализатором внутренней поверхности пор, что ограничивает эффективность электродов.

В данной работе впервые применён метод проточного электроосаждения для модификации коммерческой Ni-пены. При гальваностатическом осаждении раствор никелирования пропусклся через пористую основу.

¹ Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Мы благодарим А.В. Шапагина за СЭМ/ЭДРС измерения.

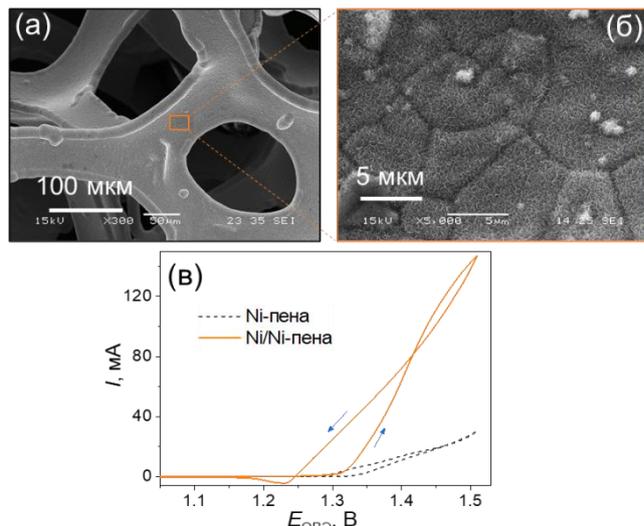


Рис. 1. (а, б) СЭМ-изображения Ni/Ni-пены, полученной проточным осаждением при $-0,05$ А (300 с, 15 Кл) в растворе $0,24$ М $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + $2,0$ М NH_4Cl . (в) Циклические вольтамперограммы немодифицированной и модифицированной пены в растворе 1 М KOH + $0,1$ М ЭГ ($0,01$ В/с).

Такой подход обеспечил формирование существенно более равномерного и механически стабильного никелевого слоя по всему объёму электрода (рис. 1 а, б) в сравнении с протестированными нами методами гидротермального осаждения и электроосаждения в импульсном режиме.

Сравнительный вольтамперометрический анализ (рис. 1в) подтвердил, что модифицированные Ni/Ni-пены обладают существенно более высокой каталитической активностью в электроокислении ЭГ, чем исходная Ni-пена. В тестовом препаративном электролизе на Ni/Ni-пене достигнута фарадеевская эффективность образования формиата $\sim 80\%$.

Литература

1. Möhle S., Zirbes M., Rodrigo E., Gieshoff T., Wiebe A., Waldvogel S. R. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2018. V. 57, No. 21. P. 6018-6041.
2. Gálvez-Vázquez L., Dutta A., Veszteg S., Szakály Z., Zaugg R., Rudnev A. V., Broekmann P. // *Journal of Catalysis*. 2025. V. 450. P. 116321.
3. Zhou H., Ren Y., Li Z., Xu M., Wang Y., Ge R., Kong X., Zheng L., Duan H. // *Nature Communications*. 2021. V. 12, No. 1. P. 4679.

УДК 620.197.3

АЛКОКСИСИЛАНЫ, КАК КАМЕРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕДИ¹Шишкин А.А.^{1,2}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. с. 33
e-mail: stranger439@mail.ru

Изучена возможность защиты меди путём её камерной обработки различными алкоксисиланами. Наиболее эффективным из них является винилтриметоксисилан. При камерной обработке он формирует полимолекулярные адсорбционные слои, блокирующие поверхность металла и стабилизирующие его пассивное состояние.

The possibility of protecting copper by chamber treatment with various alkoxy silanes was studied. The most effective of these is vinyltrimethoxysilane. During chamber treatment, it forms polymolecular adsorption layers that block the metal surface and stabilize its passive state.

Медь обладает низкой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, поэтому требует специальных мер защиты [1]. Для этого можно использовать ингибиторы, в том числе парофазные, которые подразделяются на летучие (ЛИК) и камерные (КИН). В настоящее время существует множество видов ЛИК для меди, поскольку они начали применяться больше полувека назад. КИН проработаны гораздо меньше, поскольку камерная обработка (КО), как вариант парофазной ингибиторной защиты, была предложена менее 10 лет назад [2,3].

Методика защиты металлов с помощью КИН заключается в их кратковременной обработке парами ингибитора в замкнутом объёме (камере). Процесс проводится при повышенных температурах, что позволяет использовать даже те вещества, которые в обычных условиях малолетучи. Кроме того, в качестве КИН возможно использование веществ, склонных к полимеризации для создания устойчивых защитных слоёв. Таким образом, рациональный выбор активного вещества и условий его применения при КО обеспечивает сохранность металлов в течении длительного времени [4].

Целью данной работы было изучение алкоксисиланов с различными функциональными группами в качестве КИН для защиты меди. Всего в ходе исследования было испытано 4 соединения: этилтриметоксисилан (ЭТМС); винилтриметоксисилан (ВТМС), имеющий двойную связь; аминоэтиламинопропилтриметокси-силан (АЭАПТМС), имеющий аминогруппу и октилтриэтоксисилан (ОТЭС), имеющий больший предельный углеводородный радикал.

Для оценки защитных свойств проводились коррозионные испытания медных образцов в нейтральном соляном тумане в исходном состоянии,

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

после термической обработки (ТО) без КИН и после КО. Затем, для выявления особенностей механизма образования защитных плёнок проводились вольтамперометрические исследования и спектроскопия электрохимического импеданса (ЭИ). Так же для измерения толщин защитных плёнок использовался метод эллипсометрии.

По результатам коррозионных испытаний наиболее эффективным соединением из исследованных является ВТМС, который тормозит инициацию процесса коррозии меди в 70 раз.

Таблица 1. Результаты коррозионных испытаний медных образцов в нейтральном соляном тумане при различных условиях. Температура КО = 100°C, длительность КО = 1 час.

Условия обработки, КИН	Время до появления первых очагов коррозии, ч.
Исходное состояние	1
ТО без КИН	1
ЭТМС	1
ОТЭС	1
АЭАПТЭС	3
ВТМС	70

Вольтамперометрические исследования и спектроскопия ЭИ подтвердили результаты коррозионных испытаний и позволили сделать вывод, что высокая эффективность ВТМС при КО меди связана блокировкой поверхности и стабилизацией пассивного состояния металла. Результаты эллипсометрии показали, что толщины плёток силанов не превышают 20 нм, также отсутствует корреляция между толщиной плёнки и её защитным действием.

Литература

1. *Notte I.M., Gabe D.R., Porosity of Electrodeposited Coatings: Its Cause, Nature, Effect and Management // Corrosion Reviews. 1992, Vol.10, С. 217–280.*
2. *Гончарова О.А., Жданова О.А., Семенов С.А., Евсин А.О., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И., Лучкин А.Ю., Мамонов В.А. Летучие ингибиторы как средства борьбы с атмосферной и микробиологической коррозией // Коррозия: защита материалов и методы исследований. 2024. №2. С. 61–67.*
3. *RUS Патент 2649354, Способ защиты металлов от атмосферной коррозии. /Андреев Н.Н., Гончарова О.А., Кузнецов Ю.И., Лучкин А.Ю. Дата публикации: 02.04.2018 г.*
4. *Goncharova O.A., Luchkin A.Yu., Andreev N.N., Andreeva N.P., Vesely S.S., Triazole derivatives as chamber inhibitors of copper corrosion // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2018. Vol.4., С. 657–672.*

**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*

17 февраля 2026 года

УДК 621.039.553.5

**БИОДЕСТРУКЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ
БЕЗОПАСНОСТИ ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И
МЕТОДЫ ЕЁ ПОДАВЛЕНИЯ В МОДЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ГЛУБИННЫХ
ХРАНИЛИЩ****Абрамова Е.С., Сафонов А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: gorchicta246@mail.ru*

Исследовано влияние биогеохимических процессов на устойчивость инженерных барьерных материалов (цемент, бентонит, сталь) в модельных условиях ПГЗРО «Енисейский». Для повышения стабильности изучено действие биоцидных добавок на свойства буферных материалов и эффективность защитных гальванических покрытий стальных контейнеров.

The study investigated biogeochemical effects on the stability of engineered barrier materials (cement, bentonite, steel) under simulated "Yeniseisky" DGR conditions. The performance of biocide additives for buffers and galvanic coatings for steel containers was evaluated to enhance their long-term integrity.

Стратегической основой для обращения с высокоактивными и долгоживущими радиоактивными отходами (РАО) во всем мире признана концепция глубинного геологического захоронения. Её ключевой элемент — система природных и инженерных барьеров безопасности (ИББ), создаваемых для предотвращения миграции радионуклидов на протяжении десятков и сотен тысяч лет. Классические ИББ включают: матрицы с РАО (из боросиликатного или алюмофосфатного стекла, минералоподобные матрицы), металлические контейнеры (из углеродистой или нержавеющей стали, меди), буферные материалы (цемент и бентонитовые глины). При их проектировании традиционно учитываются физико-химические процессы (растворение, выщелачивание, коррозия). Однако в последние десятилетия стало очевидно, что значимым фактором долговременной стабильности барьеров является биологическое воздействие.

Источником микроорганизмов в концепции глубинных захоронений может быть подземная вода, попадающая через трещиноватости горного массива, а также глинистые материалы. Микробиота может напрямую (через выделение кислот, ферментов, образование биопленок) или опосредованно (изменяя редокс-условия, рН) влиять на скорость коррозии металлов, деградацию бетона и трансформацию глинистых минералов. Эти процессы потенциально способны ускорить выход радионуклидов из изолирующих барьеров, сократив расчетный период их безопасной изоляции. Исследование механизмов биодеструкции материалов ИББ и поиск эффективных методов её подавления становятся критически важными задачами для обоснования безопасности глубинных хранилищ.

В данной работе изучено влияние биогеохимических процессов на материалы ИББ и произведена оценка их устойчивости в модельных условиях пункта глубинного подземного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) «Енисейский», предполагаемого к строительству на территории Российской Федерации. Для минимизации микробного фактора для буферных материалов были рассмотрены биоцидные добавки и их влияние на физико-химические характеристики, для материала стальных контейнеров – гальванические покрытия и их устойчивость в модельных условиях ПГЗРО. В основе работы была серия лабораторных экспериментов, в котором образцы ИББ выдерживались в биогеохимических условиях в присутствии аборигенной и привнесенной микрофлоры.

На основании анализа данных микробного разнообразия сообществ проб воды водоносных горизонтов, кернов и бентонитовых глин обнаружены микроорганизмы, способные негативно влиять на материалы барьеров, возможны процессы газообразования, сульфатредукции, образование органических кислот. Проведена оценка биобрастания матриц и выщелачивания структурных элементов. Наибольший вклад в микробное обрастание вносят биофильные элементы в составе матриц (Mg, K, P – для магний-калий-фосфатных матриц, Fe, P, K – для железоалюмофосфатных стёкол). Микробные процессы приводят к выходу элементов из структурной решетки, растворению и снижению механической прочности цементных компаундов и МКФ-матриц.

Для уменьшения биогенного влияния на целостность барьеров изучен ряд биоцидных добавок. Показано, что оптимальными модификаторами для портландцемента являются диэтилдитиокарбамат (ДЭДТК) 0,5 масс.% и тетраметилендиэтилететрамин 1,0 масс. %, гарантирующие степень иммобилизации пертехнетат-ионов более 90%, высокую биостабильность и приемлемую прочность в рассматриваемых модельных условиях ПГЗРО. Для бентонитовой глины Таганского месторождения оптимальной добавкой является анилид салициловой кислоты (0,5 масс. %), для глины «10-й Хутор» Хакасского месторождения – ДЭДТК (0,5 масс. %), приводящие к снижению микробного обрастания, к увеличению иммобилизации технеция, не снижающие гидроизоляционные свойства.

Для стали Ст3 как материала металлического контейнера рассмотрен ряд гальванических покрытий. Установлено, что наиболее перспективными для защиты углеродистой стали Ст3 от коррозии являются цинковые и кадмиевые покрытия, которые комплексно демонстрировали высокую коррозионную и радиационную стойкость, а также биологическую устойчивость в модельных условиях ПГЗРО.

УДК 621.039.7

**БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ И
ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ ВБЛИЗИ ПРЕДПРИЯТИЙ ЯТЦ¹****Артемьев Г.Д., Сафонов А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: artemyev56@gmail.com*

В работе приведены результаты лабораторных экспериментов по биогеохимическому преобразованию глинистых компонентов естественных и инженерных барьеров безопасности. Обнаружено, что биогенные процессы способны значительно влиять на целостность барьеров безопасности приводя к изменению их физических и химических свойств.

The paper presents the results of laboratory experiments on the biogeochemical transformation of clay components of natural and engineered safety barriers. It was found that biogenic processes can significantly impact the integrity of safety barriers, leading to changes in their physical and chemical properties and their destruction.

Одной из важных проблем захоронения радиоактивных отходов на предприятиях ЯТЦ является предотвращение распространение растворимых компонентов в окружающую среду. Для этого используются искусственные барьеры безопасности (в основном на основе глинистых материалов), обеспечивающие в первую очередь гидроизоляцию хранилищ. Естественные барьеры, представленные непосредственно геологической средой обеспечивают иммобилизацию многих токсичных соединений отходов, в том числе и радионуклидов. Поскольку в составе растворимых компонентов отходов присутствуют макрокомпоненты (нитраты, гидрокарбонаты, сульфаты) в концентрации до десятков грамм в литре искусственные и естественные барьеры подвергаются их воздействию, кроме того, биофильные элементы, входящие в их состав приводят к интенсификации микробных процессов, которые также могут оказывать влияние на их состав и свойства. Целью работы является оценка биогеохимических факторов эволюции естественных (породы водоносных горизонтов) и инженерных барьеров (на примере глинистых материалов).

Лабораторные эксперименты по биогеохимическому преобразованию естественного барьера проводились с использованием пород верхнего водоносного горизонта и проб подземной воды, отобранных вблизи шламохранилища АО «АЭХК» с высоким содержанием нитратов, сульфатов, аммония, гидрокарбонатов. В ходе лабораторных экспериментов было установлено, что биогенные процессы

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

способны приводить к изменению условий среды, например, при выделении углекислого газа вследствие микробного дыхания с последующим образованием нерастворимых карбонатных фаз или водных карбонатных комплексов. Микробное восстановление нитрата приводит к формированию восстановительных условий и активации железоредуцирующих бактерий. В результате экспериментов, моделирующих условия подземных вод, было установлено, что одним из главных механизмов микробного преобразования глинистых минералов является восстановление железа, приводящее к его выщелачиванию из кристаллической решетки, что приводит к частичному растворению смектита и его преобразованию в тобелито-подобные фазы, содержащие в качестве обменного катиона аммоний.

Эксперименты по биогенному преобразованию глинистых материалов инженерных барьеров безопасности проводились с использованием двух видов глин с разным минеральным и элементным составом: глина месторождения «10-й Хутор» (республика Хакассия) и Биклянского месторождения (республика Татарстан) с содержанием монтмориллонита 71% и 14% соответственно. В результате микробных процессов в обеих глинах обнаружено снижение количества монтмориллонита, однако в глине Биклянского месторождения это изменение было менее значительным. В глине месторождения «10 Хутор» было зафиксировано изменение межплоскостного расстояния монтмориллонита, что говорит об изменении состава обменных катионов этого минерала. Кроме того было отмечено образование новых биогенных минеральных фаз в виде сульфидов железа и кальцитов.

Процесс микробного изменения глин может происходить как в результате непосредственно активных микробных процессов, так и в результате взаимодействия глин с органическими микробными метаболитами. Численное моделирование этого процесса показало, что микробные метаболиты способны разрушать структурную решетку глины, образуя устойчивые в водном растворе комплексы с Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} .

Проведенные исследования указывают на значительный вклад биогеохимических факторов в преобразовании глинистых материалов барьеров безопасности, которые необходимо учитывать при долговременной локализации радиоактивных отходов.

УДК 621.039.7

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АКТИНИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НАНОРАЗМЕРНОГО НЕФТЯНОГО ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА И
ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ СОРБЕНТА В МАГНИЙ-КАЛИЙ-
ФОСФАТНЫЙ КОМПАУНД¹****Белова К.Ю., Чалышева Н.Д., Холин С.А., Фими́на С.А.,
Казаков А.Г., Мясо́едов Б.Ф.**

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Россия 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.
e-mail: ksysha_3350@mail.ru*

Показана возможность использования наноразмерного нефтяного игольчатого кокса для концентрирования актинидов из радиоактивных отходов с целью последующей иммобилизации сорбента в МКФ компаунд. Введение 1 мас.% нефтяного игольчатого кокса в компаунд повышает его устойчивость к выщелачиванию актинидов.

The possibility of using nanosized needle petroleum coke for the preconcentration of actinides from radioactive waste for subsequent immobilization of the sorbent in MPP compound is demonstrated. The addition of 1 wt% needle petroleum coke in the compound increases its resistance to actinide leaching.

Обращение с радиоактивными отходами (РАО), содержащими долгоживущие актиниды, остаётся одной из актуальных проблем ядерного топливного цикла. Такие отходы образуются в результате деятельности радиохимических предприятий атомной отрасли и представляют радиационную опасность для населения и окружающей среды, поэтому они должны быть переведены в устойчивую твердую форму для предотвращения выхода радионуклидов в окружающую среду,

Ранее в ГЕОХИ РАН был предложен магний-калий-фосфатный (МКФ) компаунд на основе аналога природного минерала К-струвит для иммобилизации актинидсодержащих РАО [1,2]. При этом для улучшения показателей качества компаунда для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО), в том числе механической прочности, теплопроводности и водостойкости, перспективно введение в компаунд углеродных материалов, обладающих высокими удельной площадью поверхности и теплопроводностью, которые также могут сорбировать из отходов и прочно удерживать на поверхности актиниды и продукты деления. Так, активированный наноразмерный нефтяной игольчатый кокс (НИК) является углеродным материалом с аномально высокой удельной поверхностью (до нескольких тысяч м²/г) и может быть получен из побочных продуктов переработки нефти [3]. При этом ранее нами показано [4], что НИК эффективен для выделения и концентрирования

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-13-00430 (<https://rscf.ru/project/24-13-00430/>).

актинилов и продуктов деления из загрязнённых природных вод и жидких РАО. Таким образом, цель настоящей работы состояла в разработке подхода к отверждению НИК с предварительно сорбированными актинидами в МКФ компаунд и определении его влияния на характеристики компаунда.

В работе исследовали сорбцию Pu(IV), U(VI) и Am(III) НИК из азотнокислых сред и нейтральных растворов. Для подготовки сорбента к отверждению проводили сорбцию актинидов НИК (содержание сорбента – 38 г/л) из раствора, содержащего 2,06 г/л урана (в форме $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), а также раствора, содержащего 0,5 г/л ^{239}Pu и 0,5 мг/л ^{241}Am , в течение 24 ч. Установлено, что степень сорбции U, ^{239}Pu и ^{241}Am НИК составила около 75%, 80% и 14%, соответственно.

Синтезированы образцы компаунда на основе целевой кристаллической фосфатной фазы состава $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащие до 5 мас.% НИК и до 20 мас.% волластонита CaSiO_3 (FW-200, Nordkalk). Изучен фазовый состав, структура, пористость, механическая прочность, теплопроводность полученных образцов, а также их устойчивость к выщелачиванию актинидов в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003.

Установлено, что при введении 1 мас.% НИК прочность полученных образцов на сжатие и на изгиб повышается, их пористость снижается, а теплопроводность изменяется незначительно. Особо отмечено, что до 5 раз снижаются скорость и степень выщелачивания ^{239}Pu , ^{241}Am и U из МКФ компаунда, содержащего 1 мас.% НИК.

Таким образом, впервые показана возможность использования активированного наноразмерного НИК для предварительного концентрирования актинидов с целью последующей иммобилизации полученного сорбента в МКФ компаунд при отверждении актинидсодержащих РАО.

Литература

1. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F. Solidification of high level waste using magnesium potassium phosphate compound // Nuclear Engineering and Technology. 2019. V. 51. N 3. P.755–760.
2. Куликова С.А., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Перспективы использования магний-калий-фосфатной матрицы для отверждения жидких радиоактивных отходов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы. 2017. 2 (89). С. 32–39.
3. Zhang Y., Liu X., Tian M. et al. Generation and characterization of coal-based needle coke produced by the co-carbonization of coal liquefaction pitch and anthracene oil // RSC Adv 2022. Vol. 12. P. 25860–25871.
4. Kazakov A.G., Ekatoва T.Yu., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. Nanosized Needle Petroleum Coke as a Promising Sorbent for Recovering Radionuclides from Aqueous Solutions // Radiochemistry. 2025. Vol. 67. No. 6. P. 856–863.

УДК 541.11:542.61:544.54

**ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО СКЕЛЕТА РАЗБАВИТЕЛЯ НА
ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕГРАДАЦИИ ТРИ-Н-БУТИЛФОСФАТА****Белова М.М., Пономарев А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: mariabelova00@icloud.com*

Исследовано влияние углеводородного разбавителя (от н-гексана до н-пентадекана, а также изооктана) на радиолитические превращения трибутилфосфата. Рассмотрен механизм образования фосфоросодержащих радиолитических продуктов. Их суммарный выход уменьшается (от 87 до 62 нмоль/Дж) с увеличением длины углеводородной цепи разбавителя.

The influence of hydrocarbon diluent (from n-hexane to n-pentadecane; as well as isoootane) on the radiolytic transformations of tributyl phosphate was studied. The mechanism for the formation of phosphorus-containing radiolytic products was examined. Their total yield decreases (from 87 to 62 nmol/J) with increasing hydrocarbon chain length of the diluent.

Радиолитическая и пост-радиационная деградация ТБФ, используемого в качестве экстрагента в переработке отработавшего ядерного топлива, вызывает пристальное внимание поскольку продукты его деградации напрямую влияют на селективность экстракции и долговечность экстракционной системы.

В качестве разбавителя обычно используются разветвленные или линейные алканы. Их радиолиз может породить широкий ассортимент алкильных радикалов. Прогнозирование спектра алкильных радикалов и, соответственно, алкил-производных ТБФ особенно затруднительно при использовании многокомпонентных смесевых разбавителей. В настоящей работе влияние типа алкильных радикалов на состав и выходы продуктов радиолитических превращений 30 % раствора ТБФ исследовалось в углеводородных растворителях от гексана (C₆) до пентадекана (C₁₅). Такое варьирование разбавителей позволяет исследовать реакции широкого ряда алкильных радикалов. Например, радиолиз н-гексана, н-ундекана и н-пентадекана приводит к образованию 8, 16 и 22 разновидностей алкильных радикалов соответственно.

Одни и те же алкильные радикалы могут вносить различный вклад в разложение ТБФ в зависимости от разбавителя, поскольку вероятности разрыва связи С-С в гомологическом ряду алканов различаются. Вязкость этих разбавителей также различается, и, следовательно, их влияние на подвижность и стерические препятствия в реакциях алкилов как с Р-, так и с С-центрированными радикалами также различается.

Результаты показывают, что процессы с участием алкильных радикалов, образующихся из растворителя, играют значительную роль в радиолитической деградации ТБФ. Все фосфоросодержащие продукты

радиолиза могут быть отнесены к семи фракциям: дибутилфосфат, дибутилалкилфосфонаты, дибутилалкилфосфаты, дибутилбутенил-фосфат, трибутилфосфит и тетрабутилоктаденилизофосфат. Для всех рассмотренных разбавителей преобладающим продуктом радиолиза ТБФ является дибутилфосфат, выход которого снижается от 49.5 (в гексане) до 45 нмоль/Дж (в пентадекане).

Наибольшее разнообразие продуктов обусловлено разрывами связей Р-О и С-Н в бутоксильной группе ТБФ. Зависимость от разбавителя проявляется прежде всего в образовании изомеров дибутилалкилфосфонатов (например, 17 изомеров в додекане) и дибутилалкилфосфатов (например, 71 изомер в додекане). Суммарный выход радиолитических продуктов снижается с ростом длины углеродного скелета разбавляющего алкана, однако разнообразие продуктов параллельно увеличивается.

Разнообразие продуктов в наибольшей степени способствуют реакции Н-абстракции с участием атомов водорода, метильных, Р- и О-центрированных радикалов. С увеличением длины углеводородной цепи разбавителя общий выход фосфорсодержащих радиолитических продуктов снижается с 87 до 62 нмоль/Дж. Монотонное изменение выходов продуктов свидетельствует об общности механизма радиолитических превращений ТБФ в используемых углеводородных разбавителях. Разветвленная структура алкана способствует образованию более легкокипящих продуктов и меньшему выходу продуктов рекомбинации радиолитических радикалов разбавителя и ТБФ, обусловленных разрывом С-Н связей разбавителя.

Информация о тенденциях, наблюдаемых в гомологическом ряду алканов, может служить ценной основой для выбора состава синтетических и смешанных разбавителей в процессах радиохимической экстракции, для прогнозирования распределения молекулярной массы продуктов алкилирования и для оценки дозы, приводящей к критическому накоплению тяжелых продуктов, ухудшающих гидродинамические характеристики экстракционной системы.

УДК - 621.039.59

УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ БИНАРНЫХ СИСТЕМ U-Ru И U-Rh

Волгин М.И., Неволин Ю.М.*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: forfschool@mail.ru*

Данная работа посвящена уточнению фазовых диаграмм бинарных металлических систем U-Ru и U-Rh методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА).

The aim of this work is to revision phase diagrams of the binary metallic systems U-Ru and U-Rh via the Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive Spectrometry (EDS).

В ходе работы ядерного реактора в ядерном топливе нарабатываются продукты деления, которые в зависимости от своей природы могут либо встраиваться в матрицу топлива с образованием твёрдых растворов, либо образовывать новые фазы. Считается, что в перспективном топливе для реакторов на быстрых нейтронах – смешанном мононитриде урана с плутонием (U,Pu)N – одной из таких новых фаз является интерметаллид $U(\text{BM})_3$, где BM – Ru, Rh, Pd.

Поскольку на текущий момент экспериментальные исследования фазового состава отработавшего нитридного ядерного топлива (ОЯТ) достаточно скудны, для прогнозирования состава такого ОЯТ часто используют термодинамическое моделирование. Однако, большая часть опорных данных для интерметаллических систем U-Ru и U-Rh, которые необходимы для моделирования системы $U(\text{BM})_3$, берёт своё начало в нескольких публикациях конца шестидесятых годов [1, 2], посвящённых этим системам.

На основании термического анализа, металлографии и РФА авторами [1,2] в системах U-Ru и U-Rh установлено наличие ряда интерметаллических соединений: URu_3 , U_3Ru_5 , U_3Ru_4 , URu, U_2Ru а также URh_3 , U_3Rh_5 , U_3Rh_4 и U_4Rh_3 . Однако к настоящему моменту известны кристаллические структуры лишь для URu_3 , U_2Ru , URh_3 . Кроме того, для большинства интерметаллидов не известны области их гомогенности. Также авторами отмечено, что исследуемые соединения реагируют с типичными керамическими материалами при их термической обработке, что негативно сказывается на достоверности получаемых результатов.

В данной работе предпринята попытка восполнить имеющиеся пробелы в данных об образовании и структуре интерметаллических соединений с использованием современных аналитических подходов, а также с учетом их высокой реакционной способности. Температуры

фазовых переходов определялись с помощью ДСК литых образцов промежуточных составов и отожжённых образцов с составами, соответствующими индивидуальным интерметаллидам. Существующие в системе интерметаллические соединения определялись методом РЭМ-ЭДС для промежуточных составов, выдержанных длительное время (от 4 до 8 недель) при заданной температуре. Характеризация образцов методами РФА оказалась затруднена в следствие сильной аморфизации при истирании, реакционной способности и сильного поглощения рентгеновского излучения как самими образцами, так и образующимися примесными фазами. Для уменьшения взаимодействия образцов с окружающими материалами при нагревании нами предложен и успешно опробован керамический UO_2 . В ходе работы определены температуры фазовых переходов и обнаружено 5 не представленных на фазовых диаграммах интерметаллических соединений: $U_{0.4}Ru_{0.6}$, $U_{0.33}Rh_{0.67}$, $U_{0.37}Rh_{0.63}$, $U_{0.52}Rh_{0.48}$ и $U_{0.67}R_{0.33}$. Для соединения $U_{0.4}Ru_{0.6}$ (U_2Ru_3), получены структурные данные: пространственная группа Fd-3m с параметром $a = 12.89 \text{ \AA}$, $Z = 24$.

Литература

1. *Park J.J., Mullen L.R.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem. 1967. Vol. 72A, № 1. P. 7.
2. *Park J.J.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem. 1968. Vol. 72, № 1. P. 10.

УДК 546.798.21, 546.798.22

**КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ An(VI) И An(IV) (An=Np, Pu)
АЦЕТОГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТОЙ (АГК) И НЕСИММЕТРИЧНЫМ
ДИМЕТИЛГИДРАЗИНОМ (НДМГ) В РАСТВОРАХ HClO₄****Гусева А.И.^{1,2}, Гербер Е.А.¹, Федосеев А.М.¹**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² 2ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь д. 9e-mail: seaanastasia7@gmail.com

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика восстановления An(VI) и An(IV) (An=Np, Pu) ацетогидроксамовой кислотой (АГК) и несимметричным диметилгидразином (НДМГ) в хлорнокислых растворах. Было исследовано комплексообразование An(IV)-АГК, где An= U, Np, Pu.

The kinetics of the reduction of An(VI) and An(IV) (An=Np, Pu) by acetohydroxamic acid (AHA) and unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) in chloric acid solutions were studied using spectrophotometry. The formation of complexes of An(IV)-AHA, where An = U, Np, or Pu, was investigated.

Современные технологии переработки отработанного ядерного топлива основаны на вовлечении большинства ионов актининов в специфические окислительно-восстановительные процессы, которые облегчают их эффективное разделение и очистку. В последние годы в качестве потенциальных реагентов для разделения U, Pu и Np привлекают низшие гидроксамовые кислоты [1] и различные производные гидразина [2].

Отличительной особенностью гидроксамовых кислот, в частности АГК, является то, что они обладают не только восстановительными, но и комплексообразующими свойствами по отношению к четырехвалентным актинидам [3].

Кинетические эксперименты проводили спектрофотометрическим методом при термостатировании в растворах HClO₄. Были исследованы зависимости константы скорости от концентрации актинида, восстановителя и кислоты в системах An(VI)-АГК и An(VI)-НДМГ, где (An=Np, Pu), а также температурная зависимость константы скорости реакции восстановления Pu(VI) АГК в диапазоне 20–45 °С.

В ходе изучения комплексообразования An(IV)-АГК, где An= U, Np, Pu было обнаружено, что в апротонном растворителе (ацетонитриле), подавляющем кислотный гидролиз АГК, комплексы An(IV)-АГК обладают значительно более высокой стабильностью, что позволяет получить их в кристаллической форме.

Литература

1. P. Tkac and A. Paulenova // Sep Sci Technol 2008, 43(9–10), 2670–2683
2. Marchenko, V. I.; Alekseenko, V. N.; Dvoeglazov, K. N. // Radiochemistry 2015, 57(4), 366–377.
3. S. Sinkov and G. Choppin // J Nucl Sci Technol 2002, 39(3), 359–362.

УДК 621.039.75

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОГО
КОМПАУНДА С ОТВЕРЖДЕНЫМ ИМИТАТОРОМ ОТРАБОТАВШЕГО
СУЛЬФОКАТИОНИТА¹**

Дюба Е.П.^{1,2}, Чалышева Н.Д.², Фими́на С.А.², Тюпина Е.А.¹, Винокуров С.Е.²

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9;

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Россия 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.

e-mail: dyuba.liza@gmail.com

В работе показано, что магний-калий-фосфатный компаунд, содержащий 20 мас.% имитатора отработавшего сульфокатионита после разделения америция, кюрия и редкоземельных элементов, а также 15–20 мас.% волластонита, обладает термической устойчивостью до 450 °С.

The study showed that magnesium potassium phosphate compound containing 20 wt% of spent sulfone cation exchange resin simulant after separation of americium, curium and rare earth elements, as well as 15–20 wt% of wollastonite, has thermal stability up to 450°C.

В рамках проекта «Прорыв» на завершающей стадии переработки отработавшего нитридного топлива предусмотрено фракционирование высокоактивных отходов (ВАО) с выделением фракции трансплутониевых и редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Разделять фракции америция, кюрия и РЗЭ предложено методом ВЭЖХ с использованием катионообменного сорбента – сульфокатионита [2]. Отработавший радиоактивный сульфокатионит не может быть полностью дезактивирован, поэтому в целях радиоэкологической безопасности окружающей среды он должен быть кондиционирован [3].

В качестве перспективного компаунда для кондиционирования отработавшего сульфокатионита нами предложен магний-калий-фосфатный (МКФ) компаунд [4]. Как показано в работе [4], МКФ компаунд обладает высокой водостойкостью к выщелачиванию матрицеобразующих элементов и изотопов ^{241,243}Am и ²⁴⁴Cm и его прочность на сжатие, водостойкость и устойчивость к термическим циклам замораживания-оттаивания соответствуют действующим нормативным требованиям к отвержденным РАО. При этом следует отметить, что отработавший сульфокатионит содержит долгоживущие альфа-содержащие нуклиды с высокой удельной активностью, поэтому в соответствии с нормативными требованиями [3] компаунд для отверждения данного вида отходов должен обладать термической устойчивостью. Таким образом, настоящая работа была направлена на

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

определение термической устойчивости МКФ компаунда, содержащего имитатор отработавшего сульфокатионита, на основании данных о прочности на сжатие и водостойчивости компаунда.

В качестве имитатора отработавшего сорбента использовали монодисперсный сульфокатионит марки СПС SAC (8%)-50 (ООО «Техносорбент») зернением 30–70 мкм. Образцы компаунда готовили путём отверждения влажного сульфокатионита при комнатной температуре и массовом соотношении компонентов $MgO:H_2O:K_2HPO_4 = 1:2:3$ в соответствии с методикой, указанной в работе [5]. Для повышения прочности компаунда использовали порошок волластонита $CaSiO_3$ (FW-200, Nordkalk).

Установлено, что прочность на сжатие МКФ компаунда, содержащего 20 мас.% имитатора отработавшего сульфокатионита и 15–20 мас.% $CaSiO_3$, после выдержки полученных образцов при 450 °С составляет не менее 5 МПа. При этом компаунд сохраняет высокую водостойчивость. Так, скорости выщелачивания как матрицеобразующих элементов, так и европия остаются на том же уровне и составляют значения для калия и фосфора на уровне 10^{-4} – 10^{-3} г/(см²·сут), для магния 10^{-5} – 10^{-4} г/(см²·сут) и для европия около 10^{-7} г/(см²·сут).

Таким образом подтверждено, что МКФ компаунд, содержащий 20 мас.% имитатора отработавшего сульфокатионита и 15–20 мас.% волластонита, обладает термической устойчивостью до 450 °С. В работе отмечена перспективность использования данного компаунда для отверждения отработавшего сульфокатионита для хроматографического разделения Am, Cm и PЗЭ.

Литература

1. Кащеев В.А., Логунов М.В., Шадрин А.Ю., Рыкунова А.А., Шмидт О.В. Стратегия фракционирования ВАО от переработки ОЯТ // Радиоактивные отходы. 2022. Т. 19. № 2. С. 6–16.
2. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. Разделение америция и кюрия методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии на сульфокатионитах // Вопросы радиационной безопасности. 2016. Т. 83. № 3. С. 52–60.
3. НП-019-15. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности».
4. Фимина С.А., Чальшева Н.Д., Белова К.Ю., Савельев Б.В., Винокуров С.Е. Имобилизация отработавшего сорбента для разделения америция и кюрия в магний-калий-фосфатный компаунд // Атомная энергия. 2025. Т. 138. № 3. С. 125–130.
5. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Тюпина Е.А. [Влияние характеристик порошка оксида магния на состав и прочность магний-калий-фосфатного компаунда для отверждения радиоактивных отходов](#) // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 4. С. 450–457.

УДК 546.791

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ U-C ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ: ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ

Зубкова В.В.¹, Волгин М.И.², Неволин Ю.М.², Полякова Т.Р.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

² *ИФХЭ РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4.
e-mail: vladislava_vit@bk.ru*

Методами РФА и ТГА-ДСК-МС изучено окисление карбидов урана UC и UC₂ при нагреве на воздухе. Рассмотрено влияние стехиометрии (отношения C/U) на фазовые превращения и газовыделение CO/CO₂.

Oxidation of uranium carbides UC and UC₂ during heating in air was studied using XRD and TG-DSC-MS. The effect of stoichiometry (the C/U ratio) on phase transformations and CO/CO₂ evolution was examined.

Карбиды урана рассматриваются как перспективные материалы карбидного топлива [1], при этом их свойства существенно зависят от стехиометрии, добавок (например, Се, Th), дефектности и условий термического воздействия [2, 3, 4]. Целью работы является исследовать термическую стабильность и фазовые превращения в системе U-C при нагреве в различных условиях и оценить роль стехиометрии по углероду.

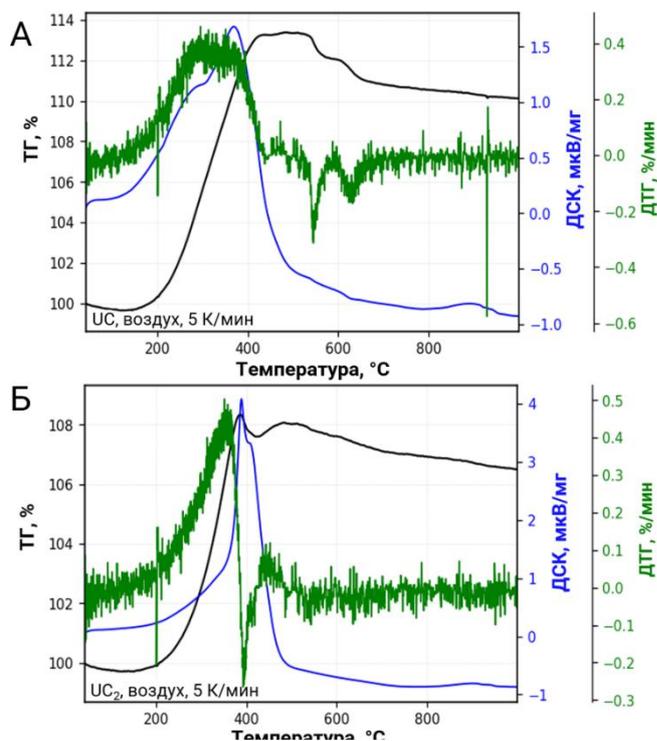


Рис. 1. Результаты ТГА-МС карбидов урана в атмосфере воздуха (5 К/мин): (А) UC, (Б) UC₂.

Электродуговым сплавлением простых веществ выполнен синтез образцов карбидов урана с различным соотношением компонентов в системе U-C: UC и UC₂. Фазовый состав исходных соединений и продуктов окисления определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Окисление изучали методами термоанализа с регистрацией тепловых эффектов и изменения массы образцов при нагреве (ТГА-МС) [5] (рис 1).

Показано, что изменение стехиометрии по углероду приводит к отличиям в фазовом составе продуктов окисления и характере превращений при нагреве. Установлено, что окисление сопровождается последовательными стадиями преобразования карбидной матрицы и изменением газообразных продуктов, что отражается в данных термоанализа. Полученные результаты рассматриваются, как основа для последующей интерпретации в сопоставлении с литературными данными и термодинамическими представлениями о стабильности фаз.

Отдельный этап работы посвящён анализу влияния добавок Се и Th. Эти элементы рассматриваются как модифицирующие добавки, способные менять дефектную структуру и устойчивость карбидной матрицы, что потенциально отражается на температурах и маршрутах фазовых превращений [3, 4]. В дальнейшем планируется синтез и исследование допированных образцов с сопоставлением их фазового состава и термического поведения с недопированными материалами.

Литература

1. *Katz J.J., Seaborg G.T. Uranium // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. 3rd ed. Vol. 1 / Ed. L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger. Dordrecht: Springer, 2006. P. 253-698.*
2. *Carvajal Nuñez U., Martel L., Prieur D., Lopez Honorato E., Eloirdi R., Farnan I., Vitova T., Somers J. Coupling XRD, EXAFS, and ¹³C NMR to Study the Effect of the Carbon Stoichiometry on the Local Structure of UC_{1±x} // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. No. 19. P. 11669-11676.*
3. *McColm I.J., Colquhoun I., Clark N.J. The Cubic-Tetragonal Transformation in Metal Dicarbides. I. The Uranium-Lanthanum and Uranium-Cerium Dicarbide Systems // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1972. Vol. 34. P. 3809-3819.*
4. *Jones D.W., McColm I.J., Steadman R., Yerkess A.J. A Neutron-Diffraction Study of the Tetragonal-Monoclinic Crystal Structures of Some Uranium-Thorium Dicarbides // Journal of Solid State Chemistry. 1987. Vol. 68. No. 1. P. 219-226.*
5. *Berthinier C., Coullomb S., Rado C., Blanquet E., Boichot R., Chatillon C. Experimental study of uranium carbide pyrophoricity // Powder Technology. 2011. Vol. 208. P. 312-317.*

УДК 544.54

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ

Клыгин А.Я., Пономарев А.В.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: klyginarsenij9@gmail.com*

Исследована эффективность радиационно-химического синтеза углеводородного разбавителя на основе парафинов от изододекана (C_{12}) до изотетрадекана (C_{14}) из низкомолекулярных изоалканов (2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,4-диметилпентан, 2,3-диметилпентан).

The efficiency of radiation-chemical synthesis of a diluent based on paraffins ranging from isododecane (C_{12}) to isotetradecane (C_{14}) from low-molecular-weight isoalkanes (2,2-dimethylbutane, 2,3-dimethylbutane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, 2,4-dimethylpentane, 2,3-dimethylpentane) was investigated.

Изопарафины ($C_{12} - C_{14}$) находят применение в качестве разбавителя в процессах радиохимической экстракции урана и плутония из отработавшего ядерного топлива, а также в качестве основы для производства дизельного топлива. Попутно с целевой фракцией во время радиолиза синтезируется побочная более легкая (бензиновая) фракция изоалканов (изогексаны – изодеканы).

Синтез проводили методом радиационной димеризации изомеров гексана (C_6) и гептана (C_7), облученных на ускорителе LENS, поглощенная доза составляла 100 кГр. Методом хромато-масс-спектрометрии были установлены соотношения фракций продуктов радиолиза для каждого исходного алкана.

Показано, что радиационно-химические выходы образования алкенов и продуктов разрыва С-С связей зависят от строения исходного изоалкана. При этом изменяется также соотношение между разрывами С-Н и С-С связей, причем наибольший выход разрыва наблюдается для С-С связей у четвертичного и третичного атома углерода. Радиолиз исследованных изоалканов приводит к широкому разнообразию продуктов, однако практически не наблюдается одинаковых димерных продуктов. Доминируют процессы перераспределения метильных групп, а также образования димеров.

Результаты показывают, что наиболее подходящим исходным алканом для синтеза целевых димеров является 2-метилпентан, для которого выход тяжелой фракции максимален относительно побочных продуктов. Этот факт коррелирует со степенью разветвленности молекулы: 2-метилпентан обладает наименее разветвленной структурой среди исследованных изоалканов, что, по-видимому, способствует преобладанию реакций димеризации над процессами фрагментации при радиолизе.

УДК 621.039.75

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ ЦЕЗИЯ, ХЛОРА, ЙОДА И СЕЛЕНА ЧЕРЕЗ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫЙ БЕТОН**Козлов П.П., Тюпина Е.А**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9;
e-mail: kozlov.p.p@muctr.ru*

В результате работы установлены кажущийся и эффективный коэффициенты диффузии Cs^+ , Cl^- , I^- и SeO_3^{2-} через образцы портландцементного бетона в модельной подземной воде участка «Енисейский». Полученные данные будут использованы для моделирования миграции радионуклидов в долгосрочной перспективе.

The study determined the apparent and effective diffusion coefficients of Cs^+ , Cl^- , I^- , and SeO_3^{2-} through Portland cement concrete samples in model groundwater at the «Yeniseisky» site. The data obtained will be used to simulate long-term radionuclide migration.

Согласно актуальной информации о компоновке системы инженерных барьеров в проекте пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) на участке «Енисейский» (Красноярский край, Россия) в качестве одного из её компонентов планируется использовать бетон [1], миграция радионуклидов через который, главным образом, обусловлен диффузионным массопереносом.

Цементные материалы, к которым относится в том числе и бетон, являются универсальным вариантом для создания целого ряда инженерных барьеров в зависимости от предъявляемых к ним функций безопасности [2-6]: матрица для иммобилизации среднеактивных отходов, в частности содержащих долгоживущие радионуклиды, материал обратной засыпки, крепь и инженерные заглушки/перегородки в тоннелях или скважинах. Однако, одним из недостатков цементных барьеров является высокий рН (>12), негативно влияющий на эксплуатационные характеристики бентонитового буфера – ключевого элемента многобарьерной системы [7,8]. В то же время, ряд работ [9-11] подтверждает их стабильность при воздействии сильнощелочных сред.

Одними из представляющих потенциальную опасность и обладающих высокой подвижностью в окружающей среде радионуклидами в составе отходов, предназначенных к изоляции в ПГЗРО, являются ^{135}Cs , ^{36}Cl , ^{129}I и ^{79}Se [12,13].

Объектами исследования в данной работе являются образцы бетона на основе портландцемента марки ЦЕМ I 52,5Н, полученные отверждением в течение 28 суток во влажной среде. Исследование проводилось методом сквозной диффузии [14] в модельной подземной воде участка «Енисейский» состав которой представлен в работе [15]. В качестве трассеров использовались радиоактивные $^{137}\text{Cs}^+$, $^{36}\text{Cl}^-$ и стабильные I^- , SeO_3^{2-} . Определение концентраций трассеров в пробах

водных растворов производилось при помощи γ -спектрометрии, жидкостной сцинтилляционной α , β -радиометрии, оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и потенциометрическим методом соответственно.

По результатам исследования получены значения кажущегося (D_a) и эффективного (D_e) (m^2/c) коэффициентов диффузии цезия ($1,50 \cdot 10^{-12}$ и $2,38 \cdot 10^{-11}$), хлора ($3,91 \cdot 10^{-12}$ и $9,36 \cdot 10^{-11}$), йода ($2,35 \cdot 10^{-12}$ и $2,35 \cdot 10^{-10}$) и селена ($7,13 \cdot 10^{-12}$ и $4,92 \cdot 10^{-12}$), которые хорошо согласуются с данными, представленными в литературе [16-18]. Полученные коэффициенты диффузии будут использованы для моделирования миграции $^{135}Cs^+$, $^{36}Cl^-$, $^{129}I^-$ и $^{79}SeO_3^{2-}$ в условиях и сроках эксплуатации ПГЗРО на участке «Енисейский» в Красноярском крае в дальнейших исследованиях для обоснования выбора цементных материалов и прогнозирования сроков выхода радионуклидов за их пределы во вмещающие породы.

Литература

1. Крупская В.В., Тюпина Е.А., Закусин С.В. и др. // Радиоактивные отходы. 2023. № 2 (23). С. 98-112.
2. Tyupina E., Kozlov P., Boldyrev K. et al. // Open Chem. Eng. J. 2025. Vol. 19. № 1. P. 1-8.
3. Boldyrev K.A. // Radiochemistry. 2024. Vol. 66. № 2. P. 253-267.
4. Tyupina E.A., Kozlov P.P., Krupskaya V.V. // Energies. 2023. Vol. 16. № 2. P. 605.
5. Kamorny D.A., Gorbunova O.A., Safonov A.V. et al. // J. Nucl. Mater. 2021. Vol. 557. P. 153295.
6. Tyupina E.A., Sazonov A.B., Sergeicheva Y.V. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res.. 2016. Vol. 7. № 2. P. 196-203.
7. Sun Z., Chen Y.G., Ye W.M. et al. // Engineering Geology. 2020. Vol. 279. P. 105891.
8. Bao C., Jiaying G., Huixin Z. // Clay Minerals. 2016. Vol. 51. № 2. P. 237-247.
9. Morozov I., Zakusin S., Kozlov P. et al. // Appl. Sci. (Switzerland). 2022. Vol. 12. № 6.
10. Тучкова А.И., Тюпина Е.А., Рахимов М.Г. // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 6 (135). С. 92-95.
11. Прядко А.В., Тюпина Е.А., Закусин С.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 9 (232). С. 17-19.
12. Rumynin V.G. // Radioact. Waste. 2017. Vol. 1. P. 42-53.
13. Pavliuk A.O., Kotlyarevsky S.G., Kan R.I. et al. // Radioact. Waste. 2022. Vol. 2. № 19. P. 35-48.
14. Kong J., Lee C.P., Sun Y. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 328. № 2. P. 717-725.
15. Tyupina E.A., Kozlov P.P., Pryadko A.V. et al. // Open Chem. Eng. J. 2025. Vol. 19. P. 1-10.
16. Szántó Zs., Svingor É., Molnár M. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. Vol. 252. № 1. P. 133-138.
17. Park C.K., Park T.J., Lee J.K. et al. // Korean J. Chem. Eng. 2023. Vol. 40. № 5. P. 1037-1044.
18. Rojo I., Rovira M., de Pablo J. // Environ. Eng. Sci. 2014. Vol. 31. № 8. P. 469-473.

УДК 546.798.21

**КООРДИНАЦИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ ЧЕТЫРЕХЗАРЯДНЫХ f-ЭЛЕМЕНТОВ
ДИАМИДОМ БИПИРИДИН-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ¹****Крот А.Д.^{1,2}, Борисова Н.Е.¹, Шаров В.Э.², Герасимов М.А.¹, Сиволап А.А.²,
Григорьев М.С.², Федосеев А.М.², Матвеев П.И.¹**¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, корп. 3;² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;e-mail: anna.d.krot@gmail.com

В представленной работе изучаются экстракционные закономерности в ряду четырехзарядных f-элементов (Ce, Th, U, Np, Pu), а также особенности координации этих элементов N,O-донорным экстрагентом на основе диамида 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты.

In this work, we investigate periodic extraction trends in a series of tetravalent f-element (Ce, Th, U, Np, Pu) complexes with N-O-donor extractant based on diamide 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid, as well as their coordination in crystalline phase and in organic solutions.

Глубокое фракционирование отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) – важнейшая задача замыкания ядерно-топливного цикла и перехода к двухкомпонентной ядерной энергетике, что делает разработку новых экстракционных систем для разделения актинидов актуальной задачей.

Целью данной работы являлось установление закономерностей экстракционных параметров для серии четырехзарядных f-элементов (Ce, Th, U, Np, Pu) в экстракционной системе азотная кислота – N,O-донорный экстрагент в метанитробензотрифториде (F-3). Для объяснения наблюдаемых закономерностей, установлены особенности координации четырехзарядных f-элементов в твердой фазе и в органических растворах.

В ходе работы было установлено, что изменение экстракционной эффективности в ряду четырехзарядных актинидов нелинейно: наблюдается явный максимум коэффициентов распределения (D) для урана. При этом, для всех четырехзарядных актинидов значения коэффициентов распределения достаточно высокие, превышают 150 в 3 M HNO₃, тогда как для церия(IV) получено значение D = 0,4 в идентичных условиях. Сохранение степени окисления четырехзарядных f-элементов в ходе экстракции подтверждали методами спектрофотометрии в видимой области и ¹H-ЯМР. Для всех катионов установлены кристаллические структуры комплексов LAn(NO₃)₄ (An = Th, U, Np, Pu). В случае церия была получена структура, содержащая церий(III) и церий(IV), состава [LSe^{III}(NO₃)₃][LSe^{IV}(NO₃)₄]. Межатомные расстояния от атома актинида до атомов O/N первой координационной сферы убывают монотонно в ряду Th

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 25-73-10042.

$> U > Np > Pu$, что не коррелирует с наблюдаемыми экстракционными закономерностями. Однако, в случае комплекса с ураном(IV) наблюдается наименьшее искажение симметрии лиганда, что выражается в наименьшей разнице в торсионных углах $\Delta(N - C - C - O) = 0,2$. Для остальных актинидов этот параметр лежит в диапазоне от 1,1 для плутония до 1,9 для тория, в то время как для неэкстрагируемых церия(IV) и церия(III) $\Delta(N - C - C - O)$ равен 8,3 и 16,5, соответственно.

Таким образом, экстракционная эффективность в ряду четырехвалентных f-элементов определяется размерным соответствием катиона и полости экстрагента, а не особенностями электронной структуры катиона металла.

УДК 66.061

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОГО ВСКРЫТИЯ
ЭВДИАЛИТОВОГО РУДНОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ
СЕРНОКИСЛОГО ПРОДУКТИВНОГО РАСТВОРА¹****Лобач И.П.¹, Сафиулина А.М.^{1,2}, Костикова Г.В.³,
Жилов В.И.³, Тананаев И.Г.⁴**¹ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.² АО «ВНИИНМ» им. А. А. Бочвара, Россия, 123098, г. Москва, ул. Рогова, 5а.³ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;⁴ ИХТРЭМС КНЦ РАН, Россия, 184209, Мурманская область,

г. Апатиты, микрорайон Академгородок, д. 26а.

e-mail: i.loba4@yandex.ru

Работа посвящена разработке способа комплексного кислотного-щелочного вскрытия эвдиалитового рудного концентрата высокой эффективности с получением сернокислого продуктивного раствора.

The work focuses on developing a highly effective method for the complex acid-alkaline decomposition of eudialyte ore concentrate to produce a sulfuric acid productive solution.

Эвдиалит является уникальным сырьем востребованным рынком товарных продуктов на основе Zr/Hf, Nb/Ta, средней и среднетяжелой группы РЗМ [1-6]. Разработан способ комплексного щелочно-кислотного вскрытия эвдиалитового концентрата с получением сернокислого продуктивного раствора высокой эффективности. Представлена технологическая схема процесса включающие в себя следующие этапы: подготовка шихты – смешивание 10 грамм эвдиалитового концентрата и 1 моль каустической или кальцинированной соды, спекание в течение 15 минут в печи с индуктивным нагревом при температуре 1000°C; выщелачивание водой; фильтрование и промывка до pH ~ 6; осаждение диоксида кремния соляной кислотой; кислотное выщелачивание раствором 3 моль/л H₂SO₄. Степень извлечения в продуктивный раствор ценных компонентов РЗЭ и РМ при спекании с каустической содой составляет не менее 50%. При этом извлечение Zr(IV) составляет не менее 90%, поэтому в перспективе можно использовать данный способ. При спекании с каустической содой степень извлечения ценных компонентов в продуктивный раствор составляет не менее 90%. Степень извлечения U(VI) и Th(IV) в продуктивный раствор составляет не менее 90%, что решает проблему радиоактивных НАО и позволяет получать уран и торий как товарный продукт. Степень извлечения кремния в раствор водного выщелачивания составляет ~70%. Раствор осаждается соляной кислотой,

¹ Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева "Приоритет-2030".

получается аморфный осадок гидратированного диоксида кремния. Содержание примесей в таком осадке соответствует нормам ГОСТ 18307-78 «Сажа белая. Технические условия». Из-за высокой степени извлечения диоксида кремния на этапе водного выщелачивания, после процесса кислотного выщелачивания получается небольшой объем хорошо фильтруемого геля. Спекание эвдиалитового концентрата с каустической содой и последующим выщелачиванием серной кислотой является высокоэффективным методом, позволяющим получать богатый РЗМ и РМ продуктивный раствор с параллельным получением товарного продукта в виде «белой сажи». Метод является экологически безопасным из-за выделения природных радионуклидов (урана и тория) в продуктивный раствор. Метод является технологически приемлемым, потому что не используются механоэнергетические воздействия на шихту на этапе подготовки к выщелачиванию. Использование серной кислоты более предпочтительно, чем прочих минеральных кислот из-за ее дешевизны, меньшей коррозионной активности и меньшей токсичности. Невысокая концентрация 3 моль/л серной кислоты позволяет извлекать не менее 90% всех ценных компонентов, в результате чего не требуется дополнительная обработка хвостов с целью доизвлечения, как в случае соляной или азотной кислоты.

Литература

1. Данилин, К. П. Оценка перспектив освоения месторождений редкоземельных элементов Кольского полуострова / К. П. Данилин // Актуальные проблемы недропользования : тезисы докладов участников XIX Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 21–27 мая 2023 года / Санкт-Петербургский горный университет. Том 1. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2023. – С. 384-386.
2. Чантурия В. А. Научное обоснование и разработка инновационных процессов извлечения циркония и РЗЭ при глубокой и комплексной переработке эвдиалитового концентрата // Записки Горного института. – 2022. – Т. 256. – С. 505-516.
3. Mikhailova J. A. et al. Eudialyte Group Minerals from the Lovozero Alkaline Massif, Russia: Occurrence, Chemical Composition, and Petrogenetic Significance // Minerals. – 2020. – Т. 10. – №. 12. – С. 1070.
4. Kogarko L. N., Nielsen T. F. D. Compositional variation of eudialyte-group minerals from the Lovozero and Ilímaussaq complexes and on the origin of peralkaline systems // Minerals. – 2021. – Т. 11. – №. 6. – С. 548.
5. Borst A. M. et al. Structural state of rare earth elements in eudialyte-group minerals // Mineralogical Magazine. – 2020. – Т. 84. – №. 1. – С. 19-34.
6. Schreiber A. et al. Environmental impacts of rare earth mining and separation based on eudialyte: A new European way // Resources. – 2016. – Т. 5. – №. 4. – С. 32.

УДК 546.718.2

**ЦИАНОТЕХНЕТАТ(III) КАЛИЯ И
КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ****Мокрушин И.А.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: mokrushin.ilya02@gmail.com*

Сольвотермальным методом получен новый цианотехнетат(III) калия. На его основе синтезированы координационные полимеры с лантанидами. Структуры соединений установлены по данным рентгеноструктурного анализа.

New potassium cyanotechnetate(III) was obtained by solvothermal method. Lanthanide-cyanide coordination polymers were obtained. Structures of the compounds were determined by SCXRD.

Темно-желтый раствор $K_7[Tc_2O(CN)_{10}]CN$ (рисунок 1) был получен нагреванием свежеприготовленного TcO_2 с раствором KCN в запаянной ампуле. По данным рентгеноструктурного анализа $K_7[Tc_2O(CN)_{10}]CN$ изоструктурен своему марганцевому аналогу [1]. Параметры ячейки: пространственная группа *Ibam*; $a = 12.5766(12)$ Å, $b = 12.7607(12)$ Å, $c = 14.7008(13)$ Å; $Z = 4$.

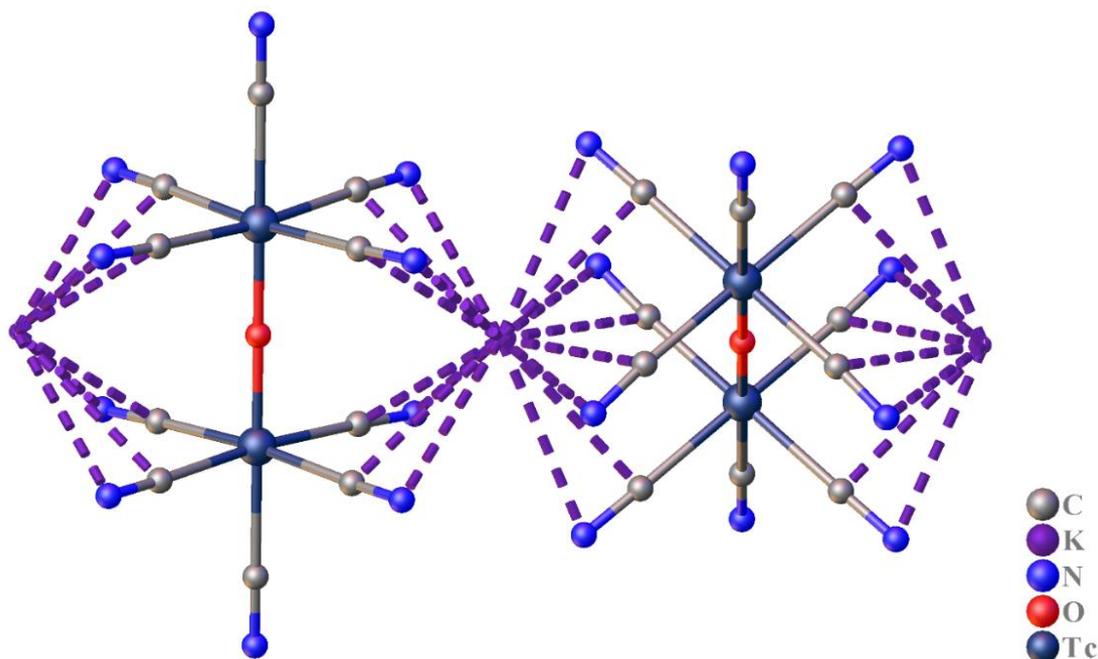


Рисунок 1. Структура $K_7[Tc_2O(CN)_{10}]CN$

Металл-цианидные координационные полимеры были получены добавлением раствора $Ln(NO_3)_3$ ($Ln = La, Gd$) к раствору $K_7[Tc_2O(CN)_{10}]CN$.

Структура $[Gd(H_2O)_5]_2[Tc_2O(CN)_{10}] \cdot 8H_2O$ представлена на Рисунке 2. Параметры ячейки: пространственная группа $P2_1/n$; $a = 12.6301(6)$ Å, $b = 10.7597(5)$ Å, $c = 13.4000(7)$ Å.

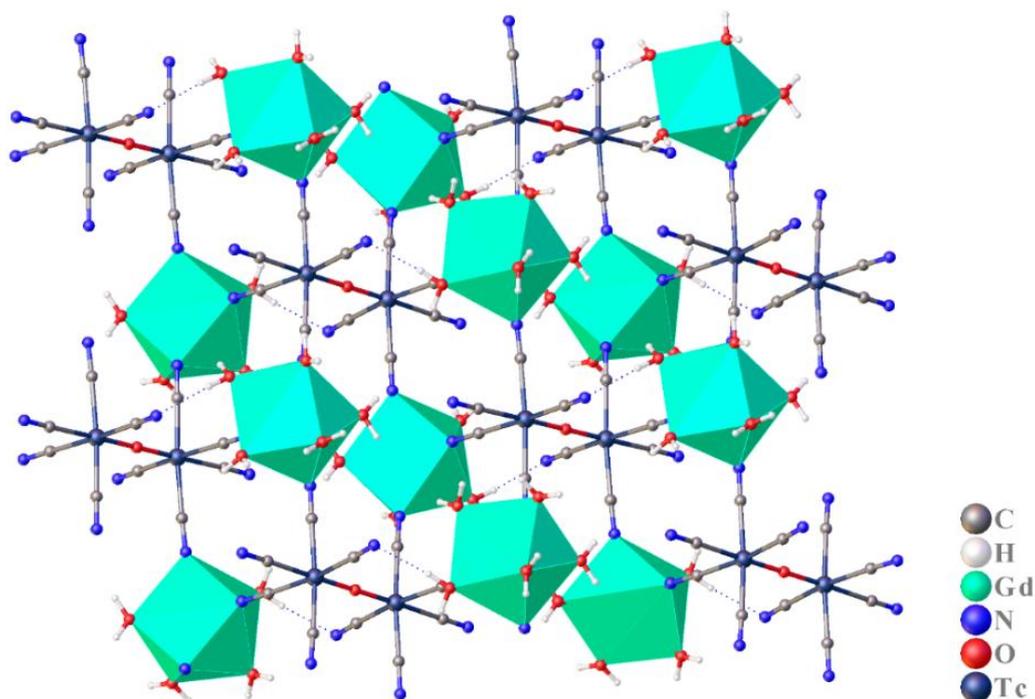


Рисунок 2. Структура $[Gd(H_2O)_5]_2[Tc_2O(CN)_{10}] \cdot 8H_2O$

Структура $[La(H_2O)_7]_2[Tc_2O(CN)_{10}] \cdot 4H_2O$ представлена на Рисунке 3. Параметры ячейки: пространственная группа $P\bar{1}$; $a = 8.6830(17)$ Å, $b = 8.6980(17)$ Å, $c = 11.257(2)$ Å; $\alpha = 67.85(3)$, $\beta = 80.06(3)$, $\gamma = 78.33(3)$.

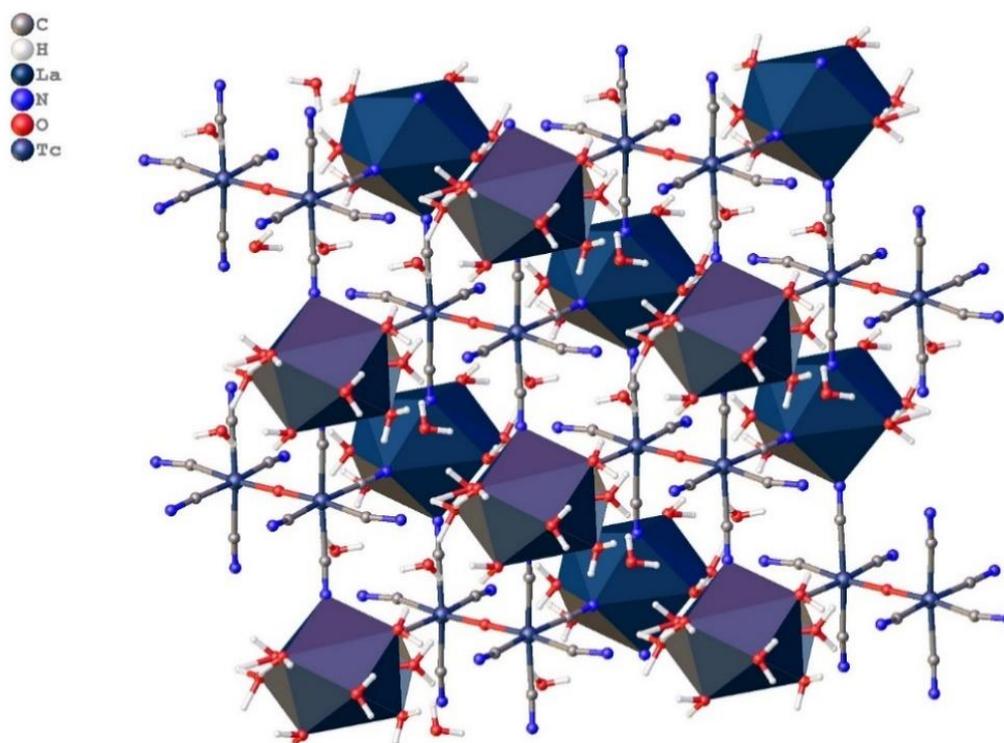


Рисунок 3. Структура $[La(H_2O)_7]_2[Tc_2O(CN)_{10}] \cdot 4H_2O$

Найденные новые типы координации технеция с цианидными лигандами позволяет предложить механизм поведения технеция в процессах с применением цианидов металлов за счет образования подобных соединений на основе цианотехнетата(III) калия. Разработанные на основе процессы осаждения и соосаждения могут в дальнейшем быть использованы с целью очистки отходов ядерной промышленности от продуктов деления ОЯТ, в схемах, подобных например методам извлечения радиоактивного цезия сокристаллизацией солей гексацианоферрата [2].

Литература

1. Ziolo, R. F., Stanford, R. H., Rossman, G. R., & Gray, H. B. (1974). Synthesis and structural characterization of a new cyanomanganate (III) complex, heptapotassium. mu.-oxo-bis [pentacyanomanganate (III)] cyanide. *Journal of the American Chemical Society*, 96(26), 7910-7915.
2. Милютин, В. В. (2008). *Физико-химические методы извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности* (Doctoral dissertation, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук).

УДК 546.798.21 544.42

**КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ Np(V) И Np(IV) РОНГАЛИТОМ В
РАСТВОРАХ HClO₄**

Назаренко К.М., Гербер Е.А., Федосеев А.М.

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

Методом спектрофотометрии изучена кинетика последовательного восстановления Np(V) и Np(IV) ронгалитом в 1 М HClO₄. Установлена стехиометрия 1:1 и первый порядок реакций по Np. Определены эффективные константы скорости (25°C) и энергии активации реакций. Обсуждён механизм реакций. Показана возможность использования ронгалита для направленного получения растворов Np(IV) и Np(III).

Spectrophotometry was used to study the kinetics of the sequential reduction of Np(V) and Np(IV) by rongalite in 1 M HClO₄. A 1:1 stoichiometry and a first order in neptunium were established. The effective rate constants (25°C) and activation energies of the reactions were determined. The reaction mechanism was discussed. The possibility of using rongalite for the targeted synthesis of Np(IV) and Np(III) solutions is demonstrated.

Ронгалит, также известный как гидроксиметансульфинат натрия (HOCH₂SO₂Na), является перспективным восстановительным агентом для стабилизации низших степеней окисления актиноидов, в том числе Np(III) [1, 2]. Для его использования в лабораторной практике при получении растворов Np в определённых валентных формах, а также для установления возможности его внедрения в технологические схемы переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) необходимо детальное изучение кинетических параметров процессов, происходящих в растворах, содержащих ионы Np, в присутствии этого реагента.

В настоящей работе методом спектрофотометрии в видимой и ИК областях изучена кинетика восстановления Np(V) и Np(IV) ронгалитом в хлорнокислой среде. С этой целью через регулярные промежутки времени измеряли оптическую плотность реакционной смеси на длинах волн 553, 724 и 981 нм, являющихся характеристическими полосами поглощения Np(III), Np(IV) и Np(V) соответственно. По изменению интенсивности этих пиков контролировали расход окисленной и накопление восстановленной форм для дальнейшей оценки количественного протекания реакции восстановления. Исследования проводились при термостатировании в инертной атмосфере азота во избежание окисления Np(III) кислородом воздуха [3].

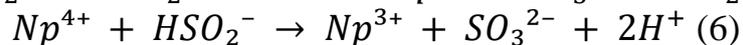
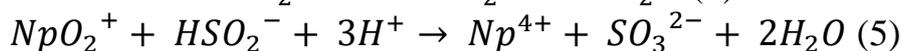
Установлено, что обе реакции восстановления – Np(V) → Np(IV) (1) и Np(IV) → Np(III) (2) – протекают количественно со стехиометрией 1:1 и имеют первый порядок по концентрации нептуния. Рассчитаны эффективные константы скорости при 25°C: для реакции (1)

$k_{\text{эфф}} = (7,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, для реакции (2) $k_{\text{эфф}} = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ согласно уравнению действующих масс (3).

$$-\frac{d[\text{Np}]}{dt} = k_{\text{ист}}[\text{Np}]^x [\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}]^y [\text{H}^+]^z = k_{\text{эфф}}[\text{Np}]^x \quad (3)$$

Изучена температурная зависимость констант скорости в интервале 15–35°C. Рассчитанные значения энергий активации составляют 120±19 кДж/моль для восстановления Np(V) до Np(IV) и 128±7 кДж/моль для восстановления Np(IV) до Np(III). Полученные значения сопоставимы с литературными данными для других восстановителей (гидразин [4], гидроксилламин [5], аскорбиновая кислота [6]) и указывают на кинетический контроль процесса.

Обсуждается возможный механизм реакций, включающий лимитирующую стадию разрыва поляризованной C–S связи в молекуле ронгалита с образованием активной частицы (сульфоксилат-аниона) (4) [7], осуществляющей быстрый двухэлектронный перенос (5) и (6).



Практическая значимость работы заключается в установлении возможности использования ронгалита для получения растворов нептуния в степенях окисления +4 и +3 в некомплексирующей хлорнокислой среде. Показано, что стехиометрия 1:1 и количественный выход продуктов позволяют применять данный реагент в качестве альтернативы традиционным электрохимическим методам и восстановлению амальгамами.

Литература

1. Несмеянов А.Н. Радиохимия. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1978. – 560 с.
2. Михайлов В.А. Аналитическая химия нептуния. (Серия «Аналитическая химия элементов»). М.: Наука, 1971. 218 с.
3. Гельман А.Д., Мефодьева М.П. // Атомная энергия. 1958. Т. 4. № 3. С. 271–274.
4. Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1973. Т. 15. № 6. С. 789–794.
5. Vanik N.L., Brendebach B., Marquardt C.M. // The Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2014. V. 300. P. 177–183.
6. Sjoblom R., Hindman J.C. // Journal of the American Chemical Society. 1951. V. 73. № 4. P. 1744–1751.
7. Budanov V.V. // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2002. V. 28. № 4. P. 294–300.

УДК 542.61:543.572.3:544–971.2

**ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТОГИДРОКСАМОВОЙ
КИСЛОТЫ И ГИДРАЗИН НИТРАТА НА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
В ИХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ**

Объедков А.С.

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

Исследована термическая стабильность азотнокислых растворов АГК и ГН, а также продуктов их разложения – уксусной кислоты и нитрата аммония. Методами калориметрии определены температуры начала экзотермических реакций, величины тепловыделения и влияние выдержки раствора.

The thermal stability of nitric acid solutions of АНА and HN, as well as their decomposition products—acetic acid and ammonium nitrate was studied. Calorimetry was used to determine the onset temperatures of exothermic reactions, the magnitude of heat release, and the effect of solution aging.

В современной технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с целью повышения эффективности экстракции U и Pu применяются различные соединения. К их числу относятся гидразин нитрат (ГН) и ацетогидроксиамовая кислота (АГК). В азотнокислых растворах АГК проявляет склонность к гидролизу, в результате которого образуются гидроксилламин и уксусная кислота (УК). Взаимодействие ГН с азотной кислотой протекает в экзотермическом режиме с образованием азотистоводородной кислоты и нитрата аммония (НА). В результате радиационного и/или термического разложения ГН, в технологических растворах происходит накопление потенциально опасного НА, который необходимо разложить до простых стабильных продуктов. В процессе переработки ОЯТ водные растворы отправляют на стадию упаривания. Для обеспечения взрывобезопасных условий (ВПБ) проведения высокотемпературных процессов необходима информация о термической стабильности азотнокислых растворов, содержащих восстановители и продукты их разложения.

Установлено, что в индивидуальных азотнокислых растворах АГК и ГН протекают реакции с выделением тепла. Стартовые температуры экзотермических процессов, определенные методом ДСК, составляют 73 и 102°C, соответственно. Для раствора АГК значение тепловыделения составляет 67 Дж/г_{р-ра}, для раствора ГН – 127 Дж/г_{р-ра}. В адиабатических условиях в растворе АГК интенсивная экзотермическая реакция фиксируется при 60°C. Величина саморазогрева составила 72,1°C. При этом удельное тепловыделение в адиабатических условиях заметно выше, чем в условиях линейного нагрева и составило 242 Дж/г. В смеси АГК с ГН в условиях линейного нагрева протекает две разделенные во времени

экзотермические реакции. Значение $T_{ст} = 91$ и 156°C , соответственно, а суммарное значение удельного тепловыделения – $137 \text{ Дж/г}_{\text{р-ра}}$.

Введение в смесь УК не приводит к изменению стадийности экзотермических процессов в условиях ДСК, но оказывает влияние на стартовые температуры и интенсивность тепловыделения. Стартовая температура первой реакции увеличивается до 114°C , второй до 174°C . Значение суммарного тепловыделения увеличивается и составляет $153,5 \text{ Дж/г}_{\text{р-ра}}$. В адиабатическом режиме в смеси АГК с ГН и УК при 109°C регистрируется только одна экзотермическая реакция. Величина саморазогрева составляет $27,3^{\circ}\text{C}$, а удельное тепловыделение – $91,3 \text{ Дж/г}$.

Изучение влияния предварительной выдержки смеси АГК, ГН и УК на параметры экзотермических реакций проводили в автоклаве при давлении выше атмосферного. Время выдержки растворов при 25°C составило: 0, 1, 6 и 10 суток. Установлено, что при температуре термостата 100°C в системе не протекают реакции с выделением тепла. При увеличении температуры термостата до 150°C в смеси фиксируются экзотермические реакции, стартовая температура которых увеличивается и зависит от времени предварительной выдержки: с 137°C для свежеприготовленного раствора и до 142°C для раствора с выдержкой 10 суток. При этом выдержка смеси не влияет на величину саморазогрева раствора, которая составляет $11-13^{\circ}\text{C}$. Таким образом, в первые сутки окислительные реакции, протекающие в растворе, увеличивают $T_{ст}$ на 5°C , не оказывая заметного влияния на её интенсивность. Дальнейшая выдержка раствора слабо влияет на значение $T_{ст}$.

При нагреве азотнокислого раствора с НА в закрытом сосуде возникает экзотермическая реакция, причем ее параметры зависят и от объема раствора, но в пределах погрешности. Варьируя концентрацию HNO_3 и количество НА в растворе можно достигнуть ситуации, когда даже возникновение быстрой экзотермической реакции в закрытом аппарате не приведет к созданию давления, превышающее допустимое.

Таким образом, комплексная оценка ВПБ показала, что смеси, содержащие продукты разложения изученных восстановителей, стабильнее растворов индивидуальных компонентов. Главную опасность представляет не быстрое тепловыделение в ходе реакции, а постепенное газовыделение при длительном хранении смеси, особенно в условиях отсутствия теплоотвода.

УДК 546.798

**ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ
Am(III) и Ln(III)¹**

Парашутин Е.Д.

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

Впервые фотохимическим методом синтезированы металлорганические каркасы лантанидов и америция (III) на основе 1,3,5-трикарбоксифенилбензола и установлена структура каркаса америция (III), впервые синтезированного сольвотермально.

Photochemical synthesis of Ln- and Am(III)-MOFs based on 1,3,5-tris(carboxyphenyl)-benzene was performed for the first time and structure of first solvothermal-synthesized Am-MOF was determinate.

В настоящее время металлорганические каркасы (МОК) являются интересным и быстро развивающимся классом химических веществ. Известно большое количество МОК на f-элементах, наиболее изученными из которых являются каркасы на основе лантанидов. Они нашли своё применение в качестве функциональных материалов для хранения газа, сцинтилляторов, люминофоров, а в случае актинидов в источниках тока, низкофоновых сцинтилляторах, катализаторах конверсии газов и др. В связи схожести электронной структуры и химических свойств трехвалентные лантаниды используются в качестве моделей для трехвалентных актинидов, прежде всего америция и кюрия, для которых известен очень ограниченное число МОК.

С момента начала изучения металлорганических каркасов было предложено множество методов их синтеза. Наиболее распространённым на данный момент является сольвотермальный метод, который характеризуется большими экономическими затратами и низкими выходами синтеза, а также сопряжен с опасностью взрыва из-за слишком высокого давления, что крайне непрактично в контексте химии актинидов.

Установлено, что облучение растворов в N,N,-диметилформамиде, содержащих нитрат соответствующего лантанида и линкер УФ-излучением, приводит к образованию материалов известной структуры Ln-VTB-2D (CCDC 1478661). Наблюдаемый выход после облучение растворов на протяжении 2 часов составил от 90 до 95%. Методом ДСК косвенно подтверждается каркасная структура материалов полученным фотохимическим методом.

В процессе облучения маточных растворов лантанидов происходит постепенное изменение pH раствора, что предположительно связано с фотолитическим разрушением ДМФ, что приводит к изменению

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 25-73-10086.

сольватных оболочек и запускает процесс самосборки каркаса. Различия гидролитических и сольволитических процессов для лантанидов приводит к незначительным изменениям выходов синтеза и pH растворов.

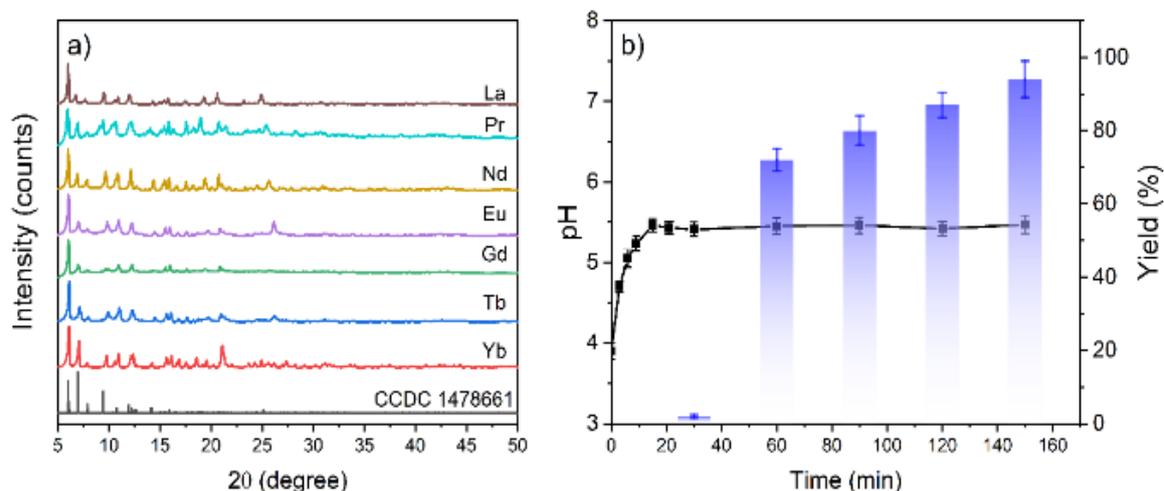


Рис.1. а – дифрактограммы синтезированных Ln-МОК после 2 часов облучения УФ-излучением; б – изменение pH и наблюдаемого выхода синтеза.

Было обнаружено, что варьирование условий синтеза может приводить к образованию различных продуктов. Использование безводных сред приводит к образованию МОК типа Ln-LOF-1, в то время как защелачивание исходного раствора и нагрев его до 70°C приводят к образованию MIL-103. (Рис. 2).

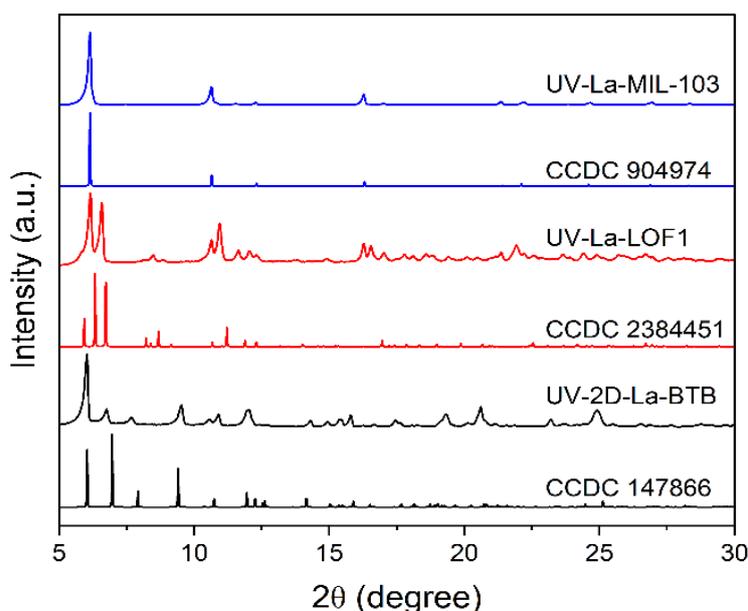


Рис. 2. Сравнение порошковых дифрактограмм полученных каркасов с теоретическими дифрактограммами известных МОК.

Несмотря на недавние достижения в синтезе координационных полимеров актинидов, данные соединения продолжают оставаться малоизученными на данный момент известно всего 7 структур металлорганических каркасов на основе америция и 3 на основе кюрия.

По методике, отработанной на лантанидах был получен МОК на основе америция. По данным порошковой дифракции полученный материал оказался изоструктурным ранее описанному типу МОК MIL-103. Для точной идентификации полученного материала сольвотермальным методом были получены монокристаллы Am-MIL-103. Варьирование состава исходного раствора и параметров УФ-облучения не приводило к изменению структуры образующегося материала. Причина отличного от лантанидов поведения америция в данном процессе, вероятно, заключается в протекающих сольволитических и гидrolитических процессах, константы которых для америция отличаются от таковых для лантанидов.

Таким образом, в данной работе впервые продемонстрирована возможность осуществления синтеза металлорганических каркасов f-элементов фотохимическим методом, который демонстрирует простоту, высокую эффективность и селективность, а так же, за счёт изменения начальных условий открывает возможности для прецизионного синтеза заданных типов металлорганических каркасов.

УДК 547.898 + 544.723

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА СОРБЕНТАМИ
НА ОСНОВЕ ДТБДЦГ18К6 И НОВЫХ ФТОРИРОВАННЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ¹****Разина В.А., Тарасевич Д.В., Шибецкая Ю.Г., Турянский В.А.,
Бежин Н.А.***СевГУ, Россия 299053, г. Севастополь, ул. Университетская, д.33
e-mail: razina.v@mail.ru*

Проведено исследование селективности сорбции сорбентов на основе ДТБДЦГ18К6 и фторорганических соединений. Сорбенты демонстрируют высокую селективность к свинцу, что объясняется соотношением радиуса иона с размерами молекулярной полости краун-эфира.

A study of the sorption selectivity of sorbents based on DTBDCH18C6 and fluorinated diluents was conducted. The sorbents exhibit high selectivity to lead, which is attributed to the match between the ionic radius and the size of the crown ether's molecular cavity.

Синтезирован ряд сорбентов на основе стирол-дивинилбензольного носителя LPS 500, ди-трет-бутилдициклогексил-18-краун-6 и различных фторорганических соединений – бис(2,2,3,3-тетрафторпропил)карбоната ВК-1, бис(2,2,3,3-тетрафторпропокси)-метана FN-1 и 3-нитробензотрифторида F-3.

Исследована селективность сорбции полученными материалами из 0,02 – 9 моль/л азотнокислых и 0,05 – 9 моль/л солянокислых растворов. Установлено, что для большинства двухвалентных (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) и трехвалентных (Al^{3+} , Fe^{3+} , лантаноидов Ln^{3+}) катионов сорбция была незначительной ($K_p < 1$ мг/г), а коэффициенты разделения превышали 10^4 .

Наибольшие значения коэффициента распределения достигаются для свинца в 1–2 моль/л азотнокислых растворах (K_p до $6,5 \cdot 10^3$ мг/л). Также значительная сорбция отмечена для стронция ($K_p > 200$ мг/г в 5 – 6 моль/л азотнокислых растворах). Высокая селективность, по-видимому, обусловлена соответствием ионных радиусов свинца ($\sim 1,19$ Å) и стронция ($\sim 1,18$ Å) размеру внутренней полости краун-эфира.

Далее планируется исследование физико-химических свойств полученных сорбентов (кинетика, изотерма, динамика) и их испытание в практических условиях для концентрирования ^{210}Pb и ^{210}Po из проб природных вод.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-73-20027, <https://rscf.ru/project/25-73-20027/>.

УДК 544

**ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ЦИРКОНИЯ
В ТРИБУТИЛФОСФАТЕ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВАО**

**Родионов Е.А.¹, Сафиулина А.М.^{1,2}, Костикова Г.В.³,
Жилов В.И.³, Тананаев И.Г.⁴**

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

² *АО «ВНИИНМ» им. академика А.А. Бочвара»*

³ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

⁴ *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН*

Основное количество циркония в ОЯТ образуется при делении урана (выход по сумме изотопов составляет 3-4 кг/т ОЯТ) и находится в топливном материале, но кроме того при переработке образуется и значительное количество металлического циркония из материала трубок тепловыделяющих элементов ТВС.

В настоящей работе рассматривается задача выделения циркония, образующегося в топливном материале. Разработана адаптированная к существующей аппаратурной схеме PUREX-процесса технология экстракционного выделения циркония(IV) из растворов высокоактивных отходов на примере модельных в трибутилфосфат в углеводородном разбавителе.

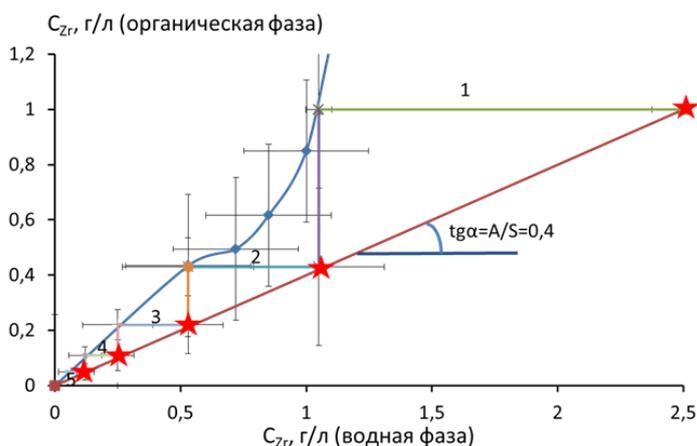


Рисунок 1. Стационарный профиль концентраций Zr^{4+} по ступеням моделируемого противоточного каскада.

Экспериментально получены изотермы экстракции методом изменения объёмов фаз относительно целевого компонента — циркония(IV).

На основании полученных изотерм экстракции выявлено, что минимально необходимое количество теоретических ступеней противоточного каскада с извлечением Zr^{4+} в органическую фазу более 98% составляет 5 ступеней.

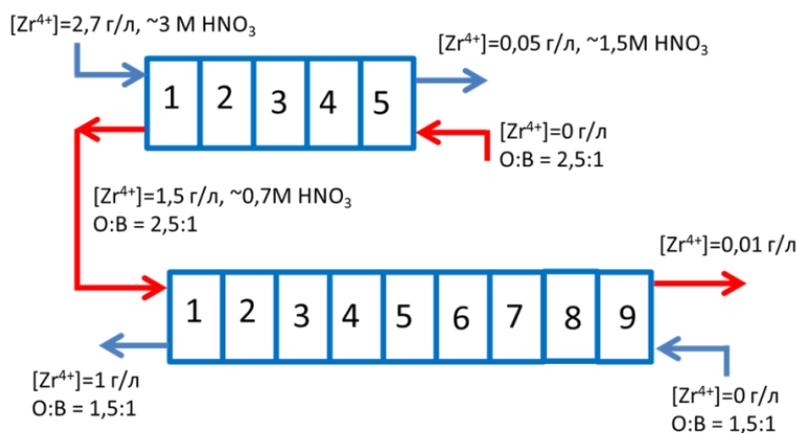


Рисунок 2. Принципиальная схема экстракционного выделения Zr^{4+} из азотнокислых ВАО в ТБФ

Проведено экспериментальное моделирование рассчитанного 5-ти ступенчатого противоточного каскада, показано хорошее соответствие расчетных и экспериментальных результатов. Выбраны способы рекстракции Zr^{4+} из нагруженной органической фазы, рассчитано количество ступеней истощения Zr^{4+} из нагруженной органической фазы в выбранных условиях. Предложена принципиальная технологическая схема экстракционного метода выделения циркония из ВАО, не требующая кардинальной реконструкции действующих высокоактивных производств переработки ОЯТ.

УДК 544

**ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОТОПА ТЕХНЕЦИЯ ^{94m}Tc В ЖИДКОСТНОЙ МИШЕНИ
ЦИКЛОТРОНА СТИ RDS-111 ДЛЯ ПОЗИТРОННО-ЭМИССИОННОЙ
ТОМОГРАФИИ**

Румянцев А.С.^{1,2}, Герман К.Э.²

¹ НМИЦ ССХ им. А.Н. Бакулева, Россия, 121552, г. Москва, Рублёвское шоссе 135

² ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: lenovonotforgot@gmail.com

Для исследования возможности получения изотопа технеция ^{94m}Tc была проведена серия облучений стабильного изотопа молибдена ^{94}Mo протонами с энергией 11 МэВ. Результаты проанализированы на гамма-спектрометре.

To investigate the possibility of technetium isotope ^{94m}Tc preparation, a series of irradiations of stable molybdenum isotope ^{94}Mo by protons with an energy of 11 MeV was carried out. The results were analyzed on a γ -spectrometer.

Для расширения спектра радиофармпрепаратов предложено получение позитрон-излучающего изотопа технеция ^{94m}Tc на протонных ускорителях низких энергий (8-13 МэВ). Данный радионуклид обладает высокой вероятностью распада с испусканием позитрона 72% и оптимальным периодом полураспада 52 мин для проведения химических реакций [1]. Его синтез осуществляется через ядерную реакцию $^{94}\text{Mo}(p,n)^{94m}\text{Tc}$, которая характеризуется высоким сечением 434 барн и низким содержанием изотопной примеси ^{94g}Tc менее 6% [1].

Целью настоящей работы являлось изучение возможности получения и выделения ^{94m}Tc , облучая изотоп молибдена ^{94}Mo в химической форме слабощелочного водного раствора молибдата калия протонами энергией 11 МэВ [2]. Эксперименты проводились с использованием мишенного устройства, предназначенного для наработки радионуклида ^{13}N и оснащённого системой компенсации избыточного давления.

После очистки от радионуклидных примесей результаты исследовались на γ -спектрометре, которые показали наличие выраженных γ -линий энергией 511 кэВ и 872 кэВ. Полученные данные подтверждают наличие радионуклида ^{94m}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 546.798

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
АКТИНИДОВ (V, VI) С 18-КРАУН-6:
РОЛЬ НИТРАТ-ИОНОВ В ОРГАНИЗАЦИИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР****Самигуллина Я.Ф.¹, Сиволап А.А.², Федосеев А.М.², Григорьев М.С.²**¹*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*²*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия
e-mail: annasfam935@gmail.com*

В кристаллическом виде выделены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа (РСА) комплексы 18-краун-6 с Np(V), Np(V, VI), Np(VI) и Pu(VI). Проведен анализ ранее опубликованных структур 18-краун-6 с U, Np и Pu, оценено влияние комплексообразующей способности противоионов на строение образующихся соединений.

Crystalline complexes of 18-crown-6 with nitrates of Np(V), Np(V, VI), Np(VI) and Pu(VI) have been isolated and characterized by the method of X-ray structural analysis (XRD). An analysis of previously published structures of 18-crown-6 with U, Np, Pu has been conducted, and the influence of the complexing ability of counterions on the structure of the resulting compounds has been evaluated.

Краун-эфиры находят широкое применение в качестве комплексообразующих агентов, фазовых переносных катализаторов в органическом синтезе, ключевых компонентов ионоселективных электродов и химических сенсоров, строительных блоков для создания супрамолекулярных систем и функциональных материалов. В радиохимии краун-эфиры применяются в качестве селективных экстрагентов для разделения и очистки, например, для выделения ⁹⁰Sr из растворов после переработки отработанного ядерного топлива. Кроме того, исследуется возможность применения для разделения лантаноидов и актинидов.

Кристаллизация комплексных соединений краун-эфиров, в полость которых входят оксокатионы шести и пятивалентных актинидов, представляет большей интерес. Интересно отметить, что большинство таких структурно охарактеризованных катионных комплексов AnO₂^{+/2+} с краун-эфирами получены при использовании слабокомплексообразующих анионов, таких как перхлорат (ClO₄⁻), хлорид (Cl⁻), тетрахлораурат ([AuCl₄]⁻), которые не конкурируют с макроциклом за координационные места в экваториальной плоскости актинильного катиона. Образование катионов [AnO₂(L)]ⁿ⁺ (где L – краун-эфир) является ключевым начальным этапом для последующего синтеза более сложных структур. Так, атомы кислорода актинильных групп O=An=O остаются химически доступными, благодаря чему возможно образование катион-катионных

взаимодействий [1, 2]. В связи с этим, интерес представляет возможность образования схожих структурных мотивов при использовании более сильного комплексообразующего противоиона, например, нитрат-иона.

В процессе работы соединения состава $[\text{NpO}_2\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_3][18\text{к6}]$ (рис. 1а) и $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})][18\text{к6}] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (рис. 1б) выделены из ацетонитрильных растворов нитратов Np(V) и Np(VI). В обоих случаях организация структур осуществляется за счет координации нейтральных, гидратированных нитратов Np через молекулы воды с молекулами 18-краун-6.

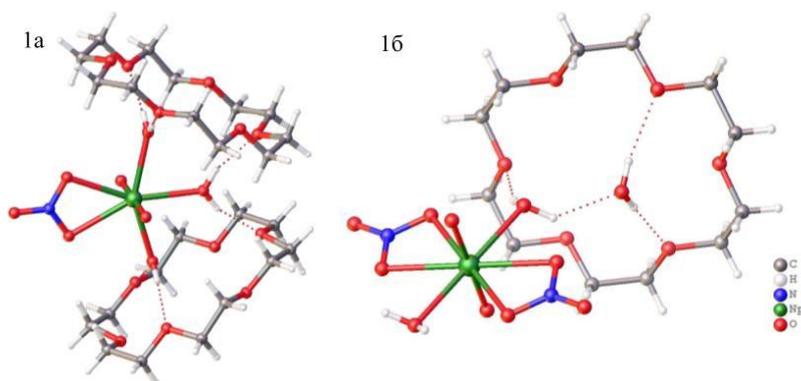


Рис. 1. Кристаллическая структура соединений $[\text{NpO}_2\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_3][18\text{к6}]$ (а) и $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})][18\text{к6}] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (б)

В кристаллическом виде выделены два соединения, содержащие в качестве комплексных катионов $[\text{Cs}18\text{к6}]^+$: $[\text{Cs}_2(18\text{к6})_3][(\text{PuO}_2)_2(\text{NO}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$ (рис. 2) и $[\text{Cs}18\text{к6}]_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_5]$.

В соединении $[\text{Cs}18\text{к6}]_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{NO}_3)_5]$ наблюдаются катион-катионные взаимодействия NpO_2^{2+} и NpO_2^+ групп комплексного аниона.

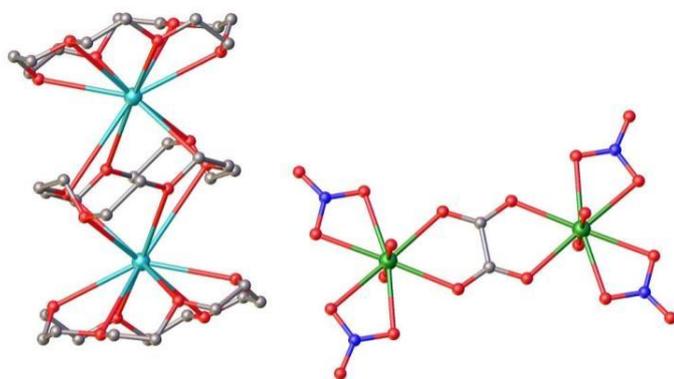


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения $[\text{Cs}_2(18\text{к6})_3][(\text{PuO}_2)_2(\text{NO}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]$

Таким образом, методом РСА охарактеризованы структуры четырёх новых соединений, что расширяет структурное разнообразие актинидных комплексов с макроциклическими лигандами.

Литература

- 1 *Copping R., Mougel V., Auwer C. D., et al.* A tetrameric neptunyl(V) cluster supported by a Schiff base ligand // *Dalton Trans.*, 2012. — Vol. 41. No. 36. — pp. 10900–10902.
- 2 *Basile M., Cole E., Forbes T. Z.* Impacts of Oxo Interactions on Np(V) Crown Ether Complexes // *Inorg. Chem.*, 2018. — Vol. 57. No. 10. — pp. 6016–6028.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки Российской Федерации (125012200582-8).

УДК 544.542.122

**РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МЕХАНИЗМЫ ЗАЩИТЫ
ТРИБУТИЛФОСФАТА В ИЗОПАР-М**

Серенко Ю.В., Белова Е.В.

*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: serenkoyu1@yandex.ru*

Показано влияние типа и дозы облучения, последующего термолиза, длительного хранения на продукты превращения три-н-бутилфосфата (ТБФ) в Изопар-М в азотнокислой среде. Выявлен синергетический защитный эффект, замедляющий радиолитическую деградацию ТБФ.

The influence of the type and dose of irradiation, post-irradiation heating, and long-term storage on the products of tri-n-butylphosphate (TBP) conversion to Isopar-M in a nitric acid medium was demonstrated. A synergistic protective effect was identified, slowing the radiolytic degradation of TBP.

Три-бутилфосфат (ТБФ) является основным экстрагентом в процессах PUREX, UREX и COEX. В ходе эксплуатации экстракционные смеси на его основе подвергаются воздействию ионизирующего излучения, высокой температуры, концентрированной азотной кислоты, что влечет образование и накопление широкого спектра продуктов, которые могут негативно влиять на эффективность экстракции, стабильность работы оборудования, пожаровзрывобезопасность [1]. Важно идентифицировать и изучить механизмы образования этих продуктов для оценки долговечности экстракционной смеси и разработки мер по повышению эффективности разделения изотопов и повышению пожаровзрывобезопасности.

Цель работы - изучение влияния облучения ускоренными электронами от 0.1 до 2МГр или γ -частицами до 1МГр, последующего хранения (3 года при +6°C), термолиза (90-170°C) на продукты разложения экстрагента 30% ТБФ в разбавителе Изопар-М, насыщенного 4 моль/л HNO_3 . Для идентификации продуктов использовались методы ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии [2].

Показано, что в облученных подкисленных растворах преобладают продукты нитрования, нитроксилирования и алкилирования ТБФ вне зависимости от типа облучения и длительного последующего хранения. Радиационно-химические выходы достигали максимума (до 0.3 мкмоль/Дж) при дозе 0.5 МГр и снижались с дальнейшим увеличением дозы облучения, в то время как концентрация основных продуктов радиолитического разложения Изопара-М, преимущественно карбоновых кислот и карбонильных соединений, изменялась обратно пропорционально продуктам разложения ТБФ. Кроме того, образуются высокомолекулярные

соединения (алкилированные фосфаты и димеры), которые составляют значительную долю (~31 об%) от всех фосфорсодержащих продуктов.

Пострадиационный термолиз выше 110°C ведет к разложению нитратов и нитропроизводных, тем самым частично регенерируя ТБФ, что приводит к накоплению легколетучих продуктов (около 1–1.5 мас%), включая н-бутан, н-октан, 1-бутанол, ухудшая пожаровзрывобезопасность смеси. Кроме того, нагрев до 170°C увеличил содержание высоколетучих продуктов до 16–17 мас.%, образовавшихся по типу реакции деалкилирования. Специфическими продуктами термолиза являются ксилолы и этилбензол.

При длительном хранении увеличилось содержание нитратов в связи с остаточным содержанием азотной кислоты в облученных растворах. При этом, содержание ТБФ после трехлетней выдержки и/или термолиза меняется мало, сохраняя пропорциональность зависимости его концентрации от дозы, что говорит об основном вкладе радиолиза в деградацию экстрагента.

Присутствие HNO_3 значительно замедляет радиолитическую деградацию самого ТБФ, реагируя с электронами и γ -частицами в первую очередь, образуя радикалы NO_2 и O-NO_2 , с которыми активно взаимодействуют компоненты разбавителя. При отсутствии стадии насыщения азотной кислотой разбавитель более эффективно участвует в образовании радиолитических продуктов деградации ТБФ, не проявляя защитных свойств.

Таким образом, совместное присутствие азотной кислоты и углеводородного разбавителя препятствует деградации ТБФ при облучении, причём основная защитная роль принадлежит кислоте. Пострадиационный термолиз приводит к образованию легколетучих соединений, что может ухудшить показатели пожаровзрывобезопасности и снизить срок службы экстракционной смеси.

Литература

1. *Belova E. V., Egorov G. F., Nazin E. R.* //Thermochemical oxidation of components of extraction solutions and boundary parameters of thermal explosion. 2. Effect of TBP radiolysis and hydrolysis products on kinetics of gassing during TBP thermal oxidation by nitric acid. – 2000.
2. *Serenko Y. V., Belova E. V., Ponomarev A. V.* //Protective effects in the radiolysis of acidified hydrocarbon solutions of tributyl phosphate //High Energy Chemistry. – 2022. – Т. 56. – №. 3. – С. 190-196.

УДК 546.798

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ
АКТИНИДОВ (III, IV И VI) С ПЕРСПЕКТИВНЫМИ
ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ И АМИДНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ ¹

Сиволап А.А., Федосеев А.М., Григорьев М.С.

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, Москва, Россия
e-mail: sivolapalina@mail.ru

Изучено комплексообразование U, Np и Pu в органических растворителях с некоторыми лигандами на основе эфиров фосфоновых кислот (L1) (Рис. 1. L1), этилен-1,2-диилбис(дифенилфосфинооксида) (Рис. 1. L2 и L3), амидов дигликолевой (Рис. 1. L4) [2] и 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислот (Рис. 1. L5) [3].

In this study, the complexation of U, Np, and Pu in organic solvents with the following ligands was investigated: ligands based on phosphonic acid esters (Fig. 1. L1)[1], ethane-1,2-diylbis(diphenylphosphine oxide) derivatives (Fig. 1. L2 and L3), diglycolic acid amides (Fig. 1. L4) [2] and 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid derivatives (Fig. 1. L5).

Развитие направления экстракционного разделения и выделения актинидов предполагает, в частности, возможность прогнозировать их поведение в экстракционных системах. Такое прогнозирование может быть осуществимо при всестороннем изучении процессов комплексообразования, поэтому изучение специфики связывания актинидов с лигандами, содержащими различные по своей природе функциональные группы, представляет фундаментальный интерес и является основой для рационального дизайна новых селективных реагентов.

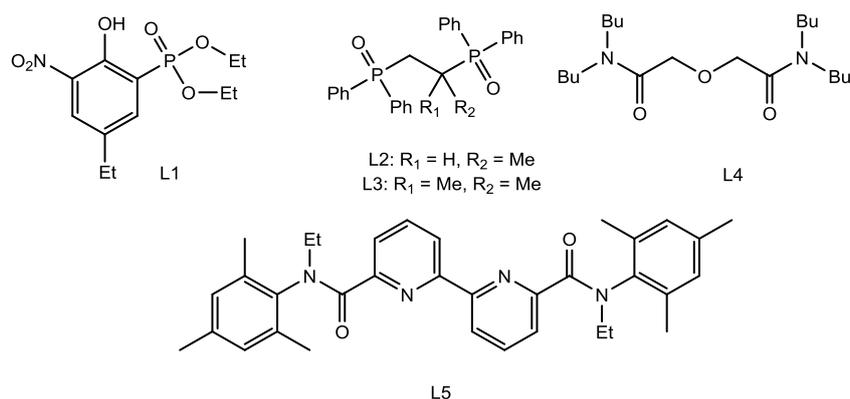


Рис. 1. Структурные формулы экстрагентов, представленных в исследовании.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер соглашения 075-15-2025-583).

На примере комплексных соединений U(VI) и Np(VI) с (5-этил-2-гидрокси-3-нитрофенил)фосфонатом (представителем класса монодентатных нейтральных фосфорилсодержащих лигандов) показано, что катионы уранила и нептунила с одинаковым координационным окружением способны формировать различную кристаллическую упаковку. Впервые для катионов актинида(VI) с данным типом лигандов наблюдается образование двумерной структуры, стабилизированной за счет π - π -стекинговых взаимодействий[1].

Для лигандов на основе этан-1,2-диилбис(дифенилфосфиноксида) (L2 и L3) использование расчетных методов позволило предсказать, что введение метильных заместителей в гибкий алкильный мостик предорганизует молекулу, смещая донорные атомы в *syn*-ориентацию. Эта предорганизация снижает энергетические затраты на конформационную адаптацию при комплексообразовании, а подвижность этиленового фрагмента, в свою очередь, обеспечивает гибкость для формирования оптимальной геометрии комплекса, что отличает их от более жестких аналогов.

Диамиды дигликолевой кислоты, в частности N,N,N',N'-тетрабутилдигликоламид, представляют собой перспективный класс экстрагентов. Несмотря на широкое изучение в процессах жидкостной экстракции, выделение его координационных соединений в кристаллическом виде представляет сложность, что связано с разупорядоченностью гибких бутильных заместителей в кристаллической решетке. Однако в результате целенаправленного подбора условий кристаллизации, а именно – использованием перренат-аниона (ReO_4^-) в качестве противоиона, нами впервые были получены кристаллы комплексов с данным лигандом, пригодные для определения структуры методом рентгенструктурного анализа.

Тетрадентатные N, O- донорные лиганды на основе амидов 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты показывают высокую селективность к катионам трехвалентных f-элементов. Их жесткая структурная предорганизация способствует формированию прочных комплексов. На основе данного типа лигандов (Рис. 1 L5) был выделен и структурно охарактеризован ряд комплексных соединений An(III).

Литература

1. Sivolap A. et al. Synthesis of diethyl (5-ethyl-2-hydroxy-3-nitrophenyl) phosphonate and its complexation properties towards hexavalent actinides: crystal structure and solvent extraction studies //Polyhedron. – 2025. – С. 117868.
2. Sivolap A. et al. Investigation of New Complexes of Th (IV), Np (IV), Np (V), and U (VI) Perrhenates with N, N, N', N'-Tetrabutyldiglycolamide //Inorganic Chemistry. – 2025.

УДК 542.61

**ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ
N,N'-ДИБУТИЛ-N,N'-ДИАРИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОВ
ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ f-ЭЛЕМЕНТОВ¹**

Тихомирова Ю.Т., Шаров В.Э., Мосалева С.П., Костикова Г.В.

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

Исследована экстракция f-элементов и избранных d-, p-, s-металлов новыми N,N'-дибутил-N,N'-диарилдигликольамидами. Найдены условия для разделения пар Am(III)/Cm(III) и Am(III)/U(VI). Для наиболее перспективного экстрагента изучено влияние разбавителя и состава водной фазы на экстракционные равновесия.

The extraction of f-elements and selected d-, p-, s-metals by new N,N'-dibutyl-N,N'-diaryldiglycolamides was studied. Conditions for the separation of Am(III)/Cm(III) and Am(III)/U(VI) pairs were found. The effect of the diluent and the composition of the aqueous phase on extraction equilibria was studied for the most promising extractant.

Несмотря на эффективность дигликольамидов как экстрагентов для извлечения f-элементов, их алкилзамещенные производные проявляют недостаточную селективность для разделения редкоземельных элементов (РЗЭ). Для увеличения селективности были синтезированы производные, содержащие арильные заместители. При введении в бензольное кольцо электронодонорных или электроноакцепторных заместителей изменяется электронная плотность на амидных атомах кислорода, играющих ключевую роль в связывании катионов металлов. Таким образом, арилзамещенные дигликольамиды обладают широкими возможностями управления селективностью и эффективностью экстракции катионов f-элементов.

С целью исследования влияния природы заместителей в ароматическом кольце на экстракционную способность арилзамещенных дигликольамидов в рамках данной работы изучено межфазное распределение f-элементов в системах на основе четырех новых представителей данного класса:

		N,N'-дибутил-N,N'-
дифенилдигликольамида	(L _H),	N,N'-дибутил-N,N'-ди(4-
метилфенил)дигликольамида	(L _{Me}),	N,N'-дибутил-N,N'-ди(4-
метоксифенил)дигликольамида	(L _{OMe}),	N,N'-дибутил-N,N'-ди(4-
фторфенил)дигликольамида (L _F).		

Была изучена экстракция Th(IV), U(VI), Am(III), Cm(III) 0.1 М растворами L_H, L_{Me}, L_{OMe}, L_F в 1,2-дихлорэтаноле из азотнокислых сред. Для всех четырех лигандов наблюдается увеличение экстрагируемости

¹ Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Госзадания ИФХЭ РАН на 2026 год.

металлов в следующем ряду: $M(VI) < M(III) < M(IV)$. При этом наибольшей экстракционной способностью обладает L_{OMe} , а наименьшей – L_F . Для L_{OMe} при концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе, равной 2 М, возможно разделение пар $Am(III)/Cm(III)$ ($\beta = 2.3$) и $Am(III)/U(VI)$ ($\beta = 22.8$). Таким образом, введение электронодонорной метокси-группы в бензольное кольцо приводит не только к увеличению экстракционной способности арилзамещенного дигликольамида, но и к повышению селективности экстракции. Методом сдвига равновесия определены составы экстрагируемых соединений. Показано, что $Th(IV)$, $Am(III)$, $Cm(III)$ могут экстрагироваться в виде моно- и дисольватов.

Далее была исследована экстракция лантанидов 0.1 М растворами экстрагентов в 1,2-дихлорэтаноле. Наблюдается увеличение экстрагируемости лантанидов с увеличением концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе. $Ln(III)$ экстрагируются в виде соединений с соотношениями металл : лиганд, равными от 1:1 до 1:3, в зависимости от экстрагента и атомного номера элемента.

Была изучена экстракция ряда d-, p- и s-металлов 0.1 М растворами экстрагентов в 1,2-дихлорэтаноле. Значения коэффициентов распределения (D) Li, Na, Mg, Al, K, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, Cs, Ba были ниже 0.01 во всем рассмотренном интервале кислотности равновесной водной фазы. Были получены зависимости коэффициентов распределения Zr, Sr, Mo, Pb, Ca, Re от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе. Значимо ($D > 1$) экстрагируется только Zr в системе с L_{OMe} при концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе свыше 2 М.

Согласно полученным данным, системы на основе L_{OMe} являются наиболее перспективными для выделения и разделения f-элементов. Вследствие этого для данного экстрагента было исследовано влияние природы разбавителя и состава водной фазы на селективность экстракции Am и Ln . Было показано, что наибольшая экстракционная способность по отношению к катионам f-элементов достигается при использовании липофильных спиртов.

УДК 544.723.21

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЫМСКОГО КИЛА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Турянский В.А., Шибецкая Ю.Г., Разина В.А., Тарасевич Д.В.,
Бежин Н.А.**

*СевГУ, Россия 299053, г. Севастополь, ул. Университетская, д.33
e-mail: morsavin@bk.ru*

В работе изучены сорбционные характеристики модифицированных форм Крымского кила в зависимости от вида и концентрации модифицирующих добавок, а также связующих веществ для гранулирования. Установлены оптимальные условия синтеза, обеспечивающие извлечение ионов тяжелых металлов на уровне 95–99,9%.

The work studied the sorption characteristics of modified forms of Crimean Kila, depending on the type and concentration of modifying additives, as well as the binding agents for granulation. The optimal synthesis conditions were established, ensuring the recovery of heavy metal ions ions at the level of 95–99.9%.

Загрязнение гидросферы токсичными ионами тяжёлых металлов, поступающими со стоками металлургических, горнодобывающих и химических производств, представляет серьёзную угрозу для водных экосистем и здоровья человека [1]. Несмотря на наличие ряда традиционных методов очистки (реагентное осаждение, ионный обмен, мембранные процессы), их широкое применение часто ограничивается высокой энергоёмкостью, образованием вторичных отходов или недостаточной селективностью [2]. В этой связи разработка новых эффективных и экономичных сорбционных материалов на основе доступного природного и техногенного сырья остаётся стратегически важной задачей. Крымский регион обладает значительными ресурсами природных материалов, пригодных для создания таких сорбентов. Одним из них является Крымский кил (голубая глина) – широко распространённый природный алюмосиликат, характеризующийся высокой ионообменной ёмкостью, пластичностью и развитой поверхностью. Однако для достижения требуемых сорбционных характеристик, особенно в условиях сложного многокомпонентного состава сточных вод, необходима целенаправленная модификация исходного сырья. Кроме того, для практического применения в проточных системах сорбенты целесообразно использовать в гранулированной форме, обеспечивающей хорошие гидродинамические свойства. В представленной работе решаются задачи оптимизации процесса получения гранулированных сорбентов на основе Крымского кила.

В качестве исходного сырья использовали Крымский кил, предварительно высушенный и измельчённый до фракции менее 100 мкм.

Модификацию проводили в несколько стадий. На первом этапе образцы кила обрабатывали водными растворами серной кислоты (1–10%) и гидроксида лития (1–10%) в отдельности и в комбинации. Целью данной обработки являлось активация поверхности и создание функциональных групп, способствующих последующему закреплению модифицирующих добавок.

На втором этапе проводили осаждение наночастиц железа и/или алюминия из растворов их солей в концентрациях от 0,5 до 30 г/л по металлу. Осаждение осуществляли при подщелачивании суспензии модифицированного кила при ультразвуковой обработке для обеспечения равномерного распределения частиц.

Для получения гранулированных форм синтезированные порошковые сорбенты смешивали с водными растворами связующих веществ: карбоксиметилцеллюлозы и альгината натрия. Их концентрации варьировали в пределах 0,25–5%. Полученную пасту экструдировали через отверстие диаметром 1–2 мм. Часть гранул подвергали дополнительному термическому прокаливанию при 300°C для оценки влияния термообработки на их стабильность и свойства. Оценку сорбционной эффективности проводили в статических условиях на модельном растворе, содержащем ионы Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Mn^{2+} . Значения pH растворов регулировали в диапазоне от 1 до 12. Концентрацию металлов в растворах определяли на атомно-абсорбционным методом.

В ходе исследования установлено, что предварительная обработка сырья гидроксидом лития с последующим осаждением наночастиц железа и алюминия является эффективным методом существенного повышения сорбционной ёмкости и селективности. Определены оптимальные диапазоны pH для максимального извлечения каждого металла, что позволяет адаптировать применение сорбента под конкретный состав очищаемых сточных вод. Разработана методика получения механически устойчивых гранулированных форм с использованием связующих веществ, обеспечивающая сохранение высоких эксплуатационных характеристик.

Литература

1. Тихомирова В. В., Смирнова П. С. Загрязнение поверхностных и сточных вод российской федерации тяжелыми металлами // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – №10. – С. 56
2. Дробашева Т. И., Расторопов С. Б. Токсичные загрязнения природных вод тяжелыми металлами // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2005. – №8. – С. 53-60.

УДК 621.039.75

**ПОДБОР ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ
ТЕХНЕЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ОСАДКОВ НА ОСНОВЕ
ИСКУССТВЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ ДОБАВОК**

Шалугина Е.А., Абрамова Е.С., Артемьев Г.Д., Сафонов А.В., Тюпина Е.А.

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9;

² Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31

e-mail: shaluginay2002@mail.ru

Были исследованы сорбционные характеристики железосодержащих природных материалов (оксид железа (II, III), бурый железняк, сидерит, пирит), а также их искусственно синтезированные аналоги для технеция в аэробных и анаэробных условиях. Высокие показатели степени иммобилизации прочносвязанного технеция (91-99%) достигнуты в системах с Fe(II) и сульфид-ионами.

The sorption properties of iron-containing natural materials (iron(II) oxide, brown iron ore, siderite, and pyrite), as well as their synthetic analogues, were studied for technetium under aerobic and anaerobic conditions. High immobilization rates of tightly bound technetium (91-99%) were achieved in systems containing Fe(II) and sulfide ions.

Технеций-99 является одним из наиболее проблемных долгоживущих радионуклидов в составе жидких и твёрдых радиоактивных отходов. Высокая подвижность его семивалентной окисленной формы — пертехнетат-иона (TcO_4^-) определяет значительный миграционный потенциал в природных и техногенных водных системах. Для долгосрочной изоляции технеция необходимы процессы, способные надёжно переводить Tc(VII) в малорастворимую восстановленную форму Tc(IV) и удерживать её в составе устойчивых минеральных матриц и инженерных барьеров безопасности.

Одним из наиболее перспективных подходов к снижению подвижности технеция является использование железосодержащих материалов и продуктов коррозии железа. Минералы, содержащие Fe(II) и смешанновалентные фазы, такие как магнетит, сидерит или гётит, способны не только восстанавливать Tc(VII), но и фиксировать полученный Tc(IV) в виде труднорастворимых осадков или включений в минеральную структуру [1]. Реактивные барьеры на основе железа - как из искусственно синтезированных материалов, так и природных минералов - рассматриваются как эффективная технология для очистки подземных вод и ограничения переноса радионуклидов [2]. Поэтому исследование механизмов взаимодействия Tc(VII) с различными железистыми материалами, включая изучение условий образования соответствующих осадков, распределения форм технеция и его устойчивости к выщелачиванию, является важной научной задачей.

Цель данной работы заключается в определении оптимальных физико-химических условий формирования железистых осадков, обеспечивающих эффективную иммобилизацию технеция в растворах, имитирующих подземные воды.

В ходе работы были исследованы сорбционные характеристики железосодержащих природных материалов (оксид железа (II, III), бурый железняк, сидерит, пирит), а также их искусственно синтезированные аналоги.

Сорбцию в аэробных и анаэробных условиях на природных материалах проводили при соотношении т:ж = 1:20 и размером фракции $d < 0,5$ мм. В качестве жидкой фазы использовали низкоминерализованный модельный раствор состава [3].

Для экспериментов по иммобилизации технеция искусственно синтезированными и природными минералами железа был использован раствор пертехнетата натрия NaTcO_4 (АО "В/О "Изотоп", Россия) концентрацией 10^{-4} М. Последовательное выщелачивание Tc проводилось по модифицированному методу Тессьера [4].

В работе подобраны условия формирования железистых осадков путём осаждения Fe(II) и Fe(III) при pH 7-12 в восстановительных и окислительных условиях. В ходе работы установлено, что высокие показатели степени иммобилизации технеция (91-99%) достигнуты в системах с восстановителями Fe(II) и сульфид-ионами. Для этих систем 40-60% технеция восстанавливалось до прочнофиксированной формы Tc(IV), а также Tc был связан с оксидными фазами железа – гётитом (α -FeOOH), лепидокрокитом (γ -FeOOH) и магнетитом. При этом показано, что анаэробные условия существенно повышают эффективность иммобилизации технеция для большинства железосодержащих материалов (степень иммобилизации Tc из раствора в анаэробных условиях для FeO, пирита и сидерита составила 98, 79,9 и 94,4% соответственно).

Литература

1. Heald S.M., et al. Speciation and immobilization of Tc in iron oxides // *Radiochimica Acta*. – 2006. – Vol. 94. – P. 555–562.
2. Wilkin R.T., Arnold R.G., Roden E.E. Reduction of Tc(VII) by Fe(II) in magnetite // *Environmental Science & Technology*. – 2008. – Vol. 42. – P. 3548–3553.
3. Kamorny D. A., Safonov A. V., Boldyrev K. A., et al. Modification of the Cement Matrix with Organic Additives for Stabilizing Pertechnetate Ions // *Journal of Nuclear Materials*. – 2021. – Vol. 557. – Article 153295. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.153295.
4. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Analytical chemistry*. – 1979. – Т. 51. – №. 7. – С. 844-851.

СЕКЦИЯ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

*Председатель секции –
д.х.н. В.Н. Андреев*

*Ученый секретарь –
к.х.н. Л.А. Бекетаева*

17 февраля 2026 года

УДК 544.643.076.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ПРОТЕКАНИИ КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ В Li^+ -СОДЕРЖАЩЕМ АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**Фокин Д.В.^{1,2}, Панченко Н.В.¹, Емец В.В.¹, Тюрин В.С.¹, Шкирдова А.О.¹, Замилацков И.А.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;

Методом ЦВА показана возможность использования комплексов TPP-Fe-X (X = Cl, NO₃) в качестве катализатора кислородной реакции, протекающей в электролите LiClO₄/ДМСО. Об этом свидетельствует наличие обратимого пика перехода Fe³⁺/Fe²⁺, регистрируемого на ЦВА в области потенциалов выделения кислорода.

The CV method demonstrated the feasibility of using TPP-Fe-X (X = Cl, NO₃) complexes as catalysts for the oxygen reaction occurring in a LiClO₄/DMSO electrolyte. This is evidenced by the presence of a reversible Fe³⁺/Fe²⁺ transition peak recorded in the CV in the region of oxygen evolution potentials.

Литий-кислородный аккумулятор является системой, обладающей высокой расчётной энергией [1]. Однако реализация ЛКА затруднена по причине низких электрохимических характеристик материалов. Снижение характеристик во многом обусловлено блокировкой поверхности положительного электрода осадком пероксида лития (Li₂O₂)- продуктом восстановления кислорода (разряда ЛКА). Для окисления Li₂O₂ при заряде в составе активного слоя (АС) положительного электрода необходимо использовать бифункциональный катализатор.

Углеродные материалы (УМ), такие как сажи и углеродные нанотрубки (УНТ) являются незаменимым компонентом АС, обладающим высокой электропроводностью и разнообразной архитектурой пор. Однако при использовании только углеродного АС кислородная реакция протекает с высоким перенапряжением относительно расчётного потенциала образования/окисления Li₂O₂ = 2.96 В (Li/Li⁺), которое наиболее существенно при заряде (0.8–1.5 В).

В качестве перспективных активных материалов для АС положительного электрода предложены соединения порфиринового ряда [2] и их комплексы с переходными металлами (Fe, Ni, Co).

В настоящей работе для повышения эффективности электроокисления пероксида лития были рассмотрены тетрафенилпорфириновые комплексы железа: TPPFe-Cl и TPPFe-NO₃, нанесённых на поверхность стеклоуглерода и углеродных нанотрубок (УНТ_{ОН}). Электрохимическое поведение материалов оценивали методом

ЦВА на стационарном дисковом электроде в атмосфере кислорода в электролите 0.25 М LiClO₄/ДМСО (рис.1а, б). Оценку эффективности исследованных материалов проводили на основе величин количества электричества катодного (Q_к) и анодного полуцикла кислородной реакции (Q_а), полученных интегрированием ЦВА.

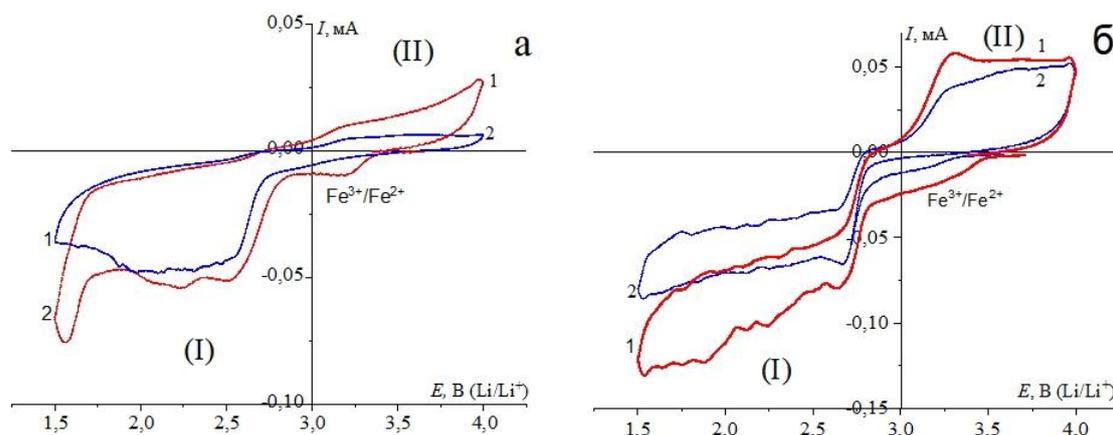


Рис. 1 ЦВА, записанные в атмосфере кислорода для железных комплексов тетрафенилпорфирина (TPPFe-X, X = Cl⁻, NO₃⁻), нанесённых на поверхность стеклоуглерода (СУ) в виде слоя: TPPFe-X (а) и TPPFe-X/УНТ (1:1) (б): 1 – TPPFe-Cl, 2 – TPPFe-NO₃. Скорость развёртки потенциала 5 мВ/с, электролит 0.25 М LiClO₄/ДМСО

Таблица 1. Электрохимические характеристики TPPFe-X/СУ, TPPFe-X/УНТ (X = Cl⁻, NO₃⁻): количество электричества реакции восстановления и окисления кислорода (Q_к) и (Q_а) и их отношение (Q_а/Q_к), выражающее степень обратимости цикла кислородной реакции

Материал	Q _к	Q _а	Q _а /Q _к , %
	мКл		
TPP-Fe-Cl/СУ	16.52	7.60	46
TPP-Fe-NO ₃ /СУ	13.46	5.20	49
TPP-Fe-Cl/УНТ	29,00	9,60	33
TPP-Fe-NO ₃ /УНТ	19,12	7,94	42

ЦВА, представленные на рис.1, характеризуют область потенциалов и ток кислородной электрохимической реакции. Область (I) соответствует реакции восстановления кислорода. В области (II) протекает реакция окисления и выделения кислорода. Наряду с этим, в отличие от углеродных электродов (СУ, УНТ) [3], для исследованных TPPFe-X на ЦВА в области (II) регистрируется обратимый пик, связанный с переходом Fe²⁺/Fe³⁺. Полученные данные свидетельствуют о редокс-медиаторных свойствах TPPFe-X в кислородной реакции.

С другой стороны, токи во всей области ЦВА и соответствующие величины Q (табл.1) для TPPFe-NO₃ ниже, чем для TPPFe-Cl, что может быть связано с потерей массы в результате образования окислов железа. При добавлении к комплексам УНТ, происходит увеличение величин тока

и Q , что связано с увеличением площади поверхности, а также с возможным улучшенным закреплением комплекса в порах УНТ.

Таким образом, методом ЦВА в модельных условиях показано, что исследованные комплексы ТРРFe-Х ($X = Cl^-$, NO_3^-), нанесённые на УНТ, являются перспективными материалами для повышения эффективности протекания кислородной реакции в активном слое положительного электрода ЛКА. Это может быть достигнуто за счёт обратимых редокс-превращений Fe^{2+}/Fe^{3+} , а также увеличения электрохимически доступной поверхности при добавлении УНТ.

Литература

1. *T. Liu, et. al.* Current Challenges and Routes Forward for Nonaqueous Lithium–Air Batteries // *Chemical Reviews*. 2020. Vol .120. №14. Pp. 6558–6625.
2. *Harvey C. M., Costentin C.* Redox Mediated Molecular Chemical Catalysis of Electrochemical Reactions: A Co-Catalytic Boosting Effect in CO_2 Electroreduction Catalyzed by an Iron Porphyrin // *ACS Catalysis*. – 2025. – Т. 15. – №. 17. – С. 14927-14937.
3. *Panchenko N.V., Radina M.V., Kulova T.L., Andreev V.N., Bogdanovskaya V.A.* Formation of Li_2O_2 on a dispersed positive electrode material in Li^+ -containing aprotic electrolytes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2024. – Т. 968. – P. 118485.

УДК 544.653

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЛИТИРОВАНИЯ-ДЕЛИТИРОВАНИЯ
КРЕМНИЕВЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ****Максимкин А.А.¹, Трушин О.С.², Фаттахов И.С.², Мазалецкий Л.А.²**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4² Отдел микротехнологий – ОФТИ им. К.А. Валиева НИЦ «Курчатовский институт»,

150067, г. Ярославль, ул. Университетская, д. 21.

e-mail: artem.maksimkin18@gmail.com

В данной работе с использованием различных электрохимических методов охарактеризован процесс литирования/делитирования тонкопленочных кремниевых электродов, полученных при помощи электронно-лучевого напыления.

By means of different electrochemical techniques the process of lithiation/delithiation of thin-film silicon electrodes fabricated by electron-beam deposition method is characterized in this paper.

Известно, что литирование микронных и наноразмерных частиц кремния сопровождается меньшими объемными изменениями по сравнению с частицами больших размеров, что положительно сказывается на структурной стабильности электрода в процессе продолжительного циклирования [1]. В данной работе при помощи метода электронно-лучевого напыления получены кремниевые тонкопленочные электроды, структура которых состоит сферических частиц различного диаметра. Толщина слоя напыленного кремния составляет около 1 мкм.

На рис. 1 приведены результаты циклической вольтамперометрии, зарегистрированные при различных скоростях развертки потенциала. В катодной и анодной областях можно отметить по два токовых пика, которые соответствуют процессам литирования/делитирования кремния с образованием промежуточных фаз сплава с общей формулой Li_xSi_y . Форма и взаимное расположение полученных кривых, а также линейная зависимость токовых пиков от квадратного корня из скорости развертки потенциала говорит об обратимости протекающих электрохимических процессов, которые контролируются диффузией [2]. С использованием уравнения Рэндлса-Шевчика были оценены коэффициенты диффузии ионов лития при литировании/делитировании кремния, которые составили $5.5 \cdot 10^{-13}$ и $4.3 \cdot 10^{-12}$ см²/с, соответственно.

Обработка результатов прерывистого гальваностатического титрования (GITТ) позволила рассчитать коэффициенты диффузии для анодного и катодного процессов при различной степени литирования кремния (рис. 2). Была показана хорошая сходимость рассчитанных величин коэффициента диффузии лития, полученных различными методами. На рис. 3 приведены результаты гальваностатического

циклирования током 0.03 мА в диапазоне потенциалов от 10 до 2000 мВ. Литирование кремния происходит при потенциалах ниже 500 мВ, отсутствие на зарядно-разрядной кривой явно выраженных эквипотенциальных участков свидетельствует об аморфной структуре кремния [3]. Анодная удельная емкость кремниевого электрода на 1 и 136 циклах составила 900 и 388 мА·ч/г, соответственно. Кулоновская эффективность на 136 цикле превышала 96,5% (рис. 4).

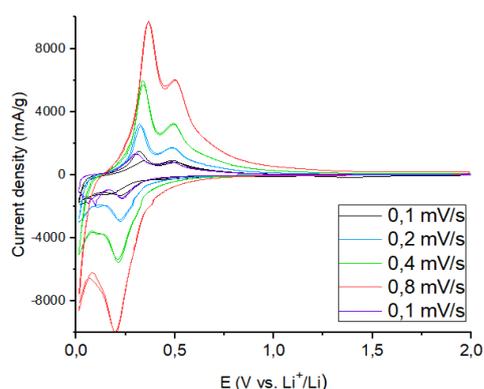


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные при различных скоростях развертки потенциала

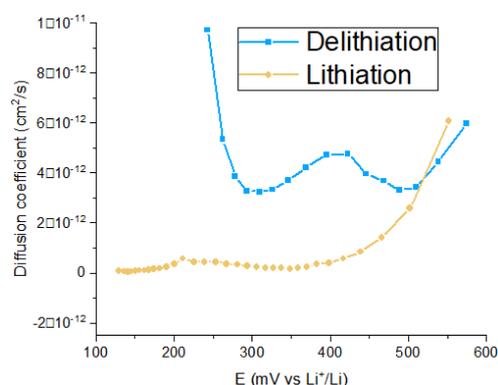


Рис. 2. Зависимости коэффициента диффузии лития в кремнии от стационарного потенциала, полученные при обработке GITT

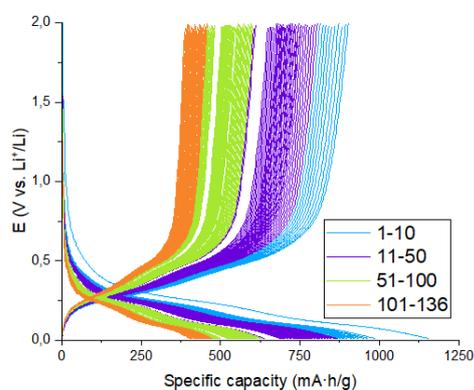


Рис. 3. Гальваностатическое циклирование кремниевых электродов током 0.03 мА

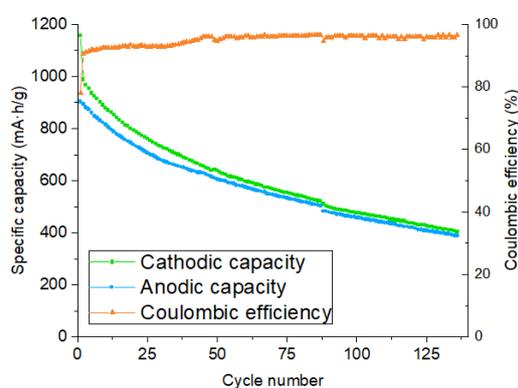


Рис. 4. Зависимость удельной емкости и кулоновской эффективности кремниевых электродов от номера цикла

Литература

1. X. Chen, J. Zheng, L. Li, W. Chu // RCS Adv. 2022. 12. PP.17889–17897.
2. N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey // J. Chem. Educ. 2018. 95. 2. PP.197–206.
3. L. Zhao, D.J. Dvorak, M.N. Obrovac // J. Power Sources. 2016. 332. PP.290–298.

УДК 544.653

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР Ge–Co–In¹****Ковтушенко Е.В., Гаврилин И.М.**

*Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.
e-mail: jeny4880523@gmail.com*

Наноструктурные композиты Ge–Co–In были получены методом катодного электроосаждения из водного раствора электролита. Условия синтеза, такие как состав раствора и его температура, повлияли на структурные свойства, элементный состав полученных образцов, а также их электрохимические характеристики.

Ge–Co–In nanostructured composites were obtained by cathodic electrodeposition from an aqueous electrolyte solution. Synthesis conditions affected the structural properties, elemental composition of the obtained samples, as well as their electrochemical characteristics.

Исследование и модернизация литий-ионных аккумуляторов до сих пор являются актуальной задачей у многих исследователей ввиду роста потребления энергии, а также ограниченной областью применения других типов автономных источников питания. Основным направлением изучения является поиск и разработка новых высокочемких электродных материалов.

В данной работе будут представлены результаты электрохимических измерений анодного материала на основе структур Ge–Co–In, синтезированных методом электрохимического катодного осаждения из водного раствора. Синтез материала проводился в электролите с различными концентрациями растворов, содержащих диоксид германия и сульфат кобальта (1:4; 2:3; 3:2), а также при разных температурах электролита (+40, +60 и +80 °С), с целью выявить оптимальную методику получения наноструктур [1].

На основе данных энергодисперсионного рентгеновского анализа, сканирующей и просвечивающей растровой электронной микроскопии были определены структурные свойства и элементный состав полученных образцов Ge–Co–In. Было выявлено, что все образцы содержат нановолокна германия, на которых располагаются глобулярные частицы. Последние состоят из дендритных образований на основе аморфного сплава CoGe₂, который покрыт аморфным GeO₂. Разные концентрации и температуры электролита при синтезе влияют на процентное содержание кобальта, германия и кислорода в синтезированных образцах.

Электрохимические измерения проводились в герметичных трехэлектродных ячейках, содержащих рабочий электрод (наноструктуры

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

Ge–Co–In) площадью 1 см^2 , противоэлектрод и электрод сравнения (металлический литий, накатанный на никелевую сетку). Электроды разделялись полипропиленовым сепаратором. В качестве электролита использовался 1 M LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат – диметоксиэтан (7:3). Количество воды в электролите проверялось с помощью кулонометрического титрования по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm) и не превышало 20 ppm . Навеска наноструктур на подложке составляла от 100 до 400 мкг/см^2 .

Измерения удельной емкости образцов Ge–Co–In проводились в гальваностатическом режиме. Плотность тока составляла 250 mA/g . Результаты циклирования образцов, синтезированных с использованием различного состава электролита, представлены на рисунке 1а. Зависимость разрядной емкости от номера цикла для образцов GeCo (3:2), полученных при различных температурах электролита, представлены на рисунке 1б.

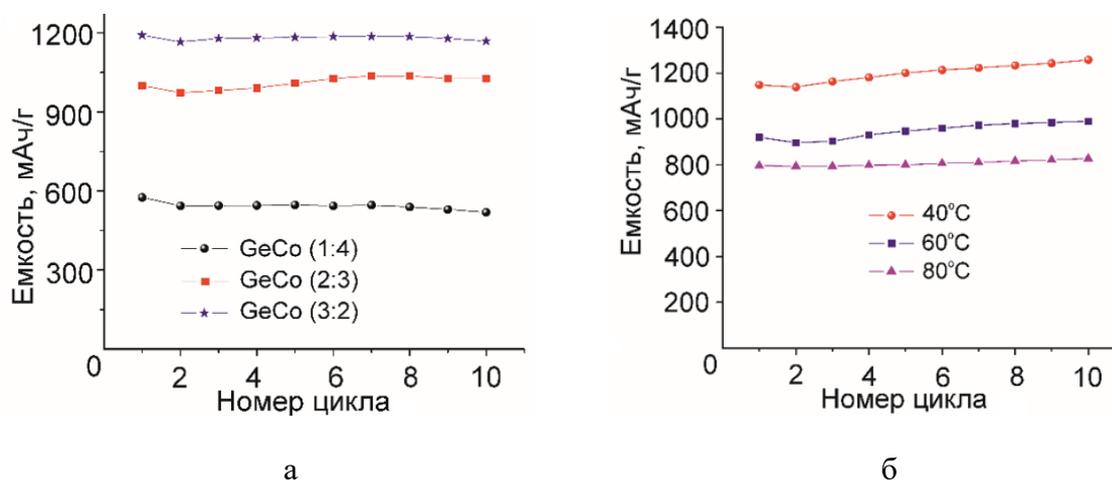


Рис. 1. Зависимость изменения разрядной емкости от количества циклов заряда/разряда для образцов: GeCo (1:4), GeCo (2:3), GeCo (3:2) (а) и GeCo (3:2)-40, GeCo (3:2)-60, GeCo (3:2)-80 (б).

Таким образом, установлено, что оптимальным составом электролита для синтеза наноструктур Ge–Co–In является электролит с содержанием диоксида германия и сульфата кобальта в соотношении 3:2. В этом случае образец Ge–Co–In имеет наибольшую обратимую емкость по отношению к внедрению лития (около 1190 mAч/г). Также установлено, что при температуре синтеза равной 40°C увеличивается кулоновская эффективность на первом цикле до 92% .

Литература

1. Gavrilin, I. M., Marinkin, I. S., Kovtushenko, E. V., Volkova, L. S., Kulova, T. L., and Skundin, A. M. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2025 Vol. 99, no. 8. P. 1859–1865.

УДК 544.165; 577.112.6

**ПОИСК, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕПТИДОМИМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ
ДИЭТАНОЛАМИНА¹****Лазутина В.Е., Дениева З.Г.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;**e-mail: satans_powers@phychc.ac.ru*

Методами *in silico* спроектированы и синтезированы 9 амфифильных пептидомиметиков на основе диэтанолamina и L-аминокислот; для полученных соединений показана антибактериальная активность *in vitro* против *B. subtilis*, *S. aureus* и *E. coli*, лидер - Arg-Tyr.

Using *in silico* methods, 9 amphiphilic peptidomimetics based on diethanolamine and L-amino acids were designed and synthesized; the resulting compounds demonstrated antibacterial activity *in vitro* against *B. subtilis*, *S. aureus*, and *E. coli*, with Arg-Tyr being the most effective.

Природные антимикробные пептиды (АМП) могут рассматриваться как один из путей преодоления растущей антибиотикорезистентности. Они проявляют антибактериальную активность за счет взаимодействия с липидными компонентами клеточных мембран, что связано с их амфифильными и катионными свойствами. Данный механизм действия может потенциально затруднять формирование устойчивости у бактерий. Однако ограниченная терапевтическая применимость природных АМП, вызванная низкой биодоступностью и системной токсичностью, говорит о необходимости разработки их синтетических аналогов - пептидомиметиков. Таким образом, рациональный дизайн пептидомиметиков, сохраняющих ключевую биологическую активность при улучшенных фармакологических параметрах, представляет собой одно из решений данной проблемы.

В данной работе был осуществлен поиск и синтез ряда новых низкомолекулярных амфифильных пептидомиметиков на основе L-аминокислот и диэтанолamina, проявляющих мембранолитический механизм действия. В рамках стратегии компьютерного дизайна проведен QSAR-анализ, позволивший установить ключевые дескрипторы биологической активности: гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), парциальный заряд, число гетероатомов, молекулярную массу и число

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

вращающихся связей. На основании этих данных были спроектированы соединения на основе диэтанолamina, выполняющего роль спейсера и обеспечивающего селективное присоединение полярного фрагмента и алифатического гидрофобного домена. По расчетам ГЛБ для серии модельных структур с разной длиной алкильной цепи определено, что оптимальная длина гидрофобного домена содержит 12 атомов углерода.

На основе данных, полученных методами *in silico*, была предложена и реализована схема синтеза, позволившая получить 9 новых пептидомиметиков, где полярный блок представлен комбинациями катиногенных (L-Lys, L-His, L-Arg) и ароматических (L-Trp, L-Phe, L-Tyr) аминокислот. Ключевыми этапами синтеза стали получение защищенных дипептидов, их конъюгация с алкилированным диэтанолamiном и последующее удаление защитных групп с образованием трифторацетатных солей пептидомиметиков.

Структура всех целевых продуктов подтверждена методами ^1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Способность разработанных структур взаимодействовать с бактериальной мембраной подтверждена методами молекулярного моделирования. Антибактериальную активность синтезированных соединений оценивали *in vitro* методом серийных разведений с определением минимальной ингибирующей концентрации (МИК) в отношении культур грамположительных (*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных (*Escherichia coli*) бактерий.

Таким образом, примененные методики позволили выявить связь между структурными характеристиками и биологической активностью антибактериальных пептидомиметиков. Были предложены, синтезированы и охарактеризованы новые амфифильные соединения на основе природных L-аминокислот и диэтанолamina. По итогам анализа биологической активности наибольший потенциал продемонстрировало соединение на основе дипептида L-Arg–L-Tyr, для которого установлены значения МИК: 12.5 мкг/мл в отношении *B. subtilis*, 25 мкг/мл в отношении *S. aureus* и 6.25 мкг/мл в отношении *E. coli* K-12.

УДК 541.6+544.1

**ПОЛУЧЕНИЕ Pd(WC_{1-x}) КОМПОЗИТОВ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА
В УСЛОВИЯХ РАЗОМКНУТОЙ ЦЕПИ И ИХ НЕКОТОРЫЕ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹****Черкасов Д.И.¹, Рубан Е.А.², Кузнецов В.В.³, Ханин Д.А.⁴, Жбанов А.А.⁵**¹ ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, Россия³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россияe-mail: yovchik12345@list.ru

Было предположено, что Pd(WC_{1-x})/C-электроды могут обладать каталитическим эффектом в реакциях выделения водорода (**РВВ**) и окисления муравьиной кислоты (**РЭОМК**). Методом осаждения в условиях разомкнутой цепи из водного раствора получены Pd(WC_{1-x}) композиты, проведена их характеристика и определены каталитические свойства.

It was assumed that Pd(WC_{1-x})/C electrodes may have a catalytic effect towards hydrogen evolution reaction (**HER**) and formic acid oxidation reaction (**FAOR**). Pd(WC_{1-x}) composites were prepared using the open-circuit deposition method from aqueous solutions, their characterization was carried out, and the catalytic properties were determined.

Одним из перспективных направлений в электрокатализе является разработка новых неуглеродных носителей для наночастиц благородных металлов, таких как платина или палладий. Достаточно перспективными материалами, используемые в качестве подложек являются карбиды вольфрама. Выводы по этому поводу можно сделать на основании их достаточной электропроводности, удовлетворительной коррозионной стойкости и собственной каталитической активности в реакции выделения водорода (**РВВ**) [1-3].

Метод бестокового нанесения благородного металла в условиях разомкнутой цепи широко применяется в получении катализаторов благодаря своей простоте и надежности. Следует отметить, что материалом подложки-восстановителя могут быть не только неблагородные металлы, но и любое вещество, способное к окислению соединениями платины или палладия в водном растворе.

Кроме того, особенность вольфрама заключается в том, что слой карбида вольфрама WC_{1-x} [4], может быть получен методом химического осаждения из газовой фазы (**CVD**), содержащий смесь WF₆ + C₃H₈ + H₂ [5]. Целью данной работы значилось получение композитных Pd(WC_{1-x})/C-электродов по окислительно-восстановительной реакции в

¹ Работа выполнена по программе Госзадания (Проект № FSN-2025-0023 (0705-2025-0013)).

водном растворе, характеристика полученных электродных материалов и определение их каталитической активности в РВВ и РЭОМК.

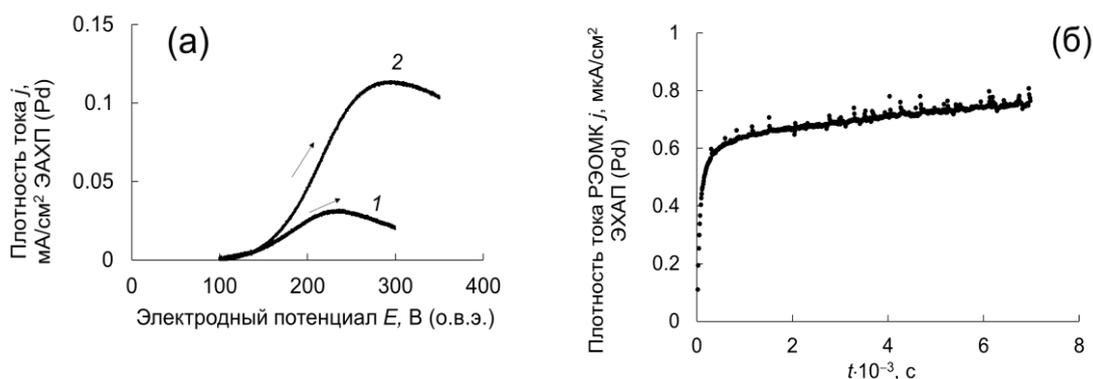


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые РЭОМК (а). Скорость развертки потенциала v , мВ/с: 1-2, 2-20. Потенциостатический транзиент тока (I , t -зависимость, $E=0.12$ В) РЭОМК в растворе 1.0 М НСООН + 0.5 М Н₂SO₄ (б).

Потенциодинамические кривые реакции электроокисления муравьиной кислоты (РЭОМК) показали, что ее окисление начинается при $E > 0.11$ В (рис. 4а). При потенциале 0.12 В токи РЭОМК стабильны в течение, по крайней мере, 2 часов (рис. 4б) и несколько выше (0.8 мкА/см² ЭХАП(Pd) по сравнению с электроосажденным палладием (0.5 мкА/см² ЭХАП(Pd)). Палладий был осажден на поверхность стеклоуглеродного электрода в деаэрированном растворе 0.1 М PdCl₂ + 0.5 М Н₂SO₄ при $E = 0.2$ В в течение 20 минут. ЭХАП(Pd) для полученного электрода ~150 см², что близко к Pd(WC_{1-x})/C-электроду (2 часа осаждения).

Литература

1. Арсатов А.В., Добровольский Ю.А. Низкоуглеродные носители катализаторов для низкотемпературных топливных элементов. Альтернативная энергетика и экология. 2009. №8(76). С.162–174.
2. Dong, L., Zeng, X., Chen, H., Zhao, L., Fang, W., Du, X., Huang, Zh., He, X., Li, W., Wang, D., Enhancing electrocatalytic hydrogen evolution in WC through low-content Pt coupling for cost-effective solutions, Int. J. Hydr. Energy, 2025, 105, p. 1384–1392.
3. Wang, F., Wu, Y., Dong, B., Lv, K., Shi, Y., Ke, N., Hao, L., Yin, L., Bai, Y., Xu, X., Xian, Y., Agathopoulos, S., Robust Porous WC-Based Self-Supported Ceramic Electrodes for High Current Density Hydrogen Evolution Reaction, Adv. Sci. (Weinh.), 2022, vol. 9(15), e2106029.
4. Ханин Д.А., Кузнецов В.В., Махно Д.Д., Душик В.В., Рубан Е.А. Синтез катализаторов Pt(WC) для реакции электрохимического выделения водорода методом нанесения платины в условиях разомкнутой цепи. Электрохимия. 2024. Т. 60. С. 807–819.
5. Dushik, V.V., Rozhanskii, N.V., Lifshits, V.O., Rybkina, T.V., and Kuzmin, V.P., The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes, Materials Letters, 2018, vol. 228, p. 164–167.

УДК 544.653, 544.6.076

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ МАГНИЕВЫХ ИМПЛАНТОВ IN VIVO ¹

Макринский К.И., Клюев А.Л., Андреев В.Н., Батищев О.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва, Ленинский пр-т, д. 31, к. 4.
e-mail: kirmak1999@gmail.com*

Показана возможность применения спектроскопии электрохимических шумов для неразрушающего мониторинга биокоррозии магниевых имплантатов in vivo.

Chebyshev electrochemical noise spectroscopy was applied for non-invasive in vivo monitoring of biocorrosion of magnesium implants.

Клиническое внедрение биорезорбируемых магниевых имплантатов сдерживается фундаментальной проблемой: отсутствием метода для неинвазивного мониторинга скорости их биокоррозии in vivo в режиме реального времени. В нашей работе эта задача решена путем применения спектроскопии электрохимических шумов, позволяющей анализировать спонтанные флуктуации тока без внешнего возмущения. Апробация методики на модели подкожной имплантации магниевого сплава показала, что она способна в реальном времени демонстрировать состояние поверхности, фиксируя процессы пассивации металла и разрушения защитных слоев. Это обеспечило возможность отслеживать полную динамику биодеградации и выявлять изменения коррозионного механизма без внешней поляризации электродов. Подтверждена эффективность подхода как инструмента для объективной оценки поведения биорезорбируемых материалов, что открывает новые перспективы для их скрининга и оптимизации.

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

УДК 544.653.23

**КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ReNiPt
ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА:
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ¹**

Пименов А.А., Андреев В.Н., Радина М.В., Бекетаева Л.А., Кузов А.В.

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

В работе представлены результаты исследования ReNiPt 30 мас.% катализатора на различных углеродных носителях. Показано влияние электрохимически активной поверхности носителя на активность катализатора в реакции окисления спирта в щелочном топливном элементе.

The paper presents the results of a study of ReNiPt 30 wt% catalyst on various carbon carriers. The effect of the electrically active surface of the carrier on the activity of the catalyst in the oxidation reaction of alcohol in an alkaline fuel cell is shown.

Топливные элементы являются перспективными источниками энергии для транспортных средств и различных портативных устройств. Актуальной проблемой при эксплуатации топливных элементов является увеличение их рабочих характеристик при сохранении высокой активности. Платина, нанесенная на дисперсный носитель, остается наиболее распространенным катализатором для реакции окисления спирта (РОС). Выбор материала носителя является одной из важнейших задач, поскольку они в значительной степени влияют на активность, стабильность и стоимость электрокатализаторов, а значит и ТЭ в целом [1-2].

Целью работы являлось установление влияния типа углеродного носителя на активность ReNiPt катализатора для щелочного топливного элемента [3]. Были выбраны носители: многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), обработанные в NaOH, и сажа Black Pearl (BP).

Синтез катализаторов осуществляли боргидридным методом. Процентное содержание Pt в полученных катализаторах, определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре SPECORD V40. Морфологию синтезированных катализаторов исследовали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРА).

Методом циклической вольтамперометрии (рис. 1) было установлено, что электрохимически активная поверхность платины на катализаторе с УНТ больше, чем на РС. Этот факт коррелирует с данными полученными при сопоставлении электрокаталитической активности в

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания.

реакции окисления этанола (рис. 2): катализатор состава ReNiPt/УНТ_{NaOH} активнее состава ReNiPt/BP при потенциале 0.4 В (о.в.э).

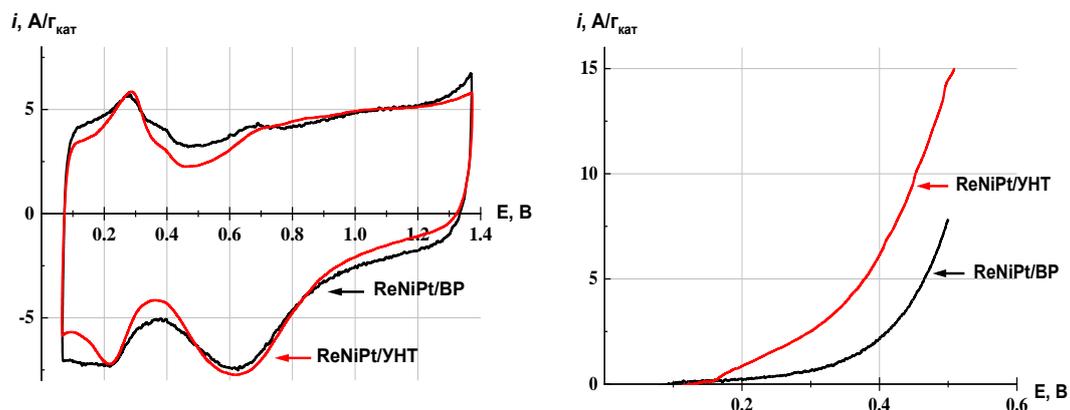


Рис.1. Вольтамперные кривые на исследуемых катализаторах в 0.1М КОН, 50 мВ/с, 20°С, Ar, 150 мкг_{кат}/см²

Рис.2. Поляризационные кривые окисления спирта на исследуемых катализаторах (указано на рисунке) в 0.1М КОН и 1М С₂Н₅ОН, 5 мВ/с, 20°С, Ar, 150 мкг_{кат}/см².

Катализатор ReNiPt был испытан в составе активных слоев анодов щелочных этанольно-кислородных топливных элементов.

Анализ полученных результатов позволяет говорить о возможности разработки анодов с использованием в составе активных слоев катализатора ReNiPt/УНТ для щелочных топливных элементов, обладающих высокой электрокаталитической активностью, в которых в качестве углеродного носителя используются многослойные углеродные нанотрубки.

Литература

1. Тарасевич М.Р., Кузов А.В., Припадчев Д.А., Баулин В.Е., Разработка катализаторов и топливного элемента с протонпроводящим электролитом для прямого окисления этанола // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – Т. 10. – С. 155–163.
2. Тарасевич М.Р., Кузов А.В., Топливные элементы прямого окисления спиртов // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – №. 7. – С. 86-108.
3. Рыбалка К.В., Бекетаева Л.А., Давыдов А.Д., Абишева З.С., Агапова Л.Я., Килибаева С.К., Оценка скорости коррозии гладкого и порошкового сплава Ni-Re // Электрохимия. – 2018. – Т. 54. – № 5. – С. 517–522.

УДК 544.653

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЛИТИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОИСТОГО ОКСИДА
НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И АЛЮМИНИЯ¹****Чиркова Е.В., Гаврилин И.М., Кудряшова Ю.О.**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский проспект 31-4, Москва, 119071
e-mail: kate.chirkova@yandex.ru*

Впервые исследовано электрохимическое поведение многокомпонентного слоистого оксида NCA в электролите, содержащем оксалилдифторборат лития $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$ в качестве фоновой соли. Показано, что общее поляризационное сопротивление в таком электролите заметно меньше, чем в электролите на основе LiClO_4 в том же растворителе.

The electrochemical behavior of the multicomponent layered oxide NCA in an electrolyte containing lithium oxalyl difluoroborate $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$ as a supporting salt was studied for the first time. It was shown that the total polarization resistance in this electrolyte is noticeably lower than in an electrolyte based on LiClO_4 in the same solvent.

Состав электролита имеет решающее значение для стабильной работы электродов и аккумулятора в целом. Наиболее популярным и коммерчески используемым электролитом для современных литий-ионных аккумуляторов является раствор гексафторфосфата лития в смеси карбонатных растворителей. Для низкотемпературных аккумуляторов используют растворы перхлората лития в смеси пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ), поскольку температура замерзания таких электролитов составляет около -50 °С. В настоящей работе представлено сравнение электрохимического поведения слоистого оксида никеля, кобальта, алюминия (NCA, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) в электролитах состава: 1 М $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$ (LiODFB) в смеси ПК–ДМЭ (7:3) и 1 М LiClO_4 в смеси ПК–ДМЭ (7:3).

Электролиты были приготовлены самостоятельно. Все реагенты для приготовления электролитов имели квалификацию Battery Grade. Электроды для электрохимических исследований были изготовлены по стандартной намазной технологии. Активная масса была приготовлена смешением 85 мас.% NCA, 10 мас.% электропроводящей добавки (сажа, Timcal), 5 мас. % связующего компонента (поливинилиденфторид, Sigma-Aldrich), предварительно растворенного в N-метилпирролидоне. В качестве подложки использовали сетку из нержавеющей стали. После

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-79-10312, <https://rscf.ru/project/20-79-10312/>.

нанесения на подложку электроды сушили при температуре 80 °С, прессовали давлением 1т/см² и окончательно досушивали под вакуумом при температуре 120 °С в течение 8 часов. Количество активного вещества на электроде составляло около 10 мг/см². Тестирование проводили в герметичных трехэлектродных ячейках. NCA служил рабочим электродом. Вспомогательный электрод и электрод сравнения были изготовлены из металлического лития, накатанного на подложку из никелевой сетки. Сборку электрохимических ячеек проводили в герметичном боксе с атмосферой сухого аргона (СПЕКС ГБ-ПГС-2, Россия). Содержание кислорода и паров воды в боксе не превышало 5 ppm.

Разрядная емкость NCA в электролите на основе LiF₂BC₂O₄ при всех плотностях тока превышает разрядную емкость в электролите на основе LiClO₄, причем существенные различия наблюдаются при повышенных плотностях тока, что свидетельствует о меньшей поляризации электрода в электролите на основе LiF₂BC₂O₄. При малых плотностях тока (20 мА/г) разрядная емкость составила 211 и 196 мАч/г в электролитах на основе LiF₂BC₂O₄ и на основе LiClO₄. При повышенных плотностях тока (1600 мА/г) разрядная емкость составила 84 и 39 мАч/г в электролитах на основе LiF₂BC₂O₄ и на основе LiClO₄.

Таким образом установлено, что замена LiClO₄ на LiF₂BC₂O₄ приводит к снижению общей поляризации электрода и соответствующему увеличению разрядной ёмкости, особенно, при повышенных токах разряда.

УДК 577.352.26

ЭЛЕКТРОГЕННЫЙ ТРАНСПОРТ ПОРФИРИНАТОВ ФОСФОРА (V) С АКСИАЛЬНЫМИ ЭТОКСИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ ЧЕРЕЗ БИСЛОЙНУЮ ЛИПИДНУЮ МЕМБРАНУ**Федий Е.М.^{1,2}, Константинова А.Н.¹, Соколов В.С.¹**¹*ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*²*ФГАОУ ВО РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России (Пироговский Университет), 117513, г. Москва, ул. Островитянова, дом 1, строение 6.**e-mail: fedije@yandex.ru*

Порфирилаты фосфора (V) перемещаются внутри мембраны в виде катионов. Скорость их транспорта зависит от значений трансмембранного потенциала, а также от величины энергетического барьера, преодолеваемого молекулами.

Phosphorus (V) porphyrinates move inside the membrane in the form of cations. The rate of their transfer depends on the values of the transmembrane potential, as well as on the magnitude of the energy barrier overcome by the molecules.

Катионные комплексы порфиринов фосфора(V) с аксиальными этоксильными лигандами $[P(OEt)_2]$, различающиеся периферическими заместителями, демонстрируют значительную фотодинамическую и темновую цитотоксичность в отношении раковых клеток [1] и бактерий [2]. Согласно исследованиям [1] порфирилаты быстро (в течении часа) накапливаются в клетках эукариот, несмотря на существование высокого энергетического барьера для этого процесса [2]. В настоящей работе был изучен механизм этого транспорта на модельной бислойной липидной мембране (БЛМ).

Встраивание $P(OEt)_2$ в БЛМ приводило к росту её проводимости. Эта проводимость не вызвана образованием в мембране липидных пор. Это показали эксперименты с липосомами, согласно которым встраивание порфирина в мембрану не приводило к повышению ее проницаемости для флуоресцентного маркера кальцеина. Отсюда следует, что проводимость обусловлена трансмембранным переносом заряженных молекул самих порфиринов. Кинетику их переноса исследовали методом релаксации тока при скачкообразном изменении напряжения. Анализ кинетических кривых, аппроксимированных экспоненциальной функцией, позволил определить ключевые параметры транспорта: постоянную времени спада тока (τ), величину перенесённого заряда (Q) и начальную проводимость (G_0). Установлено, что значения G_0 и Q линейно зависят от концентрации $P(OEt)_2$ в растворе. Скорость транспорта, которая пропорциональна $1/\tau$, не зависела от концентрации порфирилата, но возрастала с увеличением приложенного напряжения. Данный факт означает, что преодоление энергетического барьера перехода ионов порфирилата через мембрану можно ускорить за счет приложения внешнего электрического поля.

Для оценки влияния энергетического барьера на транспорт порфиринов использовали флорицин — молекулу, снижающую дипольный потенциал мембраны. Его введение приводило к увеличению как скорости переноса порфиринов ($1/\tau$), так и общего перенесённого заряда (Q). Этот результат указывает на то, что через мембрану переносятся катионные формы порфиринов, что согласуется с их структурой (положительный заряд локализован на атоме фосфора в центре комплекса).

Сравнение разных производных порфиринов, различающихся структурой периферийных групп, выявило, что увеличение числа гидрофобных метильных заместителей в периферийных группах повышает скорость трансмембранного перемещения молекул порфирина. Этот эффект объясняется увеличением гидрофобности молекул, из-за чего они глубже погружаются в липидный бислой, и при этом снижается энергетический барьер для их перехода через мембрану.

Полученные данные демонстрируют, что катионные порфириновы фосфора(V) способны проникать через липидный бислой, причем скорость их перемещения увеличивается под действием трансмембранного электрического поля. Это объясняет быстрое накопление порфиринов в клетках [1], которое ускорено из-за наличия трансмембранного потенциала отрицательного знака внутри бактериальных и эукариотических клеток. Эффективность транспорта определяется величиной мембранного потенциала, гидрофобностью молекулы порфирина, а также величиной энергетического барьера перехода молекулы через мембрану. Это может позволить направленно модифицировать структуру соединений для оптимизации их проницаемости.

Литература

1. Efimova IA, Safonova EA, Polovkova MA, Gorshkov EV, Egorova TV, Akasov RA, Tsivadze AY, Gorbunova YG. Game of ligands: tuning the photodynamic activity of P(V) porphyrins in aqueous media// *Dalton Transaction*. 2025 Jun 17;54(24):9553-9564.
2. Batishchev O.V., Kalutskii M.A., Varlamova E.A., Konstantinova A.N., Makrinsky K. I., Ermakov Y.A., Meshkov I.N., Sokolov V.S., Gorbunova Y.G. Antimicrobial activity of photosensitizers: arrangement in bacterial membrane matters// *Frontiers in Molecular Biosciences*. 2023. Vol. 10. P. 1192794.

УДК 577.352.26

ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫЙ ТРАНСПОРТ ФОСФОРНЫХ ПОРФИРИНОВ С ГИДРОКСИЛЬНЫМИ АКСИАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ ЧЕРЕЗ ЛИПИДНУЮ МЕМБРАНУ: ЭФФЕКТ pH

**Зыкова Д.Д.^{1,2}, Константинова А.Н.¹, Харитонова А.Ю.¹,
Махонько А.А.¹, Варламова Е.А.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

Перенос ОН-порфиринов через липидные мембраны осуществляется по механизму переноса слабых кислот и оснований и является pH зависимым. Предложенный механизм объясняет влияние pH на биологическую активность TPP(OH)₂ за счет регулирования его накопления в клетке.

The transport of OH-porphyrins across lipid membranes occurs via the mechanism of weak acid-base transport and is pH-dependent. The proposed mechanism explains the influence of pH on the biological activity of TPP(OH)₂ through regulation of its accumulation in the cell.

Фотодинамическая терапия основана на применении фотосенсибилизаторов – соединений, связывающихся с мембраной раковых клеток или патогенных бактерий и вызывающих их гибель из-за окисления молекул активными формами кислорода при возбуждении светом. Эффективность ФС определяется не только их способностью связываться на мембране клетки, но и возможностью проникать через нее в цитоплазму. Изучение механизма проникновения ФС через мембрану было целью данной работы. Исследования проводили на бислойной липидной мембране (БЛМ), моделирующей цитоплазматическую мембрану клеточной стенки, с синтезированными в ИФХЭ РАН комплексами порфирина, в которых атом фосфора (V) в центре молекулы связан с гидроксильными аксиальными лигандами. Их адсорбция и фотодинамическая активность на БЛМ и липосомах была изучена ранее [1]. Изучались 2 соединения, различающиеся числом пиридиновых периферийных заместителей 0: TPP(OH)₂ или 1: MRuP(OH)₂. Эти соединения, в зависимости от pH, могут быть как в нейтральной, так и в катионной форме. Это позволило предположить, что они могут переноситься через липидные мембраны в виде незаряженных молекул по механизму электронейтрального транспорта слабых кислот и оснований, изученному ранее на других соединениях [2,3]: порфирины адсорбируются на БЛМ как катионы, а проникают через мембрану в виде нейтральных молекул. Процесс сопровождается протонированием и депротонированием молекул на границах мембраны, а поэтому зависит от pH.

Для подтверждения данного механизма методом компенсации внутримембранного поля проведены измерения разности граничных потенциалов $\Delta\phi_b$ с двух сторон БЛМ при введении порфирина в раствор с одной стороны от мембраны [3]. Значение $\Delta\phi_b$ определяется распределением катионных форм молекул на границах БЛМ, зависящим от рН растворов с двух сторон от мембраны. Если рН изменяли с двух сторон мембраны симметрично, $\Delta\phi_b$ возрастал при уменьшении рН, поскольку при этом транспорт порфирина подавлялся из-за уменьшения количества нейтральных форм, проникающих через мембрану. Если рН изменяли только с одной стороны мембраны, $\Delta\phi_b$ изменялся не только по величине, но и по знаку. При этом $\Delta\phi_b$ зависела не столько от абсолютных значений рН растворов с двух сторон мембраны, сколько от их разности. Изменение знака $\Delta\phi_b$, из-за перехода молекул порфирина через мембрану при определенной разности рН растворов, объясняется тем, что количество заряженных молекул на противоположной границе мембраны оказывается больше, чем на границе, контактирующей с раствором, содержащем порфирин.

Предложенный транспортный механизм объясняет влияние рН на биологическую активность ОН-порфиринов. Выживаемость клеток грамположительных бактерий *Bacillus subtilis* в присутствии ТРР(ОН)₂ зависела от рН. Это можно объяснить рН-зависимым накоплением ТРР(ОН)₂ в клетке. Данный механизм можно использовать для контролируемого накопления ФС в патологических клетках в фотодинамической терапии.

Литература

1. O. V. Batishchev, M. A. Kalutskii, E. A. Varlamova, A. N. Konstantinova, K. I. Makrinsky, Yu. A. Ermakov, I. N. Meshkov, V. S. Sokolov, and Y. G. Gorbunova Antimicrobial activity of photosensitizers: arrangement in bacterial membrane matters. *Frontiers in Molecular Biosciences* 10:1192794, 2023.
2. V. S. Sokolov and V. M. Mirsky Electrostatic potentials of bilayer lipid membranes: basic research and analytical applications. In: *Ultrathin Electrochemical Chemo- and Biosensors: Technology and Performance*, edited by Vladimir M. Mirsky, Springer, 2004, p. 255-291.
3. Cherny, V. V.; Simonova, M. V.; Sokolov, V. S.; Markin, V. S. Transport of the Neutral Form of Amphiphilic Drugs through a Planar Lipid Membrane. The Role of the pH Gradient. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1990, pp 17–25.

УДК 544.65

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОГО И ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ЭЛЕКТРОДАМИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ли С.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский пр-т., д. 31, к. 4;
e-mail: li.sergey.99@mail.ru*

В данной работе сравнивается взаимодействие литиевого и серного электродов в контакте с жидким и гель-полимерным электролитами в литий-серном аккумуляторе.

This paper compares the interaction of lithium and sulfur electrodes in contact with liquid and gel-polymer electrolytes in a lithium-sulfur battery.

Гель-полимерный электролит, используемый вместо классического сепаратора, пропитанного жидким электролитом, может решить проблему челночного переноса литий-серных аккумуляторов, т.к. он будет удерживать полисульфиды лития в прикатодном пространстве.

В данной работе исследуются 1 М имид лития в смеси ДО–ДМЭ (1 : 1 об.) и Nafion 212 в Li^+ форме, пластифицированной в ДО–ДМЭ (1 : 1 об.).

На Рис. 1 представлены годографы импеданса симметричных литиевых ячеек с жидким и гель-полимерным электролитом. Можно сделать вывод что полимерный электролит имеет большее сопротивление, чем жидкий, что обусловлено их разной природой.

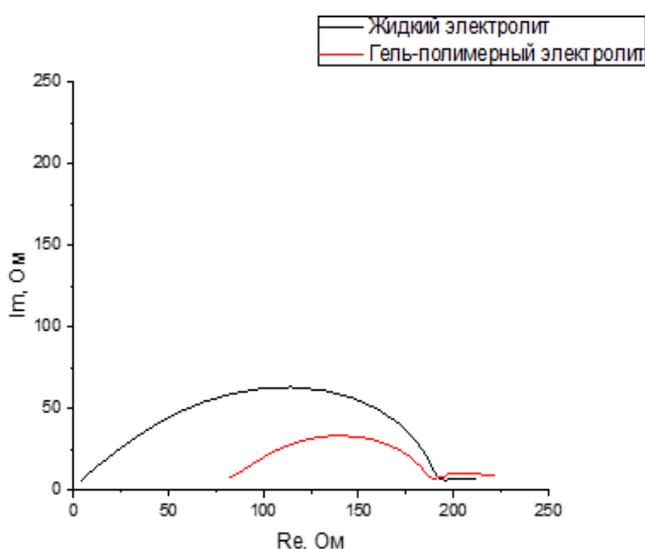


Рис. 1. Годографы импеданса симметричных ячеек с жидким и гель-полимерным электролитом после 10 циклов заряда-разряда.

Однако полное сопротивление ячейки с полимерным электролитом меньше, чем у ячейки с жидким. Это указывает на большее сопротивление пассивной плёнки на литиевом электроде, образованной в жидком электролите. Дальнейшее циклирование ведёт к нарастанию пассивной плёнки и увеличению полного сопротивления обеих ячеек

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ В ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ХОЛИНХЛОРИДА: ВЛИЯНИЕ ДОНОРА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ¹**Филиппов В.Л., Голубитченко Т.В., Руднев А.В.***ИФХЭ РАН, Россия 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4**e-mail: FilippovVL@phychе.ac.ru*

В данной работе впервые выполнено систематическое исследование влияния донора водородной связи и воды на электрохимические свойства глубоких эвтектических растворителей на основе холинхлорида. Исследованы скорость диффузии ионов Cu(I) и Cu(II) и электроосаждение меди в данных системах.

In this work, a first systematic study of the influence of hydrogen bond donor and water on the electrochemical properties of choline chloride-based deep eutectic solvents was conducted. The diffusion rates of Cu(I) and Cu(II) and copper electrodeposition in these systems were investigated.

Последние два десятилетия интенсивно исследуются новый класс растворителей – глубокие эвтектические растворители (ГЭР), представляющие собой (около)эвтектические акцепторов и доноров водородных связей (ДВС). Особое внимание уделяется ГЭР на основе холинхлорида (ХХ), которые благодаря хорошей ионной проводимости, высокой электрохимической стабильности и способности растворять различные соли и оксиды металлов являются перспективными средами для электроосаждения металлов и сплавов [1]. Физико-химические и электрохимические свойства ГЭР критически зависят от природы ДВС и содержания воды. Эти факторы определяют вязкость, массоперенос, комплексообразование, адсорбционные явления на электроде и, как следствие, влияют на процесс электроосаждения металлов. Наиболее перспективными ГЭР являются смеси ХХ с ДВС: этиленгликолем, глицерином и мочевиной в мольном отношении 1:2, известные как эталайн, глицелайн и релайн, соответственно. В данной работе впервые проведено систематическое исследование влияния ДВС и воды на электрохимические свойства ГЭР на основе ХХ. Исследованы скорость диффузии ионов Cu(I) и Cu(II) и электроосаждение меди в данных системах.

Измерения динамической вязкости, η , показали, что среди изученных ГЭР наибольшей вязкостью обладает релайн, а наименьшей – эталайн.

¹ Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Мы благодарим А.В. Шапагина за СЭМ/ЭДРС измерения, Ю.О. Кудряшову за кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера.

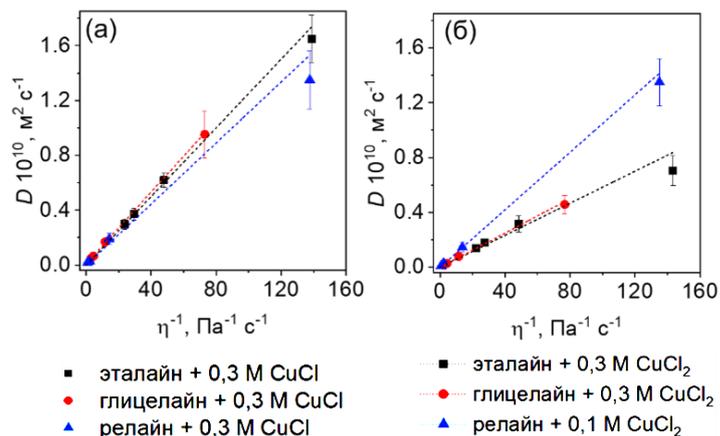


Рис. 1. Зависимость скорости диффузии ионов (а) Cu(I) и (б) Cu(II) от текучести растворов при содержании воды 0 М, 1,4 М, 5,3 М и 16,5 М

D , ионов Cu(I) и Cu(II) возрастают с увеличением содержания воды и обратно коррелируют с вязкостью среды (рис. 1). При этом диффузия Cu(II), как правило, заметно медленнее, чем диффузия Cu(I). Анализ экспериментальных данных в рамках гидродинамических моделей Стокса–Эйнштейна и Сазерленда выявил значительные отклонения от классических зависимостей, в особенности для наиболее вязкой системы – безводного релайна.

Методом циклической вольтамперометрии установлено, что осаждение Cu в исследованных растворах начинается при потенциалах, отрицательнее начала восстановления компонентов растворителя даже в присутствии максимальной добавки воды (16,5 М). В безводных ГЭР наибольшие токи осаждения/растворения Cu наблюдаются в эталайне, а наименьшие – в релайне, что коррелирует с вязкостью сред. Добавление воды приводит к смещению потенциалов начала осаждения Cu в положительную сторону (снижение перенапряжения) и к значительному увеличению токов за счет ускорения массопереноса. При этом осаждение из растворов Cu(I) идёт быстрее, чем из Cu(II), что обусловлено более высокой диффузионной подвижностью ионов Cu(I). Морфология осадков Cu изменяется при переходе от безводных ГЭР к системам с высоким содержанием воды. В вязких глицелайне и релайне с низким содержанием воды осадки имеют сглаженную морфологию. При высоких концентрациях воды морфология осадков в различных ГЭР становится сходной (формирование кристаллитов с более четкими гранями), что обусловлено выравниванием вязкости этих систем.

Литература

1. 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.

Добавление солей меди приводит к увеличению вязкости, особенно в случае Cu(II), тогда как добавление воды вызывает резкое снижение η за счёт разрушения сети водородных связей и экранирования ион-ионных взаимодействий. Определенные с помощью вольтамперометрии и хроноамперометрии коэффициенты диффузии,

УДК 543.552.054.1

ПРИМЕНЕНИЕ МУЛЬТИСЕНСОРНОГО ПОДХОДА ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА АТЕНОЛОЛСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ**Волкова А.А., Степанова П.А., Терес Ю.Б., Зильберг Р.А.***УУНУТ, Россия 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32.**e-mail: av002852@gmail.com*

Разработана мультисенсорная система, способная как распознавать энантиомеры атенолола, так и идентифицировать фармацевтические препараты атенолола по производителю. Была установлена линейная зависимость между током пика окисления Atn и его концентрацией в растворе в диапазоне от 100 до 1000 мкМ.

A multisensory system has been developed capable of both recognizing atenolol enantiomers and identifying atenolol pharmaceuticals by manufacturer. A linear relationship was established between the peak oxidation current of Atn and its concentration in solution in the range from 100 to 1000 мкМ.

Комплексы переходных металлов с синтетическими хиральными лигандами являются перспективными хиральными селекторами при создании энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭВС) [1], поскольку стабильны при хранении, нерастворимы в воде и структурно разнообразны. Их энантиоселективность по отношению к заданному анализу может быть достигнута варьированием природы металла комплексообразователя, лигандов и противоионов [2-7].

Ключевой задачей исследования стало разработка вольтамперометрической мультисенсорной системы на основе пастового электрода, модифицированного металлоорганическими комплексами никеля (II) в качестве хирального селектора для распознавания энантиомеров атенолола (Atn). Вольтамперометрические измерения выполняли в квадратно-волновом режиме. В ходе анализа вольтамперометрических кривых энантиомеров оценивали два параметра: разность потенциалов окисления энантиомеров (ΔE_p) на разработанных сенсорах, а также коэффициенты энантиоселективности (i_i/i_j). Помимо этого, была установлена линейная зависимость между током пика окисления Atn и его концентрацией в растворе в диапазоне от 100 до 1000 мкМ. В последующем полученный массив данных подвергался хемометрической обработке с применением методов МГК и SIMCA. SIMCA-классификация обеспечила распознавание R- и S-Atn и их рацемата без ошибок I рода, хотя ошибки II рода достигали 30 % (табл.1). Мультисенсорный подход с перекрёстной чувствительностью сенсоров и совместной обработкой данных позволил однозначно идентифицировать все формы. Двухсенсорная система исключает ошибки обоих типов, демонстрируя высокую результативность вольтамперометрического метода для анализа энантиомеров атенолола. Для более четкого разделения

кластеров различных фармацевтических препаратов в многомерном пространстве кластеров ГК проведена хемометрическая обработка вольтамперометрических данных без учета модельных растворов Atn, что позволило идентифицировать фармацевтические препараты по производителю, за счет различного состава вспомогательных веществ и возможных примесей.

Таблица 1. Результаты SIMCA-классификации R- и S-, RS-Atn (%)

Сенсор	OC*	R	S	RS
	ТО**			
CBPE@(S)-Ni1	R	100	0	10
	S	0	100	20
	RS	10	0	100
CBPE@(S,S)-Ni5	R	100	0	30
	S	10	100	20
	RS	10	10	100
CBPE@(S)-Ni1 и CBPE@(S,S)-Ni5	R	100	0	0
	S	0	100	0
	RS	0	0	100

OC* - образец сравнения

ТО** - тестовый образец

Литература

1. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А., Зильберг Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры. Уфа: Башкирский государственный университет, 2018.
2. 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.
3. Zilberg R.A., Teres Y.B., Bulysheva E.O., Ivanov P.Yu., Vakulin I.V., Panova M.V., Medvedev M.G., Khrizanforov M.N., Maleev V.I., Larionov V.A. // *Electrochimica Acta*. 2025. Т.529. С.146309.
4. Гизатов Р.Р., Терес Ю.Б., Галимов М.Н., Булышева Е.О., Берестова Т.В., Зильберг Р.А. // *Координационная химия*. 2025. Т. 51. № 5. С. 315.
5. Khromova O.V., Smol'Yakov A.F., Zil'berg R.A., Teres Yu.B., Ishmakaeva G.I., Maleev V.I., Larionov V.A. // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2025. Т. 51, №. 3. С. 200.
6. Zilberg R.A., Teres Y.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, №. 2. С. e70025.
7. Gizatov R.R., Teres Yu.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O., Berestova T.V., Zilberg R.A. // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2025. Т. 51, №. 2. С. 119.

УДК 543.552.054.1

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ
ТИРОЗИНА НА СЕНСОРАХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАМИ
КОБАЛЬТА С ХИРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ****Ишмакаева Г.И., Степанова П.А., Булышева Е.О., Зильберг Р.А.**

*Уфимский университет науки и технологий,
Россия. г. Уфа, Заки Валиди, д.32, корп.5;
e-mail: ishmackaeva.rb@gmail.com)*

Разработаны новые энантиоселективные вольтамперметрические сенсоры для хирального распознавания энантиомеров тирозина модифицированные комплексами кобальта. Методом дифференциально-импульсной вольтамперметрии определены ключевые аналитические характеристики разработанных сенсоров ПЭ@(R,R)-diPh-[Co]-Cl и ПЭ@(S,S)-diPh-[Co]-Cl.

New enantioselective voltammetric sensors for chiral recognition of tyrosine enantiomers modified with cobalt complexes have been developed. Using differential pulse voltammetry, the key analytical characteristics of the developed sensors PE@(R,R)-diPh-[Co]-Cl and PE@(S,S)-diPh-[Co]-Cl were determined.

Хиральный анализ аминокислот является важной задачей современной аналитической химии и фармакологии, поскольку энантиомерная чистота определяет биологическую активность многих лекарственных соединений [1-5]. В этом контексте тирозин представляет особый интерес как протеиногенная аминокислота, вовлеченная в синтез ключевых нейромедиаторов и гормонов. Традиционные методы анализа энантиомеров, такие как хиральная хроматография, требуют дорогостоящих расходных материалов и длительного времени анализа. В связи с этим актуальна разработка экспрессных, чувствительных и экономичных сенсорных систем для энантиоселективного определения. Перспективным подходом создания энантиоселективных сенсоров является модифицирование электродов металлокомплексами, способными к стереоспецифическому распознаванию [6-11]. Комплексы кобальта с оптически активными лигандами демонстрируют высокую стабильность и селективность, что позволяет использовать их в качестве хиральных селекторов вольтамперметрических сенсоров.

Целью данной работы являлось создание и изучение новых энантиоселективных сенсоров на основе пастовых электродов (ПЭ), модифицированных комплексами кобальта (III) с хиральными синтетическими лигандами для количественного вольтамперметрического определения энантиомеров тирозина. В рамках исследования методом дифференциально-импульсной вольтамперметрии оценивались ключевые аналитические характеристики разработанных сенсоров ПЭ@(R,R)-diPh-[Co]-Cl и ПЭ@(S,S)-diPh-[Co]-Cl: линейный

диапазон, пределы обнаружения, селективность и воспроизводимость сигнала. Установлено, что сенсор, модифицированный комплексом (R,R)-diPh-[Co]-Cl более чувствителен к D-энантиомеру (коэффициент чувствительности 11,49 мкА/мМ), а сенсор, модифицированный комплексом (S,S)-diPh-[Co]-Cl более чувствителен к L-энантиомеру тирозина (коэффициент чувствительности 12,04 мкА/мМ). Зависимость аналитического сигнала от концентрации являлась линейной в интервале от 5.0×10^{-5} до 1.0×10^{-3} М.

Предложенные сенсоры являются перспективными для создания простых и экспрессных сенсорных платформ для контроля энантиомерной чистоты биологических активных веществ в фармацевтическом и биохимическом анализе.

Литература

1. Смирнова И.Г., Гильдеева Г.Н., Кулес В.Г. Оптическая изомерия и биологическая активность лекарственных средств. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53. №3. С. 147.
2. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А., Зильберг Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры. Уфа: Башкирский государственный университет, 2018.
3. Zilberg R.A., Vakulin I.V., Teres Yu.B. [et al.] Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier // Chirality. 2022. Vol. 34. No. 11. P. 1472-1488.
4. Maistrenko V.N., Zilberg R.A. Enantioselective Voltammetric Sensors on the Basis of Chiral Materials // Journal of Analytical Chemistry. 2020. Vol. 75. No. 12. P. 1514-1526.
5. Maistrenko V. N., Sidel'nikov A. V., Zil'berg R. A. Enantioselective Voltammetric Sensors: New Solutions. Journal of Analytical Chemistry. 2018. Vol. 73, No. 1. P. 1-9.
6. Zilberg R.A., Teres Ju.B., Bulysheva E.O. [et al.] Chiral octahedral cobalt(III) complex immobilized on Carbolblack C as a novel robust and readily available enantioselective voltammetric sensor for the recognition of tryptophan enantiomers in real samples // Electrochimica Acta. 2024. Vol. 492. P. 144334.
7. 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.
8. Zilberg R.A., Teres Y.B., Bulysheva E.O., Ivanov P.Y., Vakulin I.V., Panova M.V., Medvedev M.G., Khrizanforov M.N., Maleev V.I., Larionov V.A. // Electrochim. Acta. 2025. Т. 529. С. 146309.
9. Khromova O.V., Smol'Yakov A.F., Zil'Berg R.A., Teres Yu.B., Ishmakaeva G.I., Maleev V.I., Larionov V.A. // Rus. J. Coord. Chem. 2025. Т. 51. № 3. С. 200-210.
10. Gizatov R.R., Teres Yu.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O., Berestova T.V., Zilberg R.A. // Rus. J. Coord. Chem. 2025. Т. 51. № 2. С. 119-128.
11. Zil'berg R. A., Zagitova L. R., Vakulin I. V. [et al.] Enantioselective Voltammetric Sensors Based on Amino Acid Complexes of Cu(II), Co(III), and Zn(II). Journal of Analytical Chemistry. 2021. Vol. 76, No. 12. P. 1438-1448.
12. 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.

УДК 543.552.054.1

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА
КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД¹****Мухаметдинов Ч.Р., Зильберг Р.А., Степанова П.А.**

*Уфимский университет науки и технологий,
Россия 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32;
e-mail: chingizkhan.mukhametdinov@gmail.com*

В ходе исследования была разработана и протестирована вольтамперометрическая мультисенсорная система для идентификации минеральных вод по природе и производителю.

In the course of the study, a voltammetric multisensory system was developed and tested to identify mineral waters by nature and manufacturer.

Вольтамперометрические системы типа «электронный язык» открывают возможность для решения нового класса аналитических задач, а именно — интегральной оценки соответствия химического состава пробы заданному стандарту. В отличие от традиционных методов, такой подход не требует идентификации отдельных компонентов, а основывается на формировании обобщённого «образа» раствора, сравнение которого с эталонным позволяет сделать вывод о подлинности или фальсификации продукта. Особую актуальность данная технология приобретает в условиях динамичного рынка пищевых продуктов и минеральных вод, где требуется оперативный контроль качества и подлинности [1-3].

В ходе работы были исследованы 11 образцов минеральных вод различных производителей, представленных в розничной торговле, отличающихся ионным составом и общей минерализацией: Лысогорская, Donat, Эссентуки №17, Эссентуки №4, STELMAS, Vorjomi, Gogji, Рычалсу, Мензелинская, Нарзан, Красносольская.

Мультисенсорная система включает в себя три стеклоуглеродных электрода, модифицированных полиэлектrolитным комплексом хитозана-сукцинамид хитозана с добавлением наночастиц золота и углерода [4]: СУЭ/ПЭК@SWCNT, СУЭ/ПЭК@rGO, СУЭ/ПЭК@AuNPs. Вольтамперограммы минеральных вод были параллельно зарегистрированы в режиме циклической вольтамперометрии на разработанных сенсорах.

Для получения полезной информации из массива вольтамперометрических данных использовали хемометрическую обработку. МГК моделирование позволяет классифицировать образцы по

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям, договор № 3780ГССС15-L/99367 от 29.10.2024.

их природе (рис. 1, а). Кластеры образцов на графике счетов расположились в соответствии с ионным составом: ГК1 ассоциирована с общей минерализацией минеральных вод; ГК2 ассоциирована с содержанием сульфат-ионов в анализируемых образцах. SIMCA-классификация позволяет идентифицировать образцы по производителю. Так, ошибки I и II рода не превышают 12.5% [2].

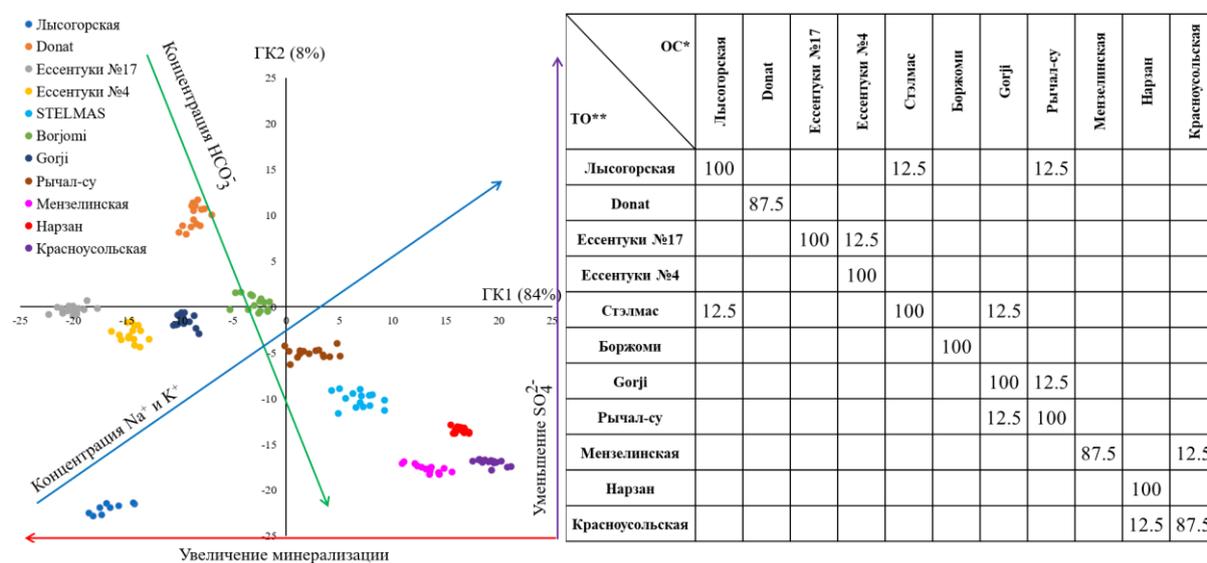


Рис. 1. График счетов МГК моделирования 11 образцов минеральных вод различных производителей на трехсенсорной системе (а); SIMCA-классификация 11 образцов минеральных вод различных производителей на трехсенсорной системе (б).

*ОС – образцы сравнения; **ТО – тестовые образцы.

В ходе исследования была разработана вольтамперометрическая мультисенсорная система с возможностью идентификации минеральных вод по производителю и классификации по их природе. Данные МГК моделирования и SIMCA-классификации демонстрируют эффективность системы, что открывает возможность применения разработанной мультисенсорной системы для контроля качества и подлинности минеральных вод.

Литература

1. Vlasov, Yu., Legin, A., Rudnitskaya, A., Di Natale, C., D'Amico, A. Nonspecific sensor arrays ("electronic tongue") for chemical analysis of liquids (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. – 2005. – Vol. 77, No. 11. – P. 1965–1983.
2. Zilberg, R., Bulysheva, E., Teres, Y., Volkova, A., Ishmakaeva, G., Mukhametdinov, G., Vakulin, I. Voltammetric electronic tongue for identification of naproxen pharmaceuticals by manufacturer // Chimica Techno Acta. – 2025. – Vol. 12, No. 2. – Art. 12204.
3. Sidel'nikov, A. V., Zil'berg, R. A., Kudasheva, F. Kh. [et al.] Voltammetric identification of multicomponent solutions using principal components analysis // Journal of Analytical Chemistry. – 2008. – Vol. 63, No. 10. – P. 975-981.
4. Zilberg, R., Salikhov, R., Mullagaliev, I. [et al.] Chitosan-based polyelectrolyte complex in combination with allotropic forms of carbon as a basis of thin-film organic electronics // Chimica Techno Acta. – 2024. – Vol. 11, No. 3. – P. 202411302.

УДК 543.552.054.1

ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОФОСФАТНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРЕПАРАТОВ ТИМОЛОЛА¹**Булышева Е.О., Зильберг Р.А., Мадиярова Г.Б., Зекиева А.Ф.***УУНУТ, Уфа, Россия, 450076, г. Уфа, Заки Валиди, д. 32, корп. 5**e-mail: elenabulysheva@mail.ru*

Разработана мультисенсорная система типа «электронный язык» на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированных алюмосиликатными (MFI, BEA, FAU, CHA) и алюмофосфатными (AEL, AFI) цеолитами для идентификации фармацевтических препаратов «Тимолол» семи производителей.

A multisensory system of the “electronic tongue” type was developed based on glassy carbon electrodes modified with aluminosilicate (MFI, BEA, FAU, CHA) and aluminophosphate (AEL, AFI) zeolites for the identification of pharmaceutical preparations “Timolol” from seven manufacturers.

Современный фармацевтический рынок характеризуется высоким разнообразием лекарственных средств, включая наличие дженериков и препаратов от разных производителей, что создаёт серьёзную проблему для контроля качества и борьбы с фальсификатами. Актуальной задачей становится разработка экспрессных и недорогостоящих методов, позволяющих проводить идентификацию фармацевтических препаратов по производителю. Перспективным инструментом для решения этой задачи выступает мультисенсорная система «электронный язык» [1-8]. Это аналитическая система, включающая массив сенсоров с перекрёстной чувствительностью, с последующей хемометрической обработкой вольтамперометрических данных.

В настоящем исследовании разработана вольтамперометрическая мультисенсорная система «электронный язык» на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированных полиэлектролитным комплексом хитозана N-сукцинил-хитозана с алюмосиликатными (MFI, BEA, FAU, CHA) и алюмофосфатными (AEL, AFI) цеолитами для идентификации фармацевтических препаратов «Тимолол» семи производителей: Окупрес-Е (АО «Кадила Фармасьютикалз Лимитед», Индия), Тимолол Реневал (АО «ПФК Обновление», Россия), Тимолол Солофарм («Гротекс ООО», Россия), Окумед (АО «Сентисс Фарма Пвт. Лтд» Индия), Тимолол-ДИА (АО «ДИАФАРМ Институт молекулярной диагностики», Россия), Тимолол МЭЗ (АО «Московский эндокринный завод», Россия), Тимолол Белмедпрепараты (АО «Белмедпрепараты», Беларусь).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-73-00119.

Электрохимическое исследование проводили с помощью дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Полученные данные свидетельствуют об незначительных отличиях по форме вольтамперограмм, токам пиков и потенциалам окисления, что связано с природой модификатора и составом вспомогательных компонентов. Для установления сходства и различий между лекарственными препаратами разных производителей использовалась хемометрическая обработка полученных вольтамперограмм методом главных компонент (МГК) и SIMCA-классификации. Анализ полученных данных показал, что одно- и двухсенсорные системы демонстрируют неудовлетворительные результаты при идентификации препаратов тимолола, образуя пересекающиеся кластеры на плоскости главных компонент, однако в случае трехсенсорной системы кластеры не пересекаются. Для расчета долей тестовых образцов препаратов, классифицированных как соответствующие эталонные образцы, была применена классификация SIMCA. В случае одно- и двухсенсорных систем доля ошибочно распознанных образцов достигает 100%. В случае трехсенсорной системы (СУЭ/ПЭК@AFI, СУЭ/ПЭК@FAU и СУЭ/ПЭК@СНА) доля верно распознанных образцов составляет 100%, а ошибки II рода не превышают 20%, что позволяет идентифицировать фармацевтические препараты тимолола по производителю. Таким образом, чувствительность и селективность сенсоров в мультисенсорной системе к активному веществу, а также качественному и количественному составу вспомогательных веществ позволяют использовать разработанную систему для идентификации производителей препаратов тимолола, обнаружения фальсификатов и просроченных препаратов.

Литература

1. Zilberg R.A., Bulysheva E.O., Teres Y.B., Volkova A.A., Ishmakaeva G.I., Mukhametdinov G.R., Vakulin I.V. // *Chimica Techno Acta*. 2025. Vol. 12, No. 2. P. 12204.
2. Зильберг Р.А., Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И., Загитова Л.Р., Майстренко В.Н. // *Аналитика и контроль*. 2019. Т. 23, № 4. С. 546-556.
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. // *Electrochimica Acta*. 2025. Vol. 529. P. 146309.
4. Yarkaeva Y.A., Dubrovskii D.I., Zil'berg R.A., Maistrenko V.N. // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2020. Vol. 56, No. 7. P. 544-555.
5. Sidel'nikov A.V., Maistrenko V.N., Zil'berg R.A., Yarkaeva Y.A., Khamitov E.M. // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2017. Vol. 72, No. 4. P. 402-409.
6. Зильберг Р.А., Сидельников А.В., Яркаева Ю.А., Кабирова Л.Р., Майстренко В.Н. // *Вестник Башкирского университета*. 2017. Т. 22, № 2. С. 356-363.
7. Sidel'nikov A.V., Zil'berg R.A., Yarkaeva Y.A., Maistrenko V.N. // *Journal of Analytical Chemistry*. 2015. Vol. 70, No. 10. P. 1261-1266.
8. Sidel'nikov A.V., Zil'Berg R.A., Kudasheva F.Kh., Maistrenko V.N., Yunusova G.F. // *Journal of Analytical Chemistry*. 2008. Vol. 63, No. 10. P. 975-981.

УДК 543.552.054.1

**БИНАРНАЯ ХИРАЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО
РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА****Зекиева А.Ф., Зильберг Р.А., Степанова П.А.***УУНУТ, Россия 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д.32/5;**e-mail: a.muhametjarova@yandex.ru*

Разработана двухфазная вольтамперометрическая сенсорная платформа для определения энантиомеров триптофана на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного композитом полиэлектролитного комплекса хитозана и сукцинамида хитозана с включением β -циклодекстрина. Для усиления хирального распознавания в раствор фонового электролита вводили D-камфосульфоновую кислоту в качестве хирального селектора.

A two-phase voltammetric sensor platform for the determination of tryptophan enantiomers based on a glassy carbon electrode modified with a composite of a polyelectrolyte complex of chitosan and chitosan succinamide with the inclusion of β -cyclodextrin was developed. To enhance chiral recognition, D-camphorsulfonic acid was introduced into the background electrolyte solution as a chiral selector.

В последние годы для оценки энантиочистоты лекарственных препаратов перспективно использование энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров [1-7], которые, в отличие от дорогостоящих и трудоёмких традиционных подходов, предлагают быстрый, простой и экономичный анализ. Весьма перспективным новым подходом при разработке энантиоселективных сенсорных платформ является использование двухфазных хиральных систем. Синергетический эффект хирального фонового раствора и твердого хирального модификатора на поверхности электрода позволяет достичь более высокого уровня энантиодифференцирования аналитических сигналов по сравнению с сенсорными системами без хирального фонового раствора. Этот подход открывает путь к созданию нового поколения высокоэффективных и доступных сенсорных платформ для аналитического контроля энантиомерной чистоты.

D-камфосульфоновая кислота (CSA) выступает в качестве хирального селектора в составе фонового электролита. Будучи хиральной кислотой, она способна образовывать диастереомерные комплексы с энантиомерами триптофана, которые отличаются по своей энергии стабилизации и электрохимическому поведению. Это ключевой фактор для усиления энантиоселективности сенсорной платформы.

В данной работе разработана новая вольтамперометрическая сенсорная платформа на основе стеклоуглеродного электрода, модифицированного композитом полиэлектролитного комплекса хитозана и сукцинамида хитозана с включением β -циклодекстрина. Для усиления

хирального распознавания в раствор фонового электролита вводили D-камфосульфоновую кислоту в качестве хирального селектора.

Предложенная система продемонстрировала высокую эффективность в распознавании и определении энантиомеров триптофана, что подтверждается значимым отношением пиковых токов $i_{p1}/i_{p2}=1.51$ и разностью потенциалов пиков окисления $\Delta E=20$ мВ, что существенно превышает аналогичные показатели для системы без хирального фонового раствора [8].

Для изучения селективности сенсорной платформы изучили ряд биологически активных аналитов: атенолол, напроксен, аминокислоты (тирозин, метионин, триптофан). Наибольший коэффициент энантиоселективности наблюдается для энантиомеров триптофана. Электродный процесс окисления является диффузионно-контролируемым, что доказано линейной зависимостью пикового тока от квадратного корня скорости сканирования и значениями критерия Семерано, близкими к 0.5. Изучены аналитические характеристики сенсора. Для оценки правильности определения энантиомеров Трп предложенным сенсором применяли метод «введено-найдено». Практическая применимость сенсора была успешно подтверждена при анализе энантиомеров в модельных растворах, биологических жидкостях и фармацевтических препаратах.

Литература

1. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А., Зильберг Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры – Уфа: Башкирский государственный университет, 2018. – 189 с. – ISBN 978-5-7477-4754-8. – EDN SEWOBC.
2. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А., Зильберг Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры – Уфа: Башкирский государственный университет, 2018. – 189 с. – ISBN 978-5-7477-4754-8. – EDN SEWOBC.
3. Maistrenko, V. N. Enantioselective Voltammetric Sensors on the Basis of Chiral Materials / V. N. Maistrenko, R. A. Zil'berg // Journal of Analytical Chemistry. – 2020. – Vol. 75, No. 12. – P. 1514-1526. – DOI 10.1134/S1061934820120102. – EDN SRLPLA.
4. Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Вакулин И.В. [и др.] // Chirality. 2025. V. 37, No. 2. P. e70025.
5. Хромова О.В., Смольяков А.Ф., Зильберг Р.А. [и др.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2025. V. 51, No. 3. P. 200-210.
6. Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Булышева Е.О. [и др.] // Electrochimica Acta. 2025. V. 529. P. 146309.
7. Гизатов Р.Р., Терес Ю.Б., Галимов М.Н. [и др.] // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2025. V. 51, No. 2. P. 119-128.
8. Зильберг Р.А., Майстренко В.Н., Яркаева Ю.А., Дубровский Д.И. Энантиоселективная вольтамперометрическая сенсорная система для распознавания D- и L-триптофана на основе стеклоглеродных электродов, модифицированных композитами полиариленафталида с α -, β - и γ -циклодекстринами // Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74, № 12. С. 941-952. DOI 10.1134/S0044450219110136. EDN HCGOEP.

УДК 543.552.054.1

**ХИРАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ
СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
АМИНОКИСЛОТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ¹****Терес Ю.Б., Зильберг Р.А., Воронова М.А.***УУНИТ, Россия 450076, г. Уфа, Заки Валиди, д.32.**e-mail: TeresUB@yandex.ru*

Предложены новые хиральные композитные сенсоры на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированных аминокислотными комплексами переходных металлов. Разработанные сенсоры демонстрируют высокую селективность к энантиомерам триптофана, напроксена и пропранолола. Сенсоры апробированы для определения исследуемых аналитов в реальных объектах.

New chiral composite sensors based on glassy carbon electrodes modified with amino acid complexes of transition metals are proposed. The developed sensors demonstrate high selectivity for the enantiomers of tryptophan, naproxen, and propranolol. The sensors have been tested for the determination of the analytes in real samples.

Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС) вызывают большой интерес в аналитической и медицинской химии. Они обеспечивают быстрый анализ и идентификацию фармакологически активных веществ в препаратах, а также контроль энантиомерной чистоты — ключевого параметра качества современных лекарств [1-2]. ЭВС должны обладать высокой чувствительностью, воспроизводимостью, стабильностью, надежностью распознавания энантиомеров, доступностью, и самое главное — простотой изготовления. Оптимальное сочетание этих характеристик обеспечивают, используемые в качестве хиральных селекторов, аминокислотные комплексы переходных металлов с хиральными лигандами, что обусловлено их уникальными координационными свойствами и возможностью тонкой настройки энантиоселективности [3-8].

Для распознавания и определения энантиомеров триптофана (Trp) гидрофильные комплексы Cu(II), Co(III) и Zn(II) с хиральными лигандами природного происхождения использовали в составе композитных сенсоров на основе стеклоуглеродных электродов (СУЭ). Для иммобилизации модифицирующего слоя на поверхности СУЭ использовали полиэлектролитный комплекс хитозана и N-сукцинил-хитозан (ПЭК). Наибольшую энантиоселективность в отношении энантиомеров Trp обеспечивал сенсор СУЭ/ПЭК-[Cu(L-Phe)₂] — коэффициент энантиоселективности (i_{p1}/i_{p2}) составил 1.33, а разность потенциалов окисления (ΔE) — 39 мВ. Установили аналитические характеристики сенсора — линейный диапазон определяемых концентраций и пределы

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-23-00340.

обнаружения (LOD) – 0.625–500 и 0.575 мкМ для L-Trp и 5–500 и 0.734 мкМ для D-Trp. Сенсор проявляет большую чувствительность к L-Trp.

Аналогично разработали сенсоры модифицированные разнолигандными комплексами Cu(II) и Zn(II) для распознавания и определения энантиомеров напроксена (Nap) и пропранолола (Prp). Хорошая способность к хиральному распознаванию энантиомеров Nap ($i_{p1}/i_{p2} = 1.27$ и $\Delta E = 30$ мВ) и энантиомеров Prp ($i_{p1}/i_{p2} = 1.37$ и $\Delta E = 20$ мВ) была зафиксирована для сенсора СУЭ/ПЭК–[Cu(S-Ala)₂]–[Cu(S-Phe)₂], который использовался для дальнейших исследований. Получены линейные зависимости между анодным током и концентрацией энантиомеров аналита в следующих диапазонах: 0.05–1 мкМ для Nap и 0.025–1 мкМ для Prp. Рассчитаны значения предела обнаружения и нижних границ определяемых концентраций: 0.30 и 0.99 мкМ для S-Nap, 0.38 и 1.25 мкМ для R-Nap, 0.90 и 3.02 мкМ для S-Prp, 1.24 и 4.15 мкМ для R-Prp. Сенсоры успешно апробированы для количественного определения энантиомеров в сложных матрицах, таких как биологические жидкости, рацемические смеси и образцы с нестехиометрическим содержанием энантиомеров, что особенно важно для контроля качества лекарственных средств. Таким образом, созданные сенсоры представляют собой эффективный аналитический инструмент, сочетающий высокую селективность, эксплуатационную простоту и коммерческую целесообразность для решения актуальных задач стереохимического анализа.

Литература

1. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А. Энантиоселективные сенсоры. Москва: Лаборатория знаний, 2023.
2. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А., Зильберг Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры. Уфа: Башкирский государственный университет, 2018.
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.
6. Zilberg R.A., Teres Y.B., Bulysheva E.O., Ivanov P.Y., Vakulin I.V., Panova M.V., Medvedev M.G., Khrizanforov M.N., Maleev V.I., Larionov V.A. // *Electrochim. Acta*. 2025. Т. 529. С. 146309.
7. Gizatov R.R., Teres Yu.B., Galimov M.N., Bulysheva E.O., Berestova T.V., Zilberg R.A. // *Rus. J. Coord. Chem*. 2025. Т. 51. № 2. С. 119-128.
8. Khromova O.V., Smol'Yakov A.F., Zil'berg R.A., Teres Yu.B., Ishmakaeva G.I., Maleev V.I., Larionov V.A. // *Rus. J. Coord. Chem*. 2025. Т. 51. № 3. С. 200-210.

УДК 544.653.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНОГО ТРАВЛЕНИЯ СПЛАВОВ NiZn НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**Амелина Н.С., Бирюков А.И.**

ФГБОУ ВО «ЧелГУ», Россия 454001, г. Челябинск, Братьев Кашириных, д.129

e-mail: amelina-natasha@mail.ru

Исследовано влияние щелочного травления сплавов NiZn на кинетику реакции выделения водорода (РВВ). В результате травления формируется развитая пористая структура, образованная порами и трещинами размерами ~10 мкм, что приводит к снижению перенапряжения РВВ и увеличению тока обмена по сравнению с гладкими Ni электродами.

The influence of alkaline etching on the kinetics of the hydrogen evolution reaction (HER) was studied for NiZn intermetallic coatings. Etching leads to the formation of a porous structure consisting of pores and cracks ~10 μm in size, which reduces the HER overpotential and increases the exchange current density relative to non-porous Ni electrodes.

В настоящее время повышение энергоэффективности щелочного электролиза воды (ЩЭ) является одной из ключевых задач развития водородной энергетики, а его интеграция с возобновляемыми источниками энергии позволяет минимизировать углеродный след и себестоимость производства «зеленого» водорода.

В качестве катодного материала в промышленных установках ЩЭ традиционно используется никель, что обусловлено его технологической отработанностью, коррозионной стойкостью в щелочных средах и относительно низкой стоимостью. Однако, основным недостатком никелевых электродов является высокое перенапряжение РВВ ($\eta_{10} \sim 177$ мВ) [1].

Для снижения перенапряжения РВВ эффективной стратегией является разработка электродных материалов с высокой удельной поверхностью. Перспективным методом создания таких материалов является химическое щелочное травление (*dealloying*) сплавов NiZn, в ходе которого растворение цинка приводит к формированию биконтинуальной пористой структуры с развитой микро- и наноразмерной морфологией, состоящей преимущественно из никелевого каркаса [2]. Образование высокоразвитой поверхности обеспечивает увеличение числа активных центров, что повышает активность материала по отношению к РВВ в условиях ЩЭ [3].

В данной работе сплавы-прекурсоры NiZn получали методом диффузионного цинкования гальванических никелевых покрытий. Покрытия наносили из электролита Уоттса на подложки из стали 20Х при 50°C в течение 5 минут. Последующее диффузионное цинкование проводили в модифицированных порошках цинка при 450°C, варьируя

время процесса от 0,5 до 4 часов в соответствии с методикой, описанной в работе [4].

Для формирования пористой структуры полученные сплавы подвергали травлению в 5М растворе NaOH до полного прекращения выделения водорода. Морфологию образцов после травления исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1). Установлено, что структура образована многочисленными связками трещин и пор толщиной порядка 10 мкм.

Электрохимическую активность полученных электродов оценивали методами циклической и линейной вольтамперометрии в 1М растворе NaOH. Электрохимически активную площадь поверхности рассчитывали по емкости двойного электрического слоя, определенной по циклическим вольтамперным кривым, полученным при скоростях развертки от 5 до 100 мВ/с. Кинетические параметры РВВ (табл. 1) определяли по катодным поляризационным кривым, полученным при скорости развертки 10 мВ/с.

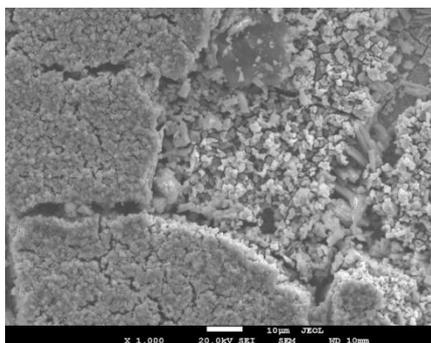


Рис. 1. СЭМ-изображения сплавов NiZn после травления в 5М NaOH

Таблица 1. электрохимические характеристики сплавов NiZn после травления в 5М растворе NaOH относительно гладкого Ni электрода

Образец	θ , мВ/дек	$ \eta_{10} $, В	i_o , мА/см ²	S , см ²
Ni	106	0,317	0,01	0,785
NiZn_0.5	198	0,018	8,05	827
NiZn_1	222	0,059	18,07	1128
NiZn_2	168	0,032	28,15	32
NiZn_4	155	0,025	35,40	65

Показано, что химическое выщелачивание сплавов NiZn приводит к образованию пористых структур с увеличением электрохимически активной площади поверхности, к увеличению тока обмена реакции восстановления водорода и снижению перенапряжения. Наилучшие характеристики демонстрирует образец, полученный при диффузионном цинковании в течение 1 часа.

Литература

1. Kibria M.F., Mridha M. Sh., Khan A.H. // International Journal of Hydrogen Energy. 1995. Vol. 20. № 6. P. 435-440.
2. Chen L., Lasia A. // Journal of The Electrochemical Society. 1991. Vol. 138. № 11. P. 3221-3228.
3. Zhang Q., Wang X., Jian T. // Chinese Journal of Chemistry. 2024. Vol. 42. № 13. P. 1465-1473.
4. Galin R.G., Zakharyevich D.A., Rushchitz S.V. // Materials Science Forum. 2016. Vol. 870. P. 404-408.

УДК 661.931

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА¹**Соловьев Е.А.^{1,2}, Морозов М.В.², Султанов Т.П.³, Холин К.В.³**

¹ *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ РАН, Республика Татарстан 420029, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8;*

² *Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, Республика Татарстан 420111, г. Казань, ул. К. Маркса, 10;*

³ *Казанский национальный исследовательский технологический университет, Республика Татарстан 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68;
e-mail: evgeniy.solovev.anatolevich@mail.ru*

Исследованы электрохимические характеристики смесей многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с техническим углеродом в реакции выделения водорода в кислой среде. Показано, что подбор массового соотношения компонентов улучшает каталитическую активность.

The electrochemical characteristics of mixtures of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and carbon black in a hydrogen evolution reaction in an acidic medium were studied. Adjusting the mass ratio of the components was shown to improve catalytic activity.

Реакция выделения водорода (РВВ) является ключевой стадией электролиза воды, поэтому поиск недорогих электродных материалов с высокой проводимостью и развитой поверхностью остается актуальной. Одним из перспективных подходов является создание гибридных углеродных слоев [1, 2]. Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) обладают высокой электрической проводимостью и способны формировать перколяционную сеть, однако они склонны к агломерации, что снижает доступность электролита к поверхности электрода. Технический углерод отличается высокой дисперсностью и может повышать однородность катодного слоя. Каталитический слой из смеси МУНТ с техническим углеродом может увеличить активность протекания реакции выделения водорода [3].

Целью данной работы является исследование влияния состава смеси МУНТ с техническим углеродом марки Vulcan XC72 в каталитических чернилах на электрохимические свойства в РВВ. Измерения были проведены в трехэлектродной ячейке методом линейной вольтамперометрии (ЛВА), в качестве электролита использовали 0.5 М H₂SO₄. ЛВА при скорости развертки 5 мВ/с представлены на рисунке 1.

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

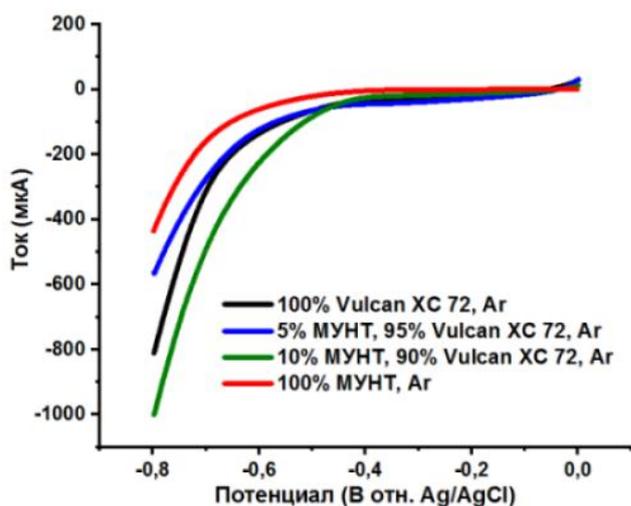


Рис. 1. ЛВА при скорости развертки 5 мВ/с в 0.5 М H₂SO₄.

По данной ЛВА можно сделать вывод, что композит, содержащий 10% МУНТ, имеет больший ток, чем остальные композиты (модуль тока больше при -800 мВ на 200 мкА, чем Vulcan XC 72). Потенциал начала РВВ на композите с 10% МУНТ составляет -500 мВ, на 5% МУНТ -650 мВ и Vulcan XC 72 -700 мВ, на 100% МУНТ -700 мВ. Наблюдается нелинейная зависимость электрохимической активности

от содержания МУНТ. оптимум приходится на 10% содержания МУНТ и 90% Vulcan XC 72, тогда как 100% МУНТ менее активен, чем 100% Vulcan XC 72.

Данные ЛВА позволяют заключить, что композит с 10% МУНТ на техническом углероде Vulcan XC 72 проявляет наилучшую каталитическую активность в РВВ в кислой среде.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. Авторы выражают благодарность Ткачеву А.Г. (ТГТУ) за предоставленные образцы МУНТ.

Литература

1. Zhang J., Chen G., Müllen K., Feng X. // *Advanced materials*. 2018. Т. 30. №. 40. С. 1800528.
2. Kweon D.H., Okyay M.S., Kim S.J., Jeon J.P., Noh H.J., Park N., Mahmood J., Baek J.B. // *Nature communications*. 2020. Т. 11. № 1. С. 1278.
3. Chantaramethakul J., Hussakan C., Yenmankhong Y., Chanduang P., Techapiesancharoenkij R., Hirunpinyopas W., Kasmui, Kurniawan C., Panomsuwan G. // *RSC advances*. 2024. Т. 14. № 43. С. 31648-31654.

ОГЛАВЛЕНИЕ

«ОБЪЕДИНЕННАЯ СЕКЦИЯ КАНДИДАТОВ НАУК»

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА
ОСНОВЕ ГЕРМАНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ

Кудряшова Ю.О., Гаврилин И.М...... 6

КАРБОНАТ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ РОДИЯ:
СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Ершов В.А., Абхалимов Е.В., Ершов Б.Г...... 8

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСОВ ПОИАНИЛИНА И ПОЛИ-3,4-
ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА С ПОЛИНАФТАЛИНСУЛЬФОНОВОЙ
КИСЛОТОЙ

Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Родина Е.И., Некрасов А.А. 9

УПРАВЛЯЕМАЯ СИНЕРГИЯ: УСИЛЕНИЕ ГИБРИДНЫХ
ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА В
ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

*Нугманова А.Г., Горшкова А.И., Соколов М.Р., Александров А.Е.,
Аверин А.А., Князева М.А., Еремчев М.Ю., Наумов А.В., Бухвалов Д.В.,
Кёниг Б., Калинина М.А.* 11

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА В ПРИСУТСТВИИ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОТОЭЛЕКТРОДОВ

Марковская Д.В., Ломакина В.А. 13

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ОКИСИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
КАРБОГИДРАЗИДА С АКТИНИДАМИ

*Гербер Е.А., Бессонов А.А., Григорьев М.С., Неволин Ю.М.,
Михальцова И.А., Федосеев А.М.* 15

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКОКСИСИЛАНОВ В КАЧЕСТВЕ КАМЕРНЫХ
ИНГИБИТОРОВ ЦИНКА

Макарова О.С. 17

ЛОКАЛЬНЫЕ УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН ПРИ
ПОПЕРЕЧНОМ СДВИГЕ

Пинигин К.В. 19

РЕГУЛИРОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ДИГЛИКОЛЬАМИДОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ И
ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ

*Шаров В.Э., Тихомирова Ю.Т., Мосалева С.П.,
Чеботников Я.М., Костикова Г.В.* 21

СИНТЕЗ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ И ТРАНСМУТАЦИИ
ТЕХНЕЦИЯ И ТЕХНЕЦИЙ-НЕПТУНИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Ситанская А.В. 23

СЕКЦИЯ

«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ЛИТИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ С 2-НИТРОФЕНОЛОМ В КОНТЕКСТЕ
ЛИТИЙ-СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

*Куренкова Е.А., Бездомников А.А., Долгушин Ф.М., Демина Л.И., Шаров
В.Э., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.* 26

СИНТЕЗ НОВЫХ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИГЛИКОЛЬАМИДОВ
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С Eu(III)

Мосалева С.П., Тихомирова Ю.Т., Шаров В.Э., Костикова Г.В. 28

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ(D,L-ЛАКТИД-СО-ГЛИКОЛИДА) ДЛЯ АДРЕСНОЙ
ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Захарова О.К., Седуш Н.Г. 30

РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К СИНТЕЗУ НОВЫХ ПРОТОН-
ПРОВОДЯЩИХ КАРКАСНЫХ ПОЛИМЕРОВ,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ, НА
ОСНОВЕ ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТОВ

*Эрдели К.Э., Волостных М.В., Жигилева Е.А., Стенина И.А.,
Ярославцев А.Б., Горбунова Ю.Г.* 32

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОРФИРИНОВ С ПОМОЩЬЮ
РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ
ПОЛИМЕРИМОБИЛИЗОВАННЫМ ПАЛЛАДИЕМ

Ершов А.К., Тюрин В.С. 34

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД И СТАЦИОНАРНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ
СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА КАК СПОСОБЫ ОПИСАНИЯ
ФОТОАКТИВНОСТИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

Коробков С.М., Бирин К.П., Цивадзе А.Ю. 36

ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФЕНОЛЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ
ОЧИСТКИ СКАНДИЯ

*Чеботников Я.М., Мосалева С.П., Шаров В.Э., Бездомников А.А.,
Костикова Г.В.* 38

«КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ» ЯДРО В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ
АЛКИЛМОЧЕВИН

*Кислова С.О., Шкирдова А.О., Мяснянко И.Н., Волынский П.Е.,
Болдырев И.А.* 40

ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ
ПЕРОВСКИТОВ $CsPb(Br_{1-x}Cl_x)_3$

Саяров И.Р., Тамеев А.Р. 42

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ФОСФОЛИПИДНЫХ СИСТЕМ

Юсупова С.Ю., Гончарова Е.Г. 44

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОСФОЛИПИДНЫХ
ДИСПЕРСИЙ С ВКЛЮЧЕНИЕМ ПРИЗВОДНЫХ ТИМОЛА

Свеженцева А.А., Яркова Т.А., Гончарова Е.Г., Гроза Н.В. 46

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ В ПРОЦЕССАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ВЫДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ f-ЭЛЕМЕНТОВ

Слободская С.С., Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Илюхин А.Б., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. 48

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ Tb³⁺ И Eu³⁺

Соколов М.Р., Никитин А.В., Ширяева О.А., Калинина М.А. 50

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ МИРАМИСТИНА И ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТА КАЛИЯ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ИНКАПСУЛЯЦИЯ В МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КРЕМНЕЗЕМА

Зиновьев Т.В. 52

ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЁНКАХ

Аракчеев А.В., Мартынов А.Г., Селектор С.Л. 54

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С КУКУРБИТ[7]УРИЛОМ

Колесникова О.П., Иванов Д.А., Крюков И.В., Петров Н.Х. 55

ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА

Горшкова А.И., Нугманова А.Г., Калинина М.А. 58

БЫСТРАЯ СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВЫХ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ В МОДЕЛЬНЫХ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ

Данилова Д.К., Островерхов П.В., Медведев Д.Ю., Бунин Д.А., Мартынов А.Г., Грин М.А., Селектор С.Л. 59

ДУАЛИЗМ ХОЛЕСТЕРИНА В МОДЕЛЬНЫХ МОНОСЛОЯХ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ

Крылов Д.И., Арсланов В.В. 61

СБОРКА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ
ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ НА
МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

*Ефремов М.В., Аракчеев А.В., Кройтор А.П., Дмитриенко А.А.,
Мартынов А.Г., Селектор С.Л. 63*

ВЛИЯНИЕ ПЕРИФЕРИЙНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ БИС-
ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ИТТЕРБИЯ НА РЕДОКС-ИЗОМЕРИЗАЦИЮ
В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА

Соболев А.А., Аракчеев А.В., Мартынов А.Г., Селектор С.Л. 64

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ
ПОЛИГЛИЦИДИЛАКРИЛАТА

Мясищева А.С., Петрова Ю.А., Липин В.А., Евдокимов А.Н. 66

ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И
УГЛЕВОДОВ

Пуртова А.А., Петрова Ю.А., Липин В.А. 67

ЭПОКСИ-АМИННЫЕ ПОЛИМЕРЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ТЕТРААРИЛПОРФИРИНАМИ И СПИРОПИРАНОМ ДЛЯ
СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

*Цыклинская А.М., Голубков И.В., Поливановская Д.А.,
Бирин К.П., Сенчихин И.Н. 68*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ФОТОПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ RESIONE D01 МЕТОДОМ
КРУТИЛЬНОГО МАЯТНИКА И ДМА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР
ОТ -150°C ДО +250°C

Жуков В.А., Ломовской В.А., Чапала П.П. 70

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОВ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Алехина Р.А. 73

ПОЛУЧЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ
МЕТОДОМ ДИБЛОКСОПОЛИМЕРНОЙ ЛИТОГРАФИИ

Мацуур В.А. 75

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЕРЕБРЯНОЙ ОБОЛОЧКИ
НА ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЯХ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
В SERS-ДЕТЕКТИРОВАНИИ 4-НИТРОФЕНОЛА

Кравчинский Д.М., Звягина А.И., Аверин А.А. 77

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ Na(I) И Cu(II) НА ПРОЦЕССЫ
САМОСБОРКИ И ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СИСТЕМАХ L-ЦИСТЕИН - НИТРАТ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ
ХИТОЗАНА

Зеников Г.Р., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М. 78

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА
ОСНОВЕ L-ЦИСТЕИН МЕТИЛОВОГО ЭФИРА И СОЛЕЙ СЕРЕБРА

Бурлаков Е.С., Вишневецкий Д.В., Феофанова М.А. 80

ДВУМЕРНЫЕ ГИБРИДЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И
НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Радыгин К.О., Звягина А.И., Аверин А.А., Калинина М.А. 81

СЕКЦИЯ

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

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА И
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО
КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА Y-BTC ДЛЯ
АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Мельник О.Е., Школин А.В., Гринченко А.Е. 84

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРНО-
МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ Al-Ni-W

Пономарчук А.А. 87

НОВЫЙ ПАРАМЕТР ДЛЯ ОЦЕНКИ АНИОНООБМЕННЫХ
СВОЙСТВ НЕПОДВИЖНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ И
ПОЛИСТИРОЛ-ДИВИНИЛБЕНЗОЛА В ГИДРОФИЛЬНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

Смагина М.А., Хрисанфова А.О. 89

ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К ПОИСКУ ОШИБОК
В БАЗАХ ХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ*Хрисанфов М.Д.* 91МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИОННОГО
ИЗВЛЕЧЕНИЯ CO₂ ИЗ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА НА ZrBDC-NH₂*Гайдамавичюте В.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е.* 93ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ФЛЕКСИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ В УСЛОВИЯХ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ*Иванова Ю.П.* 95ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ Zr-W₂B₅*Драник М.С., Ягудин Л.Д., Быкова О.А., Жуков А.В.* 97ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛИБДЕНА (VI) В КИСЛОЙ СРЕДЕ
НА ЕГО АДСОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ*Терашкевич С.С., Гусева О.В.* 99РОЛЬ ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ И ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ
УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ В ЭФФЕКТИВНОСТИ И КИНЕТИКЕ
СВЯЗЫВАНИЯ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В
ВОДНОЙ СРЕДЕ*Булкин С.А., Шарифуллина Л.Р.* 101ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ РАСЧЕТА АДСОРБЦИИ ПАРОВ
УГЛЕВОДОРОДОВ В МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ СОРБЕНТАХ
В ДОКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ*Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.* 103ДЕТЕКТИРОВАНИЕ АНТИБИОТИКОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ
ДЕСОРБЦИОННОЙ ИОНИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ*Ярыкин Д.И.* 105ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ЦИРКОНИЯ*Ягудин Л.Д., Драник М.С., Ширяев А.А.* 107

СЕКЦИЯ

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

СИНТЕТИЧЕСКИЙ ВОЛЛАСТОНИТ КАК МОДИФИКАТОР
ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

*Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Суров О.Э., Костин С.Д.,
Андрющенко Э.Н.* 110

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО
КОМПОЗИЦИОННО-СЛОЖНОГО СПЛАВА 45,5Ti-45,5V-4,5Cr-4,5Al
(ат.%)

*Воркель В.А., Рыбкина А.А., Игнатенко В.Э., Рыбкина Т.В.,
Маршаков А.И.* 112

ВЛИЯНИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ, ВВЕДЕННОЙ В ЩЕЛОЧНО –
СИЛИКАТНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ, НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ПЛАЗМЕННО – ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ,
СФОРМИРОВАННЫХ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АД31

Гришин П.Н., Монахова Е.П., Воропаева О.О. 114

ПРИМЕНЕНИЕ КАМЕРНЫХ ИНГИБИТОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ
С ТЕРМОДИФФУЗИОННЫМ ЦИНКОВЫМ ПОКРЫТИЕМ

Деменьшина П.С. 116

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА И МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ
НА ФОРМИРОВАНИЕ РУТИЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ДИОКСИДА
ТИТАНА ИЗ ГЕКСАФТОРОТИТАНАТА АММОНИЯ

Гордиенко П.С., Суховой В.В., Замараева А.-Л.В., Ярусова С.Б. 118

ЗАЩИТА СТАЛИ СТЗ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ
КАМЕРНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ НА ОСНОВЕ
ОКТАДЕЦИЛАМИНА И 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛА

Караулова А.В. 120

МОЛИБДАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ С
МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМГЗ

Коновалов А.С. 122

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННУЮ
СТОЙКОСТЬ 20Co-48Fe-30Cr-2Mo СПЛАВА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ
3,5 % NaCl

Кудашёв М.А. 124

ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПЛЕНОК НА
АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМг6 ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
АЛКИЛФОСФАТОВ

Куделина А.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И. 126

ДИФФУЗИОННОСВЯЗАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Ni, Co и Cr

Малий И.В., Крутских В.М., Поляков Н.А. 128

КОРРОЗИЯ МЕДИ В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Митрушонкова А.К., Андреева Т.Э., Авдеев Я.Г. 130

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ
СТОЙКОСТИ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СУДОВЫХ СТАЛЕЙ
В МОДЕЛЬНЫХ СРЕДАХ БАЛЛАСТНЫХ И ОСТАТОЧНО-
НЕФТЯНЫХ ТАНКОВ

Михеева А.А., Агиевич М.А. 132

ВЛИЯНИЕ ТИПА ГОРЮЧЕГО ГАЗА НА СТРУКТУРУ
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННО-
НАПЫЛЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Осипов К.М., Вашин С.А., Рубан Е.А., Душик В.В. 134

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФАЗ БОРИДОВ ВОЛЬФРАМА
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ W-C-B

*Полигенько А.В., Осипов К.М., Рубан Е.А.,
Шапоренков А.А., Душик В.В.* 136

ОСОБЕННОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ
ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ НИТРИЛО-трис-
МЕТИЛЕНФОСФОНАТАМИ

Рожков А.С., Редькина Г.В., Графов О.Ю. 138

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАНОАЛМАЗА НА ПРОЦЕСС
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cr(III) И Cr(VI) ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА
ВОЛЬФРАМА

Сергеева К.А., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А. 140

ЗАЩИТА СЕРЕБРЯНЫХ И МЕДНЫХ ИЗДЕЛИЙ ОТ КОРРОЗИИ
ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИМИ ПОКРЫТИЯМИ

*Сухорукова В.А., Лактюшина Д.П., Абрашов А.А.,
Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.* 142

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ВОЛЬФРАМА КАТАМИНОМ АБ

Тюньков А.В., Душик В.В. 144

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРИСТЫХ НИКЕЛЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО
ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Шарапов М.А., Руднев А.В. 146

АЛКОКСИСИЛАНЫ, КАК КАМЕРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ
МЕДИ

Шишкин А.А. 148

СЕКЦИЯ

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

БИОДЕСТРУКЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ
БЕЗОПАСНОСТИ ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ
ОТХОДОВ И МЕТОДЫ ЕЁ ПОДАВЛЕНИЯ В МОДЕЛЬНЫХ
УСЛОВИЯХ ГЛУБИННЫХ ХРАНИЛИЩ

Абрамова Е.С., Сафонов А.В. 152

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ И
ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ ВБЛИЗИ
ПРЕДПРИЯТИЙ ЯТЦ

Артемьев Г.Д., Сафонов А.В. 154

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АКТИНИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НАНОРАЗМЕРНОГО НЕФТЯНОГО ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА И
ПОСЛЕДУЮЩАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ СОРБЕНТА В МАГНИЙ-
КАЛИЙ-ФОСФАТНЫЙ КОМПАУНД

*Белова К.Ю., Чальшева Н.Д., Холин С.А., Фимина С.А.,
Казаков А.Г., Мясоедов Б.Ф.* 156

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО СКЕЛЕТА
РАЗБАВИТЕЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕГРАДАЦИИ
ТРИ-Н-БУТИЛФОСФАТА

Белова М.М., Пономарев А.В. 158

УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ БИНАРНЫХ СИСТЕМ U-Ru И
U-Rh

Волгин М.И., Неволин Ю.М. 160

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ An(VI) И An(IV) (An=Np, Pu)
АЦЕТОГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТОЙ (АГК) И
НЕСИММЕТРИЧНЫМ ДИМЕТИЛГИДРАЗИНОМ (НДМГ) В
РАСТВОРАХ HClO₄

Гусева А.И., Гербер Е.А., Федосеев А.М. 162

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МАГНИЙ-КАЛИЙ-
ФОСФАТНОГО КОМПАУНДА С ОТВЕРЖДЕНЫМ ИМИТАТОРОМ
ОТРАБОТАВШЕГО СУЛЬФОКАТИОНИТА

*Дюба Е.П., Чальшева Н.Д., Фимина С.А., Тюпина Е.А.,
Винокуров С.Е.* 163

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В
СИСТЕМЕ U-C ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ: ВЛИЯНИЕ
СТЕХИОМЕТРИИ

Зубкова В.В., Волгин М.И., Неволин Ю.М., Полякова Т.Р. 165

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО
РАЗБАВИТЕЛЯ

Клыгин А.Я., Пономарев А.В. 167

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ЦЕЗИЯ, ХЛОРА,
ЙОДА И СЕЛЕНА ЧЕРЕЗ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫЙ БЕТОН

Козлов П.П., Тюпина Е.А. 168

КООРДИНАЦИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ ЧЕТЫРЕХЗАРЯДНЫХ f-
ЭЛЕМЕНТОВ ДИАМИДОМ БИПИРИДИН-ДИКАРБОНОВОЙ
КИСЛОТЫ

*Крот А.Д., Борисова Н.Е., Шаров В.Э., Герасимов М.А., Сиволап А.А.,
Григорьев М.С., Федосеев А.М., Матвеев П.И.* 170

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОГО КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОГО
ВСКРЫТИЯ ЭВДИАЛИТОВОГО РУДНОГО КОНЦЕНТРАТА С
ПОЛУЧЕНИЕМ СЕРНОКИСЛОГО ПРОДУКТИВНОГО РАСТВОРА

*Лобач И.П., Сафиулина А.М., Костикова Г.В., Жилов В.И.,
Тананаев И.Г.* 172

ЦИАНОТЕХНЕТАТ(III) КАЛИЯ И КООРДИНАЦИОННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Мокрушин И.А. 174

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ Np(V) И Np(IV) РОНГАЛИТОМ В
РАСТВОРАХ HClO₄

Назаренко К.М., Гербер Е.А., Федосеев А.М. 177

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТОГИДРОКСАМОВОЙ
КИСЛОТЫ И ГИДРАЗИН НИТРАТА НА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ
ЭФФЕКТЫ В ИХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Объедков А.С. 179

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ
КАРКАСОВ Am(III) и Ln(III)

Парашутин Е.Д. 181

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА СОРБЕНТАМИ НА
ОСНОВЕ ДТБДЦГ18К6 И НОВЫХ ФТОРИРОВАННЫХ
РАЗБАВИТЕЛЕЙ

*Разина В.А., Тарасевич Д.В., Шибеецкая Ю.Г., Турянский В.А.,
Бежин Н.А.* 184

ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАФИНИРОВАНИЕ ЦИРКОНИЯ В
ТРИБУТИЛФОСФАТЕ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ВАО

*Родионов Е.А., Сафиулина А.М., Костикова Г.В., Жилов В.И.,
Тананаев И.Г.* 185

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОТОПА ТЕХНЕЦИЯ ^{94m}Tc В ЖИДКОСТНОЙ
МИШЕНИ ЦИКЛОТРОНА СТІ RDS-111 ДЛЯ ПОЗИТРОННО-
ЭМИССИОННОЙ ТОМОГРАФИИ

Румянцев А.С., Герман К.Э. 187

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АКТИНИДОВ (V, VI)
С 18-КРАУН-6: РОЛЬ НИТРАТ-ИОНОВ В ОРГАНИЗАЦИИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Самигуллина Я.Ф., Сиволап А.А., Федосеев А.М., Григорьев М.С. 188

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МЕХАНИЗМЫ
ЗАЩИТЫ ТРИБУТИЛФОСФАТА В ИЗОПАР-М

Серенко Ю.В., Белова Е.В. 191

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
СОЕДИНЕНИЙ АКТИНИДОВ (III, IV И VI) С ПЕРСПЕКТИВНЫМИ
ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ И АМИДНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Сиволап А.А., Федосеев А.М., Григорьев М.С. 193

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВЫХ
N,N'-ДИБУТИЛ-N,N'-ДИАРИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОВ ПО
ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ f-ЭЛЕМЕНТОВ

Тихомирова Ю.Т., Шаров В.Э., Мосалева С.П., Костикова Г.В. 195

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЫМСКОГО КИЛА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

*Турянский В.А., Шибецкая Ю.Г., Разина В.А., Тарасевич Д.В.,
Бежин Н.А.* 197

ПОДБОР ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ
ТЕХНЕЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ОСАДКОВ НА ОСНОВЕ
ИСКУССТВЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ ДОБАВОК

*Шалугина Е.А., Абрамова Е.С., Артемьев Г.Д., Сафонов А.В.,
Тюпина Е.А.* 199

СЕКЦИЯ

«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
 ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ
 ПРОТЕКАНИИ КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ В Li⁺- СОДЕРЖАЩЕМ
 АПРОТОННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

*Фокин Д.В., Панченко Н.В., Емец В.В., Тюрин В.С.,
 Шкирдова А.О., Замилацков И.А., Андреев В.Н.* 202

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЛИТИРОВАНИЯ-ДЕЛИТИРОВАНИЯ
 КРЕМНИЕВЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Максимкин А.А., Трушин О.С., Фаттахов И.С., Мазалецкий Л.А. 205

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА
 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР GE–CO–IN

Ковтушенко Е.В., Гаврилин И.М. 207

ПОИСК, СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНОЙ
 АКТИВНОСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕПТИДОМИМЕТИКОВ
 НА ОСНОВЕ ДИЭТАНОЛАМИНА

Лазутина В.Е., Дениева З.Г. 209

ПОЛУЧЕНИЕ Pd(WC_{1-x}) КОМПОЗИТОВ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА
 В УСЛОВИЯХ РАЗОМКНУТОЙ ЦЕПИ И ИХ НЕКОТОРЫЕ
 ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Черкасов Д.И., Рубан Е.А., Кузнецов В.В., Ханин Д.А., Жбанов А.А. ... 211

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ШУМОВОЙ
 СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ МАГНИЕВЫХ ИМПЛАНТОВ
 IN VIVO

Макринский К.И., Клюев А.Л., Андреев В.Н., Батищев О.В. 213

КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ReNiPt ДЛЯ ЩЕЛОЧНОГО
 ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УГЛЕРОДНОГО
 НОСИТЕЛЯ

*Пименов А.А., Андреев В.Н., Радина М.В., Бекетаева Л.А.,
 Кузов А.В.* 214

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЛИТИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОИСТОГО
ОКСИДА НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И АЛЮМИНИЯ

Чиркова Е.В., Гаврилин И.М., Кудряшова Ю.О. 216

ЭЛЕКТРОГЕННЫЙ ТРАНСПОРТ ПОРФИРИНАТОВ ФОСФОРА (V)
С АКСИАЛЬНЫМИ ЭТОКСИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ ЧЕРЕЗ
БИСЛОЙНУЮ ЛИПИДНУЮ МЕМБРАНУ

Федий Е.М., Константинова А.Н., Соколов В.С. 218

ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫЙ ТРАНСПОРТ ФОСФОРНЫХ
ПОРФИРИНОВ С ГИДРОКСИЛЬНЫМИ АКСИАЛЬНЫМИ
ЛИГАНДАМИ ЧЕРЕЗ ЛИПИДНУЮ МЕМБРАНУ: ЭФФЕКТ pH

*Зыкова Д.Д., Константинова А.Н., Харитонов А.Ю., Махонько А.А.,
Варламова Е.А., Соколов В.С.* 220

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОГО И ПОЛИМЕРНОГО
ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ЭЛЕКТРОДАМИ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ

Ли С.А. 222

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ В ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ХОЛИНХЛОРИДА: ВЛИЯНИЕ
ДОНОРА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

Филиппов В.Л., Голубитченко Т.В., Руднев А.В. 223

ПРИМЕНЕНИЕ МУЛЬТИСЕНСОРНОГО ПОДХОДА ДЛЯ
КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА АТЕНОЛОЛСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ

Волкова А.А., Степанова П.А., Терес Ю.Б., Зильберг Р.А. 225

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ
ТИРОЗИНА НА СЕНСОРАХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
КОМПЛЕКСАМИ КОБАЛЬТА С ХИРАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Ишмакаева Г.И., Степанова П.А., Булышева Е.О., Зильберг Р.А. 227

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ МУЛЬТИСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА
КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Мухаметдинов Ч.Р., Зильберг Р.А., Степанова П.А. 229

ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ И
АЛЮМОФОСФАТНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА
ПРЕПАРАТОВ ТИМОЛОЛА

Булышева Е.О., Зильберг Р.А., Мадиярова Г.Б., Зекиева А.Ф. 231

БИНАРНАЯ ХИРАЛЬНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО РАСПОЗНАВАНИЯ
ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА

Зекиева А.Ф., Зильберг Р.А., Степанова П.А. 233

ХИРАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ
СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
АМИНОКИСЛОТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ

Терес Ю.Б., Зильберг Р.А., Воронова М.А. 235

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЩЕЛОЧНОГО ТРАВЛЕНИЯ
СПЛАВОВ NiZn НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В
РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Амелина Н.С., Бирюков А.И. 237

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСИ
МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С
ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ
ВОДОРОДА

Соловьев Е.А., Морозов М.В., Султанов Т.П., Холин К.В. 239

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 257

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Абрамова Е.С.</i>	152, 199
<i>Абрашов А.А.</i>	142
<i>Абхалимов Е.В.</i>	8
<i>Авдеев Я.Г.</i>	130
<i>Аверин А.А.</i>	11, 77, 81
<i>Агиевич М.А.</i>	132
<i>Александров А.Е.</i>	11
<i>Алехина Р.А.</i>	73
<i>Амелина Н.С.</i>	237
<i>Андреев В.Н.</i>	202, 213, 214
<i>Андреева Т.Э.</i>	130
<i>Андрющенко Э.Н.</i>	110
<i>Аракчеев А.В.</i>	54, 63, 64
<i>Арсланов В.В.</i>	61
<i>Артемяев Г.Д.</i>	154, 199
<i>Батищев О.В.</i>	213
<i>Баулин В.Е.</i>	26, 48
<i>Бежин Н.А.</i>	184, 197
<i>Бездомников А.А.</i>	26, 38
<i>Бекетаева Л.А.</i>	214
<i>Белова Е.В.</i>	191
<i>Белова К.Ю.</i>	156
<i>Белова М.М.</i>	158
<i>Бессонов А.А.</i>	15
<i>Бирин К.П.</i>	36, 68
<i>Бирюков А.И.</i>	237
<i>Болдырев И.А.</i>	40
<i>Борисова Н.Е.</i>	170
<i>Ботрякова И.Г.</i>	140
<i>Булкин С.А.</i>	101
<i>Булышева Е.О.</i>	227, 231
<i>Бунин Д.А.</i>	59
<i>Бурлаков Е.С.</i>	80

<i>Бухвалов Д.В.</i>	11
<i>Быкова О.А.</i>	97
<i>Ваграмян Т.А.</i>	142
<i>Варламова Е.А.</i>	220
<i>Вашин С.А.</i>	134
<i>Винокуров С.Е.</i>	163
<i>Вишиневецкий Д.В.</i>	80
<i>Волгин М.И.</i>	160, 165
<i>Волкова А.А.</i>	225
<i>Волостных М.В.</i>	30
<i>Волынский П.Е.</i>	40
<i>Воркель В.А.</i>	112
<i>Воронова М.А.</i>	235
<i>Воропаева О.О.</i>	114
<i>Гаврилин И.М.</i>	6, 207, 216
<i>Гайдамавичюте В.В.</i>	93
<i>Герасимов М.А.</i>	170
<i>Гербер Е.А.</i>	15, 162, 177
<i>Герман К.Э.</i>	187
<i>Голубитченко Т.В.</i>	223
<i>Голубков И.В.</i>	68
<i>Гончарова Е.Г.</i>	44, 46
<i>Горбунова Ю.Г.</i>	32
<i>Гордиенко П.С.</i>	110, 118
<i>Горшкова А.И.</i>	11, 58
<i>Графов О.Ю.</i>	138
<i>Грибкова О.Л.</i>	9
<i>Григорьев М.С.</i>	15, 170, 188, 193
<i>Григорян Н.С.</i>	142
<i>Грин М.А.</i>	59
<i>Гринченко А.Е.</i>	84, 103
<i>Гришин П.Н.</i>	114
<i>Гроза Н.В.</i>	46

<i>Гусева А.И.</i>	162
<i>Гусева О.В.</i>	99
<i>Данилова Д.К.</i>	59
<i>Деменьшина П.С.</i>	116
<i>Демина Л.И.</i>	26
<i>Дениева З.Г.</i>	209
<i>Дмитриенко А.А.</i>	63
<i>Долгушин Ф.М.</i>	26
<i>Драник М.С.</i>	97, 107
<i>Душик В.В.</i>	134, 136, 144
<i>Дюба Е.П.</i>	163
<i>Евдокимов А.Н.</i>	66
<i>Емец В.В.</i>	202
<i>Еремчев М.Ю.</i>	11
<i>Ершов А.К.</i>	34
<i>Ершов Б.Г.</i>	8
<i>Ершов В.А.</i>	8
<i>Ефремов М.В.</i>	63
<i>Жбанов А.А.</i>	211
<i>Жигилева Е.А.</i>	30
<i>Жилов В.И.</i>	172, 185
<i>Жуков А.В.</i>	97
<i>Жуков В.А.</i>	70
<i>Замараева А.-Л.В.</i>	118
<i>Замилацков И.А.</i>	202
<i>Захарова О.К.</i>	30
<i>Звягина А.И.</i>	77, 81
<i>Зекиева А.Ф.</i>	231, 233
<i>Зеников Г.Р.</i>	78
<i>Зильберг Р.А.</i>	225, 227, 229, 231, 233, 235
<i>Зиновьев Т.В.</i>	52
<i>Зубкова В.В.</i>	165
<i>Зыкова Д.Д.</i>	220

<i>Иванов Д.А.</i>	55
<i>Иванова А.И.</i>	78
<i>Иванова И.С.</i>	48
<i>Иванова Ю.П.</i>	95
<i>Игнатенко В.Э.</i>	112
<i>Илюхин А.Б.</i>	46
<i>Ишмакаева Г.И.</i>	227
<i>Кабанова В.А.</i>	9
<i>Казаков А.Г.</i>	156
<i>Калинина М.А.</i>	11, 50, 58, 81
<i>Караулова А.В.</i>	120
<i>Кёниг Б.</i>	11
<i>Кислова С.О.</i>	40
<i>Клыгин А.Я.</i>	167
<i>Клюев А.Л.</i>	213
<i>Князева М.А.</i>	11
<i>Ковтушенко Е.В.</i>	207
<i>Козлов П.П.</i>	168
<i>Колесникова О.П.</i>	55
<i>Коновалов А.С.</i>	122
<i>Константинова А.Н.</i>	218, 220
<i>Коробков С.М.</i>	36
<i>Костикова Г.В.</i>	21, 28, 38, 172, 185, 195
<i>Костин С.Д.</i>	110
<i>Кравчинский Д.М.</i>	77
<i>Кройтор А.П.</i>	63
<i>Крот А.Д.</i>	170
<i>Крутских В.М.</i>	128
<i>Крылов Д.И.</i>	61
<i>Крюков И.В.</i>	55
<i>Кудашёв М.А.</i>	124
<i>Куделина А.А.</i>	126
<i>Кудряшова Ю.О.</i>	6, 216
<i>Кузнецов В.В.</i>	211
<i>Кузнецов Ю.И.</i>	126

<i>Кузов А.В.</i>	214
<i>Куренкова Е.А.</i>	26
<i>Лазутина В.Е.</i>	209
<i>Лактюшина Д.П.</i>	142
<i>Ли С.А.</i>	222
<i>Литин В.А.</i>	66, 67
<i>Лобач И.П.</i>	172
<i>Ломакина В.А.</i>	13
<i>Ломовской В.А.</i>	70
<i>Мадиярова Г.Б.</i>	231
<i>Мазалецкий Л.А.</i>	205
<i>Макарова О.С.</i>	17
<i>Макринский К.И.</i>	213
<i>Максимкин А.А.</i>	205
<i>Малий И.В.</i>	128
<i>Марковская Д.В.</i>	13
<i>Мартынов А.Г.</i>	54, 59, 63, 64
<i>Маршаков А.И.</i>	112
<i>Матвеев П.И.</i>	170
<i>Махонько А.А.</i>	220
<i>Мацур В.А.</i>	75
<i>Медведев Д.Ю.</i>	59
<i>Мельник О.Е.</i>	84
<i>Меньщиков И.Е.</i>	93, 103
<i>Митрушонкова А.К.</i>	130
<i>Михальцова И.А.</i>	15
<i>Михеева А.А.</i>	132
<i>Мокрушин И.А.</i>	174
<i>Монахова Е.П.</i>	114
<i>Морозов М.В.</i>	239
<i>Мосалева С.П.</i>	19, 28, 38, 195
<i>Мухаметдинов Ч.Р.</i>	229
<i>Мясицева А.С.</i>	66
<i>Мяснянко И.Н.</i>	40
<i>Мясоедов Б.Ф.</i>	156

<i>Назаренко К.М.</i>	177
<i>Наумов А.В.</i>	11
<i>Неволин Ю.М.</i>	15, 160, 165
<i>Некрасов А.А.</i>	9
<i>Никитин А.В.</i>	50
<i>Нугманова А.Г.</i>	11, 58
<i>Объедков А.С.</i>	179
<i>Осипов К.М.</i>	134, 136
<i>Островерхов П.В.</i>	59
<i>Панченко Н.В.</i>	202
<i>Парашутин Е.Д. .</i>	181
<i>Пахомов П.М.</i>	78
<i>Петров Н.Х.</i>	55
<i>Петрова Ю.А.</i>	66, 67
<i>Пименов А.А.</i>	214
<i>Пинигин К.В.</i>	19
<i>Поливановская Д.А.</i>	68
<i>Полигенько А.В.</i>	136
<i>Поляков Н.А.</i>	128, 140
<i>Полякова Т.Р.</i>	165
<i>Пономарев А.В.</i>	158, 167
<i>Пономарчук А.А.</i>	87
<i>Пуртова А.А.</i>	67
<i>Пятова Е.Н.</i>	48
<i>Радина М.В.</i>	214
<i>Радыгин К.О.</i>	81
<i>Разина В.А.</i>	184, 197
<i>Редькина Г.В.</i>	138
<i>Родина Е.И.</i>	9
<i>Родионов Е.А.</i>	185
<i>Рожков А.С.</i>	138
<i>Рубан Е.А.</i>	134, 136, 211
<i>Руднев А.В.</i>	146, 223
<i>Румянцев А.С.</i>	187
<i>Рыбкина А.А.</i>	112

<i>Рыбкина Т.В.</i>	112
<i>Самигуллина Я.Ф.</i>	188
<i>Сафиулина А.М.</i>	172, 185
<i>Сафонов А.В.</i>	152, 154, 199
<i>Саяров И.Р.</i>	42
<i>Свеженцева А.А.</i>	46
<i>Седуш Н.Г.</i>	30
<i>Селектор С.Л.</i>	54, 59, 63, 64
<i>Семилетов А.М.</i>	126
<i>Сенчихин И.Н.</i>	68
<i>Сергеева К.А.</i>	140
<i>Серенко Ю.В.</i>	191
<i>Сиволап А.А.</i>	170, 188, 193
<i>Ситанская А.В.</i>	23
<i>Слободская С.С.</i>	46
<i>Смагина М.А.</i>	89
<i>Соболев А.А.</i>	64
<i>Соколов В.С.</i>	218, 220
<i>Соколов М.Р.</i>	11, 50
<i>Соловьев В.П.</i>	46
<i>Соловьев Е.А.</i>	239
<i>Стенина И.А.</i>	30
<i>Степанова П.А.</i>	225, 227, 229, 233
<i>Султанов Т.П.</i>	239
<i>Суров О.Э.</i>	110
<i>Суховей В.В.</i>	118
<i>Сухорукова В.А.</i>	142
<i>Тамеев А.Р.</i>	42
<i>Тананаев И.Г.</i>	172, 185
<i>Тарасевич Д.В.</i>	184, 197
<i>Терашкевич С.С.</i>	99
<i>Терес Ю.Б.</i>	225, 235
<i>Тихомирова Ю.Т.</i>	19, 28, 195
<i>Трушин О.С.</i>	205
<i>Турянский В.А.</i>	184, 197

<i>Тюньков А.В.</i>	144
<i>Тюпина Е.А.</i>	163, 168, 199
<i>Тюрин В.С.</i>	34, 202
<i>Фаттахов И.С.</i>	205
<i>Федий Е.М.</i>	218
<i>Федосеев А.М.</i>	15, 162, 170, 177, 188, 193
<i>Феофанова М.А.</i>	80
<i>Филиппов В.Л.</i>	223
<i>Фимина С.А.</i>	156, 163
<i>Фокин Д.В.</i>	202
<i>Фомкин А.А.</i>	103
<i>Ханин Д.А.</i>	211
<i>Харитонова А.Ю.</i>	220
<i>Хижняк С.Д.</i>	78
<i>Холин К.В.</i>	239
<i>Холин С.А.</i>	156
<i>Хрисанфов М.Д.</i>	91
<i>Хрисанфова А.О.</i>	89
<i>Цебрикова Г.С.</i>	46
<i>Цивадзе А.Ю.</i>	26, 36, 48
<i>Цыклинская А.М.</i>	68
<i>Чальшева Н.Д.</i>	156, 163
<i>Чапала П.П.</i>	70
<i>Чеботников Я.М.</i>	21, 38
<i>Черкасов Д.И.</i>	211
<i>Чиркова Е.В.</i>	216
<i>Шалугина Е.А.</i>	199
<i>Шапоренков А.А.</i>	136
<i>Шарапов М.А.</i>	146
<i>Шарифуллина Л.Р.</i>	101
<i>Шаров В.Э.</i>	19, 26, 28, 38, 170, 195
<i>Шибецкая Ю.Г.</i>	184, 197
<i>Ширяев А.А.</i>	107

<i>Ширяева О.А.</i>	50
<i>Шишкин А.А.</i>	148
<i>Шкирдова А.О.</i>	40, 202
<i>Школин А.В.</i>	84, 93, 103
<i>Эрдели К.Э.</i>	30
<i>Юсупова С.Ю.</i>	44
<i>Ягудин Л.Д.</i>	97, 107
<i>Яркова Т.А.</i>	46
<i>Ярославцев А.Б.</i>	32
<i>Ярусова С.Б.</i>	110, 118
<i>Ярыкин Д.И.</i>	105

Научное издание

**XX КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ И
СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2026»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

*Издано в авторской редакции и корректуре.
Подготовка материалов: Т.А. Кулькова
Печать: Д.Н. Тюрин*

Формат 60x84/16. Бумага офсетная.
Подписано в печать 05.03.2026
Тираж 20 экз. Заказ № 29

Отпечатано в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
<https://conf.phyche.ac.ru>

