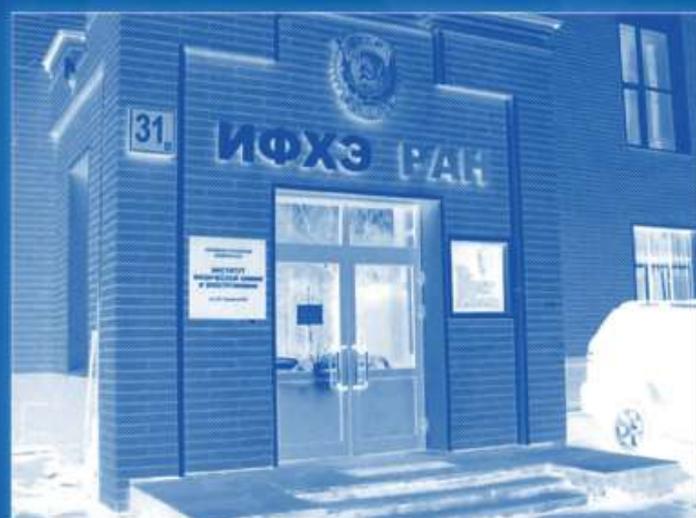


*Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук*

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

ФИЗИКОХИМИЯ – 2019

2-6 декабря 2019



Тезисы докладов



Москва



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

XIV КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН

ФИЗИКОХИМИЯ – 2019

2 – 6 декабря 2019

Тезисы докладов

Москва 2019

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 – 2019: XIV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 2-6 декабря, 2019. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2019. – 237с. ISBN 978-5-4465-2631-4

Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов – ежегодное научное мероприятие, организуемое и проводимое дирекцией, Советом молодых ученых, научно-образовательным комплексом и Ученым советом ИФХЭ РАН. Целью конференции является ознакомление молодых ученых с перспективами и новейшими достижениями фундаментальных и прикладных научных исследований по таким направлениям, как коллоидно-поверхностные явления и адсорбционные процессы, физикохимия нано- и супрамолекулярных систем, физико-химические проблемы коррозии и защиты от нее, электрохимия, защитные покрытия, кристаллизация, радиохимия и химия высоких энергий.

Конференция проводится в форме секционных заседаний по следующим направлениям: «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем»; «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика и адсорбционные процессы»; «Химия и технология радиоактивных элементов, радиоэкология и радиационная химия»; «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления»; «Электрохимия». Молодые ученые имеют возможность доложить результаты своей работы в форме устных докладов в ходе секционных заседаний. 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.

Научное издание

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

Отпечатано в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

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

Организаторы конференции:

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

Председатель конференции

академик А.Ю. Цивадзе

Заместители председателя:

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

СЕКЦИЯ
«ОБЪЕДИНЕННАЯ СЕКЦИЯ КАНДИДАТОВ НАУК»

*Председатель секции –
академик А.Ю. Цивадзе*

*Ученый секретарь –
Т.А. Кулькова*

УДК 620.197.3

**ПАССИВАЦИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ НАНОСЛОЯМИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ
АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ**

Агафонкина М.О.

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

В работе исследованы соединения класса триазолов, карбоксилатов и макроциклов на меди и сплаве МНЖ 5-1. Получены изотермы адсорбции и вычислены свободные энергии. Проводится сравнение пассивирующих свойств разных классов. Модификация электрода малыми добавками порфирина с дальнейшей адсорбцией триазола улучшает свойства защитного слоя.

We studied compounds of the triazole, carboxylates, and macrocycles on copper and the alloy MNZh 5-1. The adsorption isotherms are obtained and the free energies for them are calculated. The passivating properties of different classes are compared. Modification of the electrode with small additives of porphyrin with further adsorption of triazole improves the properties of the protective layer.

Защиту меди и ее сплавов от атмосферной коррозии долгое время обеспечивали 1,2,3-бензотриазолом (БТА), который с катионами защищаемого металла образует полимерный слой [1]. Введение в 5-положение молекулы БТА алкильных радикалов значительно увеличивает его защитные свойства на меди в нейтральных хлоридных растворах. Но использование этих соединений в качестве потенциальных ингибиторов коррозии связано с некоторыми трудностями: повышается гидрофобность и, как следствие, ухудшается растворимость в воде, усиливается экологический урон окружающей среде [2].

Другим потенциальным классом ингибиторов коррозии выступают соли карбоновых кислот (насыщенных и ненасыщенных). Полярная часть молекулы карбоксилатов адсорбируется и образует хелат на поверхности меди, а неполярные углеродные цепи направлены от металла в раствор [3]. Соли карбоновых кислот способны создать защитную барьерную пленку на металле или сплаве. Как видно из таблицы, лучшей адсорбционной активностью обладает олеилсаркозинат натрия - ОСН и олеат натрия-ОЛН,

превосходя по величине свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_a^0)_{\max}$ БТА, применяемый длительное время в производственной практике.

Модифицирование поверхности металла долями монослоя макроциклических дикарбоксилатов (димегина, депоколина) с последующей адсорбцией триазола (5-хлорБТА или БТА) приводит к усилению адсорбции последних, что увеличивает значение $(-\Delta G_a^0)_{\max}$ и смещает потенциала питтингообразования в положительную сторону.

Табл. Зависимость $(-\Delta G_a^0)_{\max}$ на окисленной меди и МНЖ 5-1 (через дробь) в боратном буфере рН 7.40 и коэффициента гидрофобности $\lg P$ от природы ингибитора

Ингибитор	ОСН*	ОЛН*	ЛН(лаурат натрия)	БТА*
$(-\Delta G_a^0)_{\max}$, кДж/моль	62 /78,6	57 /-	64/72,3	50.5/64
$\lg P$	7.00	7.70	5.89	1.34
Толщина условного монослоя d , нм	0.31 /0.54	0.31/-	-/0.81	0.31/0.15

* В этом случае величина $(-\Delta G_a^0)_{\max}$ рассчитывалась для первого условного монослоя ингибитора.

Литература

1. I. Dugdale, J.B. Cotton An electrochemical investigation on the prevention of staining of copper by benzotriazole // *Corrosion Science*. 1963. Vol. 3. P.69–74
2. M.O. Agafonkina, N.P. Andreeva, Yu.I. Kuznetsov, S.F. Timashev Substituted Benzotriazoles as Inhibitors of Copper Corrosion in Borate Buffer Solutions // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017. Vol. 91. №. 8. P.1414-1421
3. Salensky G.A., Cobb M.G., Everhart D. Corrosion-inhibitor orientation on steel // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1985. Vol. 25. P. 133-140

УДК 620.197.3

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РФЭС ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Архипушкин И.А.*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: arhi90@mail.ru*

Рассматриваются возможности метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для исследования электронного строения поверхности конденсированных гетерогенных систем. Раскрывается трактовка различных видов электронных спектров для описания изучаемых объектов.

The possibilities of the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) method for studying the electronic structure of condensed heterogeneous systems surface are discussed. The interpretation of various types of electronic spectra for the description of the studied objects is revealed.

На примере изучения таких систем, как адсорбционные слои гетероциклических соединений на поверхности металлов, показана решающая значимость анализа спектров околядерных электронных оболочек для определения качественного и количественного химического

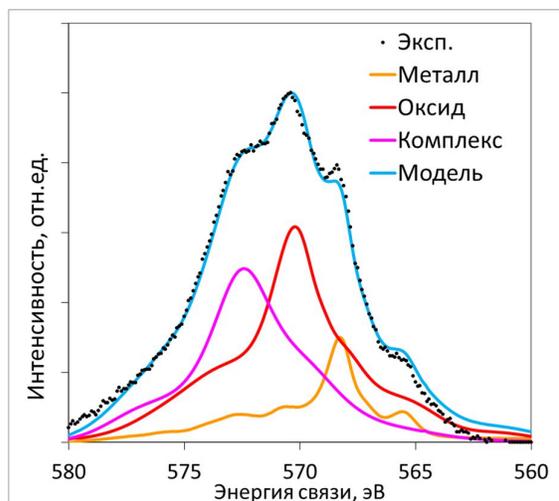


РИС. 1. ОЖЕ-СПЕКТР CULMM, ОТРАЖАЮЩИЙ НЕСКОЛЬКО СОСТОЯНИЙ МЕДИ В ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛЁНКЕ ИНГИБИРОВАННОГО ОБРАЗЦА.

состава адсорбционных плёнок, возможной ориентации молекул, расчёта толщин поверхностных слоёв. Анализ спектров рентген-индуцированных Оже-переходов даёт дополнительную информацию о химическом составе в случае, если РФЭС-спектры не могут раскрыть ее в полной мере. Спектры валентной зоны представляют интерес для изучения молекулярных орбиталей адсорбированных молекул, плотности заселённости электронных уровней, расчёта работы выхода электронов и др.

УДК 532.614 + 628.116

**ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ЭКСТРЕМАЛЬНЫМ
СМАЧИВАНИЕМ ДЛЯ СБОРА ВОДЫ ИЗ ПАРОВ И АЭРОЗОЛЕЙ¹****Емельяненко К.А.¹, Мельников С.Н.¹**

¹ *Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: emelyanenko.kirill@gmail.com*

Исследована эффективность применение супергидрофобных и супергидрофильных материалов для сбора воды из паров и аэрозолей. На примере различных типов коллекторов, было показано, что подходящий выбор материала с экстремальным смачиванием может повышать производительность сбора воды на десятки процентов.

The effectiveness of superhydrophobic and superhydrophilic materials for water harvesting was investigated. Using different types of collectors as an example, it was shown that a appropriate choice of material with extreme wetting can increase water harvesting performance by tens of percent.

Разработка дешевой технологии сбора воды из тумана и водного аэрозоля представляется чрезвычайно актуальной задачей, поскольку такая технология, с одной стороны, позволит получать питьевую воду и воду для орошения сельскохозяйственных культур и восстановления лесов в засушливых регионах. С другой стороны, ее можно использовать для обезвоживания паро-газовых смесей в газодобыче. Например, природный газ может содержать растворенные пары воды в различных количествах в зависимости от температуры и давления. Дегидратация такого газа позволяет избежать разрыва труб, связанного с образованием льда и помогает снизить коррозию внутренних поверхностей труб, вентилях и других устройств в ходе транспортировки, хранения и использования природного газа. Используемые в настоящее время способы удаления паров воды из газа: поглощение гигроскопическими жидкостями, поглощение дегидратирующими твердыми веществами и конденсация посредством сжатия и/или охлаждения, являются довольно дорогостоящими и не всегда позволяют вернуть в оборот чистую воду. В связи с этим, значительное количество современных исследований

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных научных исследований Президиума Российской академии наук П32 «Наноструктуры: Физика, химия, биология, основы технологий».

посвящено разработке принципиально нового подхода к разделению смеси природного газа и паров воды.

Одним из привлекательных методов сбора воды является использование сеток и поверхностей с супергидрофильными или супергидрофобными свойствами. Основные преимущества использования материалов с экстремальными углами смачивания связаны с ускоренным зародышеобразованием на супергидрофильных поверхностях и ускоренным самопроизвольным удалением воды с поверхности на супергидрофобных материалах.

В данном докладе мы обсудим результаты, полученные на разработанной нами установке по конденсации воды из аэрозоля на супергидрофобных и супергидрофильных металлических пластинах и сетках, и покажем, что предложенная нами система сбора воды позволяет извлекать до 25% влаги на одном устройстве.

УДК 541.138.3

РЕАКЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВАХ Re-Ni, Co-Mo, Ni-Mo В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ**Жуликов В.В.¹, Гамбург Ю.Д.¹, Кузнецов В.В.²**

¹Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: vladimirzh91@gmail.com

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 119991 Москва, Миусская пл., д.9.

Аннотация: Изучена кинетика реакции выделения водорода (РВВ) на электролитических сплавах Re-Ni, Co-Mo, Ni-Mo. Рассчитаны токи обмена элементарных стадий. Установлена природа высокой каталитической активности сплавов Re-Ni и Co-Mo по отношению к РВВ. Показана стабильность электрокаталитических свойств сплавов во времени.

Abstract: Kinetics of hydrogen evolution reaction (HER) on electrodeposited Re-Ni, Co-Mo, Ni-Mo alloys are studied. Exchange current densities are calculated. The nature of high catalytic activity of Re-Ni and Co-Mo alloys toward HER is established. It is shown that the catalytic properties of alloys are stable in time.

Развитие водородной энергетики требует усовершенствования технологии получения электролитического водорода высокой чистоты. Особый интерес в данной области представляет разработка новых каталитически активных электродных материалов, не содержащих в своем составе благородных металлов (Pt, Pd). Согласно современным научным представлениям, подобными свойствами обладают сплавы металлов группы железа (Fe, Co, Ni) с тугоплавкими металлами (Mo, W, Re). Необходимо отметить, что кинетика РВВ на подобных сплавах малоизучена. Удобным способом получения указанных электродных материалов является электроосаждение.

Показано, что процесс выделения сплава Re-Ni протекает с меньшим перенапряжением по сравнению с процессом выделения чистого рения; электроосаждение молибдена из водных растворов возможно только в форме сплавов. Установлено, что при электроосаждении сплава Ni-Re происходит практически полное восстановление соединений никеля до нулевой степени окисления. Рений в полученных покрытиях присутствует как в форме металла, так и в форме оксида ReO₂. Данный факт является принципиальным отличием электролитических осадков Ni-Re от систем, полученных в процессе «индуцированного» соосаждения (Ni-Mo и Co-

Mo). Установлено, что молибден включается в состав покрытия только в нулевой степени окисления.

Доказано, что реакция выделения водорода на всех изученных в данной работе сплавах протекает преимущественно по механизму Фольмера-Гейровского. Увеличение содержания рения в покрытиях приводит к увеличению его каталитической активности в РВВ, а также к снижению тафелевского угла наклона вольтамперных зависимостей. Показано, что высокая каталитическая активность полученных сплавов связана с их аморфной структурой. Наличие оксидов рения на поверхности электрода объясняет высокие значения величин емкости межфазной границы электрод-раствор, описанные нами в предыдущих работах.

УДК 544.77

**СБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОПРОВОДОВ ИЗ
ДВУХПАЛУБНОГО КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО
ФТАЛОЦИАНИНАТА ЛЮТЕЦИЯ¹****Звягина А.И.¹, Тамеев А.Р.², Малов В.В.², Аверин А.А.³,
Баранчиков А.Е.⁴, Ежов А.А.⁵, Калинина М.А.¹**

- ¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: zyagina.ai@gmail.com
- ² Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН,
- ³ Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
- ⁴ ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31
- ⁵ Физический факультет МГУ, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

В работе предложен новый метод получения электропроводящих нанопроводов, основанный на самосборке двухпалубного краун-замещенного фталоцианината лютеция, ионов калия и наночастиц оксида церия.

Herein we report a new strategy for fabricating extended conductive nanowires through self-assembly of double-decker tetra-15-crown-5-substituted lutetium phthalocyanine, potassium ions and ceria nanoparticles acted as crystallization seeds.

Разработка проводящих органических наноструктур относится к одной из наиболее активно развивающихся областей органической электроники, поскольку такие объекты могут найти применение в сенсорах, солнечных элементах, транзисторах. До настоящего времени основные методы получения проводящих органических материалов базировались на синтезе сопряженных сополимеров и полициклических молекул, связанных за счет π -стекинговых взаимодействий, однако, эти стратегии не позволяют получать одномерные структуры с высокими электрофизическими свойствами из-за большого числа границ между проводящими доменами в наноразмерной структуре.

В данной работе предложен новый подход к получению одномерных проводящих полупроводниковых структур, основанный на супрамолекулярной сборке двухпалубного краун-замещенного фталоцианината лютеция на поверхности наночастиц оксида церия за счет образования координационных связей между краун-эфирными группами и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 19-73-00025.

катионами калия. С помощью комплекса физико-химических методов анализа (сканирующей электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, измерения электропроводности четырехзондовым методом) было установлено, что количество наночастиц оксида церия, выступающих в роли центров кристаллизации супрамолекулярной структуры, определяет строение и свойства конечной системы. Высокая концентрация частиц приводит к формированию растущих от поверхности кристаллических «столбов», не способных проводить электрических ток. В то же время, в случае низкой концентрации частиц происходит рост аморфных «проводов» длиной порядка 50 мкм с высоким соотношением длины к толщине. Электропроводность таких структур на порядок выше полученных ранее одномерных органических полупроводников.

Полученные результаты свидетельствуют о высоком потенциале использования супрамолекулярных подходов к созданию элементов органической электроники, поскольку они позволяют тонко настраивать свойства системы за счет рационального выбора стартовых реагентов.

УДК 620.193.2

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ МАССОПОТЕРЬ
УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ, ЦИНКА, МЕДИ, АЛЮМИНИЯ
И СПЛАВОВ Д16, В95, 1424 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИЙ
ДОЗА-ОТВЕТ И КАРТОГРАФИРОВАНИЕ
ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Игонин Т.Н., Панченко Ю.М.

*Лаборатория коррозии металлов в природных условиях, ИФХЭ РАН, 119071,
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: igonintd@gmail.com*

При обработке многолетних метео- и аэрохимических данных, полученных в ходе международных и Российских программ коррозионных испытаний и их статистического анализа для конструкционных металлов (Ст.3, Zn, Cu, Al) были разработаны новые функции доза-ответ (**ФДО**), которые являются основным инструментом для оценки коррозионной агрессивности атмосферы. Сделана оценка коррозионной агрессивности всей территории Российской Федерации (**РФ**) по ФДО, представленным в стандарте, и новым ФДО. Дано картографирование территории РФ по основным метеорологическим параметрам агрессивности атмосферы, а также по коррозионным потерям конструкционных металлов, рассчитанных по новым ФДО и ФДО, представленных в международном стандарте. По результатам натурных и натурно-ускоренных испытаний предложены методики прогнозирования коррозионных массопотерь алюминиевых сплавов Д16, В95, 1424 в умеренно-холодном морском климате.

As the main tool for estimation the atmosphere corrosivity dose-response functions (DRF) for construction metals (St3, Zn, Cu, Al) have been developed while processing of long-term meteorological and aerochemical data obtained after international and Russian programs and statistical analysis. The corrosivity of the entire territory of the Russian Federation (RF) was estimated by using standard and new DRF. The mapping of the territory of the Russian Federation with main meteorological parameters and mass losses calculated by standard and new DRF was presented. After full-scale and full-scale accelerated tests were obtained methodics for corrosion loss predicting of aluminum alloys D16, V95, 1424 in a moderately cold marine climate.

Обработанный большой массив данных многолетних (до 100 лет) метеонаблюдений на территории РФ составил базу ИФХЭ РАН по метеорологическим параметрам атмосферы. По многочисленным данным коррозионных испытаний конструкционных металлов, проведенным по

международным программам ISO CORRAG, MICAT, ICP/UNECE, а также РФ были разработаны новые ФДО для моделирования атмосферной коррозии обширных географических зон РФ с очень холодным, холодным, умеренным и субтропическим климатом [1].

При разработке новых ФДО, а также сравнения прогнозных первогодových коррозионных массопотерь (K_1) по новым ФДО и ФДО стандарта ISO 9223 использованы статистические параметры: обобщенный коэффициент детерминации, средняя абсолютная ошибка, симметричная средняя абсолютная ошибка, среднеквадратичная ошибка. Полученные статистические параметры свидетельствуют, что новые ФДО дают более достоверный прогноз K_1 не только для континентальной территории РФ, но и для континентальных мест в любом регионе мира, а ФДО, представленные в международном стандарте ISO 9223 [2] для оценки K_1 стали, цинка, меди и алюминия, разработанные по итогам многолетних международных программ, не могут обеспечить достаточную точность прогноза атмосферной коррозии на территории РФ с присущим ей климатом, меняющимся от очень холодного до субтропического.

ФДО стандарта ISO 9223 для стали, цинка, меди и алюминия:

$$K_{St3} = 1,77 \cdot P_d^{0,52} \cdot e^{(0,020 \cdot RH + f_{St})} + 0,102 \cdot S_d^{0,62} \cdot e^{(0,033 \cdot RH + 0,040 \cdot T)}, \quad (1)$$

где $f_{St} = 0,150 \cdot (T - 10)$ при $T \leq 10^\circ\text{C}$; $f_{St} = -0,054 \cdot (T - 10)$ при $T > 10^\circ\text{C}$

$$K_{Zn} = 0,0129 \cdot P_d^{0,44} \cdot e^{(0,046 \cdot RH + f_{Zn})} + 0,0175 \cdot S_d^{0,57} \cdot e^{(0,008 \cdot RH + 0,085T)}, \quad (2)$$

где $f_{Zn} = 0,038 \cdot (T - 10)$ при $T \leq 10^\circ\text{C}$; $f_{Zn} = -0,071 \cdot (T - 10)$ при $T > 10^\circ\text{C}$

$$K_{Cu} = 0,0053 \cdot P_d^{0,26} \cdot e^{(0,059RH + f_{Cu})} + 0,01025 \cdot S_d^{0,27} \cdot e^{(0,036 \cdot RH + 0,049T)}, \quad (3)$$

где $f_{Cu} = 0,126 \cdot (T - 10)$ при $T \leq 10^\circ\text{C}$; $f_{Cu} = -0,080 \cdot (T - 10)$ при $T > 10^\circ\text{C}$

$$K_{Al} = 0,0042 \cdot P_d^{0,73} \cdot e^{(0,025 \cdot RH + f_{Al})} + 0,0018 \cdot S_d^{0,60} \cdot e^{(0,020 \cdot RH + 0,094 \cdot T)}, \quad (4)$$

где $f_{Al} = 0,009 \cdot (T - 10)$ при $T \leq 10^\circ\text{C}$; $f_{Al} = -0,043 \cdot (T - 10)$ при $T > 10^\circ\text{C}$

Новые ФДО для стали, цинка, меди и алюминия:

$$K_{St3} = 7,7 \cdot \{P_d^{0,47} + 0,68 \cdot S_d^{0,58}\} \cdot e^{(0,024 \cdot RH + f_{St3} + 0,00035 \cdot \text{Prec})} \quad (5)$$

где $f_{St3} = 0,095 \cdot (T - 10)$ при $T \leq 10^\circ\text{C}$; $f_{St3} = -0,065 \cdot (T - 10)$ при $T > 10^\circ\text{C}$

$$K_{Zn} = 0,45 \cdot \{P_d^{0,36} + 0,64 \cdot S_d^{0,51}\} \cdot e^{(0,023 \cdot RH + f_{Zn} + 0,00035 \cdot \text{Prec})} \quad (6)$$

где $f_{Zn} = 0,025 \cdot (T - 10)$ при $T \leq 10^\circ\text{C}$; $f_{Zn} = -0,055 \cdot (T - 10)$ при $T > 10^\circ\text{C}$

$$K_{Cu} = 0,50 \cdot \{P_d^{0,38} + 0,61 \cdot S_d^{0,62}\} \cdot e^{(0,025 \cdot RH + f_{Cu} + 0,0003 \cdot \text{Prec})} \quad (7)$$

где $f_{Cu} = 0,085 \cdot (T - 10)$ при $T \leq 10^\circ\text{C}$; $f_{Cu} = -0,055 \cdot (T - 10)$ при $T > 10^\circ\text{C}$

$$K_{Al} = 0,010 \cdot \{P_d^{0,67} + 0,46 \cdot S_d^{0,85}\} \cdot e^{(0,039 \cdot RH + f_{Al} - 0,0001 \cdot \text{Prec})} \quad (8)$$

где $f_{Al} = 0,032 \cdot (T - 10)$ при $T \leq 10^\circ\text{C}$; $f_{Al} = -0,065 \cdot (T - 10)$ при $T > 10^\circ\text{C}$

где T – среднегодовая температура, $^\circ\text{C}$; RH – среднегодовая относительная влажность воздуха, %, P_d и S_d – среднегодовые осаднения SO_2 и Cl соответственно, $\text{мг}/(\text{м}^2\text{сут})$.

С помощью геоинформационной системы QGIS проведено картографирование в равновеликой конической проекции Альберса территории РФ по коррозионным массопотерям за первый год стали, цинка, меди и алюминия, рассчитанным по стандартным и новым ФДО, в

масштабе клеток $0,5^\circ$ широты на 1° долготы. На юге РФ размеры вокселей (равнобокие трапеции, центром которых является географический объект, для которого рассчитаны величины коррозионных массопотерь) приблизительно 50×50 км, сужающиеся до нескольких километров в северной части России [3, 4].

Картографирование по квадратам территорий в масштабе $0,5^\circ$ широты на 1° долготы позволяет легко определять и применять полученные данные картографирования для любых конкретных мест с учетом их географического расположения.

В настоящее время для территории России можно рекомендовать Ур. 5-8 в качестве ФДО для любых типов атмосфер.

По результатам натуральных и натурно-ускоренных испытаний в умеренно-холодном морском климате получены зависимости массопотерь алюминиевых сплавов Д16, В95, 1424 от метеоусловий и засоленности атмосферы. Поверхностная концентрация хлоридов уменьшается в ряду: сплав Д16 \rightarrow сплав В95 \rightarrow сплав 1424 [5]. Предложены методики прогнозирования коррозионных массопотерь в умеренно-холодном морском климате.

Литература

1. Панченко Ю.М., Маршаков А.И., Николаева Л.А., Ковтанюк В.В., Игонин Т.Н. Прогнозирование коррозионных потерь конструкционных металлов за первый год экспозиции на континентальной территории России // Коррозия: материалы, защита. – 2019. – № 2. – С. 38-46.
2. ГОСТ ISO 9223-2017 Коррозия металлов и сплавов. Коррозионная агрессивность атмосферы. Классификация, определение и оценка.
3. Панченко Ю.М., Игонин Т.Н., Николаева Л.А., Ковтанюк В.В., Маршаков А.И. Коррозионная агрессивность атмосферы по отношению к конструкционным металлам и картографирование континентальной территории Российской Федерации // Коррозия: материалы, защита. – 2019. – № 10. – С. 18-30.
4. Yulia Panchenko, Andrey Marshakov, Timofey Igonin, Ludmila Nikolaeva, Victoria Kovtanyuk. Corrosivity of atmosphere toward structural metals and mapping the continental Russian territory // Corrosion Engineering Science and Technology. – 2019. – 54 (5), pp. 369-378.
5. Панченко Ю.М., Игонин Т.Н., Березина Л.Г. Взаимосвязь седиментации хлоридов на пробоотборники с их количеством на поверхности металлов // Коррозия: материалы. – 2012. – 10. С. 4-9.

УДК 577.32

**АГРЕГАЦИЯ БЕЛКА ЯДЕРНОГО ЭКСПОРТА
ВИРУСА ГРИППА А (NEP)¹****Кузьмина Н.В.**

*Лаборатория биоэлектрoхимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5; e-mail: kuzmina-natasha@inbox.ru*

Исследованы морфологические особенности агрегации белка ядерного экспорта NEP вируса гриппа А методом атомно-силовой микроскопии. Разрешены структуры типа бусин на нити для червеобразных структур и спиральность для палочкообразных структур.

By this study we investigated the morphological features of the nuclear export protein of the influenza A virus NEP aggregation using atomic force microscopy. Different structures as wormlike “beads-on-a-string” and rodlike helical nanotubes were resolved.

14,5 кДа белок ядерного экспорта вируса гриппа А (NEP) играет важную роль в жизненном цикле вируса гриппа А [1]. В частности, NEP обеспечивает взаимосвязь между ядерным экспортным путем CRM1 и вирусным М1-рибонуклеопротеиновым (вРНП) комплексом, способствуя экспорту вРНП из ядра клетки-хозяина в цитоплазму. Исследование физико-химических свойств белка NEP важно для понимания его функционирования. Недавно нами было показано, что белок NEP формирует агрегаты размерами от десятков нанометров до микрон [2]. Целью данной работы было охарактеризовать морфологию различных агрегатов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Белок NEP был экспрессирован в клетках *E.coli* и очищен аффинной хроматографией [3]. Для АСМ-сканирования агрегатов раствор белка наносился на поверхность подложки из слюды и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Измерения были проведены на мультимодовом атомно-силовом микроскопе Nanoscope 3a (Digital instruments, США) в режиме прерывистого контакта.

АСМ-эксперименты показали образование белком NEP большого количества структур различных форм, в том числе глобулярных, червеобразных и палочкообразных агрегатов высотой от десятков нанометров (некоторые примеры агрегатов дикого типа белка NEP представлены на рисунке 1а, а распределение по их высотам на рисунке

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-34-00623.

1б). Кроме этого, белок NEP образовывал осадок, состоящий из агрегатов размером микронного масштаба (рисунок 1с).

Первый (наибольший) максимум на распределении высот наблюдаемых структур (~ 1,5 нм, рисунок 1б) может соответствовать мономерной форме белка, тогда как большие значения – различным агрегатам NEP. С применением АСМ были разрешены структуры типа бусин на нити для червеобразных структур и спиральность для палочкообразных структур, схожие со структурами изученного ранее белка сигма70-субъединицы РНК-полимеразы *E.coli* [4] и других амилоидогенных белков. Наблюдаемые морфологические особенности являются характерными для амилоидных структур белков [5], поэтому можно полагать амилоидную природу агрегатов белка NEP, а различные формы агрегатов, наблюдаемые на АСМ-изображениях, вероятно, соответствуют различным стадиям или путям амилоидной агрегации. В частности, большие конгломераты, такие, как на рисунке 1с, могли сформироваться путем агрегации меньших по размеру агрегатов.

Морфология структур белка NEP, меченного His(6) модулем на N- или C-конце была сравнена с морфологией немеченного белка. Было показано, что наличие His(6) модуля может значительно изменить фракцию или морфологические характеристики отдельных типов агрегатов NEP, в особенности, червеобразных агрегатов. Кроме этого было показано, что различные мутации в белке NEP также вызывают изменения в количестве и форме агрегатов.

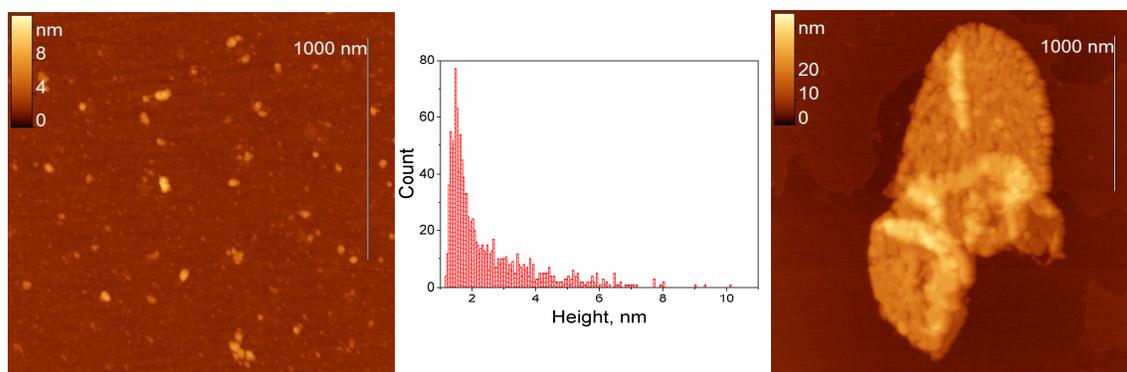


Рисунок 1. (а,с) АСМ-изображения и (б) гистограмма распределения высот молекул белка NEP и его агрегатов.

Литература

1. A.J. Einfeld, G. Neumann, Y. Kawaoka, *Nat. Rev. Microbiol.* **13** (2015), p. 28.
2. A.O. Golovko, O.N. Koroleva, A.P. Tolstova, N.V. Kuz'mina, E.V. Dubrovin, V.L. Drutsa, *Biochem. Mosc.* **83** (2018), p. 1411.
3. A.O. Golovko, O.N. Koroleva, V.L. Drutsa, *Biochem. Mosc.* **82** (2017), p. 1529.
4. O.N. Koroleva, E.V. Dubrovin, A.P. Tolstova, N.V. Kuzmina, T.V. Laptinskaya, I.V. Yaminsky, V.L. Drutsa, *Soft Matter* **12** (2016), p. 1974.
5. J. Adamcik, R. Mezzenga, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **17** (2012), p. 369.

УДК 544.07;544.08

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ВИЗУАЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Пыцкий И.С., Миненкова И.В., Кузнецова Е.С., Буряк А.К.

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: ivanpic4586@gmail.com*

В работе приведены результаты исследования поверхностей различных металлов (меди, цинка, стали, алюминия), эксплуатируемых в различных условиях. Показано, что применение масс-спектрометрической визуализации для подобного исследования позволяет оценить наличие технических и эксплуатационных загрязнений, обнаружить повреждения и очаги начинающийся коррозии, а также установить причину и тип коррозии. Метод применяется для экспрессной оценки эксплуатационных характеристик материалов и предсказания возможности их дальнейшей эксплуатации.

The paper presents the results of a study of the surfaces of various metals (copper, zinc, steel, aluminum) operated in various conditions. It is shown that the use of mass spectrometric imaging for such a study allows us to assess the presence of technical and operational contaminants, to detect damage and starting corrosion foci, as well as to establish the cause and type of corrosion. The method is used to expressly evaluate the operational characteristics of materials and predict the possibility of their further operation.

Металлические изделия широко используются в современном мире в качестве конструкционных материалов для современных установок, машин, инженерных сооружений и других изделий с высокими требованиями к прочности и износостойкости. Часто подобные материалы применяются в контакте с агрессивными средами (кислоты, щёлочи, органические растворители) или в условиях окружающей среды. В обоих случаях поверхность материалов подвергается физическим (износ, трещины) и химическим (взаимодействие поверхности с агрессивными средами, атмосферная коррозия) трансформациям. Протекание таких процессов на поверхности приводит к изменению её свойств и потере технических характеристик. Особенно это касается процессов коррозии и, как следствие, образование коррозионных язв и питтингов, которые в свою очередь могут приводить к частичному или полному разрушению изделия. В таких условиях необходим надёжный и экспрессный метод обнаружения зарождающейся коррозии на поверхностях.

Авторами предложено использовать масс-спектрометрическую визуализацию в качестве метода обнаружения очагов коррозии и диагностирования причин этой коррозии. Показано, что конструкции алюминиевых сплавов практически не подвержены коррозии, хотя и обладают неравномерной морфологией после длительного воздействия агрессивных сред. Особенно коррозии подвержены различные типы сталей. Показано, что как кислотную, так и атмосферную коррозию можно зафиксировать на ранней стадии с использованием предлагаемого метода. Обнаружено, что образцы меди значительно сильнее корродируют в результате воздействия атмосферного хлора, чем при воздействии влажного воздуха. Установлено, что наиболее устойчивы к любым видам коррозии цинк, алюминий и некоторые типы сталей. Метод позволяет чётко различить атмосферную коррозию и коррозию в результате воздействия агрессивной среды, и используется для оценки воздействия компонентов ракетного топлива на поверхности топливных баков с целью предсказания возможности продления их эксплуатации.

Настоящие результаты используются в научно-исследовательской работе по договору с НПО Машиностроения «Зарядье-2Б».

Литература

1. *Iartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // Surface innovations. 2018. Vol. 6. № 4-5. P. 244-249.
2. *Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K.* // Colloid Journal. 2018. Vol. 80. № 4. P. 427-438.

УДК 541.11:542.61

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИСТЕМЫ «30% ТБФ В
ДОДЕКАНЕ – УРАНИЛНИТРАТ» В УСЛОВИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ
ОЯТ¹**

Родин А.В., Скворцов И.В., Белова Е.В.

*Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: alexrodin2605@mail.ru*

Оценена термическая стабильность смесей ТБФ в додекане с экстрагированным с уранилнитратом. Установлено, что при температурах 150–170°C в смесях с ТБФ возникают экзотермические процессы, интенсивность которых увеличивается с повышением температуры образца.

The thermal stability of mixtures of TBP in dodecane with extracted uranyl nitrate was evaluated. It was found that at temperatures of 150-170°C in mixtures with TBP exothermic processes occur, and their intensity increases with the temperature of the sample.

Уранилнитрат, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (УН) является важнейшим промежуточным продуктом производства ядерного топлива и его переработки после облучения в реакторе. С уранилнитратом происходит ряд операций: выделение на стадии экстракционного передела азотнокислых растворов и высокотемпературные процессы переработки УН до оксидов урана. Данные процессы протекают в условиях повышенных температур, кислой среды и высоких доз облучения, что может значительно ухудшить параметры пожаровзрывобезопасности. В данной работе оценено влияние облучения на безопасность экстракционных систем «30% ТБФ в додекане» с экстрагированным УН.

Эксперименты проводили с экстракционными смесями «30% ТБФ – додекан» с экстрагированным УН. Использовали следующие реактивы: УН марки х.ч., ГНУ марки х.ч., додекан марки ос.ч., азотная кислота марки ос.ч., дистиллированная вода по ГОСТ 6709–72. Образцы получали путем смешения 30% ТБФ - додекан с водным раствором УН концентрации 150 г/л. Облучение проводили на установке РХМ-гамма-20 при суммарной активности облучателя установки, равной 12300 кюри, до дозы 0,5 МГр. Нагрев смесей объемом 30 см³ осуществляли в условиях низких теплопотерь, что способствовало возникновению экзотермических реакций. Установка для нагрева смесей представляла собой автоклав

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-00475.

объемом 300 см³, нагреваемый в воздушном термостате, с постоянным измерением давления и температуры образцов в нескольких точках.

При анализе результатов экспериментов было выявлено, что при нагреве облученной смеси «30% ТБФ – додекан - уранилнитрат» до 150-160°С при давлении выше атмосферного возникает слабый экзотермический эффект, при том, что в необлученных системах экзотермические процессы начинаются при 170°С . При нагревании до 200 °С интенсивность тепловых эффектов возрастает. Таким образом, при облучении исследуемых экстракционных систем температуры начала экзотермических процессов понижаются более чем на 10 °С по сравнению с необлученными.

Результаты экспериментов показывают, что применительно к операциям упаривания водных растворов, проводимых при температуре до 140°С, вероятность возникновения экзотермических процессов и теплового взрыва не высока. Но в процессах денитрации, где нагревание смеси происходит до более высоких температур, при наличии органической фазы существенно возрастает риск, что взаимодействие ТБФ с продуктами разложения уранилнитрата пойдет в режиме теплового взрыва.

УДК 620.197.3

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО
СПЛАВА АД31 РАСТВОРАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И
ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ
АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ**

Семилетов А.М.

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

В работе показана возможность супергидрофобизации Al сплава АД31 этанольными растворами триалкоксисиланов, стеариновой и октадецилфосфоновой кислотами. Изучена стабильность получаемых покрытий. Защитная способность покрытий оценивалась коррозионными испытаниями в камере солевого тумана.

Ключевые слова: алюминий, коррозия, ингибиторы коррозии, гидрофобизация, триалкоксисиланы, стеариновая кислота, октадецилфосфоновая кислота.

The possibility of superhydrophobization of the AD31 alloy Al with ethanol solutions of trialkoxysilanes, stearic and octadecylphosphonic acids is shown. The stability of the resulting coatings was studied. The protective ability of the coatings was evaluated by corrosion tests in a salt spray chamber.

Key words: aluminum, corrosion, corrosion inhibitors, hydrophobization, trialkoxysilanes, stearic acid, octadecylphosphonic acid.

Для защиты сплавов алюминия от коррозии в настоящее время используют конверсионные и лакокрасочные покрытия [1, 2]. Для повышения защитных свойств покрытий на Al сплавах ранее в качестве ингибиторов коррозии (ИК) широко использовали соединения шестивалентного хрома. Их высокая эффективность обусловлена не только способностью восстанавливаться на поверхности, с образованием труднорастворимых соединений хрома, но и возможностью заживать дефекты покрытия, образующихся при эксплуатации изделия. Однако, в виду токсичности соединений Cr (VI) происходит постепенный отказ от их применения и замена нетоксичными органическими ИК [3, 4]. Коррозионную устойчивость металлов и сплавов можно повысить гидрофобными (ГФ) и супергидрофобными (СГФ) покрытиями, в том числе и алюминиевых сплавов [5-7].

Для защиты алюминиевого сплава АД31 от атмосферной коррозии продолжена работа по его супергидрофобизации этанольными растворами стеариновой (СК), октадецилфосфоновой (ОДФК) кислотами и

триалкоксисиланами (винилтриметоксисилан (ВС), октилтриэтоксисилан (ОТЭС) и октадецилтриметоксисилан (ОДС).

Гидрофобизация поверхности сплава в растворе ОДС оказывается эффективнее, чем в растворах ВС и ОТЭС: обработка в 10 мМ ОДС в течение 60 мин повышает Θ до 150° . Послойная модификация поверхности АД31 в 10 мМ растворах ВС, а затем 10 мМ СК приводит ее к СГФ, $\Theta = 158 \div 160^\circ$, в отличие от последовательной обработки в 10 мМ ОДС и 10 мМ СК, когда $\Theta \leq 143^\circ$.

Кинетика деградации СГФ пленок, сформированных из растворов ВТМС/ОТЭС и СК свидетельствуют об их невысокой стабильности в дистиллированной воде, однако их ГФ свойства сохраняются даже через 49 сут, а коррозионные поражения на поверхности отсутствуют (по сравнению с необработанным сплавом, когда $\tau_{\text{кор}} = 1$ сут). Результаты СЭИ показали, что характер спектров зависит от структуры ТАС, используемого при первоначальной обработке. Для пленки ВС и СК радиус годографа за первые 6 ч испытаний в нейтральном боратном буфере уменьшается, что говорит о постепенной деградации СГФ свойств пленки, при дальнейшей экспозиции радиус годографа увеличивается из-за образования оксида в дефектах СГФ покрытия. В случае обработки в растворах ОТЭС и СК защитные свойства пленок остаются неизменными в течение 4 сут, что указывает на их большую устойчивость.

Наиболее эффективной СГФ поверхности сплава АД31 является обработка в этанольном растворе 1 мМ ОДФК ($\Theta = 162^\circ$), и даже через 21 сут экспозиции образцов в воде сохраняется высокогидрофобное состояние, $\Theta = 145^\circ$. Результаты коррозионных испытаний в камере солевого тумана свидетельствуют о преимуществе ОДФК перед послойной модификацией в растворах ВС/ОТС и СК, а $\tau_{\text{кор}}$ возрастает в 3.9 - 4.7 раза.

Литература

1. *Yu. I. Kuznetsov*. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. 1996. New York and London: Plenum Press. 283 p.
2. *Twite, R.L.; Bierwagen, G.P.* Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. // *Prog. Org. Coat.* 1998, 33, 91–100.
3. *Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Yasakau K.A., Montemor M.F., Ferreira M.G.S.* High effective organic corrosion inhibitors for 2024 aluminium alloy // *Electrochim. Acta* 2007, 52, 7231-7247.
4. *Boisier G., Portail N., Pebere N.* Corrosion inhibition of 2024 aluminium alloy by sodium decanoate // *Electrochim. Acta*, 2010. 55 (21), P. 6182–6189.
5. *Ly F.Y., Zhang P.* Fabrication and characterization of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates // *Applied Surface Science*, 2014, 321, 166–172.
6. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A.* Synergistic effect of superhydrophobicity and oxidized layers on corrosion resistance of aluminium alloy surface textured by nanosecond laser treatment // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. T. 7. № 34. С. 19500-19508.
7. *Lu Z., Wang P., Zhang D.* Super-hydrophobic film fabricated on aluminium surface as a barrier to atmospheric corrosion in a marine environment // *Corrosion Science*, 91, (2015), 287–296.

УДК 536.7

ТРАНСПОРТНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН В РАМКАХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМООСМОС И МЕХАНОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ¹

Шабатин А.В., Харитонов Т.В.

Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: 5dr.on5@mail.ru

Используя сочетание неравновесной термодинамики и кинетического уравнения Фоккера–Планка, изучены транспортные процессы для многокомпонентной смеси, протекающие на поверхности проницаемой мембраны. Для систем с постоянно поддерживаемой концентрацией компонентов рассмотрен термоосмос и обратный ему механокалорический эффект.

Using a combination of nonequilibrium thermodynamics and the Fokker-Planck kinetic equation, transport processes for a multicomponent mixture occurring on the surface of a permeable membrane are studied. For systems with a constantly maintained concentration of components, thermosmosis and its inverse mechanocaloric effect are considered.

Несомненным достоинством неравновесной термодинамики является возможность сводить решение задач к получению феноменологических уравнений, связывающих термодинамические потоки и силы. Опираясь при этом на кинетическое уравнение Фоккера–Планка, можно исследовать системы с различными нелинейными эффектами, все еще оставаясь в рамках линейного приближения неравновесной термодинамики [1].

Рассмотрение классического уравнения Фоккера–Планка для многокомпонентной системы позволяет нам определить производство энтропии:

$$\Delta S_{st} = -J_q \frac{\nabla T}{T^2} + \sum_i J_{ni} \cdot \frac{(\nabla \mu_i)_T}{T} - \sum_i \frac{F_i J_{ni}}{T} \quad (1)$$

где $J_{ni} = \int \mathbf{v}_i \phi_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i, t) f(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i) d\mathbf{v}_i$ это плотность потока частиц, J_q – плотность теплового потока:

$$J_q = \sum_i \int \mathbf{v}_i \left(\frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2} - h_i \right) \phi_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i, t) f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i) d\mathbf{v}_i =$$

$= J_e - \sum_i h_i J_{ni}$, J_e плотность потока энергии, h_i – частичная энтальпия, производная от химического потенциала берется при постоянной температуре.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-00314 А.

Выделяя движение смеси как целого и вводя перенормированные химические коэффициенты $\mu_i = \mu_{iT} + U_i$, где U_i это потенциалы внешних сил, получаем:

$$\Delta S_{st} = \frac{\mathbf{u}_v \Delta p}{T} + \mathbf{J}_q \cdot \frac{\Delta T}{T^2} + \sum_{i=1}^{N-1} J_i \frac{\Delta(\mu_i - \mu_N)_T}{T} \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{u}_v = \frac{1}{n} \sum_i \mathbf{n}_i u_i = \sum_i c_i u_i$ – средняя объемная (молярная) скорость течения смеси, $\mathbf{J}_i = n_i(u_i - u_v)$ – диффузионный поток частиц компонента i , n_i и u_i – числовая концентрация и средняя скорость частиц i . Изменение химических потенциалов берется при постоянных температуре и давлении. Кроме того, $\sum_i J_i = 0$, поскольку диффузионные потоки определяются относительно средней молярной скорости компонентов.

Выбрав в качестве термодинамических потоков $\mathbf{u}_v, \mathbf{J}_q, J_i$, а в качестве термодинамических сил перепады $\Delta p, \Delta T, \Delta(\mu_1 - \mu_2)_T$, можно записать общую систему уравнений переноса со всеми неравновесными процессами, сопровождающими течение смеси. Однако в общем случае такая система уравнений будет слишком громоздкой и малоинформативной, поэтому логичным будет рассмотрение частных случаев, представляющих практический интерес.

Так, если в системе (одно- или многокомпонентной) поддерживается постоянная концентрация компонентов в отсутствие электрических явлений, то производство энтропии сводится к виду

$$\Delta S = \frac{\mathbf{u}_v \Delta p}{T} + \frac{\mathbf{J}_q \Delta T}{T^2} \quad (3)$$

Феноменологические уравнения будут иметь вид

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_v &= \Lambda_{11} \frac{\Delta p}{T} + \Lambda_{12} \frac{\Delta T}{T^2} \\ \mathbf{J}_q &= \Lambda_{21} \frac{\Delta p}{T} + \Lambda_{22} \frac{\Delta T}{T^2} \end{aligned} \quad (4)$$

Коэффициент Λ_{11} характеризует перенос вещества под действием перепада давления и зависит от геометрии мембраны и фазового состояния фильтруемой среды. Коэффициент Λ_{12} описывает движение жидкости или газа в капиллярно-пористом теле, вызванное перепадом температуры, то есть термоосмотическое течение. Вид этого коэффициента зависит не только от фазового состояния переносимой среды, но и от молекулярно-кинетических характеристик этой среды. Перекрестным эффектом для термоосмоса является тепловой (механокалорический) эффект, характеризуемый коэффициентом Λ_{21} , который проявляется под действием перепада давления. Появление потока тепла в изотермической системе связано с наличием граничных слоев, в которых термодинамические характеристики отличаются от объемных значений. Коэффициент Λ_{22} характеризует перенос тепла через капиллярно-пористое тело и связан с теплопроводностью жидкости или газа.

Литература

1. Roldughin V.I., Zhdanov V.M., Kharitonova T.V. Nonequilibrium Thermodynamics of Transport Processes on Membrane Surfaces // Colloid Journal, 2016, Vol. 78, No. 5, P. 652–657.

УДК 543.544; 543.63

**КОМПЛЕКСНЫЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ШИН И ПЛАСТИКА С
ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ**

Шолохова А.Ю., Матюшин Д.Д., Буряк А.К.

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

Для анализа продуктов пиролиза отработанных шин и бытовых отходов пластмассовых изделий в работе использован комплексный подход к их анализу: газовая хромато-масс-спектрометрия, двумерная газовая хроматография, а также методы машинного обучения.

For the analysis of products of pyrolysis of used tires and plastic waste, a comprehensive approach to their analysis is used in the work: gas chromatography - mass spectrometry, two-dimensional gas chromatography, as well as machine learning methods.

Метод газовой хромато-масс-спектрометрии широко используется в аналитической химии и хорошо подходит для нецелевого анализа и идентификации соединений, в том числе неизвестных. Для анализа сложных образцов подходящим методом является двумерная газовая хроматография (ГХ × ГХ), которая обладает существенно большей разрешающей способностью по сравнению с обычной одномерной. Этот метод, помимо хороших разделительных характеристик, позволяет относительно легко проводить групповой анализ анализируемой смеси.

Огромное количество накопившихся пластиковых и резиновых отходов представляет собой большую экологическую угрозу. Несмотря на существование множества способов переработки отходов, экологически чистой технологией является пиролиз, который предполагает разложение полимерных материалов в отсутствие кислорода под воздействием температуры.

Для анализа продуктов пиролиза отработанных шин и бытовых отходов пластмассовых изделий в работе использовались методы газовой хромато-масс-спектрометрии, двумерной газовой хроматографии. Пиролизная жидкость, образующаяся при пиролизе автомобильных шин, состоит главным образом из ароматических углеводородов, при пиролизе пластика образуются в основном алифатические соединения. Лёгкая фракция, отделяемая при пиролизе шин, содержит в себе значительное количество алкилбензолов. Результаты группового анализа с помощью

данных методов несколько различаются по той причине, что методом ГХ-МС не всегда возможно разделить минорные пики. Другой причиной этого различия является наличие пиков, идентифицировать которые не удалось. Важным является точно и надежно интерпретировать полученные результаты, что становится возможным благодаря разработке «умных» алгоритмических подходов к анализу этих данных и получению из них информации о составе образца.

Идентификация неизвестных соединений в сложной смеси обеспечивается путем сравнения масс-спектра со спектрами из эталонных библиотек. Поиск по базе данных достаточно часто (в 5-20% случаев) приводит к неверному результату даже в том случае, если база данных содержит неизвестное соединение. Однако применение алгоритмов машинного обучения (обучение ранжированию) позволяет искать лучше, чем все существующие методы, в качестве наиболее вероятного кандидата предлагая сразу правильный в 80% случаев.

Одним из способов повышения точности идентификации является учет индекса удерживания. Это может быть выполнено несколькими способами — отбрасывая те кандидаты, библиотечный индекс удерживания которых отличается существенно от наблюдаемого и учитывая индекс удерживания непосредственно во время поиска, учитывая его при вычислении сходства экспериментальной и библиотечной пар «индекс удерживания — спектр».

УДК 54-386

**НОВЫЕ НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ С
РАСШИРЕННОЙ π -СИСТЕМОЙ: БЕНЗОАННЕЛИРОВАННЫЕ
ПРОИЗВОДНЫЕ И ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ СЭНДВИЧЕВЫЕ
КОМПЛЕКСЫ ¹****Ягодин А.В. ¹, Половкова М.А. ¹, Сафонова Е.А. ¹, Мартынов А.Г. ¹,
Горбунова Ю.Г. ^{1,2}, Цивадзе А.Ю. ^{1,2}**

¹ Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: al.yagodin@mail.ru
² ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31; e-mail: yulia@igic.ras.ru

В данной работе впервые получены несимметричные бензоаннелированные фталоцианины строения **A₃B**, а также серия гетеролептических двухпалубных комплексов с незамещенным фталоцианиновым и краун-замещенным нафталоцианиновым лигандами.

In present work, low-symmetry benzoannulated **A₃B** phthalocyanines and a series of heteroleptic double-decker complexes with non-substituted phthalocyanine and crown-substituted naphthalocyanine ligands were synthesized for the first time.

Несимметричные фталоцианины с расширенной ароматической системой и поглощением в ближней ИК-области, включающие принципиально различные по электронным свойствам фтало- и нафталанитрильные фрагменты, являются перспективными компонентами современных оптоэлектронных устройств и гибридных материалов.

В данной работе предложены подходы к созданию комбинированных фтало-/нафталоцианинов, включающие получение бензоаннелированных несимметричных соединений (Рис.1) и гетеролептических комплексов с фтало- и нафталоцианиновыми лигандами (Рис. 2).

Несимметричные бензоаннелированные фталоцианины.

Используя метод темплатной конденсации бутокси-замещенного фталонитрила **A** и нафталанитрила **B**, содержащего фрагменты диэтиленгликоля, впервые были синтезированы несимметричные фталоцианины строения **A₃B**. В ЭСП лиганда **H₂A₃B** Q-полосы (729 и 684 нм) смещены батохромно относительно их положения в спектре симметричного аналога **H₂A₄** (702 и 665 нм). Благодаря наличию ОН-групп

¹Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №17-73-20268) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант офи_м 16-29-05272).

синтезированные соединения могут быть использованы для пришивки на поверхность наночастиц и создания гибридных материалов на их основе.

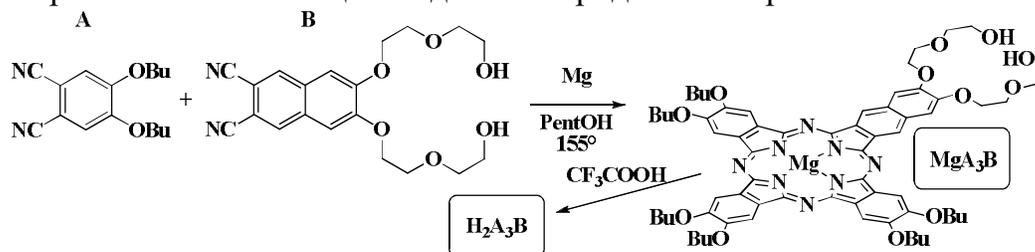


Рис. 1. Метод синтеза бензоаннелированных фталоцианинов.

Гетеролептические двухпалубные комплексы.

Впервые получены гетеролептические двухпалубные комплексы с иттрия, тербия и диспрозия, содержащие незамещенный фталоцианиновый и краун-замещенный нафталоцианиновый лиганды. Для их получения использовался подход, заключающийся во взаимодействии краун-нафталоцианина с солями РЗЭ, а также бисфталоцианином лантана, выступающим в качестве источника фталоцианинат-дианиона [1].

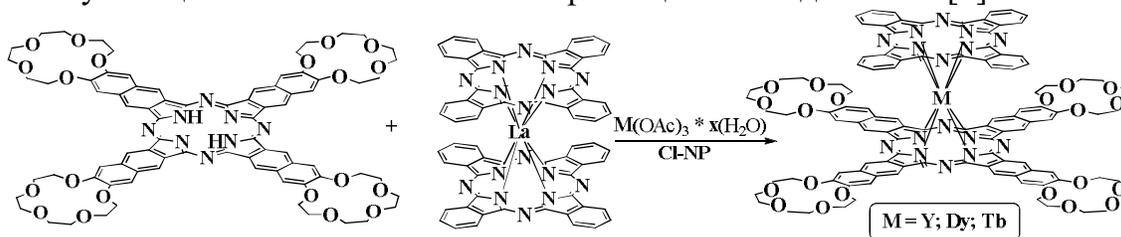


Рис. 2. Метод синтеза гетеролептических двухпалубных фтало-нафталоцианинатов РЗЭ.

Дальнейшее исследование комплексов [(15C5)₄Nc]M(Phc) предполагает изучение процессов их катион-индуцированной агрегации, поскольку супрамолекулярная сборка позволяет направленно изменять их физико-химические свойства.

Литература

1. Polovkova M.A., Martynov A.G., Birin K.P., Nefedov S.E., Gorbunova Y.G., Tsvadze A.Y. Determination of the Structural Parameters of Heteronuclear (Phthalocyaninato)bis(crownphthalocyaninato)lanthanide(III) Triple-Deckers in Solution by Simultaneous Analysis of NMR and Single-Crystal X-ray Data // Inorg. Chem. 2016. T. 55, № 18. С. 9258–9269.

СЕКЦИЯ
«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

*Председатель секции –
академик А.Ю. Цивадзе*

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

УДК 537.9

**СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ
КРАСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ТИЕНО[3,2-*b*]ИНДОЛА¹****Александров А.Е.¹, Степарук А.С.², Тамеев А.Р.¹**

¹Лаборатория электронных и фотонных процессов
в полимерных наноматериалах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

²Лаборатория перспективных органических материалов.
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
Россия, 620108, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22 / Академическая, 20
e-mail: alexeyalex93@mail.com

Исследованы связи между электронным строением нового низкомолекулярного соединения на основе тиено[3,2-*b*]индола, имеющего структуру донор- π -линкер-акцептор, структурой его тонких пленок, оптическими, электрохимическими и зарядо-транспортными характеристиками. В созданном донорно-акцепторном гетеропереходе из слоя нового соединения в роли донора электрона и фуллерена в роли акцептора электрона достигнуто напряжение холостого хода фотоэлемента близкого к теоретически возможному значению.

For a new low molecular weight compound based on thieno [3,2-*b*] indole of the donor π -linker acceptor structure, correlations between the electronic structure, its thin films structure, optical, electrochemical, and charge-transport parameters were investigated. In the donor – acceptor heterojunction created from layers of the new compound and fullerene as an electron donor and acceptor, respectively, the open circuit voltage of the photocell was found to approach closely to the theoretically possible value.

Низкомолекулярные соединения привлекательны для применения в разработках тонкослойных электронных устройств благодаря их простому синтезу и очистке, четко определенной структуре, монодисперсности и возможности относительно легкой перестройки электронных свойств.

В этой связи был разработан удобный и эффективный способ получения безметалльного красителя пуш-пульного типа, имеющего структуру донор- π -линкер-акцептор, на основе тиено[3,2-*b*]индола (схема 1).

С целью выяснения перспективности применения красителя на основе тиено[3,2-*b*]индола **T1** в роли фотоактивного материала в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-23045мк).

фотоэлектрических устройствах (фотодиод, солнечный фотоэлемент) была исследована связь между распределением уровней энергии в молекуле,

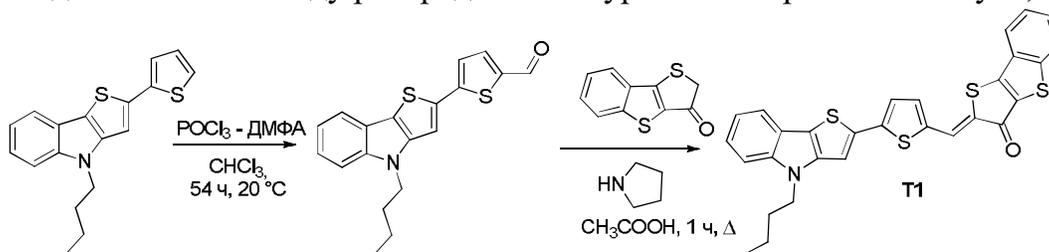


Схема 1. Схема синтеза безметалльного пуш-пульного красителя

структурой его тонких пленок, оптическими, электрохимическими и зарядо-транспортными характеристиками. Определена зависимость оптических и электронных свойств от условий формирования тонких слоев,готавливаемых поливом из жидкого раствора на вращающуюся подложку, а также термическая стабильность слоев в атмосфере аргона и на воздухе.

На основании полученных данных о красителе **T1** были приготовлены многослойные фотоэлементы с донорно-акцепторным гетеропереходом планарной структуры:

ITO/PEDOT:PSS(40 нм)/**T1** (70 нм)/C₆₀ (40 нм)/BCP (7 нм) /Al (80 нм),

где, стеклянная подложка со электропроводящим слоем ITO – анод; PEDOT:PSS (поли-3,4-этилендиокситиофен/полистиролсульфонат) – слой, обеспечивающий транспорт дырок; **T1** – краситель – донор электрона (Д); C₆₀ – фуллерен - акцептор электрона (А); BCP (2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина) – катодный буферный слой; Al – катод. Уникальность выбранной Д-А пары гетероперехода заключается в том, что согласно результатам измерения вольт-амперных характеристик фотоэлементов напряжение холостого хода U_{xx} (одна из ключевых характеристик устройства), равное 0,708 В, практически совпадает с интервалом между энергией нижней свободной молекулярной орбитали акцептора C₆₀ и верхней занятой молекулярной орбиталью донора **T1**, приведенному к заряду электрона e . Во многих известных Д-А гетеропереходах значение eU_{xx} меньше этого интервала, примерно, на 0,3 эВ. Предложенное объяснение основано на особенности Д-А взаимодействия между **T1** и акцепторной молекулой.

УДК 541.18
РЕГЕНЕРИРУЕМЫЙ ТОНКОПЛЁНОЧНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ
КРАУН-СОДЕРЖАЩЕГО ГЕМИЦИАНИНОВОГО
ХРОМОИОНОФОРА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ¹

Александрова А.В.¹, Шокуров А.В.¹, Бакиров А.В.², Щербина М.А.²,
Арсланов В.В.¹, Селектор С.Л.¹

¹ *Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: pcss_lab@mail.ru*

² *ИСПМ РАН, 117393, Москва, Профсоюзная улица, д.70*

Данная работа посвящена разработке чувствительного элемента сенсора на основе дитиа-аза-краун-содержащего гемицианина, селективного по отношению к катионам ртути (Рис. 1). Получены и сравнены различные архитектуры формирования ультратонких пленок на твердой подложке, проведена их регенерация.

This work is devoted to the development of a sensor element based on a dithia-aza-crown-containing hemicyanin selective for mercury cations (Fig. 1). Various architectures for the formation of ultrathin films on a solid substrate were obtained and compared, their regeneration was carried out.

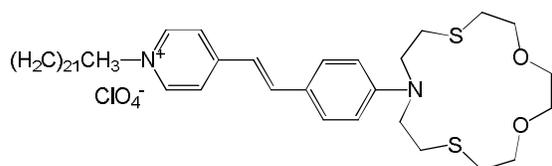


РИС. 1. ГЕМИЦИАНИНОВЫЙ ХРОМОИОНОФОР ChIP21

Определение катионов экологически важных металлов является одним из наиболее актуальных направлений супрамолекулярной химии. Модификация флуорофоров рецепторными группами, такими как краун-эфиры, позволяет

получать химические соединения, обладающие одновременно высокой селективностью и чувствительностью к определяемым металлам и удобным аналитическим откликом (поглощение и флуоресценция в видимом диапазоне).

Показано, что формирование монослоя ChIP21 на субфазе, содержащей катионы бария, обеспечивает существенное снижение порога чувствительности монослоев по отношению к катионам ртути. Методом рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения установлено, что присутствие катионов бария в субфазе

¹ Работы по синтезу лигандов выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-03-00262, 18-03-00959). Потенциометрические исследования выполнены за счет средств РФ (грант № 19-13-00294).

приводит к ориентации хромоионофорных фрагментов ChIP21 «голова-к-голове», что облегчает связывание комплементарных катионов ртути краун-эфирными группами. Методом стоячих рентгеновских волн впервые получено прямое подтверждение того, что катионы бария не локализуются в сформированном монослое, а остаются в субфазе, в то время как катионы ртути из субфазы накапливаются в монослое ChIP21 за счет комплексообразования.

Для количественной оценки содержания ионов ртути в работе применен радиометрический подход, в рамках которого введён коэффициент связывания, равный отношению интенсивностей флуоресценции комплексов и свободного лиганда ($I_{(2:1+1:1)}/I_{\text{ChIP21}}$). Для монослоёв ChIP21 на жидкой и твердой подложке получены линейные зависимости коэффициента связывания от логарифма концентрации ртути, построены калибровочные кривые. Обнаружено, что при переходе от монослоёв к пленкам на твёрдой подложке рецепторные свойства ChIP21 улучшаются. После насыщения плёнок аналитом проведена регенерация пленок, изучено влияние мешающих ионов металлов на связывание катионов ртути в водной среде, проведено сравнение методик формирования ультратонких плёнок с различной ориентацией хромоионофора.

УДК 546.185;546.659;546.681;543.554.4

**СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА
АМИНОДИФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ
КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ ¹****Барсамян Р.Т. ¹, Цебрикова Г.С. ², Рагулин В.В. ³, Соловьев В.П. ²,
Кудряшова З.А. ^{1,2}, Баулин В.Е. ^{2,3}, Цивадзе А.Ю. ²**¹ *Российский технологический университет - МИРЭА**119571 Москва, пр-т Вернадского, 86/3; e-mail: romabarsamyan@gmail.com*² *ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*³ *ИФАВ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д.1*

Получены фосфоновые кислоты – производные оксифенилфосфоновой (I), салициловой (II), аминодифосфоновых (III, IV) кислот и циклена (V). Изучено их комплексообразование с катионом Ga³⁺ методами ЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P. Определены константы протонирования кислот и константы устойчивости их комплексов с Ga³⁺.

The phosphonic acids I-V – derivatives of oxyphenylphosphonic, salicylic, aminobisphosphonic acids and cyclen, were synthesized. Their complexation with Ga³⁺ was studied by ¹H, ¹³C and ³¹P NMR. Protonation constants of acids and stability constants of its gallium complexes were determined.

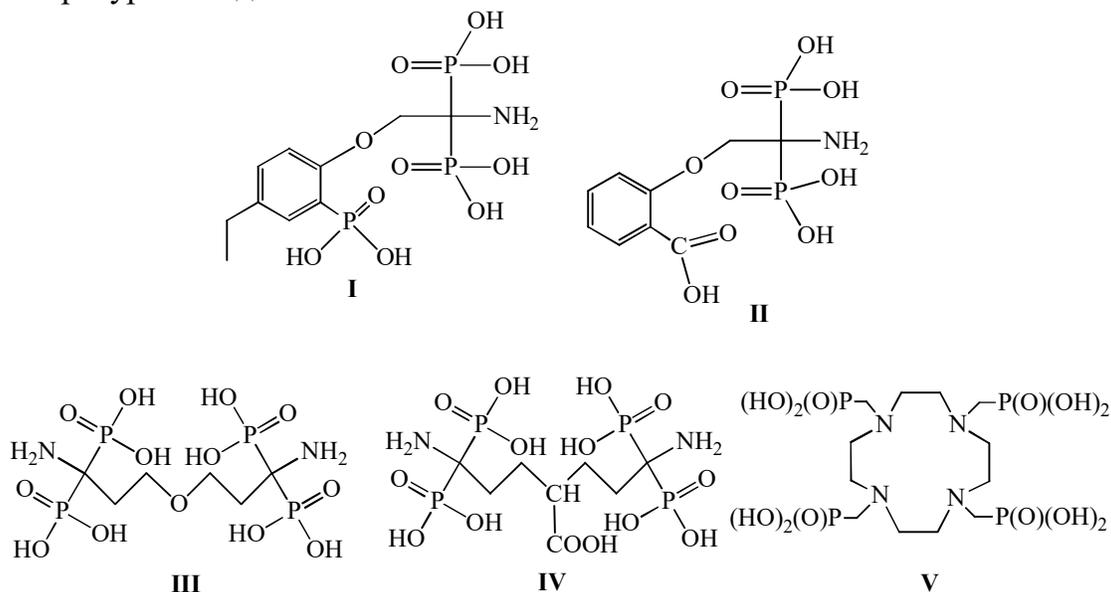
Известно, что ионы радионуклидов, за редким исключением, не способны селективно накапливаться в живых тканях, что затрудняет их прямое использование для диагностики и терапии онкологических заболеваний. Поэтому, современные радиофармацевтические препараты (РФП), представляют собой растворимые в воде комплексные соединения радионуклидов с органическими лигандами. Органические лиганды должны отвечать ряду требований: эффективно связывать катион радионуклида, селективно накапливаться в проблемных тканях, являться малотоксичными и синтетически доступными веществами.

В настоящей работе получены фосфоновые кислоты I-VI, в состав которых входят хорошо известные координирующие фрагменты – 2-оксифенилфосфоновой кислоты (I), салициловой кислоты (II), аминодифосфоновых кислот (III, IV) и циклена (V). Изучено комплексообразование полученных соединений со стабильным катионом Ga³⁺ методами ЯМР ¹H, ¹³C и ³¹P. Методом потенциометрического титрования определены константы протонирования кислот и константы

¹ Исследования выполнены на оборудовании ЦКП ИФХЭ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки(№АААА-А19-119011790097-9).

устойчивости их комплексов с катионом Ga^{3+} . Для проверки корректности наших экспериментальных и расчетных методик было изучено комплексообразование **V** с хлоридом самария (III). Полученные ступенчатые константы равновесий $\log K$ согласуются с известными литературными данными.



Найдено, что константа устойчивости комплекса Ga^{3+} с лигандом **IV**, равная 13.90, оказалась немного ниже $\log K_{\text{GaL}}=16.18$ для комплекса Ga^{3+} с лигандом **III**. И это несмотря на то, что **IV** по сравнению с **III** имеет на одну кислотную группу больше, и, соответственно, депротонированный **IV** несет больший отрицательный заряд. Этот факт можно объяснить исходя из строения указанных лигандов, которое показывает возможные стерические препятствия при формировании комплекса с депротонированным **IV**.

Константы устойчивости $\log K_{\text{GaL}}$ депротонированных лигандов **III** и **IV** значительно уступают соответствующей константе комплекса Ga^{3+} с кислотой **V**, равной 27.8 [1]. Известно [2], что скорость образования комплексов с ациклическими лигандами, к которым относятся **III** и **IV**, как правило, выше скорости образования комплексов с циклическими лигандами (**V**), что может играть важную роль при получении радиофармпрепаратов на основе короткоживущих радионуклидов (^{68}Ga имеет $T_{1/2} = 67.7$ мин).

Литература

1. Цебрикова Г.С., Барсамян Р.Т., Соловьев В.П., Кудряшова З.А., Баулин В.Е., Ван Ю., Цивадзе А.Ю. // Изв.АН.Сер.Хим. 2018. № 12. С. 2184.
2. Wadas T.J., Wong E.H., Weisman G.R., Anderson C.J. // Chem. Rev. 2010. 110. N. 5. P. 2858–2902.

УДК 532.5

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНЕРЦИОННОЙ МИГРАЦИИ СФЕРОИДОВ В МИКРОКАНАЛЕ¹**Гекова А.С.¹, Низкая Т.В.¹, Асмолов Е.С.¹, Виноградова О.И.^{1,2}**

*Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4; e-mail: gekova@physics.msu.ru
МГУ им.М.В.Ломоносова, Физический факультет, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2*

Методом решёточных уравнений Больцмана исследована миграция нейтрально плавучих сфероидов сплюснутой формы, движущихся в микроканале при конечных числах Рейнольдса течения. Установлено, что для таких частиц устойчив режим качения, и положения равновесия зависят от размера большой полуоси.

We study inertial migration of neutrally buoyant oblate spheroids in a micro channel at moderate Reynolds numbers using Lattice Boltzmann method (LBM). It was found that these particles are stable in log-rolling regime and their equilibrium positions depend mainly on their major semi-axis.

Разделение частиц по форме является одной из важных задач микрофлюидики – технологии, позволяющей в одном эксперименте проводить сразу несколько манипуляций с объектами, переносимыми жидкостью в микроканалах. Её подразделом является инерционная микрофлюидика: в ней манипуляция частицами осуществляется за счёт инерционной подъёмной силы, которая возникает при конечных числах Рейнольдса канала. Эта подъёмная сила заставляет частицы мигрировать поперёк линий тока и фокусироваться на определённом расстоянии от стенки канала. Место фокусировки зависит от радиуса частицы и её формы, что даёт возможность сортировки и разделения частиц по этим параметрам[1].

В настоящей работе мы поставили цель изучить миграцию нейтрально плавучих частиц, имеющих форму сплюснутых сфероидов, в плоском микроканале (геометрия эксперимента и изучаемые частицы представлены на рисунке 1). Для этого был использован численный метод решёточных уравнений Больцмана (LBM)[2], частица моделировалась как подвижная граница [3, 4]. Были исследованы режимы движения сфероидов: показано, что для нейтрально плавучего сплюснутого сфероида устойчивым является режим качения, а его положение равновесия зависит от размера большой полуоси (рисунок 2а). Также была

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-01-00729.

измерена инерционная подъёмная сила, действующая на частицу в режиме качения в зависимости от её положения в канале. Предложен скейлинг, позволяющий связать подъёмную силу для сфероида с подъёмной силой для сферы, радиус которой равен большой полуоси сфероида (рисунок 2б). Таким образом, сформулированные выводы могут быть учтены при проведении реального эксперимента с частицами в микроканале.

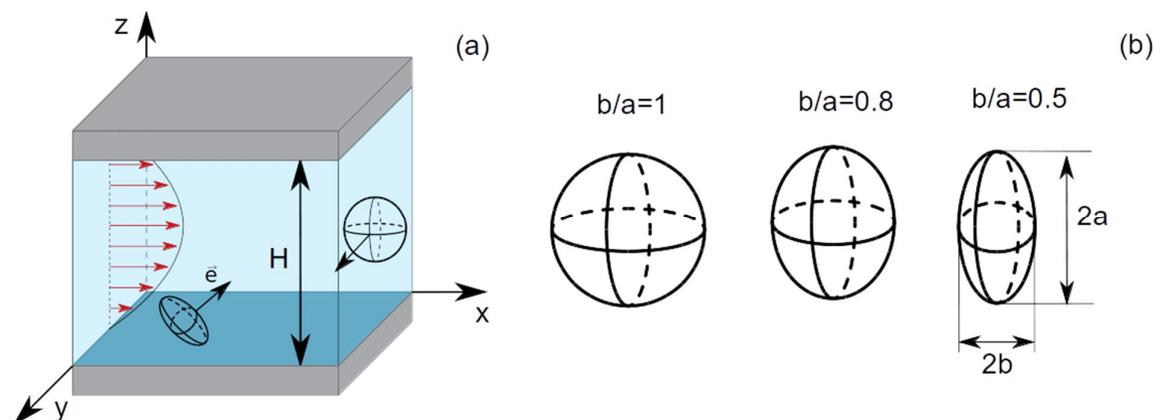


Рисунок 1. Модель системы и исследуемые сфероиды.

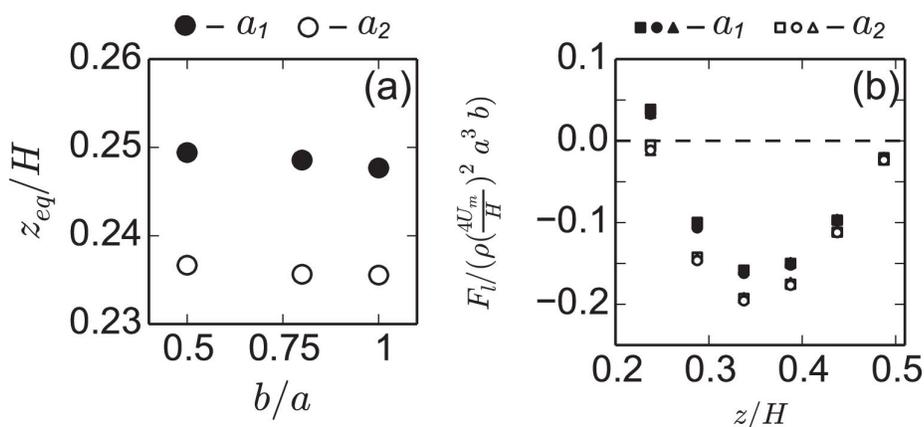


Рисунок 2. Положения равновесия (а) и профили инерционной подъёмной силы для сфероидов разной формы (б) ($a_1 = 0.1H$, $a_2 = 0.075H$, U_m – максимальная скорость потока).

Литература

1. D.Stoecklein, D.Di Carlo, Nonlinear Microfluidics.// *Analytical Chemistry* **2019** 91 (1), p.296-314, DOI: 10.1021/acs.analchem.8b05042
2. R.Benzi, S.Succhi, M.Vergassola, The lattice Boltzmann equation: theory and applications.// *Physics Reports*, **1992** 222, 145.
3. A.G.C.Ladd, R.Verberg, Lattice-Boltzmann simulations of particle-fluid suspensions.// *J. Stat. Phys.* **2001**, 104 (5), 1191.
4. E.S.Asmolov, A.L.Dubov, T.V.Nizkaya, J.Harting, O.I. Vinogradova, Inertial focusing of finite-size particles in microchannels.// *J. Fluid Mech.* **2018**, 840, 613–630

УДК 544.77
ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА
ГРАФЕНА КАК СУБСТРАТА ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ¹

**Гусарова Е.А.^{1,2}, Звягина А.И.¹, Аверин А.А.¹, Мешков И.Н.¹,
Калинина М.А.¹**

*¹Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4; e-mail: liisagus@mail.ru*

*²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва,
ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 73*

В данной работе продемонстрирована возможность использования монослоев восстановленного оксида графена в качестве субстрата для исследования органических красителей методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Показано, что адсорбция красителя на графеновом покрытии эффективно тушит люминесценцию, но не влияет на спектр комбинационного рассеяния хромофоров.

We demonstrated the ability to use the monolayers of reduced graphene oxide as substrates for analysis of organic dyes with Raman spectroscopy. It has been shown that dye adsorption on a graphene coating effectively quenches luminescence, but does not affect the Raman spectrum of chromophores.

Исследование строения и состава органических красителей является необходимым этапом создания функциональных материалов на их основе. В то же время, исследование органических красителей с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) осложнено возникновением люминесценции при взаимодействии материала с возбуждающим лазером. В этой связи устранение данной спектральной помехи является важной задачей. Традиционно для получения спектров КР различных люминофоров используют металлические подложки (Au, Ag), однако их применение осложнено высокой стоимостью таких материалов. В качестве альтернативного подхода ранее была изучена возможность использования покрытий восстановленного оксида графена (ВОГ) как субстрата для спектроскопии КР, однако предложенные методы получения таких покрытий требуют модификации поверхности и как следствие введения в систему дополнительных соединений, что осложняет процедуру получения спектров КР красителей. В этой связи необходимо найти новый способ получения покрытий ВОГ и изучить возможность их

¹ Работа выполнена за счет средств гранта РФФИ 18-33-00746 мол а.

использования в качестве субстрата для спектроскопии КР различных органических люминофоров.

В данной работе рассмотрена возможность использования покрытий ВОГ, полученных с помощью вертикального переноса адсорбционных слоев оксида графена с межфазной границы масло/вода на твердые кремниевые подложки с их последующим восстановлением с помощью микроволнового излучения. Свойства таких покрытий были изучены на примере диангирида перилентетракарбонной кислоты (PTCDA), обладающего сильной люминесценцией. Краситель наносили на ВОГ методом полива из раствора в ДМСО, а затем удаляли избыток красителя промывкой в органических растворителях.

В результате исследования спектров комбинационного рассеяния было показано, что для PTCDA на чистом кремнии наблюдается сильная фоновая люминесценция красителя, значительно осложняющая спектральный анализ PTCDA. В то же время спектры покрытий PTCDA, сформированных на монослоях ВОГ, представляют собой набор четко разрешенных полос PTCDA и ВОГ. При этом взаимодействие красителей с графеновым покрытием не искажает положение полос в спектрах КР. Также было показано, что, варьируя толщину слоев люминофора на поверхности, можно добиться получения спектров КР чистого красителя без присутствия пиков ВОГ (см. рисунок 2). Таким образом, предложенный подход к получению монослоев ВОГ может быть успешно использован как альтернатива дорогостоящим субстратам из благородных металлов.

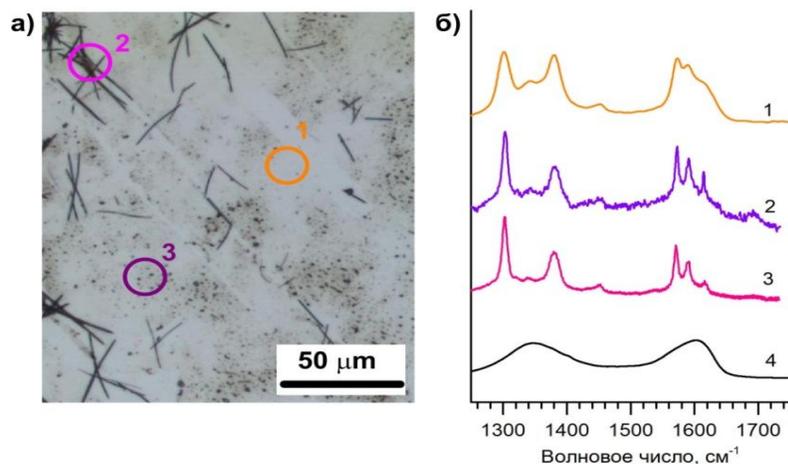


Рис.2 а) Фотография пленки PTCDA/ВОГ, полученная с помощью оптического микроскопа, б) спектры КР систем на основе PTCDA/ВОГ с различной толщиной пленки PTCDA (кривые 1, 2, 3) и монослоя ВОГ (кривая 4). Участки, для которых записаны спектры КР, отмечены соответствующими цифрами.

УДК 544

ВЛИЯНИЕ КОМПАТИБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИАМИДА-6 И ПОЛИЭТИЛЕНА¹**Дудочкина Д.П., Хасбиуллин Р.Р., Будылин Н.Ю., Чалых А.Е.**

*Лаборатория структурно-морфологических ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: ddudochkina@mail.ru*

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии получены термохимические характеристики смесей полиэтилена (ПЭ), полиамида-6 (ПА-6) и малеинизированного полиэтилена (МаПЭ). Получены численные значения температур и теплот фазовых переходов компонентов смесей.

The thermochemical and energy characteristics of mixtures based on polyethylene (PE), polyamide-6 (PA-6), and maleized polyethylene (MAPE) were investigated using DSC. Numerical values of the temperatures and heats of phase transitions of the components of the mixtures were obtained.

В практике полимерного материаловедения при создании полимерных композиционных материалов ключевым направлением является компатибилизация — совокупность приемов, применяемых для улучшения совместимости компонентов, либо вследствие использования специальных приемов смешения, либо за счет введения в смесь компатибилизаторов [1]. В качестве компатибилизаторов широкое распространение находят малеинизированные полимеры [2, 3].

Проведено сравнительное исследование термохимических характеристик смесей (ПА-6 марки Волгамид-25 (ОАО «КуйбышевАзот», Россия), ПЭ, модифицированный малеиновым ангидридом, марки Tafmer МН 7020 (Mitsui Chemicals, Inc., Япония), ПЭВП полиэтилен высокой плотности – ПЭВП ($M_n = 2,1 \cdot 10^4$ Да, $M_w = 3,7 \cdot 10^5$ Да)). Приготовление смесей образцов происходило согласно методике, приведенной в [2].

Исследования проводили на приборе NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix в инертной атмосфере аргона в режиме линейного нагревания со скоростью нагрева 20 град/мин в диапазоне температур от -50 °С до 250 °С. По полученным термограммам определяли значения температур и теплот плавления полимеров. Для получения равновесных значений фиксируемых температурных переходов все системы подвергали охлаждению и повторному сканированию.

Установлено, что в случае смесей ПЭ и ПА-6 по мере увеличения доли ПЭ в смеси растет значение энтальпии плавления пика,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-29-05272 и №17-53-16018) в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН.

характеризующего теплоту плавления ПЭ, в то время как энтальпия плавления ПА-6 уменьшается (рис. 1а). При этом содержание компонентов в смеси мало влияет на значения температур переходов. Введение же модифицированного полиэтилена приводит к изменению теплофизических характеристик ПА-6, а именно: наблюдается снижение энтальпии плавления ПА-6 при его совмещении с совместимизирующей добавкой, что говорит о постепенном снижении степени кристалличности ПА-6, а следовательно, об аморфизации смеси.

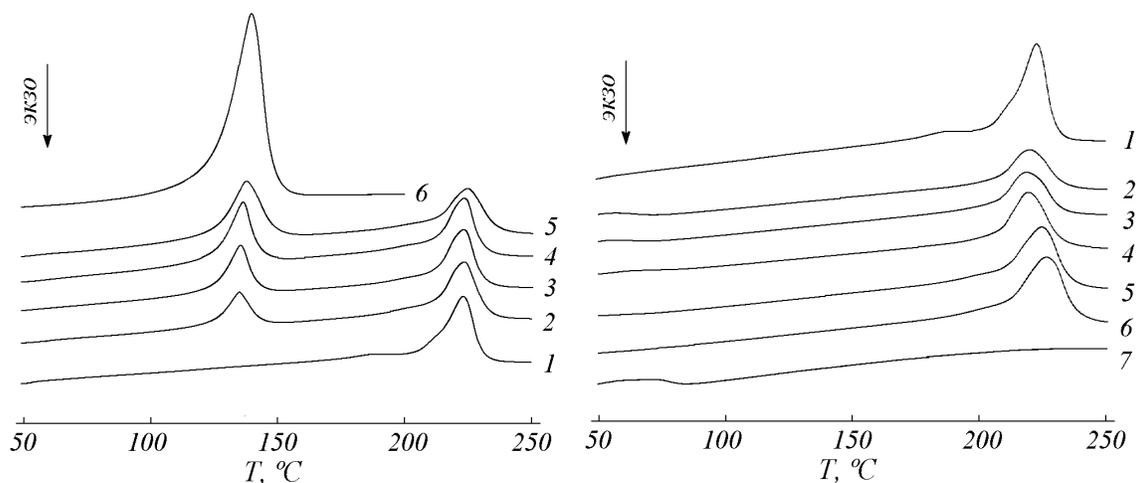


РИС. 1А. ДСК-ТЕРМОГРАММЫ ПЛАВЛЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И СМЕСЕЙ ПА-6/ПЭ: 1 – ПА-6; 2 – 15% ПЭ; 3 – 20% ПЭ; 4 – 25% ПЭ; 5 – 30% ПЭ; 6 – ПЭ

РИС. 1Б. ДСК-ТЕРМОГРАММЫ ПЛАВЛЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ И СМЕСЕЙ ПА-6/МАПЭ: 1 – ПА-6; 2 – 10% МАПЭ; 3 – 20% МАПЭ; 4 – 30% МАПЭ; 5 – 40% МАПЭ; 6 – 50% МАПЭ; 7 – МАПЭ

Литература

1. Песецкий С.С. Межфазные взаимодействия в смесях алифатических полиамидов и функционализированных полиолефинов, реологические и высокоэластические свойства расплавов.
2. Ермилова, А.И. Технология нанокomпозиционного барьерного слоя для многослойных полимерных труб горячего водоснабжения // Автореферат на соискание уч. степ. канд. хим. наук, Москва, 2018, 16 с.
3. Cheng Chung Chen. An investigation of instability of phase morphology of blends of nylons with polyethylenes and polystyrenes and effects of compatibilizing agents // POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 1988, Vol. 28, N. 2.

УДК 544.18
СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ВЫСШИХ
ФУЛЛЕРЕНОВ И ИХ ЭНДОЭДРАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Егорова А.С.¹, Петровичева И.В.¹, Хаматгалимов А.Р.²,
Коваленко В.И.^{1,2}

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420068 Казань, улица Карла Маркса, д. 68
² ИОФХ имени А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, Казань, улица академика Арбузова, д.8; e-mail: koval@iopc.ru

Строение молекул трех изомеров фуллеренов C_{76} и C_{80} , не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, исследовано теоретически; впервые приведены их структурные формулы. Показано, что все они - радикалы, структурные особенности их находятся в хорошем согласии с опубликованными данными РСА монокристаллов экзоэдральных производных этих изомеров.

The molecular structure of three non-IPR isomers of fullerenes C_{76} and C_{80} have been investigated theoretically; their structural formulas are shown for the first time. All these molecules have radical origin; the structural features are in accordance with the published single crystal X-ray data of the endohedral derivatives of these fullerenes.

Среди высших фуллеренов C_n ($n \geq 70$) соотношение числа изомеров данного фуллерена, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов (ПИП), к числу остальных изомеров этого фуллерена, которые не удовлетворяют этому правилу (неПИП), чрезвычайно мало, например, для фуллерена C_{80} оно составляет 7 : 31917. Однако это же соотношение для полученных и исследованных фуллеренов - противоположное, причина этому невозможность получения неПИП фуллеренов в чистом виде вследствие их нестабильности. Тем не менее, такие фуллерены удается получать в виде их эндоэдральных или экзоэдральных производных. Следует отметить, что исследования строения молекул этих фуллеренов представляют собой непростую задачу. Вследствие весьма малого объема экспериментальных данных, преобладают теоретические работы на основе квантово-химических расчетов, иногда противоречивые. На основании разработанного полуэмпирического подхода [1] нами изучено строение молекул изомера 28324 фуллерена C_{80} , а также изомеров 17418 и 17894; все они имеют самую низкую симметрию C_1 . Было обнаружено, что эти изомеры характеризуются открытыми электронными оболочками, то есть являются радикал-фуллеренами. Для того чтобы уточнить число неспаренных электронов в исследованных нами молекулах Квантово-

химические расчеты были проведены с различными мультиплетностями. Оказалось, что изомер 28324 фуллерена C_{80} имеет четыре неспаренных электрона, тогда как оба изомера фуллерена C_{76} содержат по два неспаренных электрона. Рассмотрено распределение спиновых плотностей в этих молекулах и показаны атомы углерода фуллеренового каркаса с максимальными спиновыми плотностями.

Полученные нами данные были сопоставлены с результатами экспериментального исследования структуры этих молекул, полученных методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа эндодральных металлофуллеренов $U@C_{76}(17418)$, $U@C_{80}(28324)$, $Th@C_{80}(28324)$ [2]. Сопоставление показало, что катионы металлов внутри фуллеренового каркаса располагаются наиболее близко к областям с высокими значениями спиновых плотностей, показанным нами.

В качестве одного из возможных сценариев получения эндодральных металлофуллеренов можно предложить следующий: при их синтезе в плазме электрической дуги синхронно происходит присоединение электронов плазмы к атомам фуллереновых фрагментов с высокими спиновыми плотностями, формирование ионных пар с катионами металла и, наконец, замыкание фуллереновой сферы.

Литература

1. Коваленко В.И., Хаматгалимов А.Р. Структура и стабильность высших фуллеренов. М.: Изд. РАН, 2019, 212 с.
2. Cai W., Abella L., Zhuang J., Zhang X., Feng L, et al. / Synthesis and Characterization of Non-Isolated-Pentagon-Rule Actinide Endohedral Metallofullerenes $U@C_{1}(17418)-C_{76}$, $U@C_{1}(28324)-C_{80}$, and $Th@C_{1}(28324)-C_{80}$: Low-Symmetry Cage Selection Directed by a Tetravalent Ion.// J. Amer. Chem. Soc. 2018 140 (51), 18039-18050.

УДК 544.77

**ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРА- И
ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТОВ¹****Ермакова Е.В.¹, Королева Е.О.^{1,3}, Бессмертных-Лемен А.Г.²,
Арсланов В.В.¹**

¹ *Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: evermakova92@gmail.com*

² *Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), CNRS, 21078
Dijon, Avenue Alain Savary – BP 47870, France*

³ *РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9*

Представлены наноструктурированные сенсоры на основе организованных планарных ансамблей фосфорилзамещенных порфиринов, сформированных на поверхности жидких и твердых подложек.

Nanostructured sensors based on organized planar ensembles of phosphoryl-substituted porphyrins formed on the surface of liquid and solid substrates are presented.

Катионы тяжелых металлов относятся к наиболее опасным загрязнителям биосферы. В значительной мере это связано с биологической активностью многих из них. В этой связи разработка диагностических систем, обеспечивающих мониторинг этих вредных и опасных ионов, как в окружающей среде, так и в организме человека, является актуальной задачей. В настоящей работе эта задача решается с помощью фосфорилзамещенных порфиринов путем создания оптических сенсоров различных типов: колориметрических (растворы) и наноструктурированных (организованные планарные ансамбли на поверхности жидкости и твердого тела). Исследовано влияние числа рецепторных групп (4 или 8) на аналитические характеристики порфиринилфосфоновых кислот и их моно- и диэтиловых эфиров (Рис. 1) в водных растворах и в организованных ультратонких пленках на жидких и твердых подложках.

Выяснено, что число рецепторных групп влияет на селективность сенсоров по отношению к катионам металлов в воде. На основе водорастворимого тетразамещенного порфирина L1 созданы колориметрический и флуоресцентный сенсоры, а также полимерные пленки селективные по отношению к катионам меди и свинца в водных растворах. Предел обнаружения катионов меди полимерными пленками

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-53-16018), Программы Президиума РАН 14, Госзадание №. 01 2013 55 85 в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН.

лиганда в композиции с агарозой составляет 10^{-9} М, что значительно ниже ПДК катионов меди в питьевой воде (1.6×10^{-7} М). Увеличение числа рецепторных групп от четырех до восьми (порфирина L3) позволило создать флуоресцентный сенсор, обладающий абсолютной селективностью по отношению к катионам меди в водных растворах.

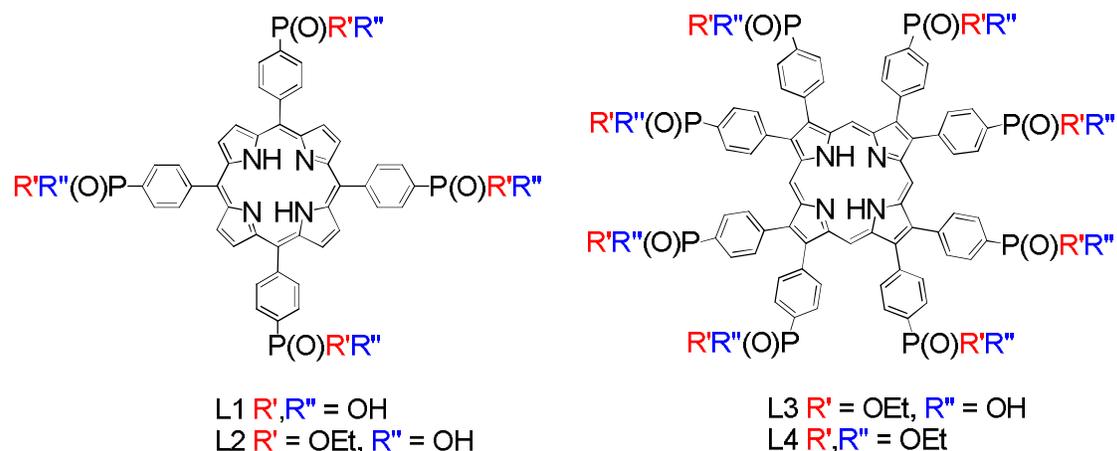


РИС. 1. СТРУКТУРЫ ИССЛЕДУЕМЫХ ПОЛИФОСФОНОВЫХ ЭФИРОВ ПОРФИРИНОВОГО РЯДА

На основе водонерастворимых тетра- и октазамещенных аналогов (L2 и L4) созданы жидкостные и твердотельные пленочные сенсоры для обнаружения катионов меди и ртути в водных растворах. Для октазамещенного порфирина (L4) обнаружена обратимая агрегация молекул в монослой, которая подтверждается изменением как формы изотермы сжатия, так и спектров поглощения монослоя лиганда на поверхности деионизированной воды. Данный результат является перспективным для создания информационных систем с эффектом переключения. Обнаружено, что в отличие от водорастворимого аналога (L3), для которого введение уже 1 эквивалента катионов меди в раствор приводило к полному тушению флуоресценции системы, жидкостные и твердотельные тонкопленочные сенсоры на основе октазамещенного порфириналфосфонового моноэфира L4 демонстрируют лишь частичное снижение флуоресценции системы. Использование однослойных пленок Ленгмюра-Шефера на основе L4 позволило создать твердотельный флуоресцентный сенсор селективный по отношению к катионам меди, способный обнаруживать Cu^{2+} в водных растворах как спектрально, так и невооруженным глазом.

УДК 546.185;546.65;66.061.35

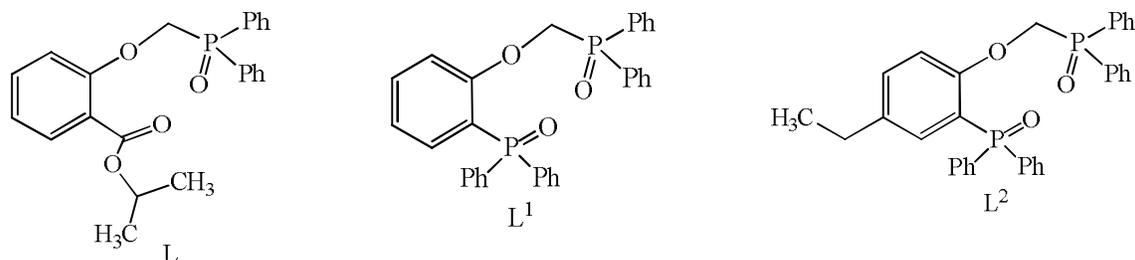
**ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА
ПРОИЗВОДНЫХ 2-((ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)МЕТОКСИФЕНИЛ)-
ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА ПО ОТНОШЕНИЮ К РЗЭ¹****Жогин Е.А.¹, Цебрикова Г.С.², Иванова И.С.^{2,3}, Илюхин А.Б.³,
Пятова Е.Н.^{2,3}, Демин С.В.², Соловьев В.П.², Кудряшова З.А.^{1,2},
Баулин В.Е.^{2,4}, Цивадзе А.Ю.²**¹ *Российский технологический университет - МИРЭА**119571 Москва, пр-т Вернадского, 86/3; e-mail: memov.94@mail.ru*² *ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*³ *ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31*⁴ *ИФАВ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д.1*

Синтезированы производные 2-((дифенилфосфорил)-метоксифенил)дифенилфосфиноксида (L^1), изучены их ИК-спектры, ЭСП, ионоселективные и экстракционные свойства по отношению к РЗЭ. Представлены результаты РСА карбонильного производного L и его комплекса $[NdL(NO_3)_3(DMSO)_2]$ (I).

The derivatives of 2-((diphenylphosphoryl)-methoxyphenyl)diphenylphosphine oxide (L^1) were synthesized and their IR and UV-vis spectra, ion-selective and extraction properties towards REE were studied. Crystal structures of carbonyl derivative L and $[NdL(NO_3)_3(DMSO)_2]$ were determined by X-ray.

Известно, что для извлечения РЗЭ из мультикомпонентных азотнокислых растворов весьма эффективными экстрагентами являются короткоцепочечные фосфорилподанды – производные 2-((дифенилфосфорил)метоксифенилфосфиноксида (L^1) [1–3]. Установлено, что РЗЭ иттриевой группы экстрагируются значительно лучше, чем РЗЭ цериевой, а коэффициенты распределения в обеих группах плавно возрастают с увеличением порядкового номера элемента. Данные РСА показали, что L^1 и L^2 (1-(метоксидифенилфосфорил)-2-дифенилфосфорил-4-этилбензол) образуют с ионами Er^{3+} , Nd^{3+} и Yb^{3+} комплексные катионы одинакового состава $M:L^{1,2} = 1:2$. Представлялось интересным сравнить константы устойчивости комплексов РЗЭ разных подгрупп с производными L^1 . С этой целью в настоящей работе синтезирован новый структурный аналог L^1 – изопропиловый эфир 2-((дифенилфосфорил)метокси)бензойной кислоты (L).

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания 2019 года ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН и ИФАВ РАН и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты № 19-03-00262, 18-03-00959). Расчеты констант выполнены за счет средств РНФ (грант № 19-13-00294).



Методом РСА определена кристаллическая структура L и $[\text{NdL}(\text{NO}_3)_3(\text{DMSO})_2]$. Показано, что при замене одной фосфорильной группы в молекуле L^1 на карбонильную происходит образование молекулярного комплекса I с монодентатной координацией лиганда только через фосфорильный атом кислорода. Введение карбонильной группы приводит к почти полной утрате экстракционных (порядок $K_d \approx 10^{-5}$, при этом небольшая селективность по ряду РЗЭ сохраняется) и ионоселективных свойств L по отношению к РЗЭ.

Определены константы устойчивости комплексов нитратов неодима(III) и эрбия(III) с L и L^2 и нитрата и хлорида лютеция(III) с L^2 в 1,1,7-тригидрододекафторгептанол. Высокие экстракционные характеристики поданда L^2 и их рост в ряду РЗЭ определяются высокой устойчивостью комплексов ML_2^2 в 1,1,7-тригидрододекафторгептанол с ее возрастанием в указанном ряду. Для поданда L в растворе обнаружены только комплексы состава $\text{M:L} = 1:1$. Константы устойчивости этих комплексов существенно меньше соответствующих констант фосфорилированного поданда L^2 , что при отсутствии комплексов состава 1:2 объясняет практически полную утрату экстракционных свойств лиганда L. Для поданда L также была обнаружена небольшая разница констант устойчивости комплексов эрбия(III) и неодима(III), что согласуется с сохранением селективности L по ряду РЗЭ.

Впервые установлено, что короткоцепочечные фосфорилподанды L^1 и L^2 проявляют потенциометрическую селективность к катиону лютеция (III). Введение этильного заместителя в пара положение бензольного кольца, повышающего липофильность соединения L^2 , улучшает и его ионоселективные свойства по отношению к РЗЭ.

Литература

1. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E., Safronova Z.V. // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. V. 27. N. 4. P. 551. DOI: 10.1080/07366290903044683.
2. Демин С.В., Нефедов С.Е., Баулин В.Е., Демина Л.И., Цивадзе А.Ю. // Коорд. хим. 2013. Т. 39. № 4. С. 223.
3. Полякова И.Н., Баулин В.Е., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Сергиенко В.С., Цивадзе А.Ю. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 63. DOI: 10.7868/S0023476115010166.

УДК 544.77

**ФОТОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МОНОСЛОЯХ
СПИРОНАФТОКСАЗИНОВ¹****Ивахненко А.А.^{1,2}, Волошин Н.А.³, Арсланов В.В.¹, Райтман О.А.^{1,2}**

¹ Лаборатория Физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: pcss_lab@mail.ru

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

³ НИИ ФОХ ЮФУ, 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

В работе представлены результаты изучения фотомеханического эффекта в монослоях дифильных спиронафтоксазинов. Показано, что при воздействии ультрафиолетового облучения фотохромы претерпевают обратимые переходы из закрытой спиро-формы в открытую, сопровождающиеся изменением поверхностного давления монослоя.

The results of a study of the photomechanical effect in monolayers of amphiphilic spironaphtoxazines are presented. It is shown that upon UV-irradiation photochromes undergo reversible transformations from the closed spiro-form to merocyanine accompanied by surface pressure change in the monolayer.

До недавнего времени примеры синтеза и исследования в монослоях Ленгмюра дифильных фотохромных соединений были немногочисленными[1]. Только после того, как стало ясно, что разработка методов синтеза фотоактивных соединений и изучение их свойств в монослоях на границе раздела фаз является важным этапом при создании новых типов наноматериалов, это направление стало развиваться опережающими темпами[2]. В связи с этим, в настоящее время исследования монослоев Ленгмюра фотохромов направлены на установление связи между строением этих систем и эффективностью фотохимических превращений в них.

В настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных свойств монослоев дифильных спиронафтоксазинов SNO149 и SNO18, отличающихся положением гидрофобного алкильного радикала в молекуле. Известно, что в закрытой форме обе части молекулы расположены во взаимоперпендикулярных плоскостях, в то время как раскрытие цикла при УФ облучении приводит к повороту одной части относительно другой вокруг связи C=C, в результате чего молекула становится плоской. Анализ изотерм сжатия показал, что при облучении

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-01131_а).

монослоя спиронафтоксазинов УФ-светом площадь, занимаемая молекулой фотохрома на поверхности воды, увеличивается, о чем говорит сдвиг изотерм сжатия в область больших площадей. Данный процесс сопровождается появлением и ростом полосы поглощения в области 600 нм. Для обоих соединений обнаружен фотомеханический эффект, заключающийся в обратимом изменении поверхностного давления при циклическом воздействии УФ облучения и темновой релаксации. Полученные результаты свидетельствуют о сохранении фотохромных свойств у изучаемых спиронафтоксазинов при переходе из раствора в двумерное упорядоченное состояние, что свидетельствует о перспективах использования этих соединений для разработки наноразмерных переключаемых оптоэлектронных и информационных систем.

Литература

1. Ивахненко Д.А., Шокуров А.В., Любимова Г.В., Зайченко Н.Л., Арсланов В.В., Райтман О.А. // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2018. № 12. С.2266-2270.
2. Минкин В.И. // Успехи химии. 2013. **82**. № 1. С. 1-26.

УДК 544.77

СПИРОПИРАНОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ¹**Ивахненко Д.А.^{1,2}, Любимов А.В.³, Любимова Г.В.³, Зайченко Н.Л.³,
Арсланов В.В.¹, Райтман О.А.^{1,2}**

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, pcss_lab@mail.ru

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

³ ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

Исследованы люминесцентные свойства дифильного спиропирана SP1 в органических растворителях и пленках Ленгмюра-Блоджетт. Показано, что в открытом состоянии SP1 обладает люминесценцией в области 650 нм, а возвращение фотохрома в спиро-форму в результате темновой релаксации приводит к тушению данного процесса.

The luminescent properties of amphiphilic spiropyran SP1 in organic solvents and Langmuir-Blodgett films are studied. It is shown that Langmuir-Blodgett films of SP1 in merocyanine form exhibit luminescence at 650 nm, and transformation of photochrome to its ground state upon dark relaxation quenches this process.

Переключаемые материалы имеют огромный потенциал для использования в разработке датчиков, которые могут применяться во многих областях. Датчики на основе фотохромных соединений являются наиболее изученным типом фотопереключаемых материалов. Любое изменение свойств молекулы-переключателя при внешнем воздействии выражается в появлении сигнала определенной природы (оптической, электрической и др.), благодаря чему такие соединения могут служить компонентами наноэлектронных устройств. Одним из важнейших представителей фотохромных переключателей являются спиропираны, обладающие высокой термической стабильностью и флуоресценцией в видимой области спектра. Однако для практического применения в качестве двумерного молекулярного переключателя требуется обеспечить работоспособность фотохромных молекул на рабочей поверхности той или иной системы. Перспективным методом исследования является метод Ленгмюра-Блоджетт, позволяющий обеспечить самоорганизацию дифильных соединений на границе раздела фаз, необходимую для достижения определенной молекулярной архитектуры. Однако дифильные

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_а.

спиропираны до сих пор остаются недостаточно изученными как в растворах, так и в ультратонких пленках, прежде всего из-за сложности их синтеза, а также в связи с возможным нежелательным изменением их фотофизических характеристик, обусловленным введением углеводородной цепи в молекулу.

В настоящей работе представлены результаты изучения люминесцентных свойств 1'3'-дигидро-1'-гексадецил-3'3'-диметил-6-нитроспиро[2Н-бензопиран-2,2'-(2Н)индола] (SP1) в органических растворителях и пленках Ленгмюра-Блоджетт. Показано, что спиропиран в растворе в закрытом состоянии не обладает люминесценцией в видимом диапазоне. Облучение спиропирана УФ-светом приводит к образованию мероцианиновой формы с максимумом поглощения в 560нм. При возбуждении мероцианина светом на этой длине волны молекула проявляет люминесценцию в области 650нм. В результате темновой релаксации фотохром переходит обратно в спиро-форму, для которой не характерна люминесценция. При анализе фотофизических характеристик пленок, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт, обнаружено, что флуоресценция спиропиранов сдвинута в красноволновую область на 10нм.

Таким образом, показано циклическое фотоиндуцированное разгорание и тушение люминесценции данного фотохрома, что свидетельствует о принципиальной возможности создания фотоперключаемых люминесцентных устройств на основе спиросоединений.

УДК 544

**КОМПОЗИТЫ 2D-МАТЕРИАЛОВ И КОМПЛЕКСОВ
ПОИАНИЛИНА С ПОЛИСУЛЬФОКИСЛОТАМИ¹****Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Некрасов А.А.**

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

Созданы и исследованы композиты комплексов полианилина с полимерными сульфокислотами различного строения и 2D-материалов - дисульфида вольфрама и дисульфида молибдена. Показано, что введение 2D-материалов приводит к увеличению электропроводности композитов. Обнаружено, что созданные гибридные композиты обладают амбиполярной проводимостью.

Composites of polyaniline complexes with polysulfonic acids of various structures and 2D-materials of tungsten disulfide and molybdenum disulfide were created and studied. It is shown that introduction of 2D-materials leads to an increase in conductivity, and hybrid composites obtained have ambipolar conductivity.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию свойств электропроводящих полимеров, таких как полипиррол, политиофен, полианилин. Одним из наиболее интересных проводящих полимеров является полианилин (ПАНИ), характеризующийся высокой проводимостью, стабильностью, так же простотой синтеза и доступностью сырья, однако он плохо растворим. При осуществлении синтеза ПАНИ в присутствии полимерных сульфокислот решается проблема его растворимости в воде. В данной работе были использованы комплексы ПАНИ с полисульфокислотами различной структуры и жесткости цепи. Среди них гибкоцепные поликислоты: поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (ПАМПСК) и полистиролсульфокислота (ПССК) и жесткоцепные: поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота) дифенилентерифталамид (тере-ПАСК) и поли-4,4'-(2,2'-дисульфокислота) дифениленизофталамид (изо-ПАСК).

Композиты на основе проводящих полимеров и неорганических материалов представляют большой интерес благодаря сочетанию свойств компонентов. Введение 2D-материалов в водорастворимый комплекс ПАНИ с полимерными сульфокислотами позволяет варьировать его электрические и оптические свойства. В данной работе использовали

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-23045.

следующие 2D-материалы: графеноподобные дисульфид вольфрама (WS_2) и дисульфид молибдена (MoS_2).

Электропроводность композитов на основе комплексов ПАНИ с гибкоцепными поликислотами (ПАМПСК и ПССК) наблюдается увеличение электропроводности, а в случае композитов на основе ПАНИ с жесткоцепными поликислотами (изо-ПАСК и тере-ПАСК) становится ниже, чем в исходных комплексах.

В этой связи композиты на основе ПАНИ-ПАМПСК были исследованы более подробно методами электронной спектроскопии (спектры поглощения в УФ-видимой и ближней ИК-области), ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Исследование особенностей формирования слоев композитов (агрегирование и пространственное распределения дисперсной фазы в твердом слое) было выполнено с помощью зондовой атомно-силовой микроскопии. Методом зондовой Кельвин-микроскопии были определены электронные характеристики слоев композитов ПАНИ с 2D-материалами. Выявлено, что 2D-материалы MoS_2 и WS_2 имеют меньшую работу выхода электрона, чем комплекс ПАНИ-ПАМПСК, поэтому композиты могут проявлять биполярную проводимость. Действительно, при изучении эффекта Холла и электропроводности 4-х зондовым методом было показано, что в нанокompозитах композитах с концентрации 2D-материалов 5-10 мас.% происходит смена основного типа носителей заряда (дырок на электроны).

Такие свойства композитов позволяют их использовать в разработке как дырочного транспортного слоя, так и электронного транспортного слоя для пленочных электронных устройств.

УДК 541.128:546.655

НАНОДИСПЕРСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ MnO_x-CeO_2 И $ZrO_2-MnO_x-CeO_2$ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**Клеусов Б.С.¹, Либерман Е.Ю.², Наумкин А.В.³, Симакина Е.А.²**¹ АО "НИИГрафит"² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева³ Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеяноваe-mail: el-liberman@mail.ru

Синтезированы нанодисперсные катализаторы MnO_x-CeO_2 и $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$ для реакции окисления CO. MnO_x-CeO_2 обладают низкой термической устойчивостью, что приводит к ухудшению каталитической активности. Допирование ионами Zr^{4+} повышает термическую устойчивость MnO_x-CeO_2 .

Бикомпонентная система MnO_x-CeO_2 проявляет высокую каталитическую активность в самых разнообразных процессах экологического катализа. Особенностью синтеза твердого раствора $Mn_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ на основе кристаллической решетки диоксида церия является продолжительная температурная выдержка при температуре 500-650°C в течение 6-8 часов, что сопровождается укрупнением и частичным спеканием частицы, как следствием, снижением каталитической активности. Материал, полученный путем соосаждения пероксосоединений металлов, имеет менее агломерированную структуру, обладают более высокой степенью кристалличности, и более устойчив к спеканию. Целью данной работы являлось исследование влияния допирования ионами Zr^{4+} на структуру, термическую стабильность и каталитические свойства MnO_x-CeO_2 при соотношении Mn:Ce=1, синтезированных методом соосаждения пероксосоединений, с последующей термической обработкой, в реакции окисления CO.

Синтез высокодисперсных образцов MnO_x-CeO_2 и $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$ проводили методом соосаждения пероксосоединений соответствующих металлов с их последующей термической обработкой при температуре 550°C в течение 2 часов. Для исследования термической стабильности образцы проводили изотермическую выдержку при температуре 800° C в течение 3 часов в атмосфере воздуха.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифракции на установке D2 PHASER (Bruker). Морфологию образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100. Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции

азота на приборе NOVA 1200e (Quantachrome). Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре AxisUltra DLD (Kratos).

Каталитическую активность образцов исследовали в реакции окисления CO проточным методом. Модельная газовая смесь имела состав: CO – 4 об.%; O₂ – 11 об.%; N₂ – 89 об.%. Эксперименты проводили при скорости подачи реагентов 1800 ч⁻¹ в интервале температур от 20 до 400 °C. Концентрацию реагентов и продуктов определяли на хроматографе CHROM-5. Активность катализаторов оценивали по температурам 50 и 90%-ой конверсии CO.

Методами РФА и РФЛА установлено формирование твердых растворов Mn-Ce-O и Mn-Zr-Ce-O, а также присутствие Mn₂O₃ и Mn₃O₄. Преобладающей фазой для синтезированных материалов является диоксид церия. Так, для MnO_x-CeO₂ и ZrO₂-MnO_x-CeO₂ содержание CeO₂ составляет 64 и 66 мол. % соответственно. Однако по результатам элементного состава, проведенного методом рентгенофлуоресцентного анализа, содержание диоксида церия не превышает 50 мол. %. Наблюдаемое повышенное содержание фазы диоксида церия обусловлено формированием твердых растворов замещения Mn-Ce-O и Mn-Zr-Ce-O на основе кристаллической решетки диоксида церия. Подтверждением этого утверждения является уменьшение параметра кристаллической решетки фазы CeO₂, рассчитанного по рефлексу 111, относительно реперного образца CeO₂.

Удельная поверхность синтезированных материалов составляет 121 и 155 м²/г соответственно, размер частиц при этом 8-10 нм. Проведена деконволюция спектров РФЭС, определено относительное содержание ионных форм Mn, решеточного кислорода O_α и высокоэнергетических форм O_β. При исследовании термической стабильности катализаторов установлено, что бикомпонентные системы обладают низкой термической устойчивостью, что приводит к укрупнению размеров частиц до 32 нм, уменьшению удельной поверхности до 29 м²/г и, как следствие, ухудшению каталитической активности. В то время как для MnO_x-ZrO₂-CeO₂ наблюдаются менее значительные изменения: размер частиц составляет 27 нм, удельная поверхность 43 м²/г, при этом каталитическая активность выше, чем для MnO_x-CeO₂. Исследование состояния компонентов приповерхностного слоя катализаторов после проведения изотермической выдержки позволило констатировать изменения содержания ионных форм Mn, O_α и O_β. На основании проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности проведения допирования бикомпонентных систем MnO_x-CeO₂ ионами Zr⁴⁺. Образующийся при этом твердый раствор ZrO₂-MnO_x-CeO₂ обладает более высокой устойчивостью под действием высоких температур.

УДК 544.723.23

ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ ТРЕХВАЛЕНТЫХ МЕТАЛЛОВ Al и Fe¹**Князева М.К.¹, Фомкин А.А.¹, Цивадзе А.Ю.², Школин А.В.¹,
Соловцова О.В.¹, Меньщиков И.Е.¹**¹Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН,²Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4. e-mail: batrakovamk@mail.ru

В работе синтезированы металл-органические гели на основе трехвалентных металлов Al и Fe. Синтезированные образцы МОГ (Al) и МОГ (Fe) исследованы методами СЭМ, РФА, ИК-спектроскопии, ТГА, определены структурно-энергетические характеристики по изотермам стандартного пара азота при 77 К: $S_{\text{БЭТ}} = 1600$ и $1300 \text{ м}^2/\text{г}$, $W_0 = 0,55$ и $0,46 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Синтезированные МОГ образцы термически более стабильны, и имеют более развитую микропористую структуру по сравнению с МОК аналогичного химического состава.

In the work, metal-organic gels based on trivalent metals Al and Fe were synthesized. The synthesized samples of MOG (Al) and MOG (Fe) were studied by SEM, XRD, IR-spectroscopy, and TGA, and the structural and energy characteristics of the isotherms of standard nitrogen vapor at 77 K were determined: $S_{\text{BET}} = 1600$ and $1300 \text{ m}^2/\text{g}$, $W_0 = 0.55$ and $0.46 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectively. The synthesized CHEMICAL samples are thermally more stable, and have a more developed microporous structure compared to MOF of similar chemical composition.

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой соединения, состоящие из ионов или кластеров различных металлов, координированных органическими лигандами [2]. Подбор различных условий синтеза приводит к образованию различных структур кристаллического или аморфного строения, в зависимости от агрегации исходных веществ. Сила координационного взаимодействия «металл-лиганд» лежит между прочным взаимодействием сильных ковалентных связей и другими нековалентными взаимодействиями, обусловленные физическими силами [1].

Среди металл-органических каркасов (МОК) на основе трехвалентных металлов Al и Fe, структуры типа MIL-100 демонстрируют большие значения площади поверхности, обладают развитой пористой структурой,

¹ Работа выполнена в рамках государственной научной программы РФ N 0067-2019-0011, номер государственной регистрации НИОКР АААА-А19-119111590053-4.

что открывает возможности применять их в качестве перспективных адсорбентов энергетических газов [2]. Однако применение МОК ограничено из-за плохой термической, химической и механической стабильности таких материалов. Решением этой проблемы является применение альтернативных видов МОКП – металл-органических гелей (МОГ).

МОГ демонстрируют высокие площади поверхности, имеют низкие плотности, включают открытые металлические центры и большие каналы для сорбции и катализа. [3] Более того МОГ сохраняют свою структуру, сформированную при синтезе, что является существенным преимуществом по сравнению с нестабильными структурами МОК.

В работе синтезированы образцы металл-органических гелей на основе солей трехвалентных металлов Al и Fe, а также тримезиновой кислоты и апротонного полярного растворителя N,N'-диметилформамида. Полученные МОГ образцы были исследованы методами СЭМ, РФА, ИК-спектроскопии, ТГА. Адсорбционные исследования были проведены на специализированном анализаторе Quantochrome *iQ*. Структурно-энергетические характеристики (табл. 1) образцов определяли по изотермам стандартного пара азота при 77 К, при использовании Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики МОГ.

№	Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	a_0 , ммоль/г	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$W_{ме}$, см ³ /г
1	МОГ (Al)	0,55	15,6	0,77	15,7	1600	0,69
2	МОГ (Fe)	0,46	15,5	0,77	13,3	1300	0,44

где W_0 -удельный объем микропор, E_0 -характеристическая энергия адсорбции бензола, x_0 - средний эффективный радиус микропор, $S_{БЭТ}$ - площадь удельной поверхности, a_0 - предельная величина адсорбции в микропорах, $W_{ме}$ - объем мезопор.

Результаты ТГА показали, что образцы МОГ имеют более высокую термическую стабильность, чем образцы MIL-100, которые имеют кристаллическую, а не аморфную структуру, как синтезированные МОГ образцы. Структурно-энергетические характеристики МОГ образцов не уступают образцам MIL-100 и показывают значения, характерные для материалов применяемых для создания систем хранения энергетических газов.

Литература

1. *Asif M., Wei X. N. and et. // Scientific Reports. 2015. V.5, 10556.*
2. *Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Прибылов А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т.55, №1, С.11.*
3. *Barun D, Nirmalya B. // RSC Advances 2013. V 3. P. 4909.*

УДК:547

**СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАД НА ОСНОВЕ
СИНТЕТИЧЕСКИХ В-ОКТААЛКИЛХЛОРИНОВ И
ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА a¹****Кожемякин Г.Л.¹, Замилацков И.А.¹, Фролова В.В.^{1,2},
Трапезникова А.П.^{1,2}, Цивадзе А.Ю.¹**

¹Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: g.l.kozhemyakin@gmail.com

²РТУ МИРЭА (ИТХТ им. М.В. Ломоносова), 119571, Москва, Проспект
Вернадского, д.86.

Уникальные фотофизические свойства порфиринов и хлоринов позволяют создавать на их основе пигменты, основными направлениями использования которых, являются медицина и энергетика.

The unique photophysical properties of porphyrins and chlorins make it possible to create pigments based on them, the main areas of use of which are medicine and energy.

В настоящей работе был предложен новый подход к функционализации β -алкилзамещенных порфиринов и хлоринов, основанный на реакции электрофильного замещения [1,2]. β -Алкилзамещенные хлорины были получены из соответствующих порфиринов, восстановлением металлическим натрием в изоамиловом спирте [3]. Метилловые эфиры копрохлоринов I и II (дигидропроизводные копропорфиринов) были получены впервые. Структура соединений была подтверждена с помощью УФ-, МАСС- и ЯМР спектроскопии.

Используя методы двумерной ЯМР спектроскопии, было обнаружено, что реакция электрофильного замещения в β -алкилзамещенных хлоринах протекала региоселективно в мезо-положении макроцикла тетрапиррола, ближайшего к восстановленному пиррольному кольцу.

Были также получены Ni (II) и Pd (II) комплексы азометиновых производных β -алкилзамещенных порфиринов и хлоринов с гидразином, метиламином и бензиламином, а также изучены их термические превращения. В случае Ni (II) комплексов азометиновых производных β -алкилзамещенных порфиринов были получены производные с аннелированными циклическими фрагментами [4], в то время как соответствующие хлорины окислялись до порфиринов во время термолиза.

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-9023.

Также был разработан новый подход к функционализации Pd (II) и Ni (II) комплексов β -октаалкилхлоринов, позволяющий получить новый класс соединений, а именно β -октаалкилхлорин азины, где азиновый мостик связывает два ароматических хромофора. Этот метод позволяет получать целевые продукты в мягких условиях с высокими выходами и может оказаться полезным для создания сопряженных систем, обладающих значительно модифицированными оптическими свойствами. В частности, нами был синтезирован ряд различных замещенных арилазинхлоринов и диад с метиловыми эфирами пиррофеофорбида-а и пиррофеофорбида-д соединенных азиновым мостиком.

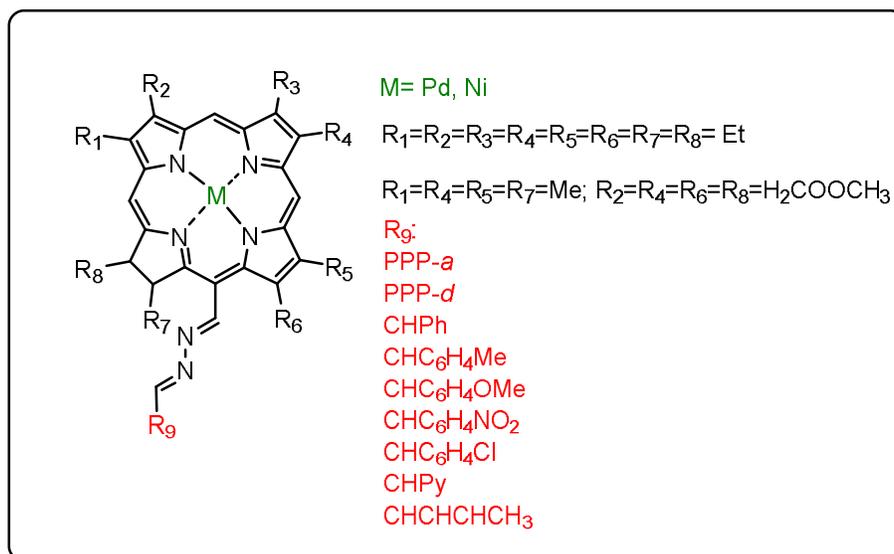


Рис 1. Структуры полученных соединений

Литература

1. D. P. Arnold, A. W. Johnson, M. Mailvaganam, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 366–370.
2. M. Graça, H. Vicente, K. M. Smith, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4407–4418.
3. H. W. Whitlock, R. Hanauer, M. Y. Oester, B. K. Bower, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7485–7489.
4. D. R. Erzina, I. A. Zamilatskov, N. A. Stanetskaya, V. S. Tyurin, G. L. Kozhemyakin, G. V. Ponomarev, V. V. Chernyshev, A. N. Fitch, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1508–1522.

УДК 544.77

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ (ТРАНС-А₂)ВС-ТИПА¹

Королева Е.О.^{1,3}, Ермакова Е.В.¹, Бессмертных-Лемен А.Г.², Арсланов В.В.¹

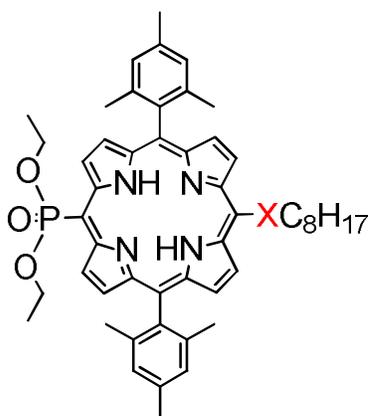
¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: pcss_lab@mail.ru

² Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), CNRS, 21078 Dijon, Avenue Alain Savary – BP 47870, France

³ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9

С помощью направленного дизайна и синтеза дифильных порфиринов, а также супрамолекулярной сборки созданы высокоселективные твердотельные тонкопленочные сенсоры для обнаружения катионов ртути в водных растворах.

Using directional design and synthesis of the amphiphilic porphyrins, as well as supramolecular assembly, highly selective solid-state thin-film sensors have been created for the determination of mercury cations in aqueous solutions.



DMOC8 X = O
 DMSC8 X = S
 DMNC8 X = NH

РИС. 1. СТРУКТУРА ДИФИЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ.

Актуальной задачей супрамолекулярной химии является сборка функциональных молекул на поверхности раздела с целью создания наноразмерных организованных структур – основы высокочувствительных и селективных тонкопленочных сенсоров, способных эффективно определять аналиты в водных средах.

В настоящей работе эта задача решалась для ряда дифильных порфиринов (Рис. 1), организованных в планарных ансамблях на поверхности жидкости и твердого тела, с целью получения на их основе наноструктурированных датчиков.

Проведены детальные исследования агрегационного поведения и физико-химических свойств монослоев новых несимметричных порфиринов на поверхности раздела воздух-вода, изучены структура и оптические характеристики пленок. Выяснено, что

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 17-53-16018 и № 18-33-00339), Госзадание №. 01 2013 55 85 в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН.

природа гетероатома (O, S, N), связанного непосредственно с порфириновым макроциклом, влияет как на ориентацию молекул в монослое на поверхности раздела воздух/вода, так и на селективность лигандов по отношению к катионам металлов в водных растворах. Сочетание термодинамического и спектрального методов позволило идентифицировать два типа процессов комплексообразования в монослое порфиринов – по порфириновым макроциклам и периферии.

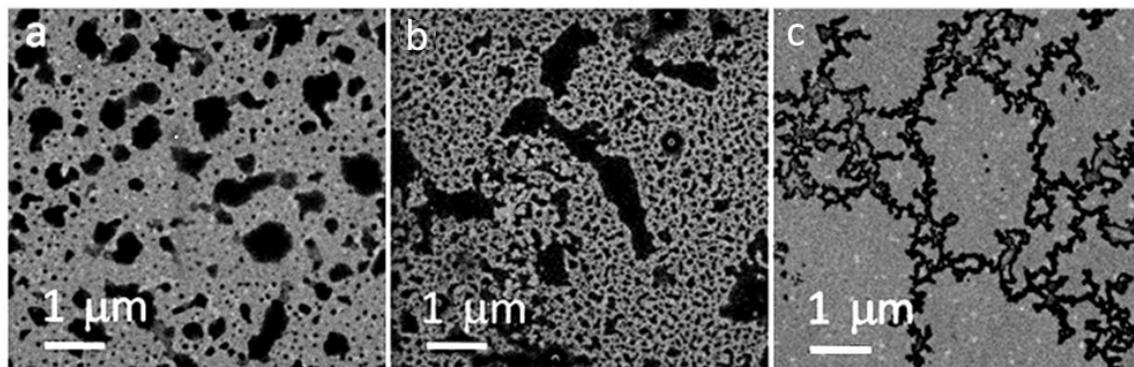


РИС. 2. СЭМ МИКРОФОТОГРАФИИ ПЯТИСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК DMSC8 (А), DMOC8 (В) И DMNC8 (С), ПЕРЕНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА-ШЕФЕРА НА КРЕМНИЕВУЮ ПОДЛОЖКУ ПРИ 5 МН/М С ПОВЕРХНОСТИ ДЕИОНИЗИРОВАННОЙ ВОДЫ.

Методом сканирующей электронной микроскопии и импедансной спектроскопии показано, что природа гетероатома порфиринов влияет на морфологию пленок Ленгмюра-Шефера (Рис. 2). Замена гетероатома в молекуле лиганда приводит к существенному изменению структуры пленок. Для порфиринов DMSC8 и DMOC8 наблюдается образование доменов. Для порфирина DMNC8 характерно наличие цепочечной структуры, состоящей из агрегатов, образованных за счет водородной связи между $-NH$ и $-P(O)(OEt)_2$ группами.

Установлено, что супрамолекулярная сборка обеспечивает формирование таких упорядоченных структур, в которых рецепторные субслои организованы комплементарно катионам ртути, что обеспечивает высокую селективность наноструктурированного сенсора и способность определять катионы ртути в водных растворах с концентрацией до 10^{-7} М.

УДК 541.18

ОСНОВНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО РЕАЛИЗАЦИИ РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЕВРОПИЯ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА¹**Куцыбала Д.С.¹, Шокуров А.В.¹, Мартынов А.Г.¹, Горбунова Ю.Г.^{1,2}, Арсланов В.В.¹, Селектор С.Л.¹**

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, e-mail: pcss_lab@mail.ru;*

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

Данные, полученные методом рентгеновской спектроскопии XANES, замыкают цепочку спектральных и спектро-электрохимических исследований замещенного комплекса бис-фталоцианината европия и доказывают факт реализации редокс-изомерных превращений в монослоях Ленгмюра и тонких пленках.

The data obtained by XANES X-ray spectroscopy close the chain of spectral and spectro-electrochemical studies of the substituted complex of europium bis-phthalocyaninate and prove the occurrence of redox isomeric transformations in Langmuir monolayers and thin films.

Фталоцианинаты лантанидов вызывают интерес у исследователей сочетанием их высокой устойчивости и интенсивной окраски с электронной мультистабильностью плоских ароматических π -систем. Это сочетание и определяет их широкое применение в различных современных технологиях.

Данная работа посвящена исследованию реализации редокс-изомерных превращений в монослоях Ленгмюра бис-тетра-15-краун-5-фталоцианината европия ($\text{Eu}[\text{R}_4\text{Pc}]_2$) и его окта-бутокси-замещённого аналога. Предположение о существовании двух редокс-изомерных форм бис-фталоцианинатов европия было сделано на основании электронных спектров поглощения монослоёв комплекса и подтверждено спектрами XANES катионов европия в пленках Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), перенесенных в различных условиях. Так пленки, сформированные при высоком поверхностном давлении, содержат в спектре XANES линии, характерные для Eu^{3+} , а в спектрах ПЛБ, перенесённых при низком давлении эти линии замещаются линиями Eu^{2+} (Рис. 1). Полученные

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-33-20187-мол_а_вед.

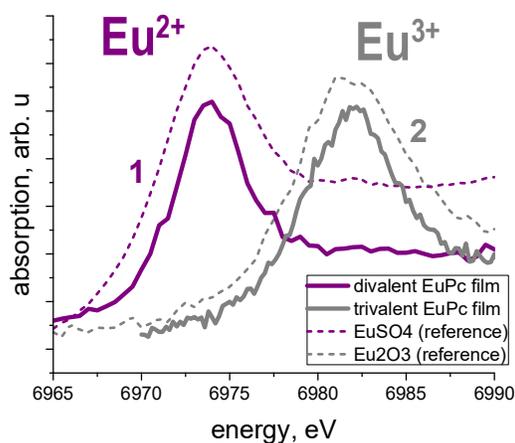


Рис. 1 – XANES спектры однослойных плёнок $\text{Eu}[\text{R}_4\text{Pc}]_2$, сформированных при различных поверхностных давлениях: 1 – 10 мН/м, 2 – 30 мН/м, пунктирными линиями обозначены линии эталонных спектров Eu^{2+} и Eu^{3+} соответственно.

на водной субфазе и её изменением при двумерном сжатии.

результаты доказывают факт реализации процессов редокс-изомеризации на границе раздела воздух/вода, а также свидетельствуют о том, что редокс-изомерное состояние комплекса сохраняется при переносе монослоя на твердую подложку. Различие свойств двух редокс-изомерных форм комплекса ($\text{Eu}[\text{R}_4\text{Pc}]_2$) подтверждено результатами электрохимических исследований ПЛБ. По-видимому, возможность реализации описанных превращений определяется фталоцианиновым окружением, ориентацией молекул комплекса на

УДК 547.859:547.422.52'422.52+ 544.777
**СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПЭГ РИБОФЛАВИНА ДЛЯ
КОНЬЮГАЦИИ С АПКОНВЕРТИРУЮЩИМИ
НАНОЧАСТИЦАМИ**

Миронова М.Г.

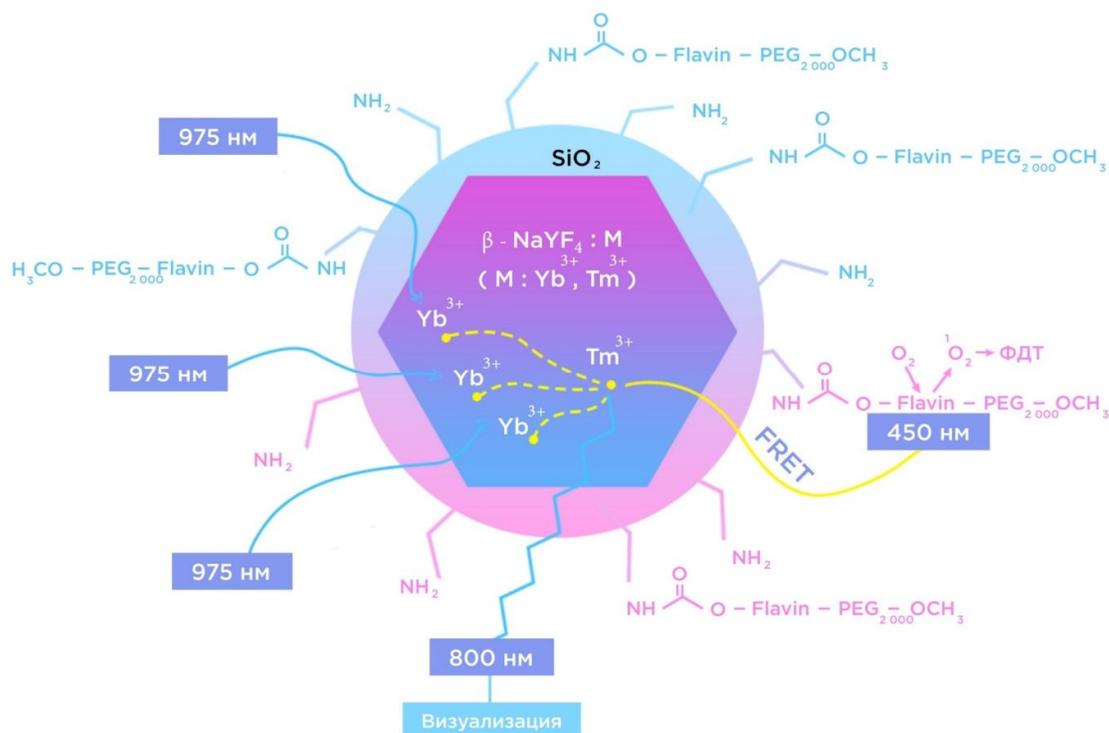
*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: marysizova67@mail.ru*

Работа посвящена химической модификации рибофлавина для получения водорастворимых производных, пригодных для конъюгации с апконвертирующими наночастицами. Целевые конъюгаты были получены помощью гидрофобных и ковалентных взаимодействий, а также путем поверхностной полимеризации производных рибофлавина с поверхностью апконвертирующих наночастиц.

The work is devoted to the chemical modification of riboflavin to obtain water-soluble derivatives suitable for conjugation with upconverting nanoparticles. Target conjugates were obtained by hydrophobic and covalent interactions, as well as by surface polymerization of riboflavin derivatives with the surface of upconverting nanoparticles.

Рибофлавин представляет собой витамин В2 и является коферментом многих биохимических процессов. Было показано, что в патологических состояниях, включая онкогенез, метаболизм и поглощение рибофлавина клетками усиливаются. Нулевая темновая токсичность рибофлавина в сочетании с фототоксичностью делает его перспективным препаратом для ФДТ. Он может генерировать активные формы кислорода (ROS) под воздействием внешних источников энергии.

В нашей лаборатории разработан синтез нанокристаллов с апоконвертирующей флуоресценцией (НАФ) различных типов и состава. НАФ способны преобразовывать глубоко проникающий ближний инфракрасный свет на длине волны 975 нм в видимый свет. Экспериментально обнаружено, что НАФ обладают высокой энергией флуоресценции, необходимой для возбуждения молекулы рибофлавина. Две полосы УФ-синей фотолуминесценции НАФ прямо попадают в полосу поглощения рибофлавина, что позволяет создать пару донор-акцептор переноса энергии НАФ-рибофлавин, опираясь на процессы резонансной передачи энергии (RET), что приводит к генерации активных форм кислорода. Кроме того, благодаря интенсивной люминесценции такие конструкции могут обеспечивать глубокую визуализацию раковых опухолей.



В работе использовали частицы с силиконовым покрытием двух типов: свободные и имеющие аминогруппы на поверхности. Наличие дополнительной оболочки предотвращало агрегацию частиц в водных средах. Для создания конъюгатов синтезировали гидрофильные и амфифильные производные рибофлавина. Гидрофильные производные были получены путем введения триэтоксисиллильных групп с использованием ПЭГ подхода, амфифильные- путем введения октодецильного остатка с использованием ПЭГ подхода. Полученные кремниевые соединения конъюгировали с апконвертирующими наночастицами за счет поверхностной полимеризации. Конъюгацию амфифильного производного рибофлавина с наночастицами производили путем гидрофобных взаимодействий на поверхности последних. Таким образом, полученные комплексы могут быть перспективными платформами для ФДТ благодаря своей универсальности, флуоресцентным свойствам, стабильности в воде и эндогенной природе.

УДК 541.18

**НОВЫЙ ТИП МЕЗОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ ИЗ
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ:
СИНТЕЗ НА ТЕМПЛАТЕ ИЗ ДВУХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ¹**

Наумова К.А. ^{1,2}

¹ *Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: helium4002@gmail.com*

² *МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.*

Продемонстрирована возможность синтеза многофункциональных мезопористых частиц-контейнеров из диоксида кремния, содержащих два биологически-активных соединения. Исследована скорость выхода капсулированных лекарственных препаратов из частиц в водную дисперсионную среду с различным значением pH.

Multifunctional mesoporous silica nanocontainers loaded with two bioactive compounds are synthesized. Rate of the encapsulated drugs release from the nanocontainers into aqueous medium with different pH values is investigated.

Мезопористые частицы-контейнеры из диоксида кремния (SiO₂-МЧК) характеризуются высокой удельной поверхностью, развитой пористой системой и низкой токсичностью, что открывает широкие возможности для применения таких частиц в качестве носителей для доставки лекарственных препаратов [1]. Стандартным подходом к получению SiO₂-МЧК является темплатный золь-гель синтез на мицеллах инертных (т.е. не обладающих дополнительными функциями) ПАВ. По окончании синтеза инертный темплат удаляют из частиц и загружают в них целевой лекарственный препарат путем его сорбции из раствора. Такой способ создания SiO₂-МЧК имеет ряд недостатков, среди которых низкая величина загрузки лекарства в частицы и сложность управления процессом его выхода в окружающую среду. Предложенный нами ранее новый подход к синтезу SiO₂-МЧК позволяет решить эти проблемы благодаря использованию в качестве темплата мицелл целевого лекарственного препарата [2]. Кроме того, открывается путь к созданию многофункциональных SiO₂-МЧК, содержащих два биологически активных соединения. Исследованию такой возможности и посвящена данная работа.

С этой целью проведена солюбилизация водонерастворимого природного соединения куркумина, обладающего противовоспалительным действием [3], в мицеллах бактерицидного препарата мирамистина,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда, проект №19-03-00703-а.

способного выступать в качестве темплата при золь-гель синтезе SiO_2 -МЧК. Построена изотерма солубилизации, и рассчитаны термодинамические параметры этого процесса: солубилизационная емкость, константа распределения куркумина между мицеллами мирамистина и водой, а также свободная энергия солубилизации. Показано, что растворимость куркумина в мицеллярном растворе в 80 раз превышает его растворимость в воде (рис. 1).

Впервые синтезированы SiO_2 -МЧК на гибридном темплате из мицелл мирамистина с солубилизированным куркумином. Полученные частицы характеризуются продолговатой формой и гексагонально-упорядоченной пористой структурой (рис. 2) и содержат достаточно большое количество обоих капсулированных препаратов (1 г препаратов / г SiO_2 и более).

Исследована кинетика высвобождения мирамистина и куркумина из SiO_2 -МЧК в водную среду. Показано, что скорость этого процесса контролируется рН дисперсионной среды, а также ее ионной силой.

Полученные многофункциональные SiO_2 -МЧК в перспективе могут найти применение для создания новых эффективных лекарственных форм куркумина, обеспечивающих его высокую биодоступность и контролируемое высвобождение.

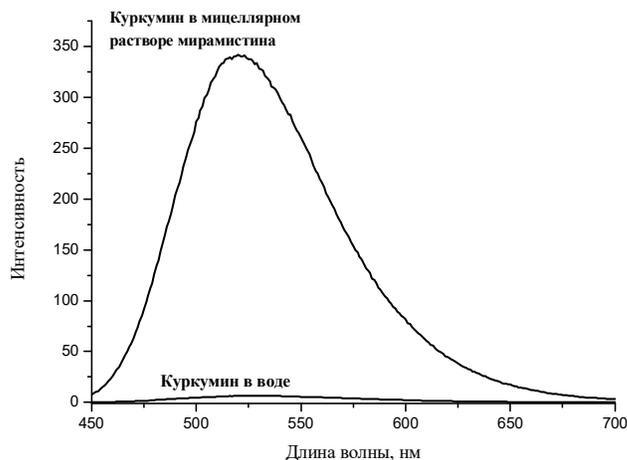


РИС. 1. СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КУРКУМИНА В ВОДЕ И В МИЦЕЛЛЯРНОМ РАСТВОРЕ МИРАМИСТИНА.

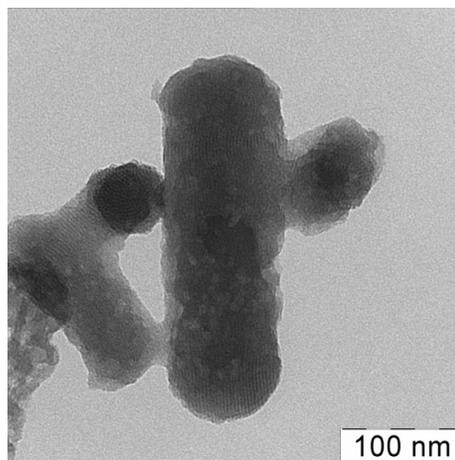


РИС. 2. МИКРОФОТОГРАФИЯ SiO_2 -МЧК, ПОЛУЧЕННЫХ НА ТЕМПЛАТЕ ИЗ МИЦЕЛЛ МИРАМИСТИНА С СОЛЮБИЛИЗИРОВАННЫМ КУРКУМИНОМ.

Литература

1. Argyo C., Weiss M., Bräuchle C., Bein T. // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 435.
2. Дементьева О.В., Сенчихин И.Н., Карцева М.Е., Огарев В.А., Зайцева А.В., Матушкина Н.Н., Рудой В.М. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 539.
3. Lantz R.C., Chen G.J., Solyom A.M., Jolad S.D., Timmermann B.N. // Phytomedicine. 2005. V. 12. P. 445.

УДК 544.478-03

ЭМУЛЬСИОННЫЙ СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОРФИРИНОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ¹**Нугманова А.Г.¹, Мешков И.Н.², Калинина М.А.¹**

¹ *Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: alsu12375@gmail.com*

² *Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.*

Работа посвящена получению гибридных катализаторов на основе оксида графена (ОГ) и порфириновых металлорганических каркасов (МОК) в эмульсиях Пикеринга и изучению их свойств. Изучена зависимость характеристик катализаторов от условий синтеза. Каталитическая активность гибридного материала была исследована в реакции обесцвечивания раствора родамина 6G.

This work is devoted to the obtaining the hybrid catalysts based on graphene oxide (GO) and porphyrins metal-organic frameworks (MOF) in the Pickering emulsion and study of their properties. We observed dependence the properties of catalysts from the synthesis conditions. The catalytic activity of the hybrids was investigated in the bleaching reaction of the rhodamine 6G solution.

В данной работе в качестве активного компонента катализатора были выбраны цинковые комплексы мезо-тетра(4-пиридил)порфирина и мезо-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфирина, так как цинковые комплексы порфириновых МОК проявляют сильную каталитическую активность в реакциях органического синтеза, а также при фоторазложении воды для получения водорода [1]. Ацетат цинка был выбран в качестве металлокластера МОК, так как цинк хорошо связывает как карбоксильные группы, так и азот в пиридильных группах. Мы использовали эмульсионный синтез, так как компоненты каркаса растворяются в разных по полярности растворителях. Частицы ОГ выступают в качестве стабилизаторов эмульсии Пикеринга [2]. Также ОГ выступает в роли матрицы для роста кристаллитов МОК.

Структурные характеристики и морфология полученных гибридов были исследованы такими физико-химическими методами анализа, как сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская порошковая дифракция. Было установлено, что варьирование таких факторов, как

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-04026 мк).

соотношение реагентов, время и температура синтеза, природа растворителей, существенно влияет на структуру и свойства получаемых материалов.

В результате проведенных исследований было установлено, что ключевую роль в обеспечении каталитической активности гибридного катализатора играет природа порфиринового линкера. В то время как гибридные материалы на основе мезо-тетра(4-пиридил)порфирина не проявляют каталитическую активность, материалы на основе мезо-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфирина под действием видимого света обесцвечивают водные растворы родамина 6G (Рис.1), что свидетельствует о протекании процесса фотокаталитической деструкции.

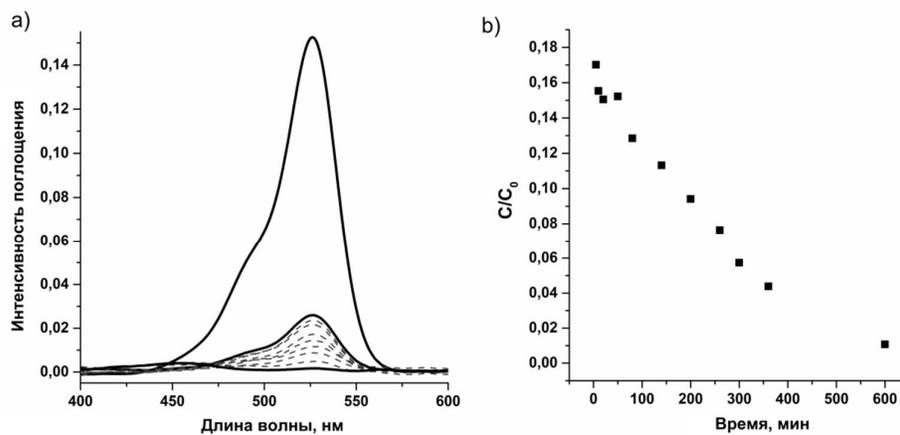


РИС. 1. ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ РАСТВОРА РОДАМИНА 6G ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА В ПРИСУТСТВИИ ПОРОШКА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОГ И МЕЗО-ДИ(4-ПИРИДИЛ)ДИ(4-КАРБОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНОВОГО МОК, ИЗМЕРЕННОЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ (А) И КИНЕТИКА РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ (В).

Литература

1. S. Salzl, M. Ertl and G. Knör. Evidence for photosensitised hydrogen production from water in the absence of precious metals, redox-mediators and co-catalysts // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19, P. 8141—8147.
2. J. Kim, L.J. Cote, F. Kim, W. Yuan, K. Shull, J. J. Huang. Graphene Oxide Sheets at Interfaces // J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, P. 8180–8186.

УДК 544

НОВЫЕ ПОРФИРИНЫ ДЛЯ КОНЪЮГАЦИИ С НАНОЧАСТИЦАМИ¹

Поливановская Д.А., Бирин К.П.

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: dpolivanovskaya@mail.ru*

Разработан метод синтеза порфиринов, содержащих цитратный фрагмент на периферийной части молекулы, которые в дальнейшем можно использовать для получения конъюгатов с наночастицами. Разработан новый подход к функционализации гидроксильной группы лимонной кислоты путем ацилирования янтарным ангидридом.

An approach towards the citrate-substituted porphyrins, which can be used for the conjugation with nanoparticles is developed. A new method for the functionalization of the hydroxy-group of citric acid by means of acylation with succinic anhydride is revealed.

Порфирины и их аналоги за счет своего электронного строения обладают уникальными фотофизическими характеристиками, что определяет возможность их использования в качестве фотосенсибилизаторов для различных приложений. Конъюгация порфиринов с наночастицами различных типов позволяет управлять физико-химическими свойствами получающихся фотосенсибилизаторов. Широкое использование цитрат-анионов в качестве стабилизаторов наночастиц указывает на возможность использования карбоксильных групп, в частности фрагмента лимонной кислоты, в качестве якорной группы. В связи с этим нами был предпринят поиск подходов к получению порфиринов, содержащих на периферии молекулы один или два фрагмента лимонной кислоты (Рис. 1).

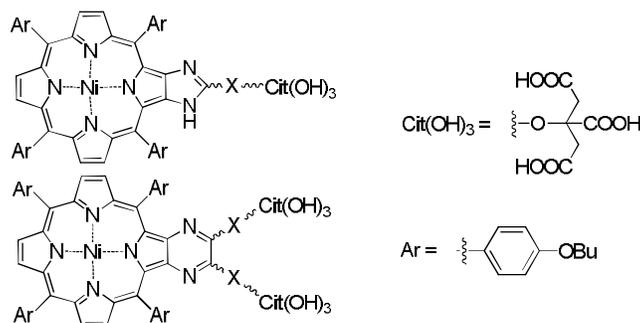


Рис. 1. Структура цитрат-замещенных порфиринов.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-33-70036.

Для получения целевых соединений была предложена стратегия синтеза, заключающаяся в конденсации 2,3-диаминопорфирина и функционализированного бензальдегида [1]. На первом этапе работы были получены функционализированные производные лимонной кислоты. Несмотря на крайне низкую реакционную способность гидроксильной группы лимонной кислоты были найдены условия эффективного ацилирования янтарным ангидридом по данному положению, что позволило в дальнейшем провести модификацию 4-гидроксibenзальдегида (Схема 1).

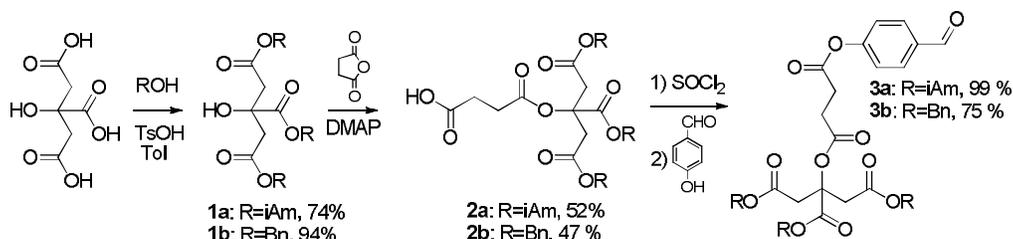


Схема 1. Функционализация лимонной кислоты.

На второй стадии работы был синтезирован исходный 2,3-диаминопорфирин, конденсация которого с полученными на первом этапе работы цитрат-содержащими альдегидами позволила получить целевые порфирины, содержащие периферийные цитратные фрагменты (Схема 2).

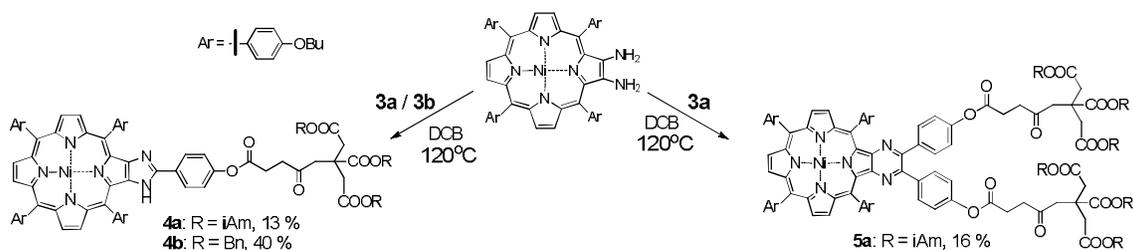


Схема 2. Получение цитрат-замещенных порфиринов.

В дальнейшем планируется поиск оптимальных условий удаления бензильных защитных групп для получения конъюгатов цитрат-замещенных порфиринов с различными наночастицами.

Литература

1. Birin K. P. et al. Revising 2,3-diamino porphyrins: Key synthons for heterocycles-appended porphyrins // Dyes and Pigments. 2018, №156. p. 243-249.

УДК 544

**ЗОЛОТЫЕ НАНОСТЕРЖНИ С ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНОЙ
ОБОЛОЧКОЙ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР****Салаватов Н.А.**

*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: gop--nick@yandex.ru*

Экспериментально обоснованы преимущества использования γ -меркаптопропилтриметоксисилана для синтеза органокремнеземной оболочки на поверхности Au наностержней. Продемонстрирована возможность использования таких композитных частиц в качестве универсальной «платформы» для создания более сложных многофункциональных наноструктур.

The benefits of using the γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for the synthesis of organosilica shell on gold nanorods are experimentally justified. It is shown that such composite particles can be used as a universal “platform” for creating more complex multifunctional nanostructures.

Проблема получения сложных композитных наноструктур, способных выполнять несколько разных функций является весьма актуальной с точки зрения создания новых устройств и материалов для фотокатализа, сенсорики, рамановской спектроскопии, а также для оптической диагностики и терапии опухолей. В этой связи, особенный интерес представляют композитные наночастицы (КНЧ) с металлическим ядром и кремнеземной оболочкой, в которую могут быть встроены молекулы красителей, квантовые точки и др.

Следует, однако, подчеркнуть, что для обеспечения такого встраивания в инертную кремнеземную оболочку необходима ее предварительная модификация теми или иными функциональными соединениями, а это – достаточно сложная задача.

В данной работе предлагается альтернативный подход к созданию многофункциональных КНЧ. Он основан на использовании для получения оболочки не классического прекурсора, тетраэтоксисилана, а функционализованного γ -меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС). В качестве ядер были выбраны золотые наностержни (ЗНС).

Основные преимущества этого подхода заключаются в следующем.

Во-первых, по условиям формирования (с учетом природы прекурсора) такая оболочка должна быть намного более пористой по сравнению с получаемой классическим способом. Кроме того, присутствие

в ее составе реакционноспособных тиольных групп должно способствовать взаимодействию с ионами и атомами металлов, а также с целым рядом функциональных соединений.

Действительно, результаты экспериментов свидетельствуют, что такая оболочка способна сорбировать достаточно большое количество ионов металла. В случае Ag^+ величина сорбции может достигать примерно 1 г/см^3 .

Введение в такую систему сильного восстановителя NaBH_4 приводит к практически мгновенному восстановлению ионов металла и образованию ультрамалых частиц серебра. Получаемые в результате анизотропные КНЧ Au/органокремнезем/Ag представляют существенный интерес как субстраты для рамановской спектроскопии [1]. Отметим, что аналогичные структуры могут быть получены и с использованием ионов платины.

Показано также, что КНЧ с органокремнеземной оболочкой способны сорбировать очень большое количество молекул флуорофора IR-140. Этот краситель характеризуется интенсивной флуоресценцией в ближней ИК-области, а потому представляет значительный интерес для использования в оптической диагностике опухолей. Главный его недостаток – крайне низкая растворимость в воде. Загрузка IR-140 в оболочку КНЧ позволяет в значительной мере решить эту проблему, о чем свидетельствует достаточно интенсивная флуоресценция таких структур в водной среде. При этом согласно предварительным данным, наблюдается некоторое усиление флуоресценции IR-140, обусловленное наличием у ЗНСт локализованного плазмонного резонанса (ЛПР). Отметим, что способность плазмонных наночастиц эффективно трансформировать излучение с длиной волны, отвечающей ЛПР, в тепло позволяет использовать синтезированные нами КНЧ не только для диагностики и, но и для фототермической терапии опухолей.

Еще одна интересная возможность создания средств тераностики опухолей возникает за счет нитрозирования присутствующих в органокремнеземной оболочке КНЧ SH-групп. Получаемые в результате частицы являются своеобразными контейнерами, способными обеспечить не только доставку NO (например, по механизму пассивного таргетинга), но и его контролируемое высвобождение под действием лазерного излучения.

Таким образом, очевидно, что ЗНСт с органокремнеземной оболочкой являются универсальной платформой для создания различных многофункциональных наноструктур.

Литература

1. Jia H., Qiu L., Wang J. // RSC Adv., 2015. V. 5. P. 40316.

УДК 544.63

ЭЛЕКТРООСМОС В ГИДРОФОБНЫХ НАНОКАНАЛАХ**Силкина Е.Ф.¹, Асмолов Е.С.^{1,2}, Виноградова О.И.^{1,2}**

¹ *Лаборатория физикохимии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: elsilkina@gmail.com*

² *МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1*

Скорость электроосмотического течения зависит от электростатических и гидродинамических свойств стенок наноканалов. Аналитическая теория, учитывающая подвижность поверхностных зарядов, способна точно описывать профили течения даже в случае больших поверхностных потенциалов или плотностей заряда.

Electroosmotic velocity depends on both electrostatic and hydrodynamic nanochannel surface properties. Analytical theory that incorporates a mobility of surface charges is able to describe electro-osmotic flows accurately even in case of large surface potential or charge density.

Одна из основных задач микрофлюидики - создание устройств, с помощью которых можно управлять течением жидкостей на малых масштабах. Такие «лаборатории на чипе» применяются в различных прикладных областях биологии, медицины, химии. Наибольший интерес представляют миниатюрные устройства толщиной до ста нанометров.

Наиболее эффективный способ создать течение жидкости в наноканале - приложить касательное электрическое поле. В данной работе рассматривается электроосмос в плоских и цилиндрических гидрофобных наноканалах. Известно, что гидрофобные поверхности усиливают данный эффект, в то же время показано, что адсорбированный заряд в этом случае может быть подвижным и реагировать на приложенное поле. Мы учли влияние подвижных зарядов с помощью электрогидродинамического граничного условия [1].

Скорость электроосмотического течения определяется соотношениями характерных масштабов в системе: ширины канала, длин скольжения, Дебая, Гуи-Чепмена. В случае «тонких каналов», где двойные электростатические слои перекрыты (длина Дебая больше ширины канала) впервые получено нелинейное аналитическое выражение для профиля электростатического потенциала, а также математическое соотношение, связывающее поверхностный потенциал с плотностью заряда поверхности (аналог классического уравнения Грэма). Это позволило получить простые аналитические выражения для скорости электроосмоса в тонком канале.

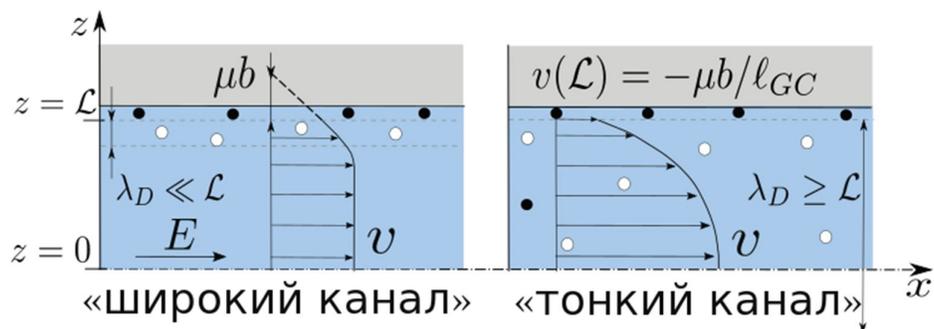


Рис. 1. Схема рассматриваемого канала ширины L и длины скольжения b , заполненного раствором электролита. Приложенное поле E вызывает течение жидкости со скоростью v . Профили течения существенно отличаются в зависимости от соотношения ширины канала и длины Дебая.

Для «широких каналов», в которых двойные слои не перекрыты, предложено точное аналитическое выражение для скорости электроосмотического течения в нелинейном случае, т.е. для сильнозаряженных поверхностей.

Литература

1. Maduar S. R. et al. Electrohydrodynamics near hydrophobic surfaces // Physical review letters. – 2015. – Т. 114. – №. 11. – С. 118301.

УДК 544.77

**ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВОГО
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА И СЛОИСТОГО
ГИДРОКСОХЛОРИДА ЕВРОПИЯ И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА¹****Соколов М.Р.¹, Енакиева Ю.Ю.², Япрынцева А.Д.³, Ширяев А.А.²,
Звягина А.И.¹, Калинина М.А.¹**

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: kalinina@phyche.ac.ru

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

³ ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 31

В работе продемонстрирован метод получения гибридного катализатора на основе порфириновых металлорганических каркасов. Показана каталитическая активность материала в реакции гидролиза *бис*-нитрофенилфосфата. Продемонстрирована синергия системы, связанная со взаимной стабилизацией компонентов материала.

We developed the method of obtaining hybrid catalyst based on porphyrin metal-organic frameworks. We studied the catalytic activity of the material in reaction of hydrolysis of *bis*-nitrophenyl phosphate. It has been shown that the synergy of the system connected with mutual stabilization of the components.

Порфириновые металлорганические каркасы (порфириновые МОК) - координационные полимеры на основе производных порфириновых металлокомплексов, являются новым классом функциональных пористых материалов, обладающих важными свойствами для селективного катализа: стабильностью структуры и возможностью варьирования функциональных заместителей для специфического связывания. Тем не менее, металлорганические каркасы могут быть недостаточно стабильными, если возможно взаимодействие между МОК и участниками реакции. Одна из возможных стратегий для решения данной проблемы – иммобилизация МОК на твердой поверхности неорганического слоистого темплата. Этот подход позволяет получать стабильный гибридный материал, способный проявлять синергетический эффект, связанный с комбинацией свойств органического и неорганического компонента. В данной работе был получен гибридный материал на основе 5,10,15,20-тетраakis(4-карбоксифенил)порфирина цинка (ZnTCPP) и биядерного комплекса

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №16-03-00499_ф и №18-29-04026_мк.

ацетата цинка, интеркалированных в микрочастицы слоистого гидроксохлорида европия (EuLH).

Каталитическая активность полученного материала была продемонстрирована с помощью реакции гидролиза бис(4-нитрофенил)фосфата (BNPP), являющейся модельной при изучении свойств искусственных аналогов ДНК фосфодиэстеразы. Спектрофотометрия была использована для отслеживания хода реакции как в присутствии гибридного катализатора, так и в контрольной системе с чистым EuLH. На основе полученных данных было показано, что реакция в двух представленных системах протекает по различным механизмам. В связи с этим был проведен качественный анализ состава обоих катализаторов по окончании реакции гидролиза, с целью установить природу различия механизмов реакции. Анализ катализаторов был проведен с использованием совокупности методов, включая рентгеновскую дифракцию, ИК- и КР-спектроскопию и MALDI-TOF масс-спектрометрию. Метод MALDI-TOF масс-спектрометрии был впервые применен для прямого качественного определения низкомолекулярных органических компонентов (BNPP и продукты гидролиза) в составе подобной гибридной системы.

В результате, было установлено, что причиной стабильности гибридного катализатора является взаимная стабилизация компонентов материала в реакционной среде. Порфириновый МОК предотвращает расхождение слоев слоистого неорганического темплата за счет координационных взаимодействий, а также связывание продукта реакции – нитрофенола, с атомами европия, что является основной причиной разрушения EuLH в процессе реакции. В свою очередь, гидроксохлорид европия защищает порфириновый МОК от кислой среды, характерной для растворов BNPP. Таким образом, данный материал можно назвать «симбиотиком» («имитирующий поведение организмов-симбионтов») поскольку сосуществование органического и неорганического компонентов приводит к взаимной стабилизации данных компонентов и повышению эффективности каталитического гидролиза в присутствии гибридного материала, по сравнению с компонентами по отдельности. Мы считаем, что наши результаты дают основу для разработки эффективных гибридных катализаторов пригодных для конверсии органических фосфатов и создания химических сенсоров.

УДК 541.18

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
В РАСТВОРАХ ОЛИГОХИТОЗАНОВ****Уродкова Е.К.^{1,2}, Урюпина О.Я.¹, Жаворонок Е.С.², Высоцкий В.В.¹,
Сенчихин И.Н.¹**

¹Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: urodkovakatja@mail.ru

² РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Получены монодисперсные наночастицы серебра с размерами 60–75 нм в водных растворах олигохитозанов. Выявлен характер взаимодействия хитозанов с ионами и наночастицами. Спектральные исследования показали участие гидроксильных и аминогрупп всех хитозанов в формировании и стабилизации наночастиц.

Silver monodisperse nanoparticles of 60–75 nm in aqueous solutions of oligochitosan were synthesized. The nature of the interaction of chitosans with silver ions and nanoparticles had been investigated. Spectral studies had been showed the contribution of hydroxyl and amino groups of all chitosans to formation and stabilization of silver nanoparticles.

Наночастицы (НЧ) благородных металлов, в том числе серебра, уже давно применяются в самых разнообразных сферах нашей жизни. Однако всё большее внимание уделяется «зеленым» методам получения наноразмерных частиц, средой для которых служат биополимеры. К таким полимерам относится хитозан – природный полисахарид, не оказывающий на окружающую среду токсичного воздействия и биосовместимый с тканями живых организмов, что очень важно для применения в медицине. Кроме того, хитозан может сам выступать не только стабилизатором НЧ, но и восстановителем ионов [1].

Ранее мы проводили синтез НЧ в водных растворах высокомолекулярного хитозана со среднемассовой молекулярной массой 311 кДа [2]. Были подобраны оптимальные условия формирования НЧ серебра со средним размером 40–70 нм: температура 75°C, поддерживаемая на протяжении всего синтеза; рН в диапазоне 6.9 — 7.9; время синтеза от 20 минут до 1 часа в зависимости от количества добавленного Na₂CO₃. Вместе с тем, известно, что олигохитозаны обладают некоторыми преимуществами по сравнению с высокомолекулярными: они более растворимы в водных средах и их растворы имеют более низкие значения коэффициента вязкости по сравнению с высокомолекулярными хитозанами; у них лучше профили

поглощения и больше совместимость с технологиями и компонентами товаров народного потребления; кроме того, олигохитозаны обладают достаточно высокой антимикробной активностью [3]. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование возможности направленного синтеза монодисперсных НЧ серебра в водных растворах олигохитозанов.

Исследования проводили с использованием олигохитозанов молекулярных масс 6 и 12 кДа, синтезированных и любезно предоставленных авторами работы [4].

Как и предполагалось, синтез наночастиц серебра в растворах олигохитозанов оказался более сложной задачей, чем в случае высокомолекулярного хитозана. На этапе отработки при строгом контроле всех параметров синтез в растворах олигохитозанов носил статистический характер (например, из десяти опытов только в пяти-шести удавалось достичь высокого выхода мономодальной фракции). Мономодальные распределения НЧ в таких системах имеет место лишь в достаточно узком диапазоне концентраций реагентов при ведении синтеза в том же температурном режиме (75°C), что и в случае высокомолекулярного хитозана. Для $M_w = 6$ кДа мольное соотношение хитозан : $AgNO_3$: Na_2CO_3 составило 1 : 50 : 3, для $M_w = 12$ кДа – 1 : 190 : 6.

ИК-спектральные исследования показали, что в восстановлении серебра из его нитрата и стабилизации НЧ, как и в случае высокомолекулярного хитозана, участвуют и амино-, и гидроксильные группы молекул.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что форма синтезированных НЧ близка к сферической, а размер согласуется со значениями, полученными с помощью динамического рассеяния света. Кроме того, была оценена толщина полисахаридной оболочки на поверхности НЧ, которая составила 2–5 нм.

Литература

1. Di Carlo G., Curulli A., Toro R.G., Bianchini C., De Caro T., Padeletti G., Zane D., Ingo G.M. // *Langmuir*. 2012. V. 28. № 12. P. 5471-5479.
2. Урюпина О.Я., Уродкова Е.К., Жаворонок Е.С., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н. // *Коллоидный журнал*. 2019. Т. 81. № 2. С. 263-267.
3. Blagodatskokh I.V., Kulikov S.N., Vyshivannaya O.V., Bezrodnykh E.A., Tikhonov V.E. // *Biomacromolecules*. 2017. V. 18. № 5. P. 1491-1498.
4. Blagodatskokh I.V., Bezrodnykh E.A., Abramchuk S.S., Muranov A.V., Sinitsina O.V., Khokhlov A.R., Tikhonov V.E. // *Journal of Polymer Research*. 2013. V. 20. № 2. 10 p.

УДК 691.175

**КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
В АЛИФАТИЧЕСКИХ ЭПОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ¹****Хасанова Р.Р.^{1,2}, Жаворонок Е.С.², Сенчихин И.Н.¹**

¹ *Лаборатория физикохимии коллоидных систем, ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: khasanova_r@mail.ru*

² *РТУ МИРЭА, институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
кафедра биотехнологии и промышленной фармации
119571 Москва, проспект Вернадского, 86*

Исследована кинетика восстановления серебра из его нитрата в среде алифатических эпоксидных системах. Оценена относительная численная концентрация наночастиц в процессе формирования нанодисперсий, проанализирована временная и температурная стабильность дисперсий с различным содержанием наночастиц.

The kinetics of silver reduction from its nitrate in the environment of aliphatic epoxy systems has been studied. The relative numerical concentration of nanoparticles in the process of nanodispersions formation has been estimated, and the time and temperature stability of dispersions with different nanoparticle content has been analyzed.

Настоящая работа является продолжением начатых нами исследований по изучению восстановления серебра из его солей в органических средах. Ранее [1] нами были получены кинетические зависимости показателя преломления, которые демонстрируют экстремальное поведение пр, что мы связываем с растворением исходной твердой соли в матрице, причем на скорость восстановления влияет еще и возможность сольватации ионов металла молекулами органической среды. Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с данными дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК- и спектроскопии ЯМР.

На данном этапе мы представляем результаты исследования кинетики формирования наночастиц серебра в алифатических системах.

Базовыми компонентами полимерной матрицы были выбраны алифатические би- и полифункциональный эпоксидные олигомеры. В качестве прекурсора металла использовали лиофилизированный нитрат серебра. Наблюдения за кинетикой восстановления вели с помощью

¹ Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 17-08-00630).

рефрактометрии, динамического светорассеяния, а также оптической спектрофотометрии.

В результате были получены кинетические зависимости показателя преломления, среднего диаметра частиц дисперсной фазы и пика поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра. По методике, предложенной авторами [2], была рассчитана относительная численная концентрация наночастиц в процессе формирования нанодисперсий. Оценена временная и температурная стабильность дисперсий с различным содержанием наночастиц.

Литература

1. *И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, О.Я. Урюпина, А.В. Шабатин, Р.Р. Хасанова, Е.С. Беляев, В.И. Ролдугин.* К вопросу о химических процессах, протекающих при восстановлении серебра из растворов его солей в органических средах // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80, №5. С. 581-586.
2. *В.В. Высоцкий, О.Я. Урюпина, А.В. Гусельникова, В.И. Ролдугин.* О возможности определения концентрации наночастиц методом динамического светорассеяния // Коллоидный журнал. 2009. Т.71, №6. С. 728-733.

УДК: 661.183.2:691.175.743

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В МАТЕРИАЛЫ В ВИДЕ СЛОЯ АКТИВНОГО УГЛЯ С ПРИВИТЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ НА ПВХ-ПОДЛОЖКЕ

**Шабанов М.П.¹, Цивадзе А.Ю.¹, Фридман А.Я.¹, Явич А.А.¹,
Титова В.Н.¹**

¹ *Лаборатория новых физико-химических проблем, ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: sha444@yandex.ru*

Проведена сорбция HCl, H₂SO₄, NaOH, NaCl, Na₂SO₄ из концентрированных растворов в слои активного угля с привитыми макромолекулярными N-замещенными циклическими аминами с различным содержанием угля, установлено содержание аквакомплексов в полимере и угле. Измерена сорбционная ёмкость полимера и угля с электролитами при поглощении паров бензола и воды. Установлено, что при сорбции в растворе уголь заряжается отрицательно, измерена зависимость потенциала от концентрации электролита и выявлено, что слои как электрохимические мостики ведут себя подобно биполярным электродам.

Sorption of HCl, H₂SO₄, NaOH, NaCl, Na₂SO₄ from concentrated solutions into activated carbon layers with grafted macromolecular N-substituted cyclic amines with different carbon contents was carried out, the content of aquacomplexes in the polymer and coal was established. The sorption capacity of the polymer and coal with electrolytes was measured during the absorption of benzene and water vapors. It was found that during sorption, the coal is charged negatively, the dependence of the potential on the electrolyte concentration is measured, and it is revealed that layers, like electrochemical bridges, behave like bipolar electrodes.

Материалы со слоем активного угля, диспергированного в полимер в концентрированных растворах электролитов используются в различных электрохимических устройствах и процессах. Электролиты диффундируют в уголь из раствора. Ранее нами были описаны материалы со слоями из активного угля с привитыми макромолекулярными этанол-, натрийглицинат- и калийглицинат-N-замещенными циклическими аминами, сформированными на подложке из ПВХ. Микрочастицы угля, окружены оболочками из сеток циклических аминов, связанных через эфирные группы с полиароматическими углеродным группировкам. Диффузия электролитов в уголь происходит через полимер, в котором лигандные группы связывают кислоты, гидроксиды и соли щелочных металлов (далее X). Представляло интерес изучить особенности их сорбции из концентрированных растворов в слои с разным содержанием угля.

Цель настоящей работы: провести сорбцию HCl, H₂SO₄, NaOH, NaCl, Na₂SO₄ из концентрированных растворов в слои с различным содержанием угля, установить состав и строение соединения X с полимером и углем, установить характеристики слоев как сорбентов, определить знак заряда угля и зависимость потенциала от концентрации X, а также исследовать слои как электрохимические мостики.

Сорбцию X проводили путем выдержки образцов материалов в 1, 2, 3 и 4 М растворах X с одновременным измерением потенциала образцов до достижения постоянного значения, и находили общее содержание X в слое (G_x). Было установлено, что для каждой концентрации C_x значения G_x практически одинаковые и соответствуют значению предельной сорбционной емкости слоя.

Во всех случаях зависимости G_x от массовой доли угля (w_c) не подчиняются правилу аддитивности. В условиях сорбционного насыщения полимер заполняется аквакомплексами X практически полностью; содержание X в полимере G_{x(p)} соответствует его предельной сорбционной емкости. Содержание G_{x(c)} аквакомплексов X в углероде меньше его предельной сорбционной емкости, и константа равновесия распределения X между полимером и углеродом определяется уравнением

$$K_{\text{распр}} = \frac{(1-w_c) \cdot G_{x(p)}}{(1-\omega_c) \cdot [G_x - (1-w_c) \cdot G_{x(p)}]},$$

где ω_c – степень сорбционной наполненности углерода. В образовании комплексов X в полимере участвуют аминогруппы (A) и количество комплексов пропорционально N_A числу этих групп: $(1-w_c)G_{x(p)} = \alpha_x N_A$, где α_x – среднее число молекул X, приходящихся на одну аминогруппу. С учетом величин α_x и ω_c были рассчитаны содержания X в полимере и в угле и степень наполненности угля.

По ИК-спектрам было установлено, что в полимере H⁺ и Na⁺ связаны с циклическими аминами и группами заместителей. В угле анионы связаны с кумулированными или полиароматическими группами в комплексе переноса заряда.

Уголь с X в растворе имеет отрицательный заряд. Зависимость диффузионного потенциала от концентрации X описывается уравнением

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \left[C_x \cdot \frac{1+K_2/G_x}{1+K_1 G_x} \right],$$

где K₁ и K₂ – константы перехода X в полимер и уголь соответственно.

Для исследования материалов как электрохимических мостиков между растворами X были измерены зависимости тока от напряжения и потенциалы участков материала, находящегося в растворе. Установлено, что при пропускании тока в слое как мостике происходит превращение аквакомплексов с выделением водорода. При этом их регенерация обеспечивается движением электролита в слое. При определенных напряжениях на участке мостика со стороны катода начинается выделение кислорода. С дальнейшим увеличением напряжения зона выделения водорода в мостике уменьшается, а зона выделения кислорода – увеличивается.

УДК 541.18

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ПЛЁНКАХ, СОСТОЯЩИХ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ¹**Шепелева И.И.¹, Шокуров А.В.¹, Панченко П.А.², Арсланов В.В.¹, Селектор С.Л.¹, Фёдоров Ю.В.²**

¹ *Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: pcss_lab@mail.ru*

² *ИНЭОС РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, д.28*

Показано, что в изучаемых системах перенос энергии от донора к акцептору действительно имеет резонансный характер, а также, что зависимость эффективности переноса энергии от толщины разделяющего слоя имеет максимум при её ненулевом значении — это подтверждается как экспериментами по стационарной, так и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии.

It is shown that in the studied systems the energy transfer from donor to acceptor does have a resonant character, and also that the energy transfer efficiency dependence on the separating layer thickness has a maximum at its non-zero value — it is confirmed by both experiments on stationary and time-resolved fluorescence spectroscopy.

Непрерывно проявляемый интерес исследователей к фёрстеровскому резонансному переносу энергии (FRET) на протяжении многих десятилетий обусловил его широкое практическое применение в ряде областей науки и тонких технологий: в биомедицинской диагностике, фотодинамической терапии, фотогальванических системах, в разработке хемо- и биосенсоров [1–5]. Известно, что эффективность FRET зависит от дистанции между донорным (D) и акцепторным (A) флуорофорами. Методы Ленгмюра — Блджетт (ЛБ) и Ленгмюра — Шеффера (ЛШ) делают возможным создание планарных донорно-акцепторных систем с указанными расстояниями между их компонентами. Оказалось, что в реальности закономерности переноса энергии в таких системах отклоняются от теории FRET. С помощью комбинации методов ЛБ и ЛШ в представленной работе были сформированы донорно-акцепторные системы из близких и различающихся по составу и строению флуорофоров. Донором во всех случаях выступало стеароил-производное 1,8-нафталимида, а в качестве монослоев о стеароил-производное 1,8-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-03-00538 и № 16-29-05284).

нафталимида (D), а в роли акцептора энергии — стеарил-производное 1,8-нафталимида и производное тетрафенилпорфирина. В роли спейсера, разделяющего монослои D и A на заданные расстояния, выступали монослои октадециламина и стеариновой кислоты.

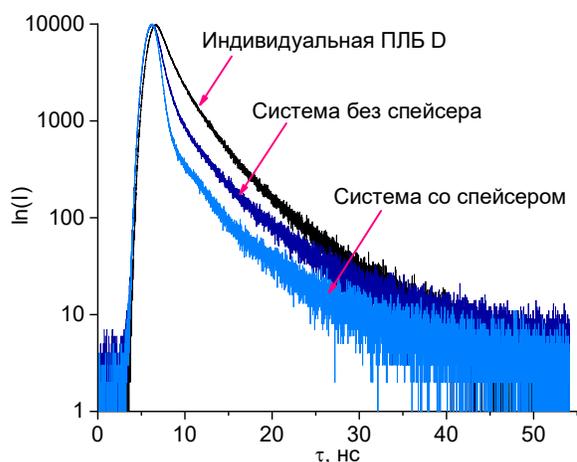


РИС. 1. НОРМАЛИЗОВАННЫЕ КРИВЫЕ ЗАТУХАНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ D В РАЗЛИЧНЫХ ПЛЁНКАХ

Наличие и эффективность процесса FRET в сформированных полислоистых системах были исследованы методами стационарной и время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии.

Анализ кривых затухания флуоресценции D (рис. 1) подтвердил как реализацию эффективного безызлучательного переноса энергии в исследуемых системах, так и наличие аномалии: независимо от природы A и состава спейсера во

всех плёнках зависимость эффективности переноса энергии от расстояния между монослоями D и A имеет максимум при ненулевой толщине спейсерного слоя, что противоречит классической теории FRET.

Литература

1. Lakowicz J. R. Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd ed. New York: Springer Science + Business Media, 2006.
2. Lovell J. F., Chan M.W., Qi Q. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 46. P. 18580–18582.
3. Zhang D., Zhu M., Zhao L. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 23. P. 14533–14539.
4. Lee B.C., Chalouni C., Doll S. et al. // Bioconjugate Chem. 2018. V. 29. № 7. P. 2468–2477.
5. Yoo J., Louis J. M., Gopich I. V. et al. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 49. P. 11702–11720.

УДК 541.18

**ПЛАЗМОННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ЯДРО/ОБОЛОЧКА НА
ОСНОВЕ ЗОЛОТА И ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМА****Шишмакова Е.М.¹, Карцева М.Е.²**¹*РХТУ имени Д.И. Менделеева,**125047, Москва, Миусская площадь, д.9.; e-mail: alena_shishmakova@mail.ru*²*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4; e-mail: maryakar@mail.ru*

Обсуждаются перспективы использования γ -меркаптопропилтриметоксисилана для создания плазмонных композитных наночастиц различной морфологии. Определены условия, обеспечивающие управление характеристиками получаемых частиц. Впервые проанализирована роль перехода тиол-дисульфид в формировании частиц тороидальной формы.

The prospects of γ -mercaptopropyltrimethoxysilane using in the creation of plasmonic composite nanostructures are discussed. The conditions for controlling the characteristics of the synthesized particles are determined. The role of the thiol-disulfide transition in the toroidal particles formation has been analysed for the first time.

На сегодняшний день весьма перспективными функциональными объектами являются плазмонные композитные наночастицы (КНЧ) со структурой ядро–оболочка на основе золота или серебра. При этом КНЧ может представлять собой металлическое ядро с кремнеземной оболочкой, либо иметь «инвертированную» структуру, т.е. кремнеземное ядро и металлическую оболочку. Варьирование размера металлического ядра или толщины оболочки позволяет настраивать положение локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) таких КНЧ, что делает их привлекательными объектами для решения практических задач как фотоники и оптоэлектроники, так и медицины, в частности, при тераностике раковых опухолей.

В отличие от классического способа формирования кремнеземного ядра (оболочки) на основе тетраалкоксисиланов, на наш взгляд, в целом ряде случаев более перспективно применение функционализированных триалкоксисиланов, в первую очередь, – γ -меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС). В частности, это может обеспечить включение в органокремнеземную (o -SiO₂) оболочку КНЧ значительных количеств флуорофора (красителя).

Дополнительные возможности открываются при использовании в качестве ядер плазмонных КНЧ анизотропных частиц на основе МПТМС,

например, тороидальной формы, самопроизвольное формирование которых впервые продемонстрировано в работе [1]. Для таких композитных структур должен наблюдаться не только существенный (вплоть до среднего ИК-диапазона) батохромный сдвиг полосы ЛППР, но и значительное усиление электромагнитного поля вблизи их поверхности.

Цели данной работы заключались в следующем: 1) отработка методики синтеза сферических золотых частиц-ядер разного размера, 2) оптимизация условий формирования на таких ядрах однородных o - SiO_2 -оболочек на основе МПТМС, исключаящих нуклеацию и рост «побочных» (безъядерных) частиц o - SiO_2 , 3) изучение влияния содержания катализатора на кинетику формирования и роста, а также выход органокремнеземных тороидов (ОКТ) на основе МПТМС, 4) получение первичной информации об особенностях структуры таких ОКТ.

На первом этапе работы был синтезирован набор золей сферических частиц золота диаметром 10–80 нм путем многостадийного доращивания цитратным методом. Установлено, что эффективность доращивания значительно возрастает при снижении концентрации исходных («затравочных») частиц золота в системе.

Далее был проведен синтез o - SiO_2 -оболочек на золотых ядрах при разной концентрации катализатора (NH_4OH). Просвечивающая электронная микроскопия показала, что формированию однородной o - SiO_2 -оболочки способствует использование низкой концентрации катализатора. С ростом его концентрации вследствие коагуляции золотых наночастиц формируются полиядерные неоднородные структуры; одновременно образуется и большее количество побочных частиц o - SiO_2 .

На следующем этапе методом атомно-силовой микроскопии исследованы отдельные стадии формирования ОКТ при разном содержании NH_4OH . Показано, что увеличение концентрации катализатора приводит к росту скорости образования и выхода ОКТ.

Поскольку метод бестемплатного синтеза был использован впервые для получения таких анизотропных частиц, возникает необходимость изучения механизмов их формирования и особенностей структуры. Методами ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и колориметрического анализа было установлено, что, в отличие от сферических частиц, содержащих в основном тиольные группы, в составе ОКТ практически все SH-группы трансформированы в SS-связи. Вероятнее всего, именно образование дисульфидных связей способствует формированию частиц тороидальной формы.

Литература

1. Карцева М.Е., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М. Бестемплатный синтез органокремнеземных нанотороидов и создание плазмонных структур ядро/оболочка на их основе // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 357-359.

УДК 544

АЗИНЫ НА ОСНОВЕ β -ЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНОВ И ХЛОРИНОВ**Шкирдова А.О.¹, Замилацков И.А.¹**

¹ *Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: shkirdova95@mail.ru*

Был разработан новый подход для модификации тетрапиррольных соединений, основанный на реакции электрофильного замещения металло-комплексов порфиринов. С использованием разработанных методик были получены азины порфиринов, и были изучены их структурные и фотофизические свойства.

A new approach to functionalize tetrapyrrole compounds was developed based on the azine formation from the corresponding carbonyl derivatives, which were obtained by Vilsmeier's reaction. A new class of the compounds namely porphyrin azines were obtained and their structural and electronic parameters were studied.

Для более эффективного использования тетрапиррольных соединений в качестве фотосенсибилизаторов необходимо улучшать их хромофорные свойства. При этом азины проявляют уникальные структурные и электронные свойства, что позволяет использовать их в различных областях науки и техники [1-4].

Был разработан новый подход к функционализации порфиринов с образованием нового класса соединений, а именно порфириновых азинов, при этом азиновый линкер связывает два ароматических хромофора. Данные методики позволяют получать целевые соединения с высокими выходами и могут быть использованы для синтеза молекул с расширенной сопряженной системой, обладающих модифицированными оптическими свойствами.

В частности, по разработанным методикам были получены азины тетраэтилового эфира копропорфирина I и октаэтилпорфирина с различными алифатическими и ароматическими альдегидами, а также порфирин-хлориновые димеры с пиррофеофорбидами *a* и *d* (рис 1).

В результате систематического изучения полученных соединений при помощи ЭСП, РСА и квантово-химических расчетов было установлено, что азиновый фрагмент при наличии стерических возможностей имеет тенденцию быть в сопряжении с ароматическим заместителем. В некоторых случаях для достижения сопряженности нарушалась геометрия порфиринового макроцикла. Этот факт был

подтвержден при помощи рентгеноструктурного анализа (рис. 2). Также для димерных систем было установлено, что в возбужденном состоянии происходит эффективный перенос энергии с порфирина на хлориновый фрагмент.

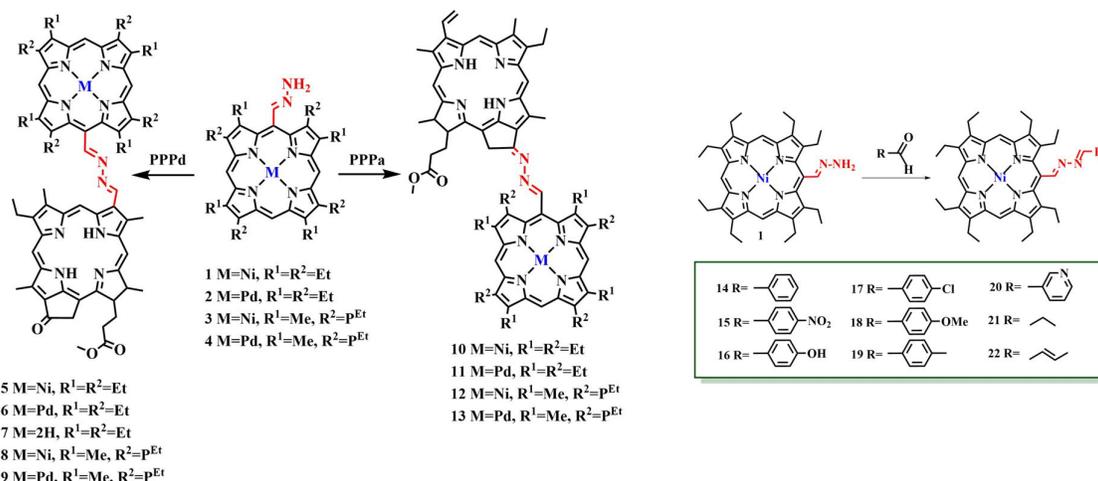


РИС. 1. СИНТЕЗ АЗИНОВ

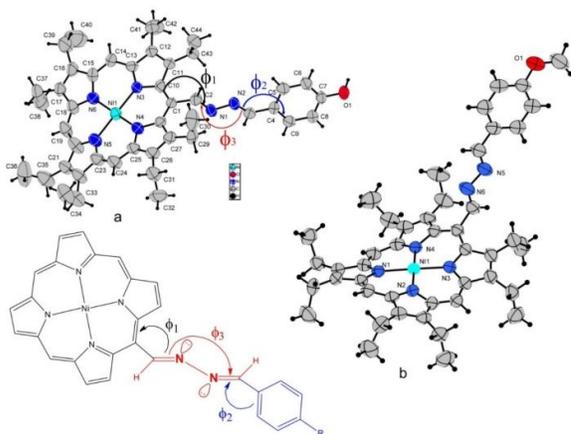


РИС. 2. СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ 16 (А) И 18 (Б)

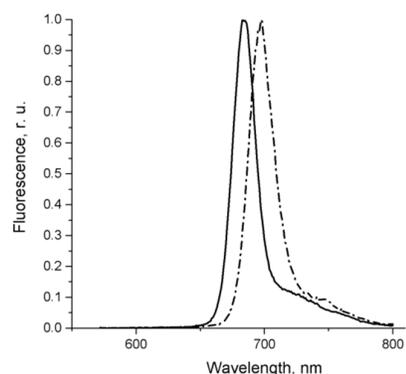


РИС. 3. СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СОЕДИНЕНИЙ 6 И 11

Литература

1. J. Jayabharathi, A. Thangamani, M. Padmavathy, B. Krishnakumar.//Medicinal Chemistry Research. 2007. V. 15. P. 431-442.
2. A. Gang, J. P. Tandon.//Transition Metal Chemistry. 1988. V. 13. P. 395-397.
3. V. M. Kolb, D. H. Hua, W. L. Duax.// The Journal of Organic Chemistry. 1987. V. 52. P. 3003-3010.
4. W. Tang, Y. Xiang, A. Tong.// The Journal of Organic Chemistry. 2009. V. 74. P. 2163-2166.

УДК 544.23.022.51.

СПЕКТРЫ И МЕХАНИЗМЫ ДИССИПАТИВНЫХ ПОТЕРЬ В КАНИФОЛИ

Шоршина А.С.

*Лаборатория структурообразования в дисперсных системах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: anuta3991@mail.ru*

Исследованы локальные области неупругости, установлены температурные области диссипативных процессов для обнаруженных локальных областей неупругости.

The local regions of inelasticity are studied, and the temperature regions of dissipative processes for the detected local regions of inelasticity are established.

Канифоль и эфиры канифоли имеют широчайшее практическое применение, однако ее физико-химические и физико-механические характеристики в зависимости от структуры и от температуры в режиме динамических внешних воздействий изучены недостаточно.

Целью данной работы является исследование локальных областей неупругости, установление температурных областей диссипативных процессов для каждой из обнаруженных областей локальной неупругости, расчет физико-химических характеристик и теоретический анализ возможных механизмов диссипативных потерь.

Для достижения этой цели были получены спектры внутреннего трения и температурные зависимости частоты свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в исследуемых системах.

В качестве образцов была исследован глицериновый эфир сосновой канифоли, состоящей в основном из смеси смоляных кислот 96% и 5% неомыляемых веществ. $\lambda=f(T, K)$ $\gamma=f(T, K)$ получены на релаксационном приборе «Горизонтальный крутильный маятник».

Полученные спектры внутреннего трения $\lambda=f(T, K)$ и температурные зависимости частоты свободных затухающих крутильных колебаний $\lambda=f(T, K)$ выявлены в интервале температур от -150°C до $+150^{\circ}\text{C}$ ряд локальных диссипативных процессов различной интенсивности и расположенных в области температур $T>40^{\circ}\text{C}$.

Наиболее интенсивным процессом является α - процесс, связанный со стеклованием канифоли и расположенный в области температур $T\approx 70\div 80^{\circ}\text{C}$.

Кроме α - диссипативного процесса на зависимостях $\lambda=f(T, K)$ и $\gamma=f(T, K)$ выявлен еще один интенсивный диссипативный процесс(

обозначен как C_1), который полностью перекрывается низкотемпературной областью α - процесса и наиболее отчетливо и наиболее отчетливо проявляется на спектрах $\lambda=f(T, K)$ при охлаждении системы $+150^\circ\text{C}$ до -150°C .

Повторный нагрев системы не позволяет по спектру $\lambda=f(T, K)$ выявить C_1 -диссипативный процесс, полностью поглощенный α -процессом, однако его присутствие фиксируется на температурной зависимости частоты $\gamma=f(T, K)$ в области температур от $+40^\circ\text{C}$ до $+70^\circ\text{C}$ (рис.1).

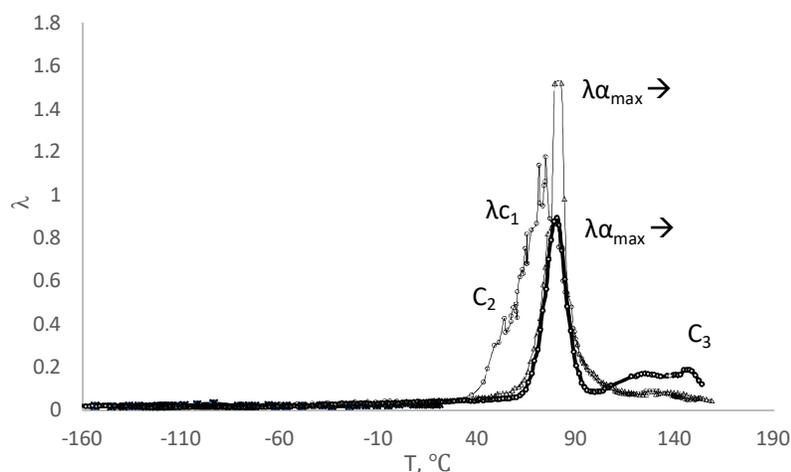


Рис.1. Зависимость логарифмического декремента от температуры

Расчет дефекта модуля (ΔG) по зависимости $\gamma=f(T, K)$ для α - и C_1 -процессов показывает, что α - процесс имеет релаксационный механизм диссипативных потерь ($\Delta G > 0$), а C_1 -процесс не является релаксационным ($\Delta G < 0$).

Выводы: описанная реакция α -подсистемы и C_1 -подсистемы на внешнее одинаковое воздействие свидетельствует о наличии в структуре канифоли как минимум двух квазинезависимых структурно кинетических подсистем, имеющих различное строение, но проявляющееся в одной области температу.

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

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

*Ученый секретарь –
Д.А. Попов*

УДК 621.039:543.544.42

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫБОРА АНИОНА СОЛИ НА
ЭКСТРАКЦИЮ ЛИТИЯ В СИСТЕМАХ
LiX – H₂O – B15C5 – CHCl₃, ГДЕ X – Cl⁻; ClO₄⁻; SCN⁻****Бездомников А.А., Демин С.В.**

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

Была определена экстракция катионов лития в системах LiX – H₂O – B15C5 – CHCl₃, где X – Cl⁻; ClO₄⁻; SCN⁻; в широком диапазоне концентраций соли и экстрагента. Одновременно с определением экстракции лития был определен переход экстрагента (B15C5) в водную фазу.

Extraction of lithium cations in systems (LiX – H₂O – B15C5 – CHCl₃, где X – Cl⁻; ClO₄⁻; SCN⁻) over a wide range of salt and extractant concentrations was determined. At the same time the determination of lithium extraction, the transition of the extractant to the aqueous phase was determined.

Рост коммерческого спроса на обогащение солей лития по Li-7 со стороны атомной промышленности вызывает потребность в создании новых мощностей по разделению изотопов лития. Однако имеющиеся в распоряжении технологии, основанные на COLEX процессе, являются небезопасными, из-за чего в последние годы существенно вырос интерес к альтернативным технологиям разделения изотопов лития. Наиболее интересными, в данном случае, являются технологии, основанные на экстракционном разделении изотопов лития краун-эфирами [1].

Несмотря на большое количество публикаций на данную тему, до сих пор не предложена достаточно эффективная система для разделения изотопов лития экстракций. Ряд последних статей Демина С.В. и его коллег [2 – 5] показал перспективность применения именно B15C5 в качестве экстрагента, а в качестве солей, по рассчитанным изотопным эффектам и определенным экспериментально, лучше всего подходят LiCl, LiClO₄ и LiSCN. Система, содержащая LiCl была подробно изучена, другие же системы до сих пор не были подробно изучены.

Данная работа является подготовительным этапом к изучению экстракционного разделения изотопов лития бензо-15-краун-5 эфиром на каскаде реакторов. Различными методами было определено, что наиболее оптимальной системой является система с тиоцианатом лития. Такая система имеет наибольший коэффициент экстракции при наименьшей рабочей концентрации соли и наименьшей вязкости рабочего раствора.

При этом, был определен переход B15K5 в водную фазу в процессе экстракции, для различных систем в широком диапазоне концентраций. Результаты показали, что при высоких концентрациях соли возможен резкий рост перехода экстрагента в водную фазу, что накладывает критические ограничения на концентрационный диапазон в системе с хлоридом лития, что согласуется с данными Костиковой Г.В. [6], но не критичны для системы с тиоцианатом лития. В случае с перхлоратом лития, с ростом концентрации соли переход экстрагента в воду стремится к нулю.

Для лучшего понимания причин перехода B15K5 в водную фазу была определена растворимость экстрагента в воде, в водных растворах солей, а также определено распределение B15K5 между дистиллированной водой и хлороформом.

Литература

1. *K.V.T. Ault, K. Brozek, L. Fan et al.* // Lithium Isotope Enrichment. 2012. P. 1–49.
2. *С. В. Демин, В. И. Жилов, А. Ю. Цивадзе* // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 705–709.
3. *Демин С. В., Жилов В. И., Цивадзе А. Ю.* // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 125–128.
4. *Л. И. Демина, Л. Г. Кузьмина, С. В. Демин и др.* // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1535–1543.
5. *С.В. Дёмин, А.В. Бочкарев, А.Ю. Цивадзе.* // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1661–1665.
6. *Костикова Г.В., Мальцева И.Е., Краснова О.Г., Шокурова Н.А., Жилов В.И.* // Известия Академии наук. 2018. № 12, с. 2188-2190.

УДК 544

**ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОВЕРХНОСТИ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ
МЕТОДОМ МАЛДИ****Доржинов А.Ю., Кунаков А.А., Пыцкий И.С.**

*Лаборатория физических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: ale-dorzhinov@yandex.ru*

Масс-спектрометрия на основе матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) была применена для изучения поверхности конструкционных материалов. Исследованы образцы металлов после испытаний в кислых высокотемпературных средах.

Mass spectrometry based on matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) was applied to study the surface of structural materials. Metal samples were studied after tests in acidic high-temperature environments.

Для работы в агрессивных условиях к конструкционным материалам предъявляются жесткие требования по прочности и стойкости. Поэтому изучение коррозии металлов, а также изменения химии и морфологии поверхности являются приоритетными задачами для определения пригодности и определения срока службы выбранных материалов [1]. Для решения этих задач широко применяется метод МАЛДИ. Метод является высокочувствительным, экспрессным, не требующим длительной пробоподготовки [2].

В работе были исследованы поверхности конструкционных материалов, подвергшиеся коррозии в высокотемпературных и сильно кислых средах. Построены двумерные диаграммы распределения продуктов коррозии по поверхности металлов. Идентифицированы сложные оксихлориды редких и рассеянных элементов.

Литература

1. Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Белова А.С., Буряк А.К. Обнаружение нитробензойных кислот и их солей на поверхностях конструкционных материалов методом масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73 №1. С. 46-45.
2. Заикин В.Г. // Масс-спектрометрия синтетических полимеров. М.: ВМСО. 2009. С. 48

УДК 544

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ, МОРФОЛОГИИ И ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «Al-Ni» В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

Котова О.А., Малкин А.И., Попов Д.А., Савенко В.И.

*Лаборатория физико-химической механики и механохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: kotovaolgaran@gmail.com*

Исследовано влияние продолжительности совместной механической обработки порошков алюминия и никеля на структуру, морфологию и фракционный состав композиционного порошка «Al-Ni».

The influence of the duration of joint machining of aluminum and nickel powders on the structure, morphology and fractional composition of the composite powder «Al-Ni» is investigated.

Исследование проводилось методами лазерно-оптической дифрактометрии, рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального микроанализа. Синтез композиционного порошка осуществлялся с использованием лабораторной мельницы-активатора с водным охлаждением АГО-2У в среде гексана при продолжительности от 3 до 21 минут.

В таблице 1 представлены значения постоянных решетки, размеров ОКР, микродеформации второго рода обоих компонентов в зависимости от продолжительности механической обработки.

Таблица 1 Зависимости характеристик микроструктуры порошковых проб образцов от продолжительности обработки

№№	t, мин	$a_{Al}, \text{Å}$	$a_{Ni}, \text{Å}$	$D_{Al}, 10^3 \text{Å}$	$D_{Ni}, 10^3 \text{Å}$	$\epsilon_{Al}, \%$	$\epsilon_{Ni}, \%$
1	0	4,0461	3,5203	4,970	7,7045	0,0616	0,0570
2	3	4,0454	3,5200	2,558	7,9884	0,2700	0,3000
3	5	4,0442	3,5190	2,683	2,8748	0,2922	0,2900
4	7	4,0439	3,5180	2,088	1,5636	0,3174	0,3300
5	9	4,0460	3,5216	0,509	0,4620	0,2389	0,2500
6	12	4,0432	3,5202	0,821	0,5440	0,3244	0,3500
7	15	4,0460	3,5230	0,121	0,1082	0,3914	0,4000
8	21	4,0490	3,5260	0,101	0,1083	0,6826	0,6530

Из представленных данных видно, что параметры решетки как Al, так и Ni изменяются не монотонно, хотя в среднем имеют тенденцию к возрастанию. Это можно интерпретировать как появление в кристаллитах напряжений, знак которых зависит от продолжительности обработки.

Оценка максимальных растягивающих напряжений по порядку величины дает значения для алюминия около 52 МПа и 348 МПа для никеля, что значительно ниже соответствующих пределов прочности.

Немонотонный характер изменения внутренних напряжений обусловлен, по-видимому, динамической рекристаллизацией в процессе механического нагружения материалов.

Обращает на себя внимание резкое снижение размеров ОКР обоих компонентов при продолжительности обработки более 7 минут. Микродеформации второго рода при этом резко возрастают. Данные рентгеноспектрального микроанализа позволяют предположить, что наблюдаемый эффект обусловлен гомогенизацией состава композиционного порошка, сопряженной с резким снижением размеров кристаллитов обеих фаз.

На рисунке 1 представлены зависимости среднего размера частиц и медианы распределения от продолжительности обработки.

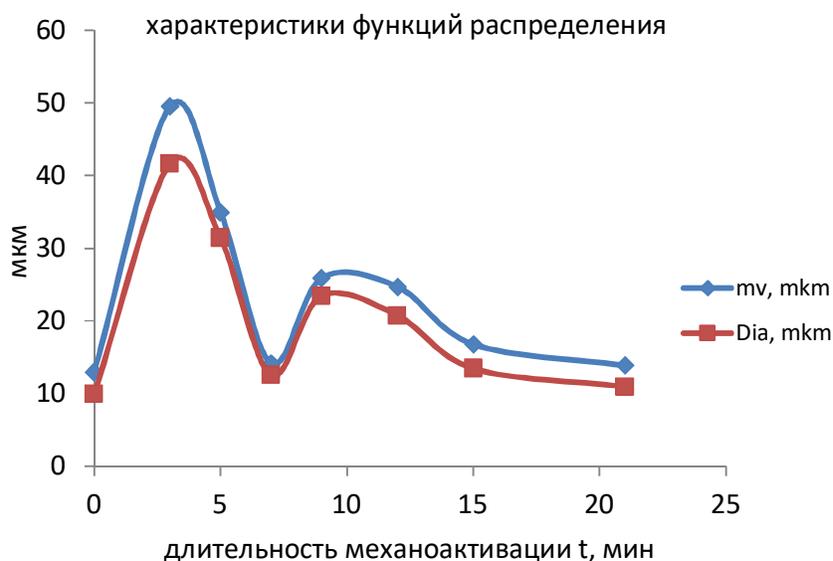


Рисунок 1 Зависимости среднего размера и медианы от продолжительности обработки

Положение локального минимума (7 минут) соответствует продолжительности обработки, отвечающий гомогенизации состава композиционного порошка.

Выражаем благодарность д.ф.-м.н. Ширяеву А.А. и центру коллективного пользования ИФХЭ РАН.

УДК 544

**МЕТОД МАЛДИ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗОВАВШЕЙСЯ НА КОНСТРУКЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛАХ ПОСЛЕ ПРЕБЫВАНИЯ В СРЕДЕ
ВУЛКАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ**

Кунаков А.А., Доржинов А.Ю.

*Лаборатория физических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: alekkunakov@yandex.ru*

Метод масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации был применен для изучения поверхности образцов смеси неорганических соединений. Данные образцы были изучены после испытаний в кислой среде вулканического газа.

Mass spectrometry method with Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization was used to study the surface of inorganic compounds mixture samples. These samples were studied after testing in acidic environment of volcanic gas.

Исследование поверхности дает важную информацию о ее структуре и химическом составе. На сегодняшний день, один из информативных и перспективных методов изучения поверхности является метод лазерной десорбции/ионизации. Данный метод широко используется для изучения биологических объектов, а также для исследования химии поверхности конструкционных материалов и ее изменения в процессе эксплуатации[1]. Также, с помощью данного метода, можно определить относительную степень коррозии по количеству и молекулярной массе образующихся кластеров[2].

В работе были исследованы образцы смеси неорганических соединений, образовавшейся в процессе испытания конструкционных материалов на коррозионную устойчивость в сильноокислой среде вулканического газа. Исследуемая смесь образовалась в виде твердых кристаллов на поверхностях кварца и пластика при температурах 650⁰С и 105⁰С соответственно. Были обнаружены высокомолекулярные кластеры сульфидов и оксидов редких и рассеянных элементов. Идентифицированы сложные комплексные ионы, содержащие различные металлы.

Литература

1. Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Белова А.С., Буряк А.К. Обнаружение нитробензойных кислот и их солей на поверхностях конструкционных материалов методом масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73. № 1. С. 46-51.
2. Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Зенкевич И.Г., Буряк А.К. Хроматографическое и масс-спектрометрическое исследование поверхностей конструкционных материалов после контакта с 1,1-диметилгидразином // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 6. С. 536-544.

УДК 544

**СОРБЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА НА ГИПЕРКАРБЕ
В УСЛОВИЯХ ВЭЖХ****Курнышева Ю.П.¹, Сайфутдинов Б.Р.¹, Курбатова С.В.²**

¹ *Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН,*

119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: kurnyshevay@mail.ru

² *Самарский национальный исследовательский университет имени акад. С.П. Королева
443011, Самара, ул. Академика Павлова, д. 1.*

Исследована зависимость удерживания производных 1,2,4-триазола на поверхности гиперкарба от структуры молекул сорбата, состава элюента и температуры в условиях обращённо-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показана роль специфических взаимодействий в сорбции из водно-ацетонитрильного раствора.

The dependence of the 1,2,4-triazole derivatives retention on the surface of a hypercarb on the sorbate molecules structure, the eluent composition and temperature under the conditions of reversed-phase high-performance liquid chromatography has been investigated. The role of specific interactions in sorption from water-acetonitrile eluent is shown.

Азотсодержащие гетероциклы представляют большой интерес для исследователей, поскольку, обладая биологической активностью и различными физико-химическими свойствами, позволяют создать новые лекарственные препараты, биосенсоры в электронике, ингибиторы коррозии и т.п. Изучение взаимосвязи между структурными характеристиками и свойствами таких соединений возможно с использованием широко применяемого метода высокоэффективной жидкостной хроматографии, позволяющего реализовать различные типы межмолекулярных взаимодействий.

Исследование селективности сорбции производных 1,2,4-триазола, содержащих окси- и гидроксигруппы в различных положениях триазольного фрагмента, связанные с насыщенными или ароматическими радикалами на пористом графитированном углероде, осуществляли методом обращённо-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Наличие заместителей в молекулах исследованных соединений, сильно отличающихся по электронному и пространственному строению, приводит к существенно различающейся сорбируемости на гиперкарбе. В докладе будет обсуждена зависимость селективности

сорбции исследованных веществ на гиперкарбе от физико-химических характеристик молекул адсорбатов.

Элюирование осуществляли в изократическом режиме водно-ацетонитрильным раствором, варьируя содержание органического модификатора в широких пределах. Использование гиперкарба в качестве сорбента обусловлено его способностью к качественному разделению различных изомеров и структурно-близких соединений. При удерживании азолов на его поверхности сказывается влияние так называемого эффекта полярного удерживания, связанного с электростатическими взаимодействиями между полярными молекулами адсорбатов и индуцированными зарядами на поверхности сорбента. Данные особенности проявляются в высоком удерживании на гиперкарбе адсорбатов с высокими значениями дипольного момента. Также было рассмотрено влияние температуры на характеристики удерживания. Рассчитанные нами значения стандартной мольной энтальпии (ΔH^{0318}), энтропии (ΔS^{0318}) и стандартной мольной энергии Гиббса (ΔG^{0318}) свидетельствуют об экзотермичности процесса адсорбции и самопроизвольном его протекании.

УДК 543.63; 543.544; 004.8

**СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПРЕДСКАЗАНИЯ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ****Матюшин Д.Д.**

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-
спектрометрии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: dm.matiushin@mail.ru*

Новые методы предсказания индексов удерживания с помощью машинного обучения и их сравнение с ранее разработанными методами: аддитивными схемами, сверточными нейронными сетями, молекулярно-статистическим методом.

New methods for predicting retention indices using machine learning and comparing them with previously developed methods: linear models, convolutional neural networks, and the molecular-statistical method.

Количество соединений в база данных для которых приведена информация об индексе удерживания сравнительно невелико по сравнению с количеством всех известных соединений. В то же время во многих работах показано [1], что индексы удерживания могут быть использованы для идентификации неизвестных соединений методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией.

Задача предсказания газохроматографического индекса удерживания (ИУ) по сути легко сводится к задаче предсказания константы адсорбционного или межфазного равновесия в области Генри по структуре соединения.

Методы предсказания ИУ могут быть условно разделены на две основные категории — методы основанные на молекулярном моделировании адсорбционных процессов и методы основанные на эмпирических формулах и машинном обучении.

В рамках данной работы выполнена разработка новых методов предсказания индексов удерживания с использованием методов машинного обучения: глубокой «остаточной» (residual) нейронной сети сложной архитектуры и градиентного бустинга (gradient boosting).

Нейронная сеть состоит из двух параллельных нейронных сетей, глубокой «остаточной» (residual) нейронной сети, состоящей из трех блоков, каждый из которых состоит из двух полносвязанных слоёв (1024 нейрона) и нейронной сети из двух полносвязанных (dense) слоев с 90 скрытыми нейронами. Выход этих сетей объединяется и, посредством еще двух слоев, преобразуется в индекс удерживания. Входными данными для

этих сетей служат «круговые молекулярные отпечатки» (circular molecular fingerprints) и молекулярные дескрипторы. Входное представление молекулы рассчитывается с помощью пакета Chemical Development Kit

Предсказания ИУ выполняются для различных жидких неподвижных фаз: неполярных, таких как полидиметилсилоксан и 5%-фенил полидиметилсилоксан, промежуточной полярности, таких как 50%-фенил полидиметилсилоксан и 6%-цианопропил полидиметилсилоксан и полярных (полиэтиленгликоль).

Среднее процентное отклонение при предсказании в большинстве случаев не превосходит 3%, среднее абсолютное отклонение составляет 30-50 единиц в зависимости от неподвижной фазы и от класса соединения.

Выполнено сравнение всех существующих методов предсказания ИУ для соединений различных классов и различных неподвижных фаз. Рассмотрены методы, разработанные в рамках данной работы, метод основанный на глубокой сверточной нейронной сети [1], молекулярно-статистический метод [2], а так же метод основанный на инкрементах функциональных групп. Изучена возможность совместного использования различных методов.

Литература

1. *Matyushin D.D., Sholokhova A.Y., Buryak A.K. // Journal of Chromatography A. 2019. V. 1607. С. 460395.*
2. *Матюшин Д.Д., Буряк А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. №. 2. С. 204-211.*

УДК 544.77.051 + 544.773.43

ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Мельник К.Е., Емельяненко К.А.

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: kottis.st@gmail.com*

В работе представлен метод получения наночастиц с помощью наносекундного лазера. Для дисперсий полученных частиц были исследованы эволюции размеров и ζ -потенциалов. Предложен метод получения устойчивых дисперсий меди без использования ПАВ.

This study presents an approach of nanoparticle fabrication via nanosecond laser treatment. On the basis of study of evolution of size-distribution and zeta-potentials for nanoparticle dispersions obtained by different treatment regimes, method of fabrication of stable Cu nanofluids is proposed.

Использование НЧ в виде коллоидных жидкостей – наножидкостей имеет большой потенциал в медицине, технологии и биотехнологии.

Известно, что наножидкости обладают невысокой стабильностью – это связано со склонностью наночастиц к агрегации и седиментации. Для решения этой проблемы мы применили новый метод получения дисперсий наночастиц с помощью обработки нанотекстурированных металлических поверхностей в водной фазе с применением ультразвука. Нанотекстурированные поверхности получали с помощью наносекундного лазера. Было исследовано влияние режима получения наночастиц меди, а также метода их стабилизации в дисперсии на параметры и время жизни дисперсий.

На основе метода динамического светорассеяния были изучены изменение во времени размеров и ζ -потенциалов полученных частиц в водных и неводных дисперсиях. Было показано, что параметры лазерной обработки, т. е. энергия и длительность лазерного импульса, скорость движения лазерного пучка существенным образом влияют как на распределение наночастиц по размерам, так и на их ζ -потенциалы, что указывает на различие в химическом составе частиц. При этом, хотя агрегация и растворение наночастиц могут приводить к дестабилизации дисперсий, было показано, что подбор режима лазерной обработки позволяет получить высокоустойчивые дисперсии меди. С целью дальнейшего увеличения устойчивости были изучено влияние различных ПАВ, в том числе полиэлектролитов, на стабильность дисперсий.

УДК 543.544.5.068.7, 577.112

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПЕПТИДОВ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРОВ ЛЕЙЦИНА

Милюшкин А.Л.

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: lex-miles@yandex.ru*

Изучено влияние стерического эффекта на разделение дипептидов на пористом графитированном углероде. В качестве модельных соединений использованы изомеры дилейцина, состоящие из трет-лейцина и норлейцина. Радикал, находящийся наиболее далеко от заряженной функциональной группы, влияет на удерживание больше. Порядок элюирования изомеров дилейцина сильно зависит от кислотности элюента. Важное значение имеет относительное расположение заряженных и стерически громоздких групп.

A steric effect for separation of dipeptides on porous graphitic carbon is studied. Dileucine isomers consisting of tert-leucine and norleucine are used as a model. The farthest from the charged functional group residue affects retention more. The order of elution of dileucine isomers depends heavily on the eluent acidity. The relative placement of charged and sterically bulky groups is important.

Дифференциации изомеров лейцина, в том числе масс-спектрометрическими методами, посвящено значительное число работ. Тем не менее такие задачи по-прежнему сопряжены с рядом трудностей. Большинство работ посвящено лейцину (Leu) и изолейцину (Ile) — незаменимым аминокислотам. Работ по дифференциации других изомеров лейцина меньше, однако эта задача имеет существенное значение ввиду биологической и биохимической важности пептидов, построенных из их аминокислотных остатков.

Из 4 изомеров лейцина возможно построить 16 разных структурных изомеров дилейцинов. 4 из них будут состоять из одинаковых аминокислот, а остальные — из разных.

Наиболее отличающимися по строению бутильного радикала являются трет-лейцин (Tle) и норлейцин (Nle). Каждый из дипептидов Tle-Nle и Nle-Tle имеет н-бутильный и трет-бутильный радикал, расположенный или у N-конца, или у C-конца в зависимости от конкретного пептида.

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии проведено исследование удерживания дипептидов, построенных на основе изомеров аминокислоты лейцин. Элюирование проводилось при различных режимах в обращенно-фазовом варианте с подвижной фазой ацетонитрил/вода. Исследовано влияние кислотных и щелочных модификаторов на последовательность выхода изомеров дипептидов при элюировании на хроматографических колонках с различными сорбентами.

При элюировании в кислотной среде протонируется аминная функциональная группа, а при элюировании в щелочной — депротонируется карбоксильная. Заряженный N- или C-конец сольватирован в растворе и не взаимодействует сильно с поверхностью сорбента.

При использовании кислотных элюентов Nle-Tle элюируется раньше Tle-Nle, а при использовании щелочных, наоборот, Tle-Nle элюируется раньше, чем Nle-Tle. Для пары изомеров Nle-Tle и Tle-Nle наблюдается существенно большая эффективность разделения на углеродном сорбенте, чем на колонках с другими сорбентами.

На примере модельных смесей дипептидов продемонстрирован ранее не наблюдавшийся тип селективности при разделении на углеродных сорбентах. При разделении подверженных ионизации молекул, содержащих линейные и разветвленные углеводородные заместители, наибольшее влияние на удерживание оказывает геометрическая форма заместителя, расположенного вдали от заряженного центра, в то время как заместитель вблизи заряженного центра играет меньшую роль. Данная картина наблюдается как для кислотных, так и для щелочных элюентов при элюировании на углеродных сорбентах, в то время как на алкилсиликагелях такие молекулы выходят почти одновременно.

Обнаруженная закономерность (эффективное разделение изомеров имеющих практически одинаковую «форму» и химическую природу, но отличающихся расположением заряженного центра у разветвленного или неразветвленного заместителя) может быть использована для анализа сложных смесей, содержащих множество изомеров близких по структуре.

УДК 544.77.023.5

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «МЕТАЛЛ–БОР» В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

**Рязанцева А.А.^{1,2}, Ключев В.А.¹, Малкин А.И.¹, Попов Д.А.¹,
Савенко В.И.¹**

¹ Лаборатория физико-химической механики и механохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

² АО «ГосНИИмаш»

606002, Нижегородская обл., г. Дзержинск, проспект Свердлова, д. 11 А
e-mail: petalenal@inbox.ru

Выполнены сравнительные исследования фракционного состава и структурно–морфологических характеристик композиционных порошков «А1–2В» и «Тi–2В», полученных методом механического легирования.

Comparative experimental investigations of fractional content, structure and morphology of composite «А1–2В» and «Тi–2В» powders, obtained by mechanical alloying, are performed.

Использование композиционных порошков систем «А1–2В» и «Тi–2В» в составе энергетических материалов является одним из перспективных направлений физики горения и взрыва. Для достижения значимого эффекта от их применения необходимо подобрать рациональные кинетические параметры воспламенения и горения, которые существенно зависят от фракционного состава и структурно–морфологических характеристик порошков. По этим причинам представляется целесообразным исследование кинетики формирования композиционных порошков. В данной работе представлены результаты сравнительных исследований влияния продолжительности обработки на структуру, морфологию и фракционный состав композиционных порошков «А1–2В» и «Тi–2В».

В экспериментах использовались порошки алюминия марки АСД–1, титана марки ПТС–1 и аморфного бора марки Б–99В. Обработка порошковых смесей осуществлялась в лабораторной планетарно–центробежной мельнице–активаторе с водяным охлаждением АГО–2У при загрузке смеси 10 г, шаровой загрузке – 100 г шаров диаметром 6 мм из сплава ШХ–15, скорости вращения барабанов 1061,5 об/мин. Продолжительность обработки составляла от 3 до 21 мин. В качестве размольной среды использовался химически чистый гексан.

Кинетика изменения фракционного состава систем «А1–2В» и «Тi–2В» в зависимости от времени обработки представлена на рисунке 1.

Средние размеры частиц «А1–2В» и медиана распределения относительного объема наиболее быстро возрастают на начальной стадии механоактивации, при продолжительности обработки 3–7 мин.

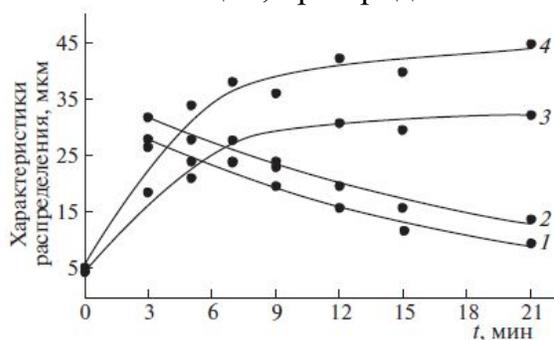


РИС. 1. Зависимости среднеобъемного размера частиц и медианы распределения относительного объема от времени обработки: 1,2 – средний размер и медиана в композиции «Ti–2В»; 3,4 – средний размер и медиана в композиции «А1–2В»

«Ti–2В» предел текучести титана на порядок выше, чем у алюминия, поэтому монотонное снижение среднего размера частиц и медианы распределения имеет место вплоть до максимальной продолжительности обработки. Внедрение частиц бора приводит к снижению роли «холодной сварки». Морфология композиционных частиц свидетельствует о преимущественно вязком характере разрушения.

Зависимости основных характеристик микроструктур алюминиевой и титановой составляющих композиционных порошков от продолжительности обработки в гексане представлены в таблице 1.

t, мин	Al		Ti		
	$D_{\text{окр, нм}}$	$a, \text{Å}$	$D_{\text{окр, нм}}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
0	115	4.0494(1)	112	2.950(1)	4.683(1)
3	108.5	4.0487(4)	26	2.951(1)	4.686(1)
5	39.5	4.0451(2)	23	2.950(1)	4.685(1)
7	39.2	4.0411(2)	23	2.950(1)	4.689(2)
9	61.9	4.0475(5)	18	2.949(2)	4.689(2)
12	84.8	4.0474(5)	16	2.948(3)	4.693(2)
15	50.2	4.0470(6)	15	2.950(7)	4.699(7)
21	43.4	4.0482(4)	10	2.948(12)	4.708(11)

Таблица 1. Размеры ОКР и постоянные решетки металлического компонента систем «А1–2В» и «Ti–2В»

Авторы выражают благодарность А.Д. Алиеву и А.А. Ширяеву.

Происходит укрупнение частиц смеси «А1–2В» за счет низкой величины предела текучести алюминия. С увеличением продолжительности процесс укрупнения тормозится и изменение основных статистических параметров фракционного состава становится немонотонным.

Процессы разрушения и «холодной сварки» уравниваются. Морфология частиц композиционного порошка свидетельствует о квазихрупком характере разрушения. В системе

Основным результатом работы является определение количественных закономерностей формирования структурно–морфологических характеристик и фракционного состава композиционных порошков «А1–2В» и «Ti–2В».

УДК 544

**ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
СТОЙКОСТИ**

Сатаева Н.Е., Емельяненко К.А.

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: sataeva.nata@yandex.ru*

Нами было показано, что обработка поверхности импульсным наносекундным лазером позволяет получать супергидрофобные покрытия, характеризующиеся высокой механической стойкостью и быстротой получения в промышленных масштабах.

We have shown that surface treatment by a pulsed nanosecond laser makes it possible to obtain superhydrophobic coatings characterized by high mechanical resistance and rapid production on an industrial scale.

Технологическое применение алюминиевых сплавов в различных областях постоянно растет. Один из перспективных методов увеличения срока службы материалов на основе алюминиевых сплавов заключается в придании их поверхности супергидрофобных свойств. Для обеспечения экстремальных смачивающих свойств, а именно углов смачивания выше 150° и углов скатывания ниже 10° , требуется, с одной стороны понизить поверхностную энергию материала, а с другой-обеспечить ей многомодальную шероховатость, характеризующуюся как микро, так и наноэлементами.

Обработка поверхности лазером имеет несколько важных преимуществ по сравнению со многими другими поверхностными методами текстурирования. Главным из них является то, что высокая мощность излучения при взаимодействии с конденсированной средой в присутствии атмосферных газов сопровождается химическими реакциями. Поверхностные соединения, образующиеся при обработке поверхности, значительно влияют на физико-химические свойства поверхностных слоев. Кроме того, абляция материала при высоких поглощенных энергиях приводит к формированию текстуры поверхности, характеристики которой контролируется параметрами лазерного излучения. Наконец, комбинация уменьшения размеров зерна с высокими внутренними напряжениями, вызванные быстротой процессов нагрева/охлаждения, позволяет гибко контролировать механические свойства поверхности. В результате, образуется поверхность с наноэлементами текстуры, характеризующимися развитой

поверхностью и высокой механической стойкостью. Комбинация лазерного текстурирования с последующей хемосорбцией фторированного гидрофобного агента является перспективным способом значительно повысить абразивную износостойкость при одновременной хорошей химической стойкости покрытия в разных условиях эксплуатации.

Ранее, с применением методов наносекундной лазерной обработки и целенаправленного использования механизмов управления фазовым и структурным составом поверхности в нашей лаборатории удалось получить супергидрофобные покрытия на алюминии, стойкие как к абразивной нагрузке, так и к нагрузкам, возникающим в циклах кристаллизации-плавления.

Однако, к недостаткам полученных ранее покрытий можно отнести достаточно низкую скорость лазерной обработки поверхности от $0.1 \text{ мм}^2/\text{с}$ до $1 \text{ мм}^2/\text{с}$, что снижает ценность полученных покрытий для промышленности.

Целью данной работы являлась оптимизация режимов обработки алюминия для существенного увеличения скорости обработки поверхности без снижения функциональных свойств. Для решения этой задачи мы проанализировали физико-химические условия образования необходимой морфологии, химического и фазового составов и провели направленный поиск режимов обработки, обеспечивающих необходимые функциональные свойства. Было показано, что оптимизация режима обработки поверхности может многократно повысить производительность без ухудшения функциональных свойств полученных покрытий. Были найдены режимы, проявляющие стойкость к абразивному износу, а также в циклах кристаллизации-плавления и, при этом характеризующиеся высокой скоростью получения от $1.3 \text{ мм}^2/\text{с}$ до $4 \text{ мм}^2/\text{с}$. Данные образцы сохраняют высокие значения углов смачивания (166° - 168°) и низкие значения углов скатывания (4° - 6°) после 100 циклов кристаллизации-плавления. А также выдерживают 10 часов непрерывной абразивной нагрузки. Углы смачивания и скатывания после 10 часов равны, соответственно, 150° - 154° (рис. 1, а) и 41° - 69° (рис. 1, б).

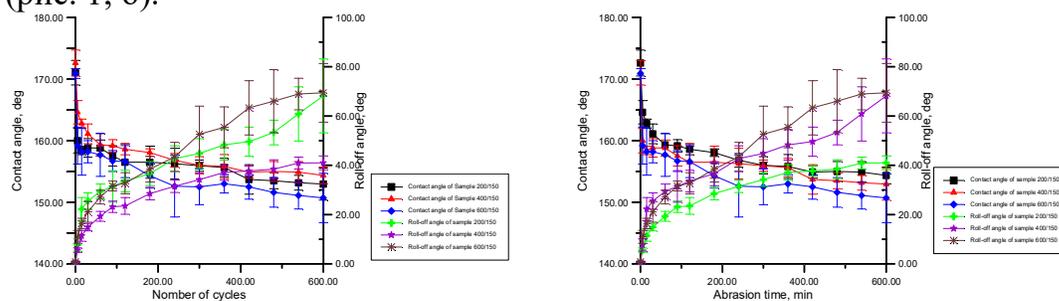


Рис. 1 Зависимость углов смачивания и скатывания от (а) количества циклов кристаллизации- плавления, (б) от времени абразивной нагрузки.

УДК 544.032

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ФОРМОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР¹

**Соловцова О.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е.,
Хозина Е.В., Князева М.К., Фомкин А.А.**

*Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН
Институт Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
Академии Наук (ИФХЭ РАН), Россия, Москва, e-mail: o.solovtsova@phyche.ac.ru*

Проведено исследование влияния различных видов связующих и давления формования на структурно-энергетические характеристики, плотность и механические свойства формованных композитных адсорбентов на основе металлоорганических каркасных структур (МОКС), а также на их адсорбционные характеристики применительно к системам аккумулирования метана.

The effects of various types of a binder and compacting pressure on the structural-energy characteristics, density, mechanical and adsorption properties of the shaped MOF-based composite adsorbents were studied with a view of their use in adsorption natural gas (ANG) storage.

В работе определены оптимальные значения давления компактирования и вид связующего, позволяющие сохранить в значительной степени пористую структуру исходных МОКС на основе меди, алюминия и циркония (Cu-BTC, Al-BTC, Zr-BDC, где BTC - 1,3,5-бензолтрикарбоксилат и BDC - 1,4-бензолдикарбоксилат), а именно удельную площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) и объем пор (W_0), и, вместе с тем, увеличить его плотность и прочность. Из анализа изменения структуры композита в зависимости от используемого связующего (латекс, хитозан, производные целлюлозы, поливиниловый спирт (ПВС) по сравнению с исходными МОКС следует, что водный раствор ПВС является оптимальным для получения достаточно прочных композитов на основе всех исследованных МОКС с развитой пористостью.

Обнаружены различия в характере зависимостей $S_{\text{ВЕТ}}$ исследованных МОКС и их композитов от приложенного давления компактирования (Рис. 1). Так, при увеличении давления компактирования от 0 до 240 МПа наблюдается плавное снижение величины $S_{\text{ВЕТ}}$ образцов Cu-BTC и Zr-BDC.

¹ Работа выполнена в рамках государственной научной программы Российской Федерации N 0067-2019-0011, номер государственной регистрации НИОКР АААА-А19-119111590053-4.

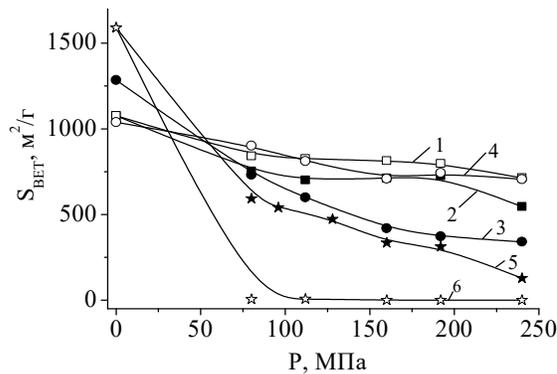


Рисунок 1. Зависимость $S_{\text{ВЕТ}}$ формованных МОКС, от приложенного давления формования: 1-Сu-VTC/ПВС; 2- Сu-VTC; 3 - Al-VTC; 4 - Al-VTC/ПВС; 5 - Zr-BDC; 6-Zr-BDC/ПВС

Измерения прочности исследованных МОКС методом Бринелля показали, что компактирование при давлениях 140–170 МПа позволяет достичь максимальных для образцов значений в 1.5-3 НВ. Дальнейшее увеличение давления компактирования приводит к их разрушению.

На основании полученных данных определены оптимальные условия формования композитов на основе Cu-VTC и Zr-BDC, а именно давление компактирования, равное 160 МПа, и использование ПВХ в качестве связующего. Формование Al-VTC при 160 МПа без связующего позволяет получить достаточно прочный материал (1.0 НВ) с $S_{\text{ВЕТ}} \sim 470 \text{ м}^2/\text{г}$.

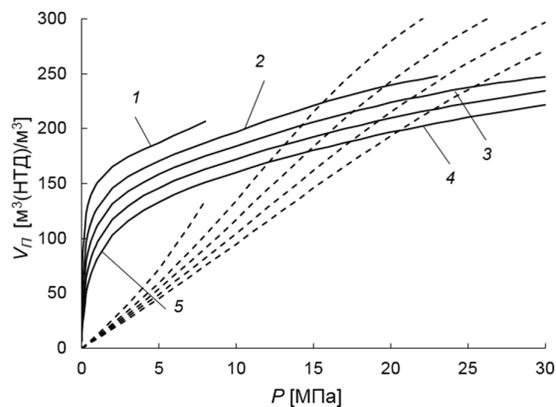


Рисунок 2. Зависимости удельной объемной емкости АПГ (сплошные линии) и КПГ (пунктирные линии) на основе образца Cu-VTC/ПВС при температуры, К: 1 – 243; 2 – 273; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333.

система АПГ является более эффективной, чем СПГ. При этом, наибольшая эффективность АПГ системы достигается при давлениях метана, равных 5.5–6.5 МПа.

При температуре 243 К емкость данной АПГ системы при 8 МПа превышает $200 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$, а при 273 К и давлении 10 МПа достигает $190 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$, что свидетельствует об эффективности применяемой технологии получения прочных и плотных адсорбентов на основе композитов МОКС с использованием ПВХ в качестве связующего.

При этом падение величины $S_{\text{ВЕТ}}$ происходит в большей степени у образцов Cu-VTC и Zr-BDC, формованных без связующего. Наиболее резко уменьшается $S_{\text{ВЕТ}}$ порошка Al-VTC. Более того, в образцах Al-VTC со связующим, компактирование приводит к полной деградации пористой структуры адсорбента, что выражается падением площади поверхности по БЭТ практически до нуля.

Формованный композит Cu-VTC/ПВС оказался наиболее прочным и стабильным, его плотность упаковки оптимальна, что позволяет рассматривать его как потенциально эффективный адсорбент в системах адсорбционного хранения природного газа (АПГ). Действительно, сравнение объемной емкости системы АПГ по метану на основе Cu-VTC/ПВС в качестве адсорбента с данными для СПГ хранения, показало, что в диапазоне давлений 0–19 МПа

УДК 543.054, 543.062, 543.51

**СРАВНЕНИЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И
МИКРОСОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ШПРИЦЕ
ПРИ ПРОБОПОДГОТОВКЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ К
ПОСЛЕДУЮЩЕМУ ГХ-МС ОПРЕДЕЛЕНИЮ БИОМАРКЕРОВ
РАЗЛИЧНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

Хесина З.Б.^{1,3}, Паутова А.К.², Ревельский А.И.^{1,2}, Соболев П.Д.¹

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

² ФНКЦ РР, НИИ Общей реаниматологии им. В.А. Неговского

³ ИФХЭ РАН, Лаборатория физико-химических основ хроматографии и масс-спектрометрии, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, к. 4;

e-mail: maldi-ms@yandex.ru

Разработана методика пробоподготовки и ГХ-МС определения биологических жидкостей с использованием микросорбционного концентрирования в шприце, показаны преимущества разработанного подхода по сравнению с жидкость-жидкостной экстракцией, заключающиеся в эффективной очистке проб от мешающих компонентов.

The methodology for sample preparation and GC-MS determination of biological fluids using micro sorption concentration in a syringe was developed, the advantages of the developed approach compared with liquid-liquid extraction, consisting in the effective cleaning of samples from interfering components, are shown.

Индольные и фенилкарбоновые кислоты (ФКК) – являются биомаркерами различных заболеваний, вызванных нарушением метаболизма альфа-аминокислот. Методика одновременного определения соединений фенольной и индольной структуры в биологических жидкостях пациентов позволит улучшить понимание взаимосвязи процессов, протекающих в организме пациента и, возможно, провести раннюю диагностику заболевания. Однако биологические жидкости реанимационных пациентов являются крайне сложными для анализа матрицами в связи с повышением фонового содержания многих компонентов проб и усилением матричных эффектов.

В настоящей работе описана разработка методики одновременного скрининга соединений фенольной и индольной структуры, проведено сравнение различных подходов к пробоподготовке (ЖЖЭ и МЕРS). Разработанный подход с применением МЕРS, в отличие от ЖЖЭ, позволяет извлечь одновременно ФКК и индольные кислоты из биологических жидкостей реанимационных пациентов, а подбор оптимальных условий дериватизации аналитов делает возможным

количественное определение целевых компонентов в клинически значимом диапазоне методом газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС).

Пробоподготовка с использованием MEPS является более экспрессной и простой в автоматизации, чем ЖЖЭ. Помимо этого, маленькая ёмкость сорбента, используемого в MEPS, позволяет эффективно очистить пробы от мешающих стеринных компонентов, а поток снизу-вверх, являющийся важным функциональным отличием MEPS от других методов извлечения, позволяет более эффективно сконцентрировать и, после этого, количественно и воспроизводимо измерять содержание аналитов. Использование данного вида пробоподготовки сможет упростить внедрение способа ГХ-МС определения микробных метаболитов альфа-аминокислот в клиническую практику и проведению ранней диагностики заболеваний.

УДК 661.865:66.081

СОрбЦИОННАЯ ОЧИСТКА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
1250747 Москва, Миусская площадь, д. 9;
Email: kontat@list.ru*

Исследована сорбционная очистка фосфорной кислоты от ионов железа и алюминия с помощью ионообменных смол в зависимости от типа смолы, температуры, соотношение Т/Ж. Аминофосфоновая смола проявляет селективность к ионам железа, степень извлечения ионов железа и алюминия с помощью сульфо-фосфоновой смолы практически одинакова. Сульфокатиониты проявляют слабую адсорбционную способности к изучаемым ионам.

The sorption purification of phosphoric acid from iron and aluminum ions using ion-exchange resins was studied depending on the type of resin, temperature, and S/L ratio. Aminophosphonic resin exhibits selectivity to iron ions, the degree of extraction of iron and aluminum ions using sulfonophosphonic resin is almost the same. Sulfocationites exhibit weak adsorption ability for the studied ions.

В экстракционной фосфорной кислоте, полученной в результате кислотной переработки фосфатного сырья, присутствует значительно количество катионных примесей. Наряду с редкоземельными элементами и кальцием в фосфорной кислоте присутствуют такие примеси как железо и алюминий, извлечение которых вызывает некоторые трудности. Поиск сорбентов для очистки фосфорной кислоты от этих примесей является актуальной задачей и являлось целью представленной работы.

Исследования проводили в статическом режиме из растворов фосфорной кислоты с концентрацией 26 мас.% по P₂O₅, что с использованием гелевой смолы КУ-2 и макропористой МТС 1600, содержащих сульфоновую функциональную группу, МТС9500 (аминофосфоновую) и МТС9570 (сульфоную и фосфоновую). Содержание железа и алюминия в растворе фосфорной кислоты составляло 700 и 1500 мг/л.

Исследования показали, что смолы, содержащие фосфоновые группы МТС9500 и МТС9570 обладают большей сорбционной способностью к ионам Fe³⁺ и Al³⁺, чем сульфокатиониты. Смола МТС9500 селективна к ионам железа по сравнению к ионам алюминия, в то время как у смолы

MTS9570 селективность отсутствует. Макропористый сульфокатионит МТС-1600 имеет более высокую сорбционную емкость по сравнению с гелевым катионитом КУ-2 благодаря лучшим текстурным характеристикам (рис. 1).

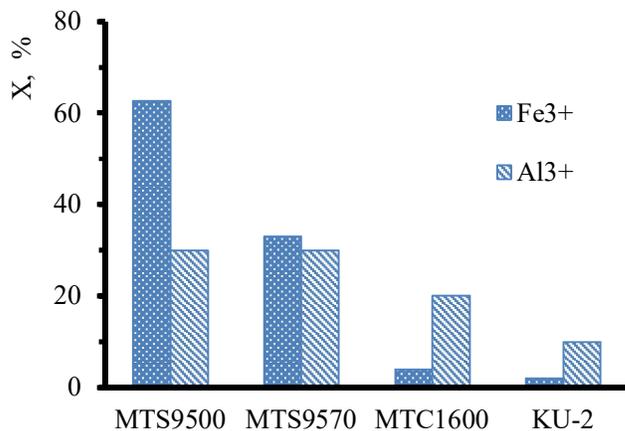


Рис. 1. Сорбции Fe³⁺ и Al³⁺ на различных смолах

Высокую способность к поглощению ионов железа и алюминия фосфоновыми функциональными группами в отличие от сульфоновых можно объяснить образованием фосфатных комплексов в растворах концентрированной фосфорной кислоты.

С увеличением соотношения твердой и жидкой фаз степень извлечения катионных

примесей возрастает. При соотношении сорбента и кислоты 3/10 достигается полное извлечение ионов железа на МТС9500, в то время как на МТС9570 только 88%. При этом соотношении степень извлечения ионов алюминия составляет порядка 60% на МТС9500 и МТС9570.

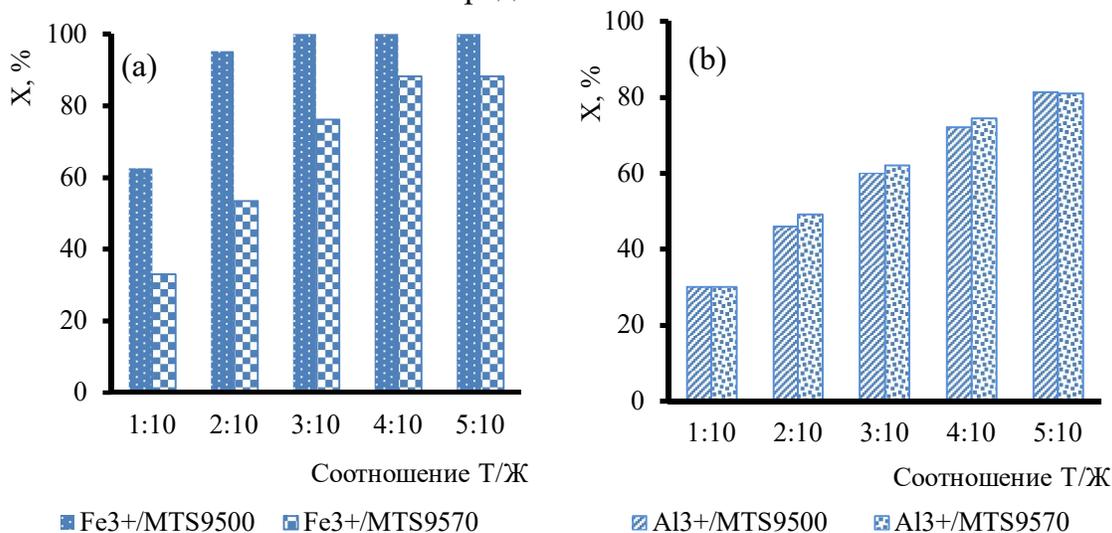


Рис. 2. Сорбции Fe³⁺ (a) и Al³⁺ (b) на МТС9500 и МТС9570 смолах при разных соотношении Т/Ж.

Температура процесса в интервале 25-70°C практически не оказывает влияния на сорбцию и степень извлечения изменяется не более, чем на 3%.

Исходя из полученных результатов можно заключить, что катиониты, содержащие фосфоновые группы пригодны для адсорбции Fe³⁺ и Al³⁺ из фосфорной кислоты и необходимы дальнейшие исследования в динамическом режиме.

УДК 544.72:544.08

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КАПЛИ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ НИЗКИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Чулкова Е.В.

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: chulkova_liza@mail.ru*

В настоящей работе представлен новый подход к исследованию свойств сидящих капель, таких как поверхностное натяжение, углы смачивания поверхности жидкостью, работа адгезии капель водной фазы к супергидрофобной поверхности, контактный диаметр и объём капли при низких отрицательных температурах. Изучены температурные зависимости поверхностного натяжения и отношения поверхностного натяжения к плотности для переохлаждённых капель водной фазы и 0.5М водных растворов солей NaCl, KCl, LiCl, CsCl, CaCl₂. Изучено влияние типа катиона на поверхностное натяжение перечисленных растворов в интервале температур от +20 до -1.5 °С. Обнаружено, что отношение поверхностного натяжения к плотности водных растворов хлоридов следует прямой последовательности Хофмайстера только для одновалентных катионов Na⁺, K⁺, Li⁺ и Cs⁺.

In this study we have performed the new method of studying of liquid droplet parameters, such as surface tension, contact angles, work of adhesion of water and brine droplets to superhydrophobic coating, contact diameter and volume of droplet under subzero temperatures. The temperature dependences of surface tension and the ratio of surface tension to density of supercooled water and aqueous alkali metal halides solutions with cations Na⁺, K⁺, Li⁺, Cs⁺, Ca²⁺ were studied. The effect of the cation type on the surface tension in the range of the temperatures from +20 to -1.5 °C was also investigated. It was discovered, that the ratio of surface tension to density of aqueous solutions of alkali metal halides follows the direct Hofmeister sequence only for monovalent cations Na⁺, K⁺, Li⁺ и Cs⁺.

Водные растворы солей хлоридов щелочных металлов с катионами Na⁺, K⁺, Li⁺, Cs⁺, Ca²⁺ широко применяются в различных сферах промышленности и науки. Концентрационные зависимости поверхностного натяжения для большинства неорганических солей ранее были детально исследованы при комнатных температурах. Однако температурные зависимости поверхностного натяжения перечисленных солей изучены мало. Экспериментальное определение межфазных энергий для широкого интервала температур не простая задача и требует

разработки точного экспериментального метода, позволяющего надежно проводить эксперименты при низких отрицательных температурах.

В этой работе представлен новый метод определения поверхностного натяжения переохлаждённых капель воды или солевых растворов при различных отрицательных температурах. Метод основан на описании поверхности переохлаждённой капли Лапласовой кривой. Цифровой анализ формы капли позволяет проследить временную эволюцию различных параметров сидящей капли, включая угол смачивания, поверхностную энергию, объём и площадь поверхности капли. Исследование температурных зависимостей поверхностного натяжения капель воды и растворов солей было выполнено с помощью супергидрофобных подложек в интервале температур от +20 до -19 °С.

Чтобы продемонстрировать возможности экспериментальной установки мы воспроизвели, известную из литературы, температурную зависимость поверхностного натяжения воды. Также впервые была получена температурная зависимость отношения поверхностного натяжения к плотности для водных растворов хлоридов щелочных металлов в широком интервале отрицательных температур. Для получения значений поверхностного натяжения растворов солей, были выполнены измерения плотности исследуемых жидкостей до температур порядка -1,5 °С, то есть до температур, близких к тройной точке раствора. Из полученных экспериментальных данных мы выявили влияние типа катиона щелочного металла на поверхностные свойства электролита. Из литературных данных известно, что прямая последовательность Хофмайстера для поверхностного натяжения хорошо соблюдается для анионов, но влияние катионов было мало изучено. В этой работе мы обнаружили, что прямая последовательность специфического ионного эффекта наблюдается только для отношения поверхностного натяжения к плотности для одновалентных катионов. Также были получены экспериментальные значения работы адгезии переохлаждённой воды и растворов солей к супергидрофобной поверхности алюминиевого сплава.

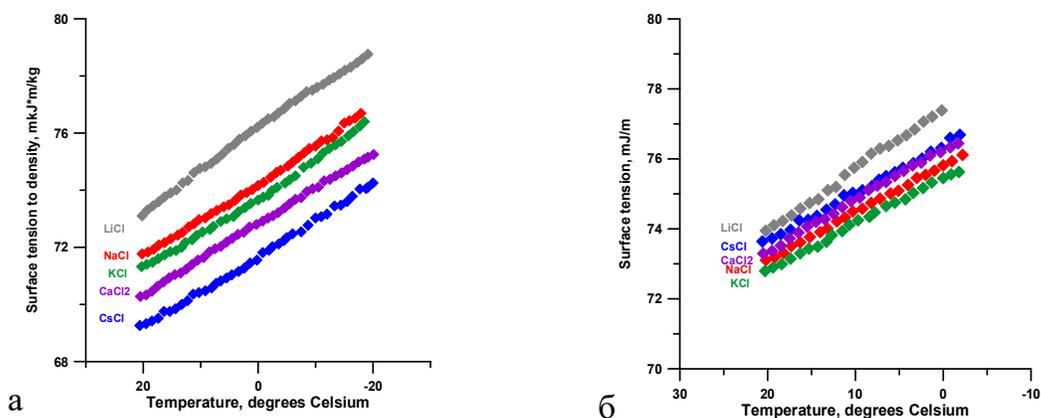


Рисунок 1 – Температурная зависимость отношения поверхностного натяжения к плотности (а) и поверхностного натяжения (б) для 0.5М растворов хлоридов щелочных металлов

УДК 544

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ Cd В КОНТАКТЕ С АДсорбЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДОЙ

Ягудин Л.Д.^{1,2}, Архангельская Е.А.³, Попов Д.А.⁴

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл. 9

² Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail:kettenleo@me.com

³ НИЯУ «МИФИ», 115409 Москва, Каширское ш., д.31

⁴ Лаборатория физико-химической механики и механохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4,
e-mail: popovdmitya@gmail.com

В работе была изучена экспериментальная зависимость разрушающего напряжения от скорости деформации при растяжении металлических образцов Cd, покрытых смачивающей пленкой эвтектического расплава $\text{In}_{26}\text{Ga}_{59,6}\text{Sn}_{14,4}$

In this work, the experimental dependency of the tensile strength on strain rate was researched. The test sample was a cadmium metal covered with a liquid alloy $\text{In}_{26}\text{Ga}_{59,6}\text{Sn}_{14,4}$

С точки зрения термодинамики, эффект Ребиндера обусловлен снижением поверхностной энергии твёрдого тела, возникающим в результате образования смачивающей пленки адсорбционно-активной среды. Однако оценки термодинамической возможности проявления эффекта адсорбционного понижения прочности недостаточно, необходим кинетический анализ. На текущий момент кинетика роста трещин в присутствии адсорбционно-активной среды изучена недостаточно. Образование и движение к вершине трещины пленки жидкости приводит к возникновению больших отрицательных давлений, вызывающих снижение локального напряжения трещины. Если адсорбционно-активная среда представлена жидким металлом или расплавом, имеющим низкое давление паров над жидкостью и высокое значение поверхностного натяжения, то можно пренебречь влиянием кавитации и говорить о том, что жидкость внутри трещины остаётся непрерывной, что значительно упрощает представления о механизмах роста и развития трещины.

В качестве модельной была выбрана система «Cd - $\text{In}_{26}\text{Ga}_{59,6}\text{Sn}_{14,4}$ ». При подготовке плоских металлических образцов Cd в зону между захватами экстензометра был нанесен тонкий слой эвтектического расплава «In-Ga-Sn». Образцы были подвержены статическому растяжению. Для получения скорости деформации, зависимости в

координатах «деформация-время» были интерполированы с последующим дифференцированием в крайних точках. Скорость деформации определена следующим выражением:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\left(\frac{dL}{d\tau}\right)}{L} \quad (1)$$

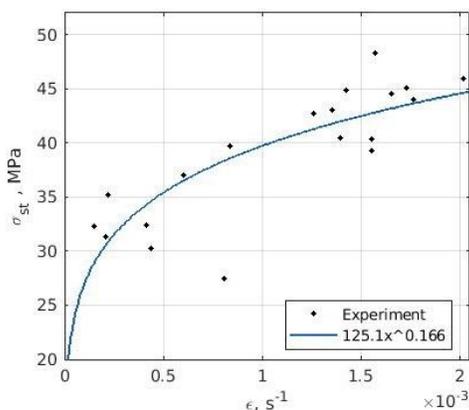


Рис. 1 Зависимость разрушающего напряжения от скорости деформации

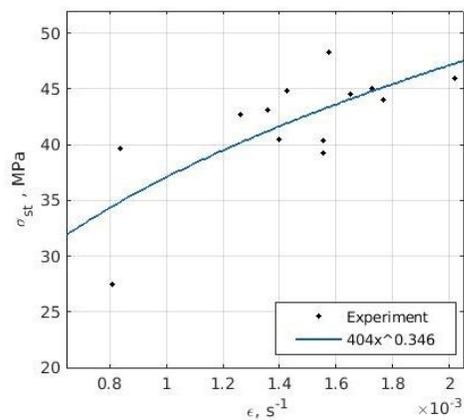


Рис. 2 Зависимость разрушающего напряжения от скорости деформации, в области скоростей >0.00065

В результате анализа полученных данных определено, что в выбранном диапазоне скоростей деформации зависимость представляется показательной функцией с показателем 0.166:

$$\sigma_{st} \approx const \times \dot{\epsilon}^{0.166} \quad (2)$$

На рисунке 2 представлена та же зависимость в области более высоких скоростей, со степенью 0.346:

$$\sigma_{st} \approx const \times \dot{\epsilon}^{0.346} \quad (3)$$

В соответствии с современными представлениями, исследуемая зависимость должна представлять собой показательную функцию с показателем 0.5:

$$\sigma_{st} = 1.3G \sqrt{\frac{(1 + \nu_p)\mu\dot{\epsilon}L_c}{(1 - \nu_p)\sigma_s h_0}} \quad (4)$$

$$\sigma_{st} = const\sqrt{\dot{\epsilon}} \quad (5)$$

Однако уравнение (4) действительно лишь для скоростей, значительно превышающих некоторое критическое значение. Это, в сочетании с характерным ростом показателя при увеличении скорости деформации, свидетельствует о том, что выбранный в экспериментах диапазон скоростей находится вблизи критического значения.

Авторы выражают благодарность А.В. Шапагину и А.И. Малкину за предоставленное оборудование и консультации.

УДК: 543, 544.723.2, 544.723.3

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТЕХОЛАМИНОВ МЕТОДОМ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НА СВЕРХСШИТОМ
ПОЛИСТИРОЛЕ**

Ярыкин Д.И.

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

Известно, что сверхсшитый полистирол является отличным сорбционным материалом. В настоящей работе показано применение сверхсшитого полистирола для твердофазной экстракции катехоламинов перед их определением методом ВЭЖХ.

Hypercrosslinked polystyrene is known to be excellent sorption material. In the present work the application of hypercrosslinked polystyrene for solid-phase extraction of catecholamines before their determination by HPLC is shown.

Сверхсшитый полистирол (ССПС) известен высокой удельной поверхностью (до 1500 м²/г) и отличными сорбционными свойствами. Особым достоинством является сродство полимерного сорбента к полярным органическим соединениям. Так, ССПС показал свою эффективность для твердофазной экстракции таких полярных соединений как фенолы, метилксантины, сульфаниламиды и тетрациклины [1].

Помимо этого ССПС является «материалом ограниченного доступа» [2], то есть его поры доступны большинству низкомолекулярных соединений, но недоступны таким элементам биологических матриц как белки, гликопротеины и полисахариды.

Перечисленные особенности ССПС делают перспективным его использование в пробоподготовке таких сложных матриц как продукты питания и биологические жидкости человека. В настоящей работе сверхсшитый полистирол применен для твердофазной экстракции катехоламинов.

Литература

1. Dmitrienko S.G., Tikhomirova T.I., Apyari V.V., Tolmacheva V.V., Kochuk E.V., Zolotov Y.A. Application of hypercrosslinked polystyrenes to the preconcentration and separation of organic compounds and ions of elements. // J. Anal. Chem. 2018. V. 73. P. 1053-1063.
2. Popov A., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. Hypercrosslinked polymeric restricted access materials for analysis of biological fluids. // J. Sep. Sci. 2018. V. 41. P. 3302-3309.

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

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

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

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Ni-W-P

Адилова С.С.¹, Цупак Т.Е.¹, Дровосеков А.Б.²¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
РФ, 125047 Москва, Миусская площадь, д.9; e-mail: sabina.adilova3@yandex.ru²Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,
РФ, 119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31

Установлена антибатная зависимость содержания вольфрама и фосфора в сплаве от концентрации гипофосфита натрия в электролите. Свежеосажденные сплавы Ni-W-P имеют нанокристаллическое строение. Термообработка ведет к укрупнению кристаллитов никеля и увеличению микротвердости покрытий.

Antisymbatic dependence of tungsten and phosphorus content in alloy on the sodium hypophosphite concentration in the electrolyte was established. As-deposited Ni-W-P alloys possess nanocrystalline structure. Thermal treatment contributes to growth of nickel crystallites and increases microhardness.

Исследовано влияние добавки гипофосфита натрия к электролиту для электрохимического осаждения покрытий Ni-W на состав, морфологию, структуру и микротвердость получаемых покрытий сплавом Ni-W-P.

Для электроосаждения покрытий Ni-W-P использовали электролит следующего состава (г/л): NiSO₄·7H₂O – 42; NiCl₂·6H₂O – 12; Na₂WO₄·2H₂O – 66; яблочная кислота – 27; NaH₂PO₂·H₂O – 0...10; сахарин – 1; pH 5,0; t = 60 °C.

Установлен антибатный характер зависимостей содержания вольфрама и фосфора в сплаве Ni-W-P от концентрации гипофосфита натрия в электролите, что может быть связано с конкуренцией реакций восстановления вольфрама и фосфора, протекающих с расходом протона. При увеличении концентрации NaH₂PO₂·H₂O от 0 до 10 г/л содержание вольфрама в сплаве снижается от 18,5 до 1,3 вес.%, а содержание фосфора увеличивается от 0 до 3,8 вес.%.

Осажденные в отсутствие в электролите гипофосфита натрия покрытия Ni-W имеют специфическую «пухообразную» морфологию. Включение фосфора в сплав ведет к образованию глобулярной морфологии поверхности покрытий, причем наиболее сглаженные осадки были получены при высоких концентрациях гипофосфита натрия в электролите (7,5 и 10,0 г/л).

По данным рентгенофазового анализа свежесоздаанные сплавы Ni-W и Ni-W-P имеют нанокристаллическое строение, о чем свидетельствует сравнительно большая ширина всех отражений никеля. Добавка 2,5 – 5,0 г/л гипофосфита натрия к электролиту приводит к существенному снижению интенсивности рефлексов Ni (200) и Ni (220), а также к некоторому уширению отражения (111) и появлению фосфида никеля Ni₃P в покрытиях. Термообработка в вакууме при 400 °С способствует укрупнению размеров кристаллитов никеля.

Микротвердость свежесоздаанных покрытий мало зависит от концентрации гипофосфита натрия в электролите и составляет 3,8-4,2 ГПа. Термообработка сплавов Ni-W-P при 400 °С в течение 1 часа увеличивает их микротвердость до 5,9 – 8,8 ГПа. Максимальная микротвердость наблюдается для термообработанных осадков Ni-W-P, полученных при концентрации гипофосфита натрия в электролите 7,5 г/л.

УДК 544.654.2

**ВЛИЯНИЕ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ
ЭЛЕКТРОЛИТА УОТТСА****Афанасьева А.В.¹, Наркевич Е.Н.², Поляков Н.А.^{1,2}**¹*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
РФ, 125047 Москва, Миусская площадь, д.9; e-mail: smanna09@bk.ru*²*Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,
РФ, 119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31*

Установлено, что присутствие в электролите Уоттса добавки никотиновой кислоты увеличивает поляризуемость процесса электроосаждения никеля. Наблюдается значительное изменение морфологии поверхности осадков никеля, полученные покрытия более гладкие, с меньшей шероховатостью. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия показала, что добавка включается в никелевое покрытие.

The results indicated that the presence of nicotinic acid in the Watts electrolyte increases the polarization of electrodeposition of nickel. There was a significant change in surface morphology of the electrodeposits. X-ray photoelectron spectroscopy showed that the additive is included in the nickel coating.

Исследовано влияние различных концентраций добавки никотиновой кислоты в электролит Уоттса на процесс электроосаждения никеля и свойства никелевых покрытий.

Добавка никотиновой кислоты в электролит Уоттса существенно влияет на качество никелевых покрытий. В присутствии никотиновой кислоты (0,5-1,5) образуются полублестящие никелевые покрытия со сглаженной морфологией поверхности. Максимальная степень блеска покрытий достигается при концентрации добавки никотиновой кислоты – 1,5 г/л и катодной плотности тока 6 А/дм².

В присутствии никотиновой кислоты существенно увеличивается катодная поляризация процесса электроосаждения никеля, что и определяет образование более мелкокристаллических осадков.

Добавка никотиновой кислоты не приводит к существенному снижению внутренних напряжений в никелевых покрытиях. В осадках, полученных из электролитов с высокими концентрациями добавки наблюдается растрескивание.

По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии никотиновая кислота и/или продукты ее электрохимических превращений включаются в некотором количестве в никелевые покрытия.

УДК 621.793

ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

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

¹ *Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4; e-mail: grottopna@mail.ru*

Аннотация: Работа посвящена получению композиционного электрохимического супергидрофобного покрытия Cu-SiC/стеариновая кислота. Покрытие имеет контактный угол 162° , высокую коррозионную стойкость и является перспективным с точки зрения механических свойств.

Abstract: The work is devoted to the preparation of the composite electrochemical superhydrophobic coating Cu-SiC / stearic acid. The coating has a contact angle of 162° , high corrosion resistance and high mechanical properties.

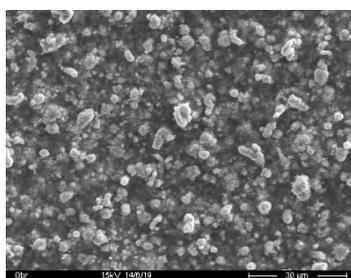
Интерес к формированию супергидрофобных слоев обусловлен целым рядом их уникальных свойств. Такие водоотталкивающие поверхности способны к самоочищению, защищают от обледенения и коррозии и т.п. Супергидрофобизации поверхностей посвящены сотни научных работ и большинство из них вполне успешны. Несмотря на это, разработанные в них методы зачастую пока не нашли своего промышленного применения. Высокая стоимость и механическая хрупкость ограничивают их применение за пределами лаборатории. Поиску решения этих проблем и посвящена данная работа.

Для создания супергидрофобности, как правило, сначала создают необходимую шероховатость поверхности, а затем на полученную поверхность наносят гидрофобизатор. В качестве гидрофобизатора в данной работе использовали раствор 10мМ стеариновой кислоты в этаноле.

Электрохимические способы формирования поверхностного слоя необходимой шероховатости имеют ряд преимуществ: высокая скорость обработки, в том числе сложнопрофилированных деталей, возможность масштабирования процесса и др. В то же время, в литературе в основном описаны методики, основанные на потенциостатическом или потенциодинамическом режимах электрохимической обработки, например [1,2], которые нетехнологичны и не позволяют обрабатывать изделия сравнительно большой площади.

В данной работе покрытия осаждались в гальваностатическом режиме. Для увеличения стойкости супергидрофобных покрытий к

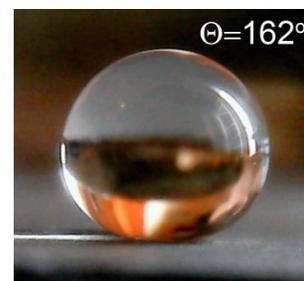
механическим воздействиям была исследована возможность получения слоев с необходимой шероховатостью на основе композиционных электрохимических покрытий Cu-SiC. Осадки получали из сернокислого электролита меднения: 1М CuSO₄, 1М H₂SO₄, в который вводили 40 г/л нанодисперсного SiC (40-60 нм) и ЦТАБ в качестве ПАВ. Наиболее оптимальный режим электроосаждения для такого состава электролита с точки зрения получения супергидрофобных покрытий: катодная плотность тока 0,1 А/см², температура 25°C, механическое перемешивание. Образующиеся осадки обладают развитой морфологией поверхности (рис. 1а) и высоким содержанием SiC (рис. 1б), что обуславливает их высокую стойкость к механическим нагрузкам. После обработки в растворе стеариновой кислоты покрытия приобретали супергидрофобные свойства, имели угол смачивания 162°. Образцы меди с супергидрофобным покрытием на основе SiC показали сравнительно хорошую коррозионную стойкость, выдержав 84 часа в камере соляного тумана.



а

Элемент	Содержание	
	ат. %	масс. %
Si	5,9	6,4
Cu	23,4	59,4
C	62,5	29,1
O	8,2	5,1

б



в

Рис. 1. Морфология осадка Cu-SiC после обработки в стеариновой кислоте, x1000 (а), химический состав (б) и капля воды на поверхности (в) супергидрофобного покрытия Cu-SiC.

Механическая устойчивость была подтверждена качественно: образцы сохраняли свою супергидрофобность после тампонирования фильтровальной бумагой и воздействия потока воды со скоростью 1,5 м/с.

Литература

1. Guo M., Liu M., Zhao W., Xia Y., Huang W., Li Z. Rapid fabrication of SERS substrate and superhydrophobic surface with different micro/nano-structures by electrochemical shaping of smooth Cu surface // *Applied Surface Science*. 2015. Т. 353. Р. 1277-1284.
2. Haghdoost A., Pitchumani R. Fabricating Superhydrophobic Surfaces via a Two-Step Electrodeposition Technique // *Langmuir*. 2014. Т. 30, № 14. Р. 4183-4191.

УДК 620.197.3
**ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕДИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ**

Графов О.Ю.

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: grafov.oleg88@gmail.com*

В работе изучались макрогетероциклические соединения как ингибиторы коррозии меди. Определено их влияние на анодное поведение меди в боратном буферном растворе. Установлены закономерности адсорбции соединений в растворе, а также состав и толщина адсорбированных слоев.

Macroheterocyclic compounds as inhibitors of copper corrosion have been studied. Their influence on the anodic behavior of copper in a borate buffer solution was shown. The regularities of the adsorption of compounds, as well as the composition and thickness of the adsorbed layers, are established.

Органические молекулы с π -электронными системами и электроотрицательными атомами такими как кислород, азот, сера и фосфор часто применяются как ингибиторы коррозии (ИК). Известно, что на способность органической молекулы ингибировать коррозию металлов влияют различные факторы: электронная структура, ароматичность, плоскостность и разветвлённость молекулы. В связи с этим большой интерес как ИК имеют макрогетероциклические соединения, такие как порфирины и фталоцианины.

В данной работе в качестве ИК меди в нейтральных средах исследовали ряд макрогетероциклических соединений, таких как: окта-4,5-карбокситфалоцианин кобальта(II) (терафтал), 3,7,12,17-тетраметил-8,13-дивинил-2,18 дейтеропорфирин IX (депоколин) и 5,10,15,20-тетракис(N-метилпиридин-4')порфирин тетратозилат (H₂P₃).

Согласно результатам электрохимических измерений, введение всех исследуемых соединений смещает потенциал свободной коррозии в область более положительных значений. На анодной поляризационной кривой меди в боратном буферном растворе (ББР) с pH 7.4, содержащем 10 мМ NaCl, наблюдается два пика, соответствующих Cu^0/Cu^+ и $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ переходам. Введение в ББР макрогетероциклов приводит к снижению плотности тока критической пассивации первого пика, однако, они оказывают слабое влияние на второй пик анодной поляризационной кривой. Добавление в раствор исследуемых ингибиторов

приводит к значительным возрастанием защитного эффекта $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}}$ (Таб. 1).

Таблица 1. Результаты поляризационных исследований меди

Инг. кор.	$C_{\text{инг}}, \text{мМ}$	$E_k, \text{В}$	$i_{\text{Cu}^0/\text{Cu}^+}, \text{мкА/см}^2$	$i_{\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}}, \text{мкА/см}^2$	$E_{\text{пт}}, \text{В}$	$\Delta E, \text{В}$
ББР	-	0.100	90	22	0.62	-
Терафтал	0.25	0.180	-	10	0.84	0.22
Депоколин	1.0	0.190	-	5	0.78	0.16
H_2P_3	0.5	0.205	-	17	0.78	0.16

Результаты коррозионных исследований медных образцов, без и с обработкой в растворе ингибиторов, в камере с периодической конденсацией влаги представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний медных образцов в камере с периодической конденсации

Обработка	Концентрация, ммоль/л	$\tau_{\text{кор}}, \text{сут}$
Без обработки	-	2
H_2P_3	1.0	2
Депоколин	0.5	16
Терафтал	0.25	11

Согласно эллипсометрическим исследованиям терафтал адсорбируется на меди в области более низких концентраций, чем депоколин. Полученные изотермы адсорбции этих соединений адекватно описываются полным уравнением Темкина. Можно отметить, что терафтал начинает адсорбироваться на поверхности меди при более низких концентрациях, чем депоколин или димегин: $\lg C \approx -9.5$ для терафтала, -8.5 и -7.9 для депоколина и димегина, соответственно. Высокая адсорбционная способность карбоксильных производных макрогетероциклов обусловлена их хемосорбцией на поверхности образца. Энергия адсорбции ($-\Delta G_a^0_{\text{max}}$) для терафтала составляет 71.6 кДж/моль, депоколина – 67.7 кДж/моль, а димегина – 64.1 кДж/моль.

РФЭ исследования показали, что порфирин H_2P_3 не обнаруживается на поверхности образца, а, следовательно, его адсорбция протекает по физическому механизму. Из результатов РФЭС адсорбция депоколина и терафтала протекает на окисленной поверхности меди Cu_2O . Адсорбция данных макроциклов протекает по химическому механизму за счёт образования связи между карбоксильными группами молекулы и поверхностными атомами меди. Протопорфирин взаимодействуют обеими карбоксильными группами, а терафтал образует связь четырьмя группами. Адсорбция депоколина на поверхности меди протекает без участия азотов порфиринового кольца. По интегральным интенсивностям пиков в программе XPS MultiQuant были определены толщины адсорбированных слоёв, так толщина депоколина составила 1 нм, а терафтала 0.8 нм.

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cr(III) С НАНОАЛМАЗАМИ

Майорова В.С.¹, Поляков Н.А.^{1,2}

¹ *Российских химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
РФ 1250747 Москва, Миусская площадь, д. 9; e-mail: maiorova.viko4ka@yandex.ru*

² *Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН, РФ 119071 Москва,
Ленинский проспект, д. 31, корп. 4*

Получены композиционные электрохимические хромовые покрытия с наноалмазами из сульфатно-оксалатного электролита Cr(III). Микротвердость покрытий хром-алмаз достигает 25 ГПа.

Composite electrochemical chromium coatings with nanodiamonds from a sulfate-oxalate electrolyte Cr (III) are obtained. The microhardness of the chromium-diamond coating provides 2500 HV.

Была показана возможность электроосаждения хром-алмазных покрытий из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) [1]. Принципиальное отличие таких покрытий от осадков хрома из электролитов хромирования на основе соединений Cr(VI) с добавками ультрадисперсных алмазов – большое количество включений дисперсных частиц.

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

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

Литература

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

УДК 544.6

**ПИРИДИНКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК ДОБАВКИ ДЛЯ
ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ****Наркевич Е.Н., Поляков Н.А.**

*Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: angel-kateg@yandex.ru*

Изучено влияние пиридинкарбонových кислот на процесс электроосаждения никеля из серноокислого электролита никелирования. Показано, что в присутствии этих кислот образуются сглаженные никелевые покрытия, блестящие, полублестящие и матовые, в зависимости от положения карбоксильной группы. Добавки положительно влияют на процесс электроосаждения никеля. Обнаружено, что пиридинкарбонových кислоты могут включаться в некотором количестве в осадок.

The influence of pyridine carboxylic acids on the process of nickel electrodeposition from the nickel sulfate electrolyte was studied. It is shown that in the presence of these acids, smoothed nickel coatings are formed, shiny, semi-shiny and matte, depending on the position of the carboxyl group. Additives have a positive effect on the process of electrodeposition of nickel. It was found that pyridine carboxylic acids can be included in some amount in the precipitate.

Процесс никелирования является одним из наиболее распространенных в гальванотехнике, и на сегодняшний день существует сравнительно большое количество электролитов для получения никелевых покрытий. Одним из самых простых составов является серноокислый электролит никелирования – электролит Уоттса [1]. Однако данный электролит в отсутствие специальных добавок позволяет получать лишь матовые покрытия. Несмотря на то, что предложено достаточно много блескообразователей для электролита Уоттса, поиск новых добавок по-прежнему актуален. В частности, в качестве блескообразующих добавок в серноокислые электролиты никелирования предлагались некоторые пиридинсодержащие соединения [2-4].

Целью данной работы было исследование влияния пиридинкарбонových кислот на процесс электроосаждения никеля из электролита Уоттса и свойства никелевых покрытий.

Морфологию никелевых покрытий изучали с помощью атомно-силовой микроскопии, химический состав оценивали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Внутренние напряжения в никелевых осадках исследовали методом гибкого катода, степень блеска оценивали с помощью блескомера Elcometer 480.

Электроосаждение никелевых покрытий проводили из растворов на основе электролита Уоттса (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 360, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 60,

H_3BO_3 – 40; в который вводили добавки пиридинкарбоновых кислот, а именно, изоникотиновой (ИНК) и никотиновой (НК), в количестве 0,5-1,5 г/л, и пиколиновой (ПК), в количестве 3-5 г/л.

Введение добавок ИНК в сернокислый электролит никелирования существенно влияет на кинетику электроосаждения никелевых покрытий, вызывая увеличение поляризации и поляризуемости катодного процесса, снижение выхода по току никеля. Стоит отметить, что добавка ПК также существенно влияет на поляризацию и поляризуемость катодного процесса. Присутствие в электролите добавки НК увеличивает поляризуемость процесса электроосаждения никеля. Увеличение поляризуемости процесса, в свою очередь, благотворно сказывается на равномерности распределения металла по поверхности электрода.

Введение пиридинкарбоновых кислот в электролит Уоттса существенно влияет на качество никелевых покрытий. Согласно данным АСМ-измерений в присутствии добавок происходит существенное сглаживание осадков, снижается их микрошероховатость, при этом покрытия осаждаются как блестящие, вплоть до зеркального блеска, так и матовые, в зависимости от вводимой добавки. Для сохранения высокой степени блеска покрытий при увеличении температуры электролита и катодной плотности тока необходима большая концентрация ПК в растворе, чем ИНК. В присутствии НК образуются лишь полублестящие осадки никеля.

По данным РФЭС пиридинкарбоновые кислоты включаются в некотором количестве в никелевые покрытия. Исследования химического состава покрытий показали, что в поверхностном слое присутствуют NiO и $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а также были отмечены пики, соответствующие атому азоту пиридинового кольца. Причем азот фиксировался и после травления покрытий на глубину более 30 нм, что говорит о том, что добавки и/или продукты их электрохимических превращений включатся в осадки никеля.

При измерении внутренних напряжений никелевых покрытий было обнаружено, что при введении различных концентраций пиридинкарбоновых кислот, внутренние напряжения в покрытиях могут как существенно снижаться, так и возрастать по сравнению с покрытием, полученным из электролита без добавок.

Литература

1. *Gamburg Yu., Zangari G.* Theory and practice of metal electrodeposition. – New York: Springer, 2011.
2. *Будрейко Е.Н.* История никелирования // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. Т. XXVI, № 1. С. – 36-43.
3. *Мамаев В.И.* Никелирование: учебное пособие / В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев; под ред. В.Н. Кудрявцева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с.
4. *Агеенко Н.С., Седойкин С.А., Поляков Н.А.* Электролит блестящего никелирования // Патент России № 98104550/02, 20.07.1999.

УДК 620/197/3

**ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ КАРБОКСИЛАТНОГО ТИПА НА
КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МГ90****Огородникова В.А.**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
email: masildik@mail.ru; тел. +7 (901)748-09-52*

Исследовано защитное последствие пленок смесевых композиций олеата натрия (ОлН) с 8-гидроксихиналином (8-ГОХ) и смесью натриевых солей алкенилянтарных кислот, содержащихся в КАП-25 (НАЯК), на анодное и коррозионное поведение сплава Мг90. Показано, что в условиях ежесуточной конденсации воды на образцах, предварительно запассивированных в водных растворах этих ингибиторов коррозии, смеси 12 мМ ОлН + 4 мМ НАЯК, 8 мМ ОлН + 8 мМ 8-ГОХ и 13 мМ ОлН + 3 мМ 8-ГОХ обладают наибольшей эффективностью защиты сплава.

The protective effect of mixed composition films of sodium oleate (SOL) with 8-hydroxyquinoline (8-HQ) and a sodium salts mixture of alkenyl succinic acids contained in KAP-25 (ASASS) on the anodic and corrosive behavior of Mg90 alloy was studied. It was shown that under daily condensation water conditions the compositions of 12 mM SOL + 4 mM ASASS, 8 mM SOL + 8 mM 8-HQ and 13 mM SOL + 3 mM 8-HQ have the highest efficiency.

Ранее [1,2] показано, что среди ингибиторов карбоксилатного типа коррозии для защиты технического магния наиболее эффективным является олеат натрия (ОлН). Предварительное формирование пленок ОлН на Мг90 в его растворе, не только способствует торможению анодного растворения магния в боратном растворе рН 9,2, содержащем 1 ммоль NaCl, но и замедляет появление атмосферной коррозии даже в условиях периодической конденсации влаги на образцах [2].

В настоящей работе предпринята попытка усилить защитное действие ОлН, путем введения 8-гидроксихинолина (8-ГОХ) или смеси натриевых солей алкенилянтарных кислот, содержащихся в промышленной антикоррозионной присадке КАП-25 (НАЯК).

Исследовано влияние предварительно сформированных пленок в растворах индивидуальных соединений ОлН, 8-ГОХ, НАЯК и смесевых композиций ОлН с 8-ГОХ и НАЯК на анодное поведение неоксидированного Мг90 в боратном буфере рН 9,2, содержащем 1 мМ NaCl. Пассивацию магния проводили в водных растворах ингибиторов коррозии при $C_{ин} = 16$ мМ в течение 10 минут, с последующей сушкой на воздухе. Соотношение компонентов в композициях составляло: 3:1, 1:1 и

1:3. В случае композиции ОлН с 8-ГОХ также исследовано соотношение 3,25:1,25. Поскольку 8-ГОХ плохо растворим в воде, при $C_{8\text{-ГОХ}} > 4$ мМ использовали водно-спиртовые (смеси с ОлН) или спиртовые (16 мМ 8-ГОХ) растворы.

Для Mg90 с естественно образованной оксидной пленкой композиции 13 мМ ОлН + 3 мМ 8-ГОХ и 8 мМ ОлН + 8 мМ 8-ГОХ являются наиболее эффективными, они не только облагораживают начальный потенциал (E_n) на 0,417 и 0,424 В, соответственно, но и замедляют анодное растворение магния. Дальнейшее увеличение концентрации 8-ГОХ в смеси приводит к снижению эффективности защиты.

Пленка 16 мМ НАЯК облагораживает E_n на 0,221 В, но область с низкими плотностями тока отсутствует. Пленки, полученные из растворов смесей ОлН с НАЯК в соотношении 1:3 и 3:1 способствуют смещению E_n в анодную сторону (на 0,343 и 0,400 В) и снижают плотность анодного тока. В случае пассивации Mg90 в смеси ОлН + НАЯК с соотношением 1:1 на анодной поляризационной кривой наблюдается наибольший сдвиг E_n (на 0,518 В) в анодную сторону, но такая пленка в меньшей степени замедляет анодный процесс, чем ОлН.

Испытания при периодической конденсации влаги (ПКВ) показали, что время до первых коррозионных поражений ($\tau_{\text{кор}}$) на магниевых образцах с пленками смесевых композиции ОлН с 8-ГОХ в соотношениях 1:1 и 3,25:1,25 составляет 30 и 39 ч соответственно. В то время как защита пленками индивидуальных соединений 8-ГОХ и ОлН является менее эффективной ($\tau_{\text{кор}} = 1,5\text{-}2$ ч и 18-20 ч соответственно). Предварительная пассивация Mg90 в растворе 12 мМ ОлН + 4 мМ НАЯК, с последующей сушкой при 65 °С обеспечивает защиту магния в условиях ПКВ до 31 ч. Увеличение температуры сушки с 20 до 60 °С не влияет на защитные свойства пленки ОлН ($\tau_{\text{кор}} = 18$ ч), и отрицательно сказывается на таковых для смеси 13 мМ ОлН + 3 мМ 8-ГОХ ($\tau_{\text{кор}} = 17\text{-}20$ ч).

Среди исследованных смесевых композиций наиболее эффективными по отношению к техническому магнию являются композиции ОлН с 8-ГОХ соотношением 3,25:1,25 и 1:1, адсорбционные пленки которых облагораживают начальный потенциал и способствует торможению анодного растворения Mg90 в большей степени, чем сам ОлН.

В условиях ПКВ пленки, сформированные на Mg90 в растворах 12 мМ ОлН + 4 мМ НАЯК и 13 мМ ОлН + 3 мМ 8-ГОХ обеспечивают защиту до 31 и 39 ч соответственно.

Литература

1. A.M. Semiletov, Yu.I. Kuznetsov and A.A. Chirkunov, Inhibition of Magnesium Corrosion by Salts of Higher Carbonic Acids. / Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017, 53,1215–1220. DOI: 10.1134/S2070205117070152.
2. В. А. Огородникова, Ю. И. Кузнецов, Н. П. Андреева, А. Ю. Лучкин, А. А. Чиркунов Аадсорбция анионов высших карбоновых кислот на магнии из слабощелочных водных растворов./ «Журнал физической химии», 2020 (в печати).

УДК 620.197.3

**ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ Fe(III) НА ЗАЩИТУ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛИ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ¹****Панова А.В., Авдеев Я.Г.**

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

Изучено влияние солей Fe(III) на защиту низкоуглеродистой стали 08ПС в 2 М HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ (20 и 60°C) ингибиторами коррозии (10 наименований). Смеси кислот (HCl + H₃PO₄ и H₂SO₄ + H₃PO₄), содержащие композицию ИФХАН-92 + KNCS + уротропин, могут стать альтернативой ингибированным растворам индивидуальных HCl и H₂SO₄ при накоплении в них солей Fe(III).

The effect of Fe(III) salts on the protection of mild steel 08PS in 2 M HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ (20 and 60°C) by corrosion inhibitors (10 items) was studied. Mixtures of acids (HCl + H₃PO₄ and H₂SO₄ + H₃PO₄), containing composition IFKhAN-92 + KNCS + urotropine, can be an alternative to inhibited solutions of individual HCl and H₂SO₄ when the accumulation of Fe(III) salts in them.

Важным требованием, предъявляемым промышленностью к ингибиторам кислотной коррозии сталей, является их устойчивость к накоплению в растворах кислот солей Fe(III). Многие ингибиторы кислотной коррозии, способные сильно тормозить восстановление H⁺ в растворах кислот, практически не способны замедлять восстановление катионов Fe(III) [1].

Представляется актуальным определить влияние солей Fe(III) на эффективность защиты стали в растворах минеральных кислот некоторыми производимыми в настоящее время (Солинг м. З, Солинг м. Л, ВПП-2, ИНВОЛ-2 м. А, NORUST CM 150 С, ПКУ-Э) и выпускавшимися в СССР (катапин А и катапин БПВ) ингибиторами коррозии. Для сравнения проведено параллельное исследование композиционного ингибитора ИФХАН-92 + KNCS (мольное отношение компонентов 9 : 1) [1] и сходной с ним по составу смеси – катамин АБ + KNCS (9 : 1). Поскольку, добавка уротропина усиливает защитное

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

действие композиции ИФХАН-92 + KNCS [2, 3], необходимо оценить возможность их совмещения в исследуемых средах, с целью снижения отрицательного влияния катионов Fe(III) на коррозионный процесс.

Изучение влияния солей Fe(III) на защиту низкоуглеродистой стали 08ПС в 2 М HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ (20 и 60°C) выбранными ингибиторами коррозии показало, что ни один из них не способен обеспечить эффективной защиты низкоуглеродистой стали в растворах HCl и H₂SO₄ в случае накопления в них существенных количеств солей Fe(III). В растворах H₃PO₄ (20 и 60°C), содержащих FePO₄, эффективную защиту стали можно получить, используя в качестве ингибитора коррозии только композицию ИФХАН-92 + KNCS. Еще перспективней по устойчивости к накоплению солей Fe(III) трехкомпонентная композиция ИФХАН-92 + KNCS + уротропин, которая позволяет защищать сталь в смесях HCl + H₃PO₄ и H₂SO₄ + H₃PO₄ (рис. 1). Смеси кислот (HCl + H₃PO₄ и H₂SO₄ + H₃PO₄), содержащие эту композицию, могут стать альтернативой ингибированным растворам индивидуальных HCl и H₂SO₄ при накоплении в них солей Fe(III).

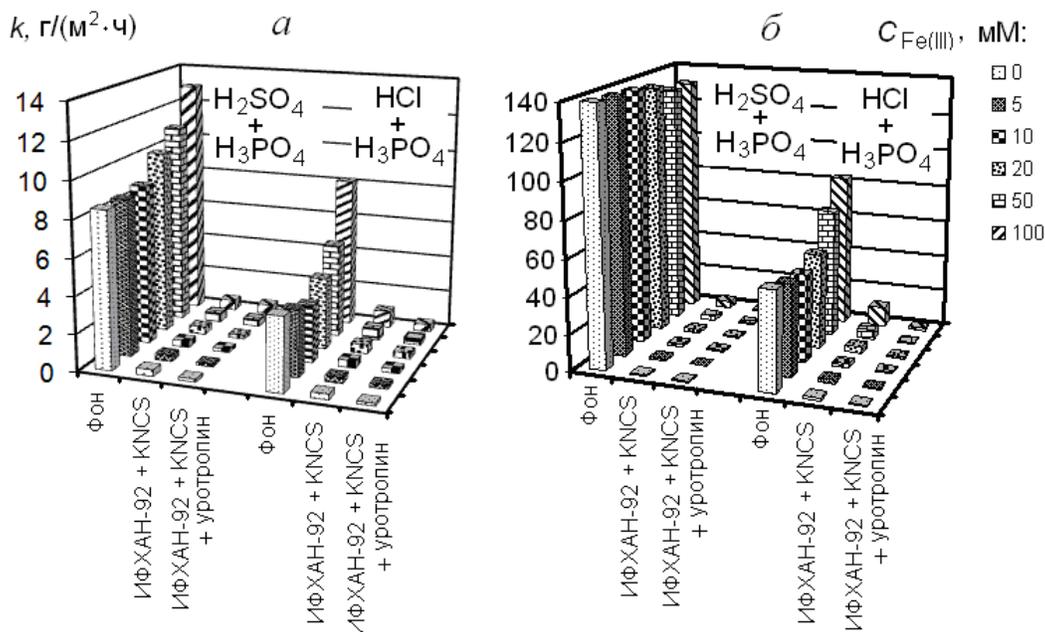


РИС. 1. СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ 08ПС В 1 М H₂SO₄ + 1 М H₃PO₄ И 1 М HCl + 1 М H₃PO₄, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ FE(III), В ПРИСУТСТВИИ 0,2 Г/Л ИФХАН-92 + KNCS (9 : 1) И 0,2 Г/Л ИФХАН-92 + KNCS (9 : 1) + 0,2 М УРОТРОПИНА. T, °C: А – 20, Б – 60.

Литература

1. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита, 2014, №1, С. 18-25.
2. Авдеев Я.Г., Киреева О.А., Кузнецов Д.С., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита, 2017, №11, С. 32-38.
3. Авдеев Я.Г., Киреева О.А., Кузнецов Д.С., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита, 2018, №7, С. 22-28. doi: 10.31044/1813-7016-2018-0-7-22-28.

УДК 620.197.3

ЗАЩИТА ЦИНКА ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ДОДЕЦИЛФОСФОНАТОМ НАТРИЯ И КОМПОЗИЦИЯМИ НА ЕГО ОСНОВЕ

Сергиенко А.С., Редькина Г.В.

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов
ИФХЭ РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4;
e-mail: sasha_sergienko@mail.ru*

Исследовано влияние натриевой соли додецилфосфоновой кислоты ($C_{12}PNa_2$) и ее композиций с мета-нитробензоатом натрия (м-НБН) или N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисиланом (АЭАПТС) на коррозионно-электрохимическое поведение цинка в боратном буферном растворе (рН 7,4), содержащем 1 мМ NaCl, и во влажной атмосфере. Пассивирующую способность $C_{12}PNa_2$ можно усилить небольшими добавками м-НБН или АЭАПТС. Защитные свойства пленок, формирующихся в присутствии этих композиций, зависят от соотношения компонентов, температуры и продолжительность пассивации.

Ключевые слова: цинк, пассивация, ингибитор коррозии, алкилфосфонаты.

The influence of sodium salts of dodecylphosphonic acid ($C_{12}PNa_2$) and its compositions with sodium meta-nitrobenzoate (m-NBN) or N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (AEAPTS) on the corrosion-electrochemical behavior of zinc both in a borate buffer solution (pH 7.4) containing 1 mM NaCl and in a humid atmosphere was investigated. The passivating ability of $C_{12}PNa_2$ can be enhanced with small additions of m-NBN or AEAPTS. The protective properties of films formed in the presence of these compositions depend on the ratio of components, temperature and duration of passivation.

Keywords: zinc, passivation, corrosion inhibitor, alkylphosphonates

В качестве ингибиторов коррозии широко известны алкилфосфоновые кислоты (АФ), наличие в молекулах которых реакционноспособной фосфоновой группы и гидрофобного углеводородного «хвоста» способствует их прочной адсорбции на поверхности многих металлов и их оксидов [1]. Несмотря на то, что склонность фосфоновых кислот к образованию прочных комплексных соединений с катионами Zn^{2+} давно известна, работ по исследованию их влияния на коррозионно-электрохимическое поведение цинка и его сплавов гораздо меньше. Наряду с исследованиями особенностей ингибирования АФ коррозии различных металлов (влияния природа

металла, потенциала, наличия поверхностного оксида, состава раствора, его температуры, времени выдержки металла в растворе и т.д.), в том числе и цинка, перспективными являются работы по оптимизации условий получения фосфонатных пленок и усиления их защитных свойств. Известно [2], что одним из возможных путей повышения ингибирующей эффективности фосфоновых кислот и их комплексов и снижения их минимальной защитной концентрации при защите ими стали является совместное использование с добавками окислителей. Вторым возможным вариантом повышения защитной способности АФ является использование их в смесях с другими ингибиторами коррозии, например, силанами. Так, АЭАПТС обладает высокой пассивирующей способностью по отношению к низкоуглеродистой стали и алюминиевым сплавам, а на цинке лишь увеличивает защитные свойства пленок, сформированные карбоксилатными ингибиторами коррозии [3].

Исследования проводили на цинке марки Ц0 (ГОСТ 3640-94) с содержанием Zn - 99,975%, примесей (Fe, Al, Cu, Sn, Pb, Cd, As) - до 0,025%. В качестве фонового электролита использовали боратный буферный раствор с рН 7,4, содержащий 1 мМ NaCl. В работе использовали два способа оценки защитной способности получаемых пленок: электрохимический и коррозионный.

Результаты исследований показали, что композиция $C_{12}PNa_2$ с *m*-НБН эффективнее тормозит анодное растворение цинка, чем отдельные ее компоненты в хлоридсодержащем боратном буфере. В этой ингибирующей композиции $C_{12}PNa_2$, по-видимому, является основным компонентом, обеспечивающим пассивное состояние цинка, в то время как *m*-НБН повышает его устойчивость к локальной депассивации хлорид-ионами. Ингибирующее действие смеси $C_{12}PNa_2$ с *m*-НБН наиболее выражено на свободной от оксидов поверхности цинка при соотношении компонентов 1:10. Усилить пассивирующие свойства $C_{12}PNa_2$ по отношению к цинку также возможно добавками АЭАПТС, при этом пленки, полученные при послойном нанесении компонентов, обладают лучшими защитными свойствами в хлоридсодержащем растворе и влажной атмосфере. Предварительная пассивация цинка в растворе 2,5 мМ АЭАПТС с последующей обработкой в растворе 2,5 мМ $C_{12}PNa_2$, в динамическом режиме при 40°C в течение 120 минут, повышает его коррозионную устойчивость во влажной атмосфере в 12 раз.

Литература

1. Yu. I. Kuznetsov. Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part IV. Passivation and the role of mono- and diphosphonates // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2017.V. 6. No. 4. P. 44-51
2. Ю.И. Кузнецов. Физико-химические аспекты защиты металлов от коррозии нано- и микроразмерными покрытиями // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 11. 6-7
3. А.М. Семилетов Пассивация металлов водными растворами солей органических кислот и триалкоксисиланов: Дис. канд. хим. наук: – М., 2016. – 150 с.

УДК: 541.138.3

**РЕАКЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА КАТАЛИТИЧЕСКИ
АКТИВНОМ СПЛАВЕ Ni-Re-P ПОЛУЧЕННОМ ХИМИКО-
КАТАЛИТИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ЦИТРАТНОГО
РАСТВОРА****Хмелева К.М., Крутских В.М., Жуликов В.В., Алиев А.Д.***Лаборатория строения поверхностных слое ИФХЭ РАН, 119071, Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: ksenka096@mail.ru*

В работе были получены каталитически активные сплавы Ni-Re-P путем химического осаждения и изучены их электрокаталитические свойства по отношению к катодной реакции выделения водорода из 1n раствора серной кислоты. Установлено, что наилучшими каталитическими свойствами обладают сплавы с повышенным содержанием Re. Выявлена высокая стабильность каталитических свойств полученных сплавов во времени. Показана высокая коррозионная устойчивость полученных сплавов в анодной области потенциалов.

In this work, catalytically active Ni-Re-P alloys are obtained by chemical deposition and their electrocatalytic properties with respect to the cathodic reaction of hydrogen evolution from 1 N sulfuric acid solution are studied. It is established that the best catalytic properties are characteristic for alloys with high Re content. The catalytic properties of the obtained alloys are stable in time. High corrosion stability of the obtained alloys in the anodic range of potentials is shown.

Одним из важных направлений химико-каталитического осаждения является получение сплавов, содержащих тугоплавкие металлы Mo, W, Re. Сочетание уникальных физических и химических свойств данных сплавов делает перспективным использование химико-каталитических покрытий в высокотехнологических областях промышленности, таких как авиация, ракетостроение, ядерная энергетика и гетерогенный катализ.

Сплавы Ni-Re представляются перспективными в связи с их каталитическими свойствами: как никель, так и рений обладают низким перенапряжением реакции выделения водорода (РВВ), следовательно, могут служить заменой катализаторов на основе платины.

Исследован химический состав, морфология и каталитическая активность сплавов Ni-Re-P, полученных химико-каталитическим восстановлением ионов металлов из цитратного раствора с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя.

Введение в сплав Ni-P легирующего металла Re изменяет каталитическую активность поверхности сплавов в отношении параллельно протекающих парциальных реакций гетерогенного гидролиза гипофосфит-иона, выделения водорода, восстановления никеля и фосфора. Представленные экспериментальные результаты, а также литературные данные по изменению глубины окисления восстановителей на различных каталитически активных сплавах удается объяснить изменениями перенапряжения реакции выделения водорода в зависимости от состава поверхности сплава. Изменение соотношения ионов перрената к ионам никеля в растворе $[Re]/[Ni]$ от 1 до 10 кардинально изменило характер кинетики осаждения сплавов Ni-Re-P. Увеличение концентрации перрената в растворе приводит к увеличению содержания рения в сплаве и уменьшению фосфора. Каталитическая активность сплавов Ni-Re-P по отношению к реакции выделения водорода проявляется в виде экстремальной зависимости транзитных токов за 2 часа катодной поляризации при изменении концентрации перрената калия в растворе и связана в основном с увеличением окислов никеля, а не рения в сплаве. Химико-каталитические покрытия Ni-Re-P перспективны для катализа РВВ в растворах серной кислоты.

УДК 620.197.3

**УСИЛЕНИЕ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ
НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ РАСТВОРАМИ ИНГИБИТОРОВ
ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ ЕЕ КОМПЛЕКСАМИ ФОСФОНОВЫХ
КИСЛОТ****Чугунов Д.О., Чиркунов А.А.**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.*

E-mail: dimachug93@mail.ru

Электрохимическими и коррозионными методами исследована эффективность двухстадийной обработки низкоуглеродистой стали путем модификации поверхности комплексами 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты (ОЭДФZn), аминотриметиленфосфоновой кислоты (НТФZn, НТФCu) и пассивации её органическими ингибиторами: олеатом натрия (ОлН), олеилсаркозинатом натрия (ОСН), винилтриметоксисиланом (ВТМС), аминоэтиламинопропилтриметоксисиланом (АЭАПТМС) и 1,2,3-бензотриазолом (БТА).

The effectiveness of two-stage treatment of low-carbon steel by surface modification with complexes of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP-Zn), aminotrimethylene phosphonic acid (AMP-Zn, AMP-Cu) and its passivation by organic inhibitors of sodium oleate (Ol-Na), sodium oleyl sarcosinate (OIS-Na), vinyltrimethoxysilane (VTMS), aminoethylaminopropyltrimethoxysilane (AEAPTMS) and 1,2,3-benzotriazole (BTA) was investigated by electrochemical and corrosion methods.

Исследования и практический опыт применения ультратонких пленок ингибиторов коррозии показывают [1 - 3], что они могут обеспечивать высокую степень защиты различных металлов в атмосферных условиях. Тем не менее, вопрос их совершенствования по-прежнему остается актуальным. Один из способов создания ультратонких пленок заключается в двухстадийной обработке поверхности защищаемого металла. Сначала её модифицируют путем обработки металла в растворе ингибиторов, приводящей к сложным изменениям его поверхности и осаждению комплексных соединений [4 - 7]. Это способствует усилению последующей адсорбции других нетоксичных органических ингибиторов и этим повышает эффективность пассивационной обработки.

В настоящей работе представлены исследования двухстадийного метода обработки поверхности низкоуглеродистой стали, заключающегося в модификации её растворами фосфонатных комплексов НТФZn, НТФCu, ОЭДФZn и последующей пассивации в растворах композиций, содержащих ОлН, ОСН, ВТМС, АЭАПТМС и

БТА. Оценка эффективности пассивации проводилась электрохимическими и коррозионными методами. Для характеристики защитных свойств пассивирующих покрытий использованы разность потенциалов локальной депассивации обработанной и необработанной поверхности стали в боратном буфере с рН 7.4, содержащем 1 ммоль/л NaCl, а также время до появления первого коррозионного поражения в условиях прямых коррозионных испытаний. Для изучения морфологии, толщины и состава формируемых пленок использовались микроскопия, эллипсометрия и РФЭС.

Показана эффективность двухстадийной пассивации поверхности низкоуглеродистой стали, которая обеспечивает высокий уровень антикоррозионной защиты в атмосферных условиях. Наилучшие результаты достигались при использовании композиции ВТМС с ОлН на модифицированной НТФЦ поверхности стали: более 2-х месяцев на Московской коррозионной станции, >1500 ч при периодической конденсации влаги в условиях термовлагокамеры, а также повышалась стойкость пленок к локальной депассивации хлоридами при коррозионных испытаниях с обработкой запассивированных образцов в 0,1% NaCl (840 часов) и в камере солевого тумана (14 часов).

Эллипсометрическим методом показано, что предварительная модификация поверхности низкоуглеродистой стали в растворе НТФЦn и последующая пассивация в смеси ОлН и БТА обеспечивает формирование пленок толщиной до 33 нм, а при использовании смеси ОлН и ВТМС - 58 нм.

Литература

1. *Kuznetsov Y.I., Agafonkina M.O., Andreeva N.P., Kazansky L.P.* Adsorption of dimegin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions // *Corrosion Science*. - 2015. - Т. 100. - С. 535-543.
2. *Hosseinpour S., Forslund M., Johnson C.M., Pan J., Leygraf C.* Atmospheric corrosion of Cu, Zn, and Cu-Zn alloys protected by self-assembled monolayers of alkanethiols // *Surface Science*. - 2016. - V. 648. - P. 170-176.
3. *Кузнецов Ю.И., Шихалиев Х.С., Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Потапов А.Ю., Соловьев В.Е.* Формирование пассивирующих слоев производными 1,2,4-триазола на меди в водных растворах // *Журнал физической химии*. - 2017. - Т. 91. - № 12. - С. 2137-2145.
4. *Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И.* Атмосферная коррозия и защита металлов. 2016. Тамбов: Изд-во Першина. 555 с.
5. *Кузнецов Ю. И., Чиркунов А. А., Филиппов И. А.* О влиянии модификации поверхности стали оксиэтилендифосфонатом цинка на пассивацию ее растворами некоторых ингибиторов // *Электрохимия*. - 2013. - V.49. - № 12. - С. 1235-1242.
6. *Чиркунов А.А., Филиппов И.А., Кузнецов Ю.И.* Влияние оксиэтилендифосфоната меди на пассивацию низкоуглеродистой стали органическими ингибиторами // *Коррозия: материалы, защита*. - 2013. - № 7. - С. 29-34.
7. *Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П.* Эллипсометрические исследования адсорбции органических анионов на железе из водных растворов // *Электрохимия*. - 2006. - Т. 42. - № 10. - С. 1224-1229.

УДК 544

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ NI-W-P И
W-C И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ****Шапоренков А.А.^{1,2}, Душик В.В.¹.**¹ *Лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: v.dushik@gmail.com*² *НИТУ МИСис, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.4*

В данной работе рассматривается формирование покрытий химико-каталитическим методом. В качестве основных компонентов использовали сульфат никеля, гипофосфит натрия и вольфрамат натрия. В работе были отработаны режимы осаждения и изучены механические свойства защитных металлокерамических покрытий на базе многослойных композиций системы W-C, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). Покрытие Ni-P-W, формировалось посредством химико-каталитического восстановления. Работа связана с перспективностью совместного использования методов химико-каталитической металлизации и химического газофазного осаждения для решения проблем с высокой себестоимостью покрытий, получаемых осаждением из газовой фазы, а также с адгезией к наиболее распространенным конструкционным материалам современности - сталям. Отмечено, что наиболее перспективными являются химико-каталитические покрытия на базе трехкомпонентных систем, содержащих тугоплавкие металлы, поскольку потенциально такие композиции могут дать высокие показатели твердости в результате отжига, который протекает одновременно с осаждением финишного CVD слоя.

Литература

1. Электроосаждение композиционных электрохимических покрытий Ni-B / А. Б. Дровосеков, А. И. Малкин, А. Д. Алиев, А. А. Ширяев // Практика противокоррозионной защиты. — 2018. — Т. 2, № 88. — С. 41–44.
2. Исследование образования функциональных композиционных химических покрытий с повышенным содержанием ультрадисперсных алмазных частиц / М. В. Иванов, В. М. Крутских, А. Б. Дровосеков, А. Д. Алиев // Практика противокоррозионной защиты. — 2016. — Т. 81, № 3. — С. 15–22.
3. Дровосеков А. Б., Алиев А. Д., Рожанский Н. В. Химико-каталитическое осаждение сплавов Ni-W-P из растворов с глицином и яблочной кислотой // Практика противокоррозионной защиты. — 2018. — Т. 90, № 4. — С. 9–14.
4. Krutskikh V. M., Drovosekov A. B., Ivanov V. M. Studies of chemical-catalytic formation of Ni-Re (Mo, W)-B alloys // Russian Journal of Electrochemistry. — 2016. — Vol. 52, no. 9. — P. 873–884.
5. The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes / V. V. Dushik, N. V. Rozhanskii, V. O. Lifshits et al. // Materials Letters. — 2018. — Vol. 228, no. 10. — P. 164–167.

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

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

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

546.681

**ВЛИЯНИЕ ЭКСЦИПИЕНТОВ НА РАДИОХИМИЧЕСКУЮ
ЧИСТОТУ ПРЕПАРАТОВ ГАЛЛИЯ-68
ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ****Арефьева Е.С., Макичян А.Г., Ларенков А.А.***ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России,
123098, Москва, ул. Животисная, д.46; e-mail: helenaref@gmail.com*

В работе изучено влияние природы буферного агента, антиоксиданта, криопротектора и других функциональных добавок на выход реакции комплексообразования ^{68}Ga с биоконъюгатами DOTA-PSMA.

The effect of buffer agents, antioxidants, cryoprotectants and other functional additives on the yield of complex formation of ^{68}Ga with bioconjugats DOTA-PSMA was studied.

Благодаря ядерно-физическим свойствам и генераторному способу получения в последние годы значительно увеличилось количество новых радиофармацевтических препаратов (РФП) на основе ^{68}Ga для позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ). Особое внимание сейчас обращено на РФП, являющиеся комплексами с лигандами антигена рака предстательной железы (PSMA) вследствие широкой распространенности данного заболевания по всему миру[1]. Однако прежде, чем препарат будет впервые введен пациенту, он проходит огромный путь от поиска и синтеза векторной молекулы, инкорпорирования в нее радионуклида, лабораторной и фармацевтической разработок, доклинических исследований до клинических исследований. Композиция для синтеза *in situ* РФП должна быть подобрана таким образом, чтобы содержалось минимальное количество радиохимических примесей, которые могут отрицательно повлиять на результат исследования [2]. Помимо действующего компонента каждый РФП содержит необходимые добавки – эксципиенты. К ним относятся: буферный агент, криопротектор, антиоксидант, и другие. Таким образом, поиск подходящих эксципиентов является важной частью фармразработки.

Целью работы являлось изучение влияния буферного агента и других эксципиентов на выход реакции комплексообразования ^{68}Ga с биоконъюгатами DOTA-PSMA и на радиохимическую чистоту (РХЧ) получаемого препарата.

В данной работе в качестве буферных агентов изучены, наиболее часто используемые в синтезе с ^{68}Ga : ацетат натрия и HEPES различных

концентраций в широком диапазоне pH (от 2 до 6) [3,4]. А также рассмотрены антиоксиданты: этанол, гентизиновая кислота, аскорбиновая кислота; криопротектор: сахароза, объемный наполнитель: маннит и добавки глюкогептоната и цитрата натрия как интермедиаторы. В РФП ^{68}Ga может присутствовать в трех основных формах: ^{68}Ga , связанный с биомолекулой, коллоидный ^{68}Ga и ^{68}Ga в различных ионных формах. В качестве метода исследования использована тонкослойная хроматография со следующими системами [5]: iTLC-SG – в 0,05 М H_3Cit ; iTLC-SG – 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4:\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1); iTLC-SG – 4% TFA в H_2O ; Whatman-2 – $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) 0,1% TFA, которые позволяют определить содержание ^{68}Ga в разных формах.

В результате проведенных экспериментов впервые установлена экстремальная зависимость РХЧ комплекса ^{68}Ga с DOTA-конъюгированными лигандами к PSMA от концентрации ацетатного буферного агента. Оптимальной концентрацией является 0,3 М. В результате проведенных исследований определены оптимальные условия для синтеза РФП [^{68}Ga]Ga-DOTA-PSMA-II: буферный агент 0,3 М ацетат натрия, pH = 4,5, добавки 1% аскорбиновой кислоты и 1% маннита.

Литература

1. Prashanth R. Epidemiology of Prostate Cancer // World J Oncol. 2019. Vol. 10, № 2. P. 63–89.
2. ОФС.1.11.0001.15 Радиофармацевтические лекарственные препараты // Общая фармакопейная статья. С. 1–40.
3. Bauwens M., Chekol R., Vanbilloen H., Bormans G., Verbruggen A. Optimal buffer choice of the radiosynthesis of ^{68}Ga -Dotatoc for clinical application // Nucl. Med. Commun. 2010. Vol. 31, № 8. P. 753–758.
4. Velikyan I. Prospective of ^{68}Ga -Radiopharmaceutical development // Theranostics. 2014. Vol. 4, № 1. P. 47–80.
5. Larenkov A., Maruk A. Radiochemical Purity of ^{68}Ga -BCA-Peptides : Separation of All ^{68}Ga Species with a Single iTLC Strip // Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng. 2016. Vol. 10, № 9. P. 1120–1127.

УДК 546.214: 541.183

ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ ЧИСТОГО ОЗОНА**Басиев А.А., Басиев А.Г., Милютин В.В., Селиверстов А.Ф.***Лаборатория радиационно-химических превращений ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, 4, e-mail gavril42@yandex.ru*

В работе показаны условия получения чистого озона и особенности технологии его применения.

The paper shows the conditions for obtaining pure ozone and the features of its application technology.

В последнее время быстро растут области применения озона (Оз), развитию которых способствует его экологическая чистота. В отличие от других окислителей Оз со временем разлагается на атомарный и молекулярный кислород, синтезирует предельные оксиды, которые не образуют канцерогены, как при окислении хлором или фтором. Но в отличие от них применение Оз в процессах с жидкостями определяют доля его присутствия в газе и степень растворения. Также Оз быстро самодеструктурирует, что требует ускорять процессы с его участием.

Очевидно, что при высокой активности процессов окисления можно подать Оз в реактор эжектором в одном направлении с потоком раствора, но полностью отобрать его из газа можно только растворив его в режиме противотока, исключив образование конвективных течений. В этом режиме надо выполнить условие $G_{\Gamma} < K G_{\rho}$, где G_{Γ} и G_{ρ} расходы газа и раствора, а K – коэффициент растворения Оз, и создать однородный поток пузырей в реакторе, что требует чтобы $G_{\Gamma} < 0.05 \text{ см}^3/\text{см}^2$ [1]. Поэтому, для отбора 1 кг/ч Оз с концентрацией 0.2 г/л сечение реактора должно быть $>3 \text{ м}^2$ со сплошным слоем пористых флотаторов. Уменьшить его можно только ростом доли Оз в буферном газе.

В работе [2] предложено концентрировать Оз до 0.7г/л в нормальных условиях, а получить практически чистый Оз предлагается в работе [3] в зоне разряжения. Для определения режимов применения такого Оз собран стенд (рис.1), где Оз предварительно накапливался в силикагеле 2 КСС-4С с удельной поверхностью $800 \text{ м}^2/\text{г}$ из озонатора 1 с концентрацией 0.2 г/л. Для повышения озоноемкости, сорбенты охлаждали до $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а при десорбции Оз - подогревали. Концентрация Оз измерялась датчиком 3 по поглощению излучения 254 нм в кювете, толщиной 0.1 мм. Разряжение в вакуумной емкости поддерживал вакуумный насос 4. Давление в потоке разряженного газа измерялось до дроссельного отверстия (крана) и поддерживалось не более 150 торр.

На рис.2 приведена зависимость концентрации Оз при его десорбции в зону разрежения.



Рис.1. Стенд получения чистого озона.

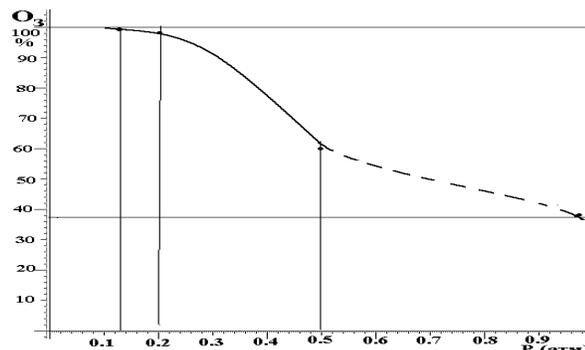


Рис.2. Десорбция Оз из силикагеля в разрежение

Оказалось, что при давлении до 150 торр и комнатной температуре чистый Оз (100%) можно транспортировать. Это можно сделать например, струйным насосом и окисление растворов вести по схеме, представленной на рис.3, где из озонатора 1 в последовательную цепь охлаждаемых 4 камер с сорбентами 3 подается Оз в кислороде, который отделяясь направляется вентилятором 5 обратно в озонатор, снижая затраты на его производство концентратором 2

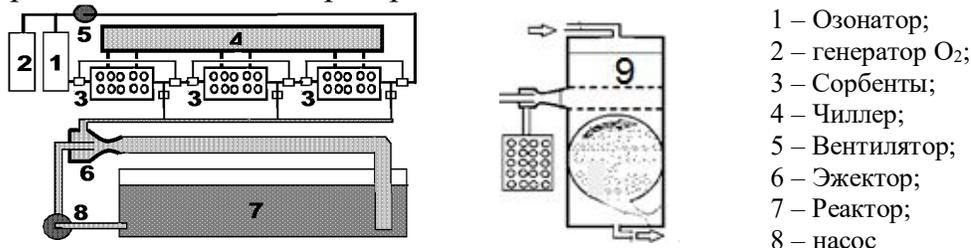


Рис 3. Схема применения чистого Оз

Оз подается в реактор 7 – цилиндр с вращающимся слоем раствора, отделенным сетками 9. В этом слое круговой поток раствора создает по периметру разрежение 0.1атм, где расположены трубки, выходящие из сорбентов и Оз подается во вращающийся слой, через который в верхнюю часть цилиндра 7 подается непрерывный поток раствора с расходом, определяемым дозой поступающего озона, близкой дозе необходимой для окисления примесей.

Литература

1. Воинов О.В., Петров А.Г. //Движение пузырей в жидкости // Итоги науки и техники. Гидромеханика. М. Изд. АН СССР. 1976 Т. 10 С. 86-147.
2. Басиев А.Г. Патент на изобретение № 2152351 «Генератор озона»
- 3 В.В. Лунин, В.Г. Самойлович, С.Н. Ткаченко, И.С. Ткаченко «Теория и практика получения и применения озона» МГУ, Москва, 2016г , стр.107-110.
4. В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко «Физическая химия озона».- М: Изд-во МГУ, 1998.Стр 180- 186.

УДК 544

РАДИОЛИЗ КЕТОНОВ В СОСТОЯНИИ КИПЕНИЯ

Власов С.И., Пономарев А.В.

*Лаборатория электронно-лучевой конверсии энергоносителей ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп.4
e-mail: kuranakh95@mail.ru*

Радиолиз алкилкетонов сравнивают при кипении и комнатной температуре. Кипение влияет на состав и выход радиолитических продуктов. Таутомеризация кето-енола проявляется в качестве причины увеличения выхода воды, кислот и некоторых кислородсодержащих ненасыщенных соединений в облученных кипящих кетонах.

The radiolysis of alkyl ketones is compared at boiling and room temperature. Boiling affects the composition and yield of radiolytic products. Keto-enol tautomerization is manifested as the reason for the increase in the yield of water, acids and some oxygen-containing unsaturated compounds in irradiated boiling ketones.

Кипение – фазовый переход первого порядка, который заключается в большом фиксированном увеличении количества внутренней энергии на единицу объема при постоянной температуре. Является одним из экстремальных состояний, существенно влияет на механизм и иерархию химических процессов в веществе. В данной работе впервые исследованы радиационно-химические превращения алкилкетонов (ацетон, метилэтилкетон и 4-метил-2-пентанон) [1] при кипении. Радиолиз проводился под действием ускоренных электронов с энергией 8 МэВ. Радиолиз кипящих кетонов дает ряд продуктов, структура которых предполагает участие енольных форм в образовании этих продуктов. Например, образование этенилацетата и изопропенил-ацетата при радиолизе кипящего ацетона связано с кето-енольной таутомерией. Еще одним важным следствием таутомерии является образование воды.

Кетоформа не подходит для образования воды из-за двойной связи у атома кислорода. В свою очередь, енольный таутомер содержит гидроксильную группу, которая может быть отщеплена радиолитически, подобно тому, что наблюдается в спиртах (где $G(\text{H}_2\text{O})$ составляет 0,4-0,8). В случае радиолиза холодных ацетона, 2-бутанона и 4-метил-2-пентанона, уксусная кислота является одним из неосновных продуктов, тогда как в режиме кипения ее образование усиливается многократно (рис. 1). Повышенное образование уксусной кислоты в кипящем кетоне при увеличении дозы также может быть связано со способностью

ацетальдегида обратимо присоединять воду с образованием нестабильного гидрата (этандиол-1,1).

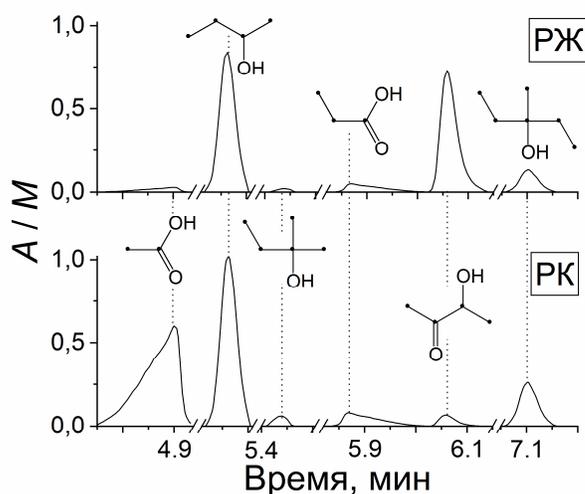


Рис. 1. Соотношение пиков уксусной кислоты, 2-бутанола, 2-метил-2-бутанола, 3-гидрокси-2-бутанона и 3-метил-3-пентанола на хроматограмме 2-бутанола, облученного в жидком (РЖ) и кипящем (РК) состоянии при 50 кГр.

Кипящее состояние способствует диссоциации кислородсодержащих радикалов, что существенно меняет соотношение выходов легких и тяжелых продуктов. Во время радиолитического разложения кипящих кетонов реакционная способность малых алкильных радикалов по отношению к карбонильной группе усиливается. В результате образуются тяжелые спирты, которые при более низких температурах имеют существенно более низкие выходы или вообще не образуются (рис. 1). Усиление реакций радикалов по отношению к карбонильной группе также способствует последующему цепному образованию высокомолекулярных продуктов. Кипящее состояние способствует процессам отрыва H от окружающих молекул растворителя небольшими радикалами, что обеспечивает интенсификацию замены малых радикалов на более крупные. Кроме того, некоторые из более крупных радикалов, которые были относительно инертными во время жидкофазного радиолитического разложения, участвуют в радикальном обмене в условиях кипения.

Литература

1. *Ponomarev A.V. et al., // Radiat. Phys. Chem. 165 (2019).*

УДК 546.718.2

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ПЕРТЕХНЕТАТ-ИОНА В ПРИСУТСТВИИ АНИОНОВ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КАК ЛИГАНДОВ****Волков М.А.^{1,2}, Панфилов О.Е.¹ Кузнецов В.В.²,
Жирухин Д.А.², Герман К.Э.¹**

¹ Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН, Москва Ленинский проспект, д.31, корп.4,
e-mail: Mendeleev93@yandex.ru

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., д.9

Изучен процесс электровосстановления пертехнетат-ионов в водных растворах ацетатов и цитратов аммония и калия. Восстановление Tc(VII) до Tc0 возможно из растворов с солей органических кислот с рН =10. Высказано предположение об образовании промежуточного комплексного соединения Tc(IV) с ацетат-ионами, ранее не описанного в литературе.

The process of electroreduction of pertechnetate ions in aqueous solutions of ammonium and potassium acetates and citrates was studied. The reduction of Tc (VII) to Tc0 is possible from salt solutions of organic acids (pH = 10). Forming of intermediate complex compound Tc (IV) with acetate ions has been suggested, which previously was not described in the literature.

Процесс электрохимического восстановления соединений Mo(VI) и Tc(VII) до металлического состояния до конца остается не выясненным. Восстановление молибдена возможно из цитратных растворов, однако получить толстый слой осадка из растворов цитрата пока невозможно. Из недавно опубликованных работ [1,2] видно, что соединения Mo(VI) восстанавливаются на твёрдых электродах в растворах, содержащих большое количество ацетат-ионов (7М) и образуют толстые плотные слои металла. Восстановление соединений технеция, с точки зрения термодинамики, не представляет большой проблемы, однако известно, что восстановление технеция происходит до металлического состояния преимущественно из кислых сред (рН < 3) и повышение рН приводит к формированию оксидных слоев на катоде.

Применив электролит, описанный для осаждения молибдена, получены катодные осадки технеция, обладающие металлическим блеском. Состав осадков освидетельствовали методом EXAFS-спектроскопии, которой доказано, что осадки содержат преимущественно металлический технеций (до 98%) и незначительные включения углерода и кислорода. При изменении рН электролита с 7 до 10 на полярограммах также четко фиксируется волна восстановления технеция до металлического состояния,

причем ступенчатый механизм $Tc(VII) \rightarrow Tc(IV) \rightarrow Tc(III) \rightarrow Tc^0$ не изменяется, при дальнейшем увеличении рН до 11,5-12 последняя волна восстановления не фиксируется, что объясняется разрушением промежуточных комплексных соединений. Восстановление технеция в ацетатных и цитратных растворах с высоким содержанием аммонийных и калиевых солей соответствующих кислот сопровождается образованием устойчивых комплексных соединений, что особенно интересно для ацетат-иона, где образуется ацетат- $Tc(IV)$, на сколько известно авторам, комплексного ацетата $Tc(IV)$ в литературе не описано.

Электровосстановление пертехнетат-иона в растворах с содержанием цитрата аммония в различной концентрации показало также ступенчатый механизм восстановления, однако из-за влияния ионов аммония волна восстановления $Tc(IV)$ - $Tc(III)$ лишь угадывается и проявляется только в случае использования цитрата калия вместо цитрата аммония.

Восстановление $Tc(VII)$ из подобных электролитов происходит при достаточно низких плотностях тока, однако выход по току реакций не превышает 5%. Проработка электролита длительное время приводит к обеднению растворов по технецию.

Литература

1. *Morley, Th.J., Penner, L., Schaffer, P., Ruth Th.J., Benard F., Asselin E.* The deposition of smooth metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing molybdate ions, *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 15, p. 78-80, doi: 10.1016/j.elecom.2011.11.026
2. *Electroreduction of mo(vi) compounds in ammonium-acetate solutions / V. V. Kuznetsov, M. A. Volkov, D. A. Zhiruhin, E. A. Filatova // Russian Journal of Electrochemistry.* — 2018. — Vol. 54, no. 11. — P. 1006–1011.

УДК 544.7

**ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ
СЕРЕБРА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ДЕАЭРИРОВАННОМ
ВОДНОМ РАСТВОРЕ****Ершов В.А.**^{1,2}¹ *Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: vershov@ipc.rssi.ru*² *РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9*

Изучено электронное состояние и физико-химические свойства наночастиц серебра, образующихся при восстановлении ионов Ag^+ в деаэрированном водном растворе. Исследовано изменение концентрации электронов в наночастице серебра в зависимости от величины смещения полосы ЛППР.

The electronic state and physico-chemical properties of silver nanoparticles formed during the reduction of Ag^+ ions in deaerated aqueous solution were studied. The change in the electron concentration in a silver nanoparticle depending on the magnitude of the shift of the LPPR band was studied.

Под воздействием УФ-облучения в деаэрированном растворе ионов Ag^+ ($1-3 \times 10^{-4}$ М/л⁻¹), с содержанием оксалат-ионов ($2-5 \times 10^{-4}$ М/л⁻¹), образуется устойчивый гидрозоль серебра, содержащий наноразмерные частицы металла.

Полоса поглощения локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) при ~ 400 нм, присущая наночастицам серебра, появляется и возрастает по интенсивности с увеличением времени фотохимического воздействия (рис. 1а). Спустя примерно 130 сек действия УФ-света завершается формирование гидрозоля серебра в условиях проведения эксперимента. Это фиксируется по достижению постоянного и устойчивого плазмонного поглощения наночастиц серебра, характеризуемого предельной оптической плотностью гидрозоля и постоянной формой полосы ЛППР (рис. 1). Положение максимума полосы ЛППР по сравнению с исходным положением сдвигается при этом примерно на 19 нм (от 401 до 382 нм), а её ширина уменьшается почти вдвое (от примерно 80 нм до 40 нм). Размер полученных наночастиц (ПЭМ) составил $10,4 \pm 2,2$ нм, а гидродинамический размер мицеллы составил $12,1 \pm 1,9$ нм.

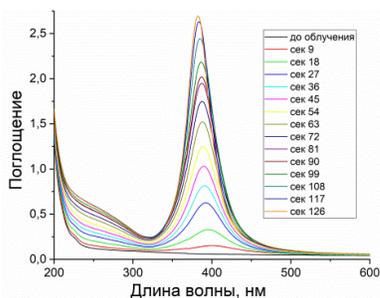


Рис. 1. Спектры оптического поглощения гидрозоля серебра в процессе восстановления ионов Ag^+

концентрациями электронов в металле соотношением

$$n_e^f / n_e^i = (\lambda_{max}^i / \lambda_{max}^f)^2$$

где индексы i и f относятся к начальному и конечному состояниям наночастицы при протекании некоторого процесса с изменением концентрации электронов.

Это указывает на то, что при синтезе наночастиц в отсутствие кислорода воздуха в процессе восстановления ионов серебра происходит увеличение концентрации электронов проводимости в металле.

В результате преобразования вышеуказанного уравнения, получаем:

$$\Delta n_e \approx \frac{2n_e^i}{\lambda_{max}^i} \Delta \lambda$$

Данное уравнение устанавливает прямую зависимость изменения концентрации электронов в наночастице металла от величины смещения полосы ППР. Чем больше смещение полосы в область коротких волн, тем выше концентрация электронов и, напротив, чем больше смещение полосы в область длинных волн, тем меньше концентрация электронов в металле.

В процессе восстановления ионов Ag^+ происходит смещение полосы ЛППР $\Delta \lambda$ и изменение относительной концентрации электронов проводимости Δn в наночастицах. Смещение на 19 нм в “синюю” область вызвано увеличением плотности свободных электронов в них примерно на 5%. Увеличение концентрации свободных электронов в металле вызвано разными причинами – снижением концентрации потенциалобразующих ионов Ag^+ , адсорбированных на поверхности частиц, вследствие их восстановления, а на конечной стадии “накачкой” электронами частиц, разряжающимися на них радикалов-восстановителей CO_2^- .

Литература

1. C. F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley, New York, 1983.
2. U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Springer, Berlin, 1995.

Интенсивность поглощения межзонных электронных переходов (МЗЭП) в области 200-300 нм увеличивается с ростом времени действия УФ-света без изменения её положения и формы в отличие от ЛППР. Увеличение оптической плотности поглощения МЗЭП по мере действия УФ-света отражает рост числа восстановленных атомов серебра в наночастицах.

Исследование электронного состояния металлических наночастиц осуществляется при помощи плазмонного поглощения.

Согласно теории Ми–Друде [1, 2], положения полос связаны с относительными

УДК 621.039.74, 621.039.75

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ И КАОЛИНОВЫХ ГЛИН
ПРИ СООРУЖЕНИИ САМООТВЕРЖДАЮЩЕГОСЯ
ВНУТРЕННЕГО БАРЬЕРА****Жаркова В.О., Бомчук А.Ю.**

*Лаборатория радиационного контроля и экологических проблем обращения с радиоактивными и токсичными отходами ИФХЭ РАН,
117342, Москва, ул. Обручева, д.40; e-mail: v.zarkova11@gmail.com*

Данная работа представляет собой начальный этап оценки возможности использования бентонитовой глины Динозаврового месторождения и тугоплавкой каолиновой глины Кампановского месторождения для сооружения внутреннего барьера с использованием самоотверждающейся глинистой суспензии.

This work represents the initial stage of assessment of both the bentonite clay (originated from the deposit Dinosavrskoe) and the refractory kaolin clay (Kampanovsky deposit) implementing to internal barrier development with self-curing clay slurry using.

Для обеспечения требований безопасности при выводе из эксплуатации ядерно и радиационно опасных объектов необходимо создание противofильтрационных и противомиграционных защитных барьеров. Выбор барьерного материала и технологии сооружения барьера зависит, в первую очередь, от вида размещенных в хранилище твердых или отвержденных радиоактивных отходов и от геометрических параметров хранилища. Для сооружения внутреннего барьера в хранилищах, хаотично заполненных твердыми радиоактивными отходами, было предложено использовать самоотверждающийся материал на основе гелеобразующей композиции и глинистых минералов [1,2].

В данной работе рассмотрены самоотверждающиеся суспензии на основе природного и активированного бентонита Динозаврового месторождения и природной тугоплавкой глины Кампановского месторождения. В качестве жидкой фазы для глинистого раствора были выбраны гелеобразующие композиции, содержащие 125 г/л и 60 г/л жидкого стекла, и вода. После отверждения суспензий и получения монолитов исследовали их фofильтрационные свойства и сорбционную способность по отношению к радионуклидам Sr, Cs, U. Было установлено, что образцы монолитов, содержащие жидкое стекло, обладают очень низкой водопроницаемостью или водонепроницаемы, для материалов на водной основе минимальный коэффициент фofильтрации составил $6,4 \cdot 10^{-8}$

м/с. В условиях динамической сорбции в зависимости от типа материала монолиты задерживают до 99,8% ^{90}Sr и до 99,9% ^{233}U , а содержание ^{137}Cs в фильтратах ниже предела обнаружения.

Литература

1. Андрющенко Н.Д., Захарова Е.В. Разработка состава самоотверждающегося барьерного материала на основе глин. // ФИЗИКОХИМИЯ – 2016: XI Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 6-8 декабря, 2016. Сборник тезисов докладов. М: ИФХЭ РАН. 2016. С.88-89
2. Захарова Е.В., Мартынов К.В., Андрющенко Н.Д., Ершова Я.Ю., Жаркова В.О. Материалы и технологии создания инженерных барьеров безопасности при захоронении РАО. // IX Российская конференция с международным участием Радиохимия 2018: Сборник тезисов, г. Санкт-Петербург, 17–21 сентября 2018 г. Санкт-Петербург. 2018. С.49-50.

УДК 621.039.7

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
МЕТОДОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ
ОТХОДОВ****Зеленин П.Г., Милютин В.В.**

*Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
e-mail: p.zelenin@outlook.com;*

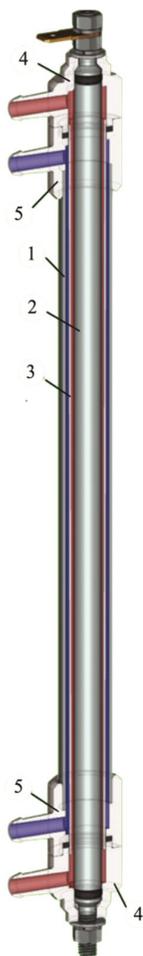
В докладе освещены общие принципы электрохимии. Оценена применимость электрохимии в области переработки жидких радиоактивных отходов. Показана экспериментальная проточная электрохимическая установка. Поставлены задачи для будущих исследований.

The report highlighted the general principles of electrochemistry. The applicability of electrochemistry in the field of liquid radioactive waste processing was evaluated. An experimental flow-through electrochemical setup was shown. Tasks for future research were set.

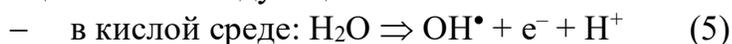
В последнее время много научных исследований направлены на поиск более эффективных, безопасных и экономически выгодных методов утилизации жидких радиоактивных отходов (ЖРО). В процессах обращения с ЖРО используются, в основном методы выпаривания, ионообменной сорбции, химического осаждения. Эти методы связаны со значительными энергетическими затратами, требуют использования дополнительных химических реагентов и материалов, что приводит к образованию больших количеств вторичных отходов. Электрохимические методы, основанные на анодных и катодных процессах окисления и восстановления соответственно, относятся к т.н. малореагентным способам переработки ЖРО, т.к. не требуют при своем использовании дополнительных химических реагентов. Управление электрохимическими процессами осуществляется за счет изменения напряжения, силы тока и использования мембран, разделяющих анодную и катодную области. Все это делает электрохимические установки удобными для контроля и варьирования условий проведения процесса [1].

Наибольший интерес представляет возможность катодного восстановления нитрат-ионов и анодного окисления органических примесей, содержащихся в ЖРО. Нитраты щелочных металлов являются основным солевым фоном в жидких отходах предприятий ядерной промышленности, а органические примеси зачастую мешают процессам удаления радионуклидов из растворов [2].

Разложение нитратов происходит на катоде электрохимического реактора по следующей схеме:



Окисление органических примесей происходит на аноде при взаимодействии с гидроксильными радикалами, образующимися по следующей схеме:



Благодаря крайне сильной реакционной способности гидроксильных радикалов окисление органических примесей может происходить вплоть до образования углекислого газа и воды [3].

Основной проблемой электрохимии в области переработки ЖРО в последние десятилетия являлось отсутствие технологичных конструкционных решений для реализации процесса и, следовательно, скудность теоретических и экспериментальных исследований применительно к безреагентной переработке ЖРО.

В настоящее время в производстве имеются модульные электрохимические установки, применяемые для электрохимической обработки воды в различных областях промышленности [4]. Конструкция проточного электрохимического элемента приведена на рис. 1: 1 – катод, 2 – анод, 3 – диафрагма, 4 – анодная втулка, 5 –

катодная втулка. Обработка растворов осуществляется путем отдельной циркуляции обрабатываемого раствора через анодную и катодную камеры.

Таким образом, электрохимические методы переработки водных растворов, в т.ч. ЖРО являются весьма перспективными и требуют их дальнейшего изучения.

Литература

1. Electrochemical Treatment of Nuclear Wastewater / *Matthew Liu* // Stanford University: Coursework for PH241, March 12, 2019
2. Современные методы переработки жидких радиоактивных отходов [Текст]: учеб. пособие для студ. вузов / *Милютин В.В., Рябчиков Б.Е., Козлов П.В.* – Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2015. – 127 с.
3. Electrochemistry and Radioactive Wastes: A Scientific Overview / *M.M.A. El-Aziz, M.A. Khalifa* // *J. Turkish Chem. Soc.* – 2016. – А 3. – р. 47-74
4. Электрохимическая активация: Изобретения, Техника, Технология / *В.М. Бахур* // М.: ВИВА-СТАР, 2014

УДК 621.039.7:539.16.17

**ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ АМЕРИЦИЯ В ЧЕРНОЗЕМНЫХ ПОЧВАХ
(ПЛАВСКИЙ РАДИОАКТИВНЫЙ СЛЕД)****Кангина О.А.¹, Егоров Ф.С.²**

¹ МГУ имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра Радиохимии
119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 10; e-mail: kangina1998@mail.ru

² МГУ имени М. В. Ломоносова, Факультет Почвоведения,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 12

Проведено последовательное выщелачивание америция из черноземных почв, отобранных на территории Плавского радиоактивного пятна. В результате модельного эксперимента определено, что до 90% ²⁴³Am находится в нерастворимой, труднодоступной фракции.

Sequential extraction of americium from chernozem soils taken on the Plavsky radioactive spot was carried out. As a result of a model experiment, it was determined that up to 90% of ²⁴³Am presents in a residual, hard-reach fraction.

Общая площадь загрязненной после Чернобыльской аварии территории – 2,95 млн. га, но только 17,1 тыс. га выведена из сельскохозяйственного оборота. Одной из территорий, которые оставили пригодными для хозяйственной деятельности, является «Плавское радиоактивное пятно» в Тульской области. Современные уровни плотности поверхностного радиоактивного загрязнения территории исследования ¹³⁷Cs варьируют в пределах 140-210 кБк/м² (350-680 Бк/кг). Америций не является преобладающим элементом глобальных выпадений, но его радиоэкологическая значимость со временем будет только расти, так как он образуется в результате распада плутония. Поэтому со временем будет повышаться не только абсолютная, но и относительная радиоэкологическая роль этого радионуклида, что определило актуальность данной работы. Таким образом, цель исследования – определить формы нахождения Am в почвах Плавского радиоактивного пятна.

Объектом исследования послужили мини-монолиты из пахотного горизонта легкоглинистых выщелоченных черноземов, отобранные в 2017 году. Было отобрано 8 монолитов в емкости по 5 литров пахотного горизонта, площадь поперечного сечения - 16×18 см, вес - 6-7 кг на монолит. Загрязнение почв в лабораторных условиях проводилось с помощью лейки (имитация атмосферных осадков) раствором ²⁴³Am(NO₃)₃ в 2 этапа для того что бы приблизить к естественным условиям. Итоговая

суммарная активность ^{243}Am в почвенном монолите составила 39,3 кБк или 634 кБк/м². Через 6 месяцев провели последовательное выщелачивание Am по методике Тессьера [1], добавив водорастворимую фракцию для моделирования природных условий: (1) NaHCO_3 , CaSO_4 , KCl , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (водорастворимая) → (2) MgCl_2 (обменная) → (3) NH_4Ac (связанная с карбонатами) → (4) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (Fe-Mn оксидная) → (5) 30% H_2O_2 (связанная с органическим веществом) → (6) HNO_3 конц. (нерастворимая). Активность выщелоченного ^{243}Am определяли в соответствующем растворе с помощью γ -спектрометра GC 3818 (HPGe CANBERRA) (таблица 1).

Таблица 1. Содержание ^{243}Am

Фракция	$^{243}\text{Am}, \%$
Водорастворимая	но*
Обменная	но*
Карбонатная	1,3
Оксиды Fe-Mn	0,9
Органическое вещество	9,9
Нерастворимая	87,9

*но – не обнаружен

Большая часть ^{243}Am обнаружена в нерастворимой фракции (88%), это может указывать на то, что основной механизм сорбции – встраивание в кристаллическую решетку первичных и вторичных минералов. Значительная часть ^{243}Am (примерно 10%) выделена во фракции, связанной с органическим веществом. Известно, что один из основных механизмов сорбции для америция - образование устойчивых соединений с гуминовыми кислотами, которыми богаты исследуемые черноземы. В карбонатной и связанной с железо-марганцевыми оксидами фракциях почти не обнаружено ^{243}Am (примерно 1%). Для данного вида почв характерно небольшое содержание карбонатов, так как они формируются на бескарбонатных или умеренно карбонатных отложениях и небольшое содержание железа и марганца, в основном они образуют вторичные минералы. Но можно утверждать, что одни из механизмов сорбции – образование устойчивых соединений с оксидами Fe и Mn и с карбонатами.

Можно сделать вывод, что для Am основной механизм сорбции на черноземных почвах Тульской области – встраивание в кристаллическую решетку первичных и вторичных минералов. Также достаточно активно происходит образование устойчивых соединений с гуминовыми кислотами.

Литература

1. Tessier, A., Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals / A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson // Analytical Chemistry, June 1979. - Vol. 51, № 7. – pp. 844-851.

УДК 66.081+544.58

**ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА НАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА И ТОРИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ****Каптаков В.О., Милютин В.В.**

Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: V.Kapt@yandex.ru

Работа посвящена исследованию поведения ионов урана и тория при нанофильтрации (НФ) из водных растворов. Изучена задерживающая способность (R) нанофильтрационной (НФ) мембраны по урану и торию в зависимости от их состояния в водных растворах.

The work is devoted to the study of the behavior of uranium and thorium ions during nanofiltration (NF) from aqueous solutions. The retention (R) ability of the nanofiltration (NF) membrane by uranium and thorium was studied depending on their state in aqueous solutions.

Наиболее сильное влияние на задержание исследуемых ионов НФ мембраной оказывает pH раствора [1,2]. Данное влияние в большей степени обусловлено формой нахождения урана и тория в растворе, нежели степенью их окисления. Полученные результаты представлены на рисунках 1 и 2.

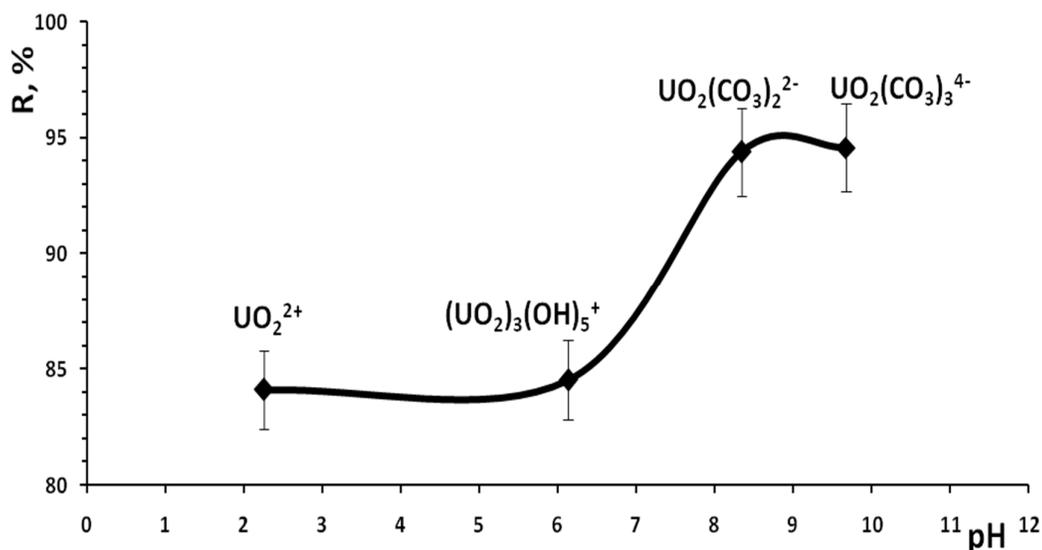


Рис. 1. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по урану от pH раствора

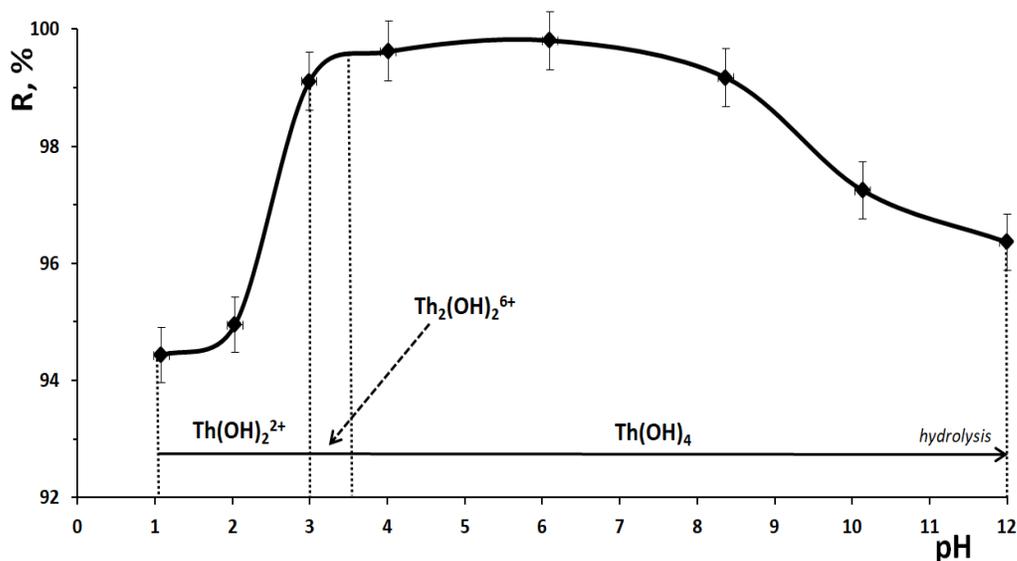


Рис. 2. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны по торию от рН раствора

В работе также определяли задерживающую способность НФ мембраны по исследуемым ионам из водопроводной воды и раствора электролита (NaNO_3), где процесс НФ показал стабильно высокую степень извлечения в широком диапазоне исходных концентраций.

Полученные данные говорят о высокой эффективности применения процесса НФ для очистки природных и сточных вод от примеси урана и тория.

Литература

1. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. Учебник для вузов. – М: Атомиздат, 1978, 336 с.
2. С.А. Кобец, Г.Н. Пешинко, Л.Н. Пузырная. Уран (VI) в природных водах: исследование форм нахождения / Химия и технология воды, 2012, том 34, №6.

УДК 546.799+546.65+621.039.72

**ПРОДУКТЫ ОСАЖДЕНИЯ U(VI) ГИДРАЗИН-ГИДРАТОМ
И ИХ СВОЙСТВА****Краснова К.Г.¹, Неволин Ю.М.^{1,2}, Гербер Е.А.¹**

¹МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический
факультет; e-mail: krnkrsnv@gmail.com

²Лаборатория физико-химических методов локализации радиоактивных элементов
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; somonka1@gmail.com

В работе было показано, что продукты осаждения U(VI) гидразин-гидратом аналогичны продуктам реакции с аммиаком. Присутствие в составе продуктов осаждения гидразина позволяет в ряде случаев провести восстановление U(VI) до U(IV), однако фазовый состав продуктов и глубина восстановления являются сложной функцией условий реакции.

In the work was shown that the precipitates of U(VI) with hydrazine hydrate are similar to the reaction products with ammonia. The presence of hydrazine in the precipitates makes it possible in some cases to reduce U(VI) to U(IV), however, the phase composition of the products and the reduction depth are a complex function of the reaction conditions.

Одним из наиболее распространенных материалов топливных элементов современных энергетических реакторов является диоксид урана UO₂. В промышленности традиционно используется способ получения изделий на его основе, заключающийся в высокотемпературном восстановлении соединений U(VI) до U(IV) с последующим спеканием в восстановительных атмосферах на основе H₂. Однако известны альтернативные способы получения UO₂, позволяющие исключить его энергоемкий синтез в жестких условиях. Одним из таких подходов является восстановительное осаждение соединений U(VI) гидразин-гидратом (N₂H₄·H₂O). Указанный процесс протекает при относительно низких температурах (менее 200 °С) и позволяет получать порошки UO₂ надлежащего качества. Однако структура промежуточных продуктов осаждения и продуктов их восстановления при термической обработке не является достоверно установленной к настоящему моменту. Нами была предпринята попытка восполнить указанные пробелы, что и стало целью данной работы.

Исходные осадки в системе U(VI)-гидразин получали постепенным добавлением 0.1–3 М гидразин-гидрата к 0.1 М раствору UO₂(NO₃)₂ при постоянном перемешивании в течение 1 часа. По данным жидкостно-

сцинтилляционной спектрометрии нами было показано, что в течение первых пяти минут наблюдается полное осаждение продукта реакции желтого цвета.

Спектр оптического поглощения взвесей осадков содержал набор сильно уширенных полос поглощения, характерный для катиона уранила. Спектры оптической люминесценции осадков были получены только при температуре кипения жидкого азота, т.к. при комнатной температуре наблюдалось тушение люминесценции. В спектре люминесценции осадка, полученного под действием 0.1 М $N_2H_4 \cdot H_2O$ в районе $\lambda = 550$ нм наблюдался набор полос, характерный для уранильного фрагмента структуры. При этом осадки, полученные действием 3 М $N_2H_4 \cdot H_2O$, не люминесцировали. Спектры комбинационного рассеяния полученных осадков содержали полосы колебаний, аналогичные таковым для оксогидроксидов U(VI) со структурой скупита. Фазовый состав образующихся осадков изучали методом порошковой дифракции. Одним из предположений о структуре образующихся осадков было то, что аналогичные продукты осаждения могут наблюдаться в системе U(VI)-аммиак, что и подтвердилось далее. В случае осаждения 0.1 М раствором $N_2H_4 \cdot H_2O$ наиболее интенсивными являлись отражения, соответствующие соединению с брутто-формулой $2UO_3 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$, помимо этого, наблюдали рефлексы фазы состава $3UO_3 \cdot NH_3 \cdot 5H_2O$. При использовании 3 М $N_2H_4 \cdot H_2O$ наблюдали аналогичную картину, при этом возрастало содержание аморфизованного продукта осаждения. Таким образом, можно сделать вывод, что полученные продукты осаждения в системе U(VI)- $N_2H_4 \cdot H_2O$ представляют собой гидразинаты, чья природа схожа с аналогичными продуктами осаждения U(VI) аммиаком.

Далее изучали процесс восстановления урана в полученных гидразинатах как в маточном растворе в присутствии гидразина, так и в твердом виде. Было показано, что продукты восстановления, полученные в маточном растворе, представляют собой черные порошки, легко окисляющиеся на воздухе. Фазовый состав полученных продуктов с точки зрения порошковой дифракции достоверно не установлен. Сигнал РФА получаемых соединений не соответствовал каким-либо оксидным фазам U, наблюдались диффузные отражения с максимумами интенсивности, чье положение было схоже с дифракционной картиной исходных гидразинатов. По результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) полученные продукты представляли собой агрегаты кристаллических наночастиц с размером 2-3 нм. Дифракционные картины, полученные в ходе ПЭМ образцов, соответствовали фазе UO_2 .

Часть измерений была выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

УДК 544

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ТЕХНЕЦИЯ В
РАЗРАБОТКЕ И ПРИМЕНЕНИИ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ****Легкодимова Н.С.^{1,2}, Герман К.Э.¹, Афанасьев А.В.^{1,2},
Рягин С.Н.², Пономарев А.В.³**¹Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Обручева 40, корпус 1²ММУ Реавиз, 107564 г.Москва, ул. Краснобогатырская, д. 2, стр. 2.³Лаборатория электронно-лучевой конверсии энергоносителей ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Обручева 40, корпус 1

^{99m}Tc is one of the most widely used radionuclides in diagnostic nuclear medicine. To introduce this radionuclide into biomolecules (peptides, antibodies, etc.), several approaches are used, one of which is associated with the use of so-called bifunctional chelating agents. The way of obtaining of ^{99m}Tc was the extraction separation method by MEK.

Технеций-99m в течение всего периода становления и развития ядерной медицины является одним из наиболее широко используемых радионуклидов в ядерной медицине. Отсутствие у этого нуклида β -излучения, а также короткий период полураспада (6,02 ч) и слабая энергия излучения сводит к минимуму его радиационную опасность для пациента.

Материнским изотопом для получения технеция-99m служит молибден-99, который может быть получен при облучении молибдена-98 или выделен из смеси продуктов деления урана-235. Для практического решения подобных задач, по нашему мнению, наиболее пригоден экстракционный метод разделения, обеспечивающий хорошую чистоту конечного продукта за короткий срок.

Основным способом введения радиометаллов в биомолекулы является использование специальных молекул, содержащих в себе функциональные группы двух типов: способных образовывать прочные соединения с металлом и связываться с молекулой-носителем.

Целью данной работы было улучшение процесса получения изотопов технеция-99m с помощью экстракционной технологии на центробежном полупротивоточном генераторе с дальнейшим использованием металла в каркасе радиофармпрепаратов. Таких как ^{99m}Tc-Sestamibi (тетрафосмин), ^{99m}Tc-P829 (Neotec) и др., применяемые для визуализации злокачественных новообразований.

В качестве модельного раствора объемом использовался молибдат натрия и перетехнетат калия, в качестве выщелачивателей гидроксид натрия и карбонат калия. В способе химической обработки применяется экстракция из метилэтилкетона (МЭК).

В результате мы можем подытожить, что суммарная активность исходной смеси ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ может быть примерно 30 кюри; отделение экстракта $^{99\text{m}}\text{Tc}$ занимает около 6-8 минут; выход конечного продукта составляет не менее 90%; радиохимическая чистота выше 99%; объем экстракта не более 50 см³; содержание ^{99}Mo в конечном продукте не превышает 10-5%. Концентрация МЭК в растворе $^{99\text{m}}\text{Tc}$ составляет не более 0,04 мкг / мл. Общее время получения конечного продукта составляет менее 1,5 часов.

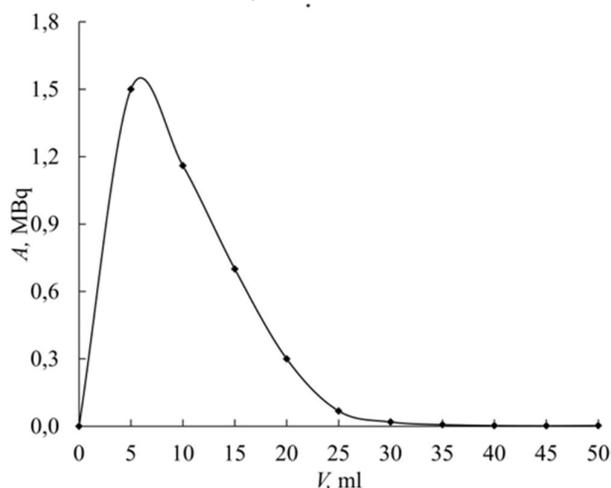


Рис. 1. Зависимость степени извлечения технеция-99 от объема, пропущенного МЭК при использовании центробежного экстрактора.

Литература

1. Марук А. Я., Брускин А. Б., Кодина Г. Е. Новые радиофармпрепараты на основе $^{99\text{m}}\text{Tc}$ с применением бифункциональных хелатирующих агентов / Радиохимия, 2011. т. 53. N 4. с. 289–300.
2. Dilworth J.R., Parrott S. J. The biomedical chemistry of technetium and rhenium // J. Chemical Society Reviews, 1998. Vol. 27. P. 43 – 55.
3. Chakravarty R., Dash A., Venkatesh M. A novel electrochemical technique for the production of clinical grade $^{99\text{m}}\text{Tc}$ using (n, γ) ^{99}Mo // Nuclear Medicine and Biology, 2010. Vol. 37. P. 21–28.
4. Libson K., Deutsch E., Barnett B. L. Structural Characterization of a ^{99}Tc -Diphosphonate Complex. Implications for the Chemistry of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -skeletal Imaging Agents // Journal of the American Chemical Society. 1980. Vol.102 (7). P. 2476 – 2478.
5. Decristoforo C., Melendez-Alafort L., Sosabowski J. K., Mather S. J. // $^{99\text{m}}\text{Tc}$ Labelled Peptides for Imaging of Peripheral Receptors: Final Report of a Coordinated Research Project 1995–1999. Vienna (Austria): IAEA, 2001. P. 147–153.
6. Obenaus E., Crudo J., Edreira M. et al. // $^{99\text{m}}\text{Tc}$ Labelled Peptides for Imaging of Peripheral Receptors: Final Report of a Coordinated Research Project 1995–1999. Vienna (Austria): IAEA, 2001. P. 17–27.
7. Gano L., Patrício L. // $^{99\text{m}}\text{Tc}$ Labelled Peptides for Imaging of Peripheral Receptors: Final Report of a Coordinated Research Project 1995–1999. Vienna (Austria): IAEA, 2001. P. 103–113.

УДК 546.791.6 + 546.798.21+ 546.798.22

**ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ
ГРУППЫ ЭКСТРАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ АМИДА
ТИОДИГЛИКОЛИЕВОЙ КИСЛОТЫ****Лопатин Д.А.¹, Борисова Н.Е.¹, Сафиулина А.М.²**¹ МГУ им. Ломоносова, 119234, Москва, ул. Ленинские Горы, 1с10;
e-mail: mailto:lopantin@gmail.com, Borisova.nataliya@gmail.com² ВНИИМ А.А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова
AMSafiulina@bochvar.ru

Предложен и синтезирован экстрагент для выделения палладия, платины и рутения. S-ТОДГА обладает высокой способностью к извлечению палладия, при этом извлекается достаточное количество рутения и платины. Также можно отметить высокую степень извлечения молибдена, циркония и ртути при полной инертности к ионам урана, церию и алюминию.

An extractant was proposed and synthesized for the isolation of palladium, platinum and ruthenium. S-TODA has a high ability to extract palladium, while a sufficient amount of ruthenium and platinum is extracted. You can also note a high degree of extraction of molybdenum, zirconium and mercury with complete inertness to uranium ions, cerium and aluminum.

Извлечение металлов платиновой группы (МПГ) из различных видов отходов важная задача, поскольку предполагает повторное использование этих металлов в промышленности. Наиболее перспективным методом для этой цели является экстракция. При выборе органического лиганда для эффективного извлечения МПГ из раствора, основывались на относительной прочности комплексов платиноидов с различными экстрагентами, имеющими «донорные» атомы «N» и «S». В промышленности в качестве экстрагентов используются три-н-бутилфосфат (ТБФ), ди-(2-этилгексил)-фосфорная кислота (Д2ЭГФК), три-н-октилфосфиноксид (ТОФО) и N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид (ТОДГА). Они хорошо исследованы, накоплен большой опыт их промышленного использования, поэтому для исследования был выбран N,N,N',N'-тетраоктилтиодигликольамид (S-ТОДГА), как содержащий мягкий донорный центр для координации металла. Целью данной работы является синтез и исследование экстракционных свойств S-ТОДГА по отношению к МПГ. Синтез был осуществлен в две стадии согласно рисунку 1.

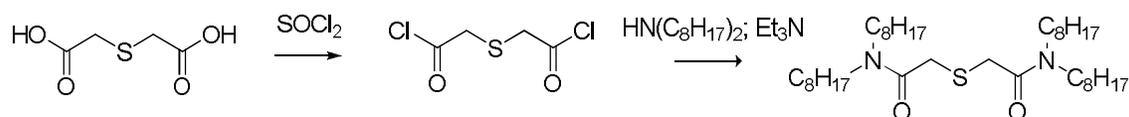


Рис.1. Схема синтеза экстрагента S-ТОДГА

Экстракционные свойства S-ТОДГА были изучены для систем в полярных разбавителях нибробензоле и хлороформе, а для повышения сольватации экстрагента использовали ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфанил)имид ($[\text{BuMeIm}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$). Контроль распределения элементов при экстракции осуществляли масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой. Масс-спектрометр Agilent 7700. Степени извлечения некоторых важных МПГ и сопутствующих примесных элементов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Степени извлечения элементов при экстракции 0,2 моль/л раствором S-ТОДГА в $[\text{BuMeIm}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$

Pd	Ru	Rh	Pt	Ag	Ce	Cr	Fe	Mo	U	Zr	Hg
99,7	21,6	1.0	25.9	0	0	0	0	88,3	0	93,9	48.0

Из данных таблицы 1 видно, что S-ТОДГА обладает высокой способностью к извлечению палладия, при этом извлекается достаточное количество рутения и платины. Также можно отметить высокую степень извлечения молибдена, циркония и ртути. Таким образом, экстрагент S-ТОДГА может рассматриваться для извлечения МПГ из растворов не содержащих молибдена и циркония. Высокая экстракционная способность S-ТОДГА по отношению к молибдену при одновременно нулевом извлечении урана и алюминия позволяет предположить использование данного экстрагента для выделения ^{99}Mo из облученных U/Al мишеней.

УДК 621.039.7

**БАРЬЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ
НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ¹****Макаров А.В.¹, Сафонов А.В.²**

¹ *Лаборатория физико-химических методов локализации
радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
117342, Москва, ул. Обручева, д.40; e-mail: ya.alexmakar@yandex.ru*
² *Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН*

Разработан барьерный материал на основе смеси глинистых минералов и активированного угля с высокой эффективностью иммобилизации пертехнетат-иона в окислительных условиях.

A barrier material based on a mixture of clay minerals and activated carbon with high efficiency of pertechnetate ion immobilization under oxidative conditions was developed.

Безопасное захоронение ядерных отходов в геологическом хранилище будет основываться на естественных геологических особенностях и инженерных барьерах для значительного замедления движения радионуклидов из хранилища [1]. Глинистые минералы, включая бентонит, эффективны в замедлении миграции многих радионуклидов, но неэффективны для анионных радионуклидов, из которых пертехнетат-ион (⁹⁹Tc) вызывает особую озабоченность в связи с его относительно длительным периодом полураспада ($2,11 \cdot 10^5$ лет) [2].

Активированный уголь предлагается в качестве добавки для иммобилизации пертехнетат-иона в барьерном материале хранилища РАО. Активированные угли количественно сорбируют пертехнетат-ион из водного раствора в окислительных условиях в течение первых суток взаимодействия. Расширенные спектры тонкой структуры поглощения рентгеновского излучения (EXAFS) показали, что в исследуемых образцах технеций находится в окисленной форме. Разработан перспективный композитный материал на основе смеси глинистых минералов (каолинит, бентонит и вермикулит) и активированного угля для иммобилизации пертехнетат-иона в инженерных барьерах в окислительных условиях с коэффициентом распределения $740 \text{ см}^3/\text{г}$.

Литература

1. *Ma, B., Charlet, L., Fernandez-Martinez, A., Kang, M., Madé, B.*, A review of the retention mechanisms of redox-sensitive radionuclides in multi-barrier systems // *Appl. Geochemistry*, 2019, 100, 414–431.
2. *Kasar, S., Kumar, S., Kar, A., Bajpai, R.K., Kaushik, C.P., Tomar, B.S.*, Retention behaviour of Cs(I), Sr(II), Tc(VII) and Np(V) on smectite-rich clay // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2014, 300, 71–75.

¹ Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-03-00617

УДК 546.681; 546.027; 54.386; 543.544.53; 54.36
ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГИДРОЛИЗА ГАЛЛИЯ-68 ПРИ
СИНТЕЗЕ РФЛП НА ЕГО ОСНОВЕ

Макичян А.Г.¹, Ларенков А.А.^{1,2}

¹ ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 123098, Москва, ул.
Живописная, д. 46, , e-mail: makbezh@gmail.com

² МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1,

В данной работе рассмотрены закономерности образования радиохимических форм галлия-68, а также сорбционное поведение гидролизованного галлия-68 на стенках реакционного сосуда.

The current study considers the patterns of formation radiochemical species of gallium-68 and colloidal gallium-68 sorption behavior on the surface of reactionary vessel were considered as well.

Галлий-68 является одним из основных радионуклидов, применяемых в ПЭТ диагностике. На сегодняшний день ведется множество работ по разработке радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП) на его основе. В процессе разработки РФЛП, как известно, очень важен подбор оптимальных условий инкорпорирования радионуклида в структуру векторной молекулы, в которых образование радиохимических примесей (РХП) будет минимизировано. В данной работе мы рассмотрели закономерности образования РХП в реакционной смеси при синтезе РФЛП в зависимости от природы и концентрации буферного агента, времени и температуры, а также поведение гидролизованного галлия-68 (включая сорбцию на стенках реакционного сосуда).

В работе для сравнения использовали НЕРЕС и ацетат натрия в качестве буферных агентов. Опыты показали, что наиболее оптимальной концентрацией для НЕРЕС является 0,05М, а для ацетата натрия – 0,1М и 0,3М. В процессе исследований было обнаружено, что результаты анализа ТСХ не отображают истинное количество галлия-68, подвергшегося гидролизу, в связи с его неспецифической сорбцией на стенках реакционного сосуда. Сорбцию гидролизованного галлия-68 наблюдали как в отсутствии, так и в присутствии прекурсора. Исследования сорбции показали, что при использовании ацетата натрия сорбируется меньшее количество активности, чем при использовании НЕРЕС. Изучение кинетики сорбции свидетельствует о том, что основная часть сорбируемой активности оседает на стенках реакционного сосуда в первые 15 минут после добавления раствора хлорида галлия-68 в реакционную смесь.

Повышение концентрации буферного агента позволяет значительно снизить образование гидролизованного галлия-68 и степень его сорбции. Так, при использовании 0,3 М раствора ацетата натрия образование коллоидной формы галлия-68 и ее сорбция на стенках реакционного сосуда уменьшается в 2-4 раза (в зависимости от температуры), в сравнении с 0,1М раствором ацетата натрия. В отсутствие буферного агента наблюдается повышение степени сорбции гидролизованного галлия-68 на стенках реакционного сосуда. Опыты показали, что материал реакционного сосуда оказывает влияние на процесс сорбции гидролизованного галлия-68. В данной работе в качестве реакционных сосудов были рассмотрены пробирки типа Eppendorf (полипропилен), стеклянные флаконы для лекарственных средств (боросиликатное стекло) и кварцевые пробирки. Наименьшую степень сорбции наблюдали при использовании пробирок типа Eppendorf.

Полученные данные позволяют пересмотреть существующие подходы к синтезу и анализу РФЛП на основе галлия-68, а также значительно повысить количественный выход целевой реакции, снизив образование радиохимических примесей.

УДК 543.544.943; 54-386; 546.027; 546.681; 546-328
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ^{68}Ga С
ДВУМЯ АМИНОДИФОСФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ¹

Митрофанов Ю.А.¹, Марук А.Я.^{1, 2}, Ларенков А.А.^{1,3}, Кодина Г.Е.¹,
Лунёв А.С.¹, Лунёва К.А.¹, Клементьева О.Е.¹

¹ФГБУ ГНЦ РФ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 123182 Москва,
ул. Живописная, д. 46; e-mail: mitrofanoff.yura@yandex.ru

²ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

³ФГБОУ ВО МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, д. 1

⁴ИФАВ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д. 1.

В работе проведено сравнительное исследование связывания ^{68}Ga с двумя аминодифосфонатами. Оценена стабильность полученных комплексов *in vitro* и изучено их распределение *in vivo*.

Comparative study of binding ^{68}Ga with two aminodiphosphonates had been performed. *In vitro* stability and *in vivo* biodistribution were evaluated.

Костные метастазы – одно из самых частых осложнений онкологических заболеваний различной локализации [1]. Для диагностики и терапии таких патологий скелета применяются и разрабатываются препараты на основе комплексов радиометаллов с различными производными фосфоновых кислот, так как они обладают высоким сродством к костному матриксу и способны образовывать прочные комплексы с радионуклидами [2,3].

В настоящей работе исследованы комплексы ^{68}Ga с двумя аминодифосфоновыми кислотами: 1,7-диамино-4-окса-гептан-1,1,7,7-тетрафосфоновой кислотой (**1**) и 1,7-диамино-4-гидроксикарбонил-гептан-1,1,7,7-тетрафосфоновой кислотой (**2**) [4,5] (Рисунок).

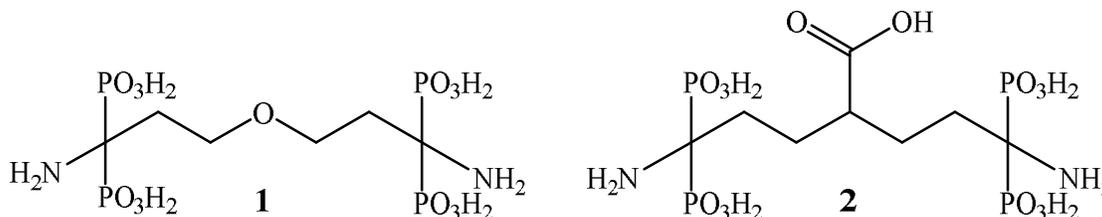


Рис. 1. Структуры лигандов **1** и **2**

Одной из важнейших характеристик радиофармпрепаратов является радиохимическая чистота (РХЧ) – содержание активности радионуклида в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 18-33-00685, 19 03-00262) и РНФ (грант № 19-03-00294).

препарате в форме целевого продукта относительно всей активности радионуклида в препарате, выраженное в процентах. Для оценки значений РХЧ реакционных смесей был выбран метод ТСХ с радиометрическим детектированием. Было изучено влияние природы буферного агента на выход реакции комплексообразования. Проведена оценка стабильности получаемых комплексов в 0,15 М растворе хлорида натрия, 0,05 М буферном растворе Трис-НСI и эмбриональной сыворотке бычьей крови. Изучено биораспределение $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-1}$ и $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-2}$ в организмах лабораторных животных (мышей и крыс).

В результате исследования условий проведения реакции комплексообразования выявлена связь между значением РХЧ реакционной смеси и природой буферного агента: значение РХЧ пропорционально константе диссоциации соответствующей кислоты. Результаты анализа стабильности говорят о лабильности полученных комплексов: при концентрации лигандов не ниже 5 мМ в смесях с сывороткой в неизменном виде сохраняются 90% $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-1}$ и 74% $[^{68}\text{Ga}]\text{Ga-2}$. Поэтому при исследовании биологического распределения комплексов были взяты препараты с повышенной концентрацией лигандов.

В экспериментах *in vivo* в качестве модели костной патологии был использован закрытый перелом в стадии активного формирования костной мозоли. Результаты исследования показали, что накопление активности в крови обратно пропорционально концентрации лиганда в препарате, а соотношения накоплений повреждённая/интактная кость находятся в диапазоне 1,2 ÷ 2,5, что согласуется с данными для остеотропных препаратов, применяемых в клинической практике.

Литература

1. Wood S., Salawu A., Kroening H., D'Oronzo S., Brown J. // Encyclopedia of Endocrine Diseases. 2019. Vol. 4. P. 310–319. DOI: 10.1016/B978-0-12-801238-3.64945-0.
2. Кодина Г.Е., Малышева А.О., Клементьева О.Е. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 2. P. 350–362.
3. Тищенко В.К., Петриев В.М., Скворцов В.Г. // Химико-фармацевтический журнал. 2015. Vol. 49. № 7. P. 3–9. DOI: 10.30906/0023-1134-2015-49-7-3-9.
4. Ларенков А.А., Митрофанов Ю.А., Марук А.Я., Кодина Г.Е., Рагулин В.В., Цебрикова Г.С., Баулин В.Е. // ФИЗИКОХИМИЯ – 2018 XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН . Сборник тезисов докладов. Москва. 2018. P. 224–226.
5. Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Рагулин В.В., Завельский В.О., Кодина Г.Е., Цивадзе А.Ю. // Журнал общей химии. 2016. Vol. 86. № 3. P. 499–504.

УДК 546.799+546.65+621.039.72

КОНВЕРСИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ТИПА MO_2 ($M = U, Th, Np, Pu, Ce$) В ГАЗООБРАЗНЫХ НИТРИРУЮЩИХ АТМОСФЕРАХ¹

Неволин Ю.М. ^{1,2}

¹МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический
факультет; e-mail: somonka1@gmail.com

²Лаборатория физико-химических методов локализации радиоактивных элементов
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

В работе была показана принципиальная возможность использования нитрирующих атмосфер « HNO_3 (пар)-воздух» и « NO_x - H_2O (пар)-воздух» для конверсии некондиционного топливного материала на основе UO_2 и смешанных $(U,Pu)O_x$. При этом конверсия чистого PuO_2 в выбранных условиях не представляется возможной.

The fundamental possibility of using nitrating atmospheres “ HNO_3 (steam)-air” and “ NO_x - H_2O (steam)-air” for the conversion of substandard fuel material based on UO_2 and mixed $(U,Pu)O_x$ was shown. However, the conversion of pure PuO_2 under the selected conditions is not possible.

Одной из актуальных задач радиохимической технологии является разработка подходов к обращению с некондиционным топливным материалом, образующемся при изготовлении ТВЭЛов. В настоящее время наиболее часто используется способ, основанный на окислении керамического UO_2 кислородом воздуха с получением порошка U_3O_8 . Однако использование такого процесса в отношении фрагментов МОКС-топлива или PuO_2 затруднительно в связи с низкой реакционной способностью данных материалов по отношению к окислению. Ранее нами было показано, что использование нитрирующих сред на основе паров HNO_3 либо NO_x -газов является эффективным способом получения водорастворимых соединений урана при конверсии имитаторов волоксирированного ОЯТ. Изучение возможности использования аналогичного подхода для переработки некондиционного топливного материала различных видов оксидного топлива и составило цель данной работы.

Конверсию UO_2 осуществляли в атмосферах « HNO_3 (пар)-воздух» и « NO_x - H_2O (пар)-воздух» при атмосферном давлении в интервале температур 70-130 °С и времени экспозиции 5-10 часов. При этом

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-33-01208).

использовали как порошки UO_2 , так и таблетки реакторного качества. Была показано, что полная конверсия UO_2 в водорастворимые нитраты и гидроксинитраты уранила происходит в интервале температур 110-130 °С независимо от типа выбранной атмосферы и формы использованного диоксида.

Следующим объектом изучения стали оксидные системы, являющиеся имитаторами МОКС-топлива. Посредством с соосаждения с последующим высокотемпературным восстановлением были синтезированы смешанные оксиды состава $Ce_yU_{1-y}O_x$ ($y = 0.05, 0.2, 0.4, 0.5$) кубической сингонии. Конверсию образцов осуществляли в атмосфере « HNO_3 (пар)-воздух» при 130 °С и давлении 1-2 атм в течение 1-5 часов. Наблюдали полную конверсию образцов в водорастворимые нитраты $U(VI)$ и $Ce(III)$ при времени выдержки 5 часов. За время реакции 1 час наблюдали полную конверсию всех образцов, за исключением системы $Ce_{0.5}U_{0.5}O_x$ в продуктах конверсии которой обнаруживались CeO_2 и гидролитически неустойчивый $Ce(OH)(NO_3)_3$. Также исследовали конверсию смешанных оксидов $(U_{0.8}Pu_{0.1}Np_{0.1})O_x$ кубической сингонии, полученных путем восстановительного соосаждения металлов с последующим прокаливанием на воздухе при 400 и 1150 °С. Конверсию проводили в атмосфере « HNO_3 (пар)-воздух» при 130 °С, атмосферном давлении в течение 5 часов. Продукты конверсии представляли собой плавы, растворяющиеся в воде, при этом растворение продуктов конверсии высокопрокаленного образца сопровождалось образованием небольших количеств осадка. В растворе наблюдали $U(VI)$ так же Np и Pu в различных степенях окисления.

Далее исследовали поведение ThO_2 , используемого в части исследований в роли имитатора PuO_2 , а также высокопрокаленного PuO_2 , полученного прокаливанием $Pu(NO_3)_4$ при 900 °С на воздухе. Было показано, что использование атмосферы « NO_x-H_2O (пар)-воздух» не приводит к образованию водорастворимых соединений Th . Конверсию PuO_2 проводили в атмосфере « HNO_3 (пар)-воздух» при 130-170 °С и давлении 2-3 атм в течение 5 часов. В выбранных условиях образования водорастворимых соединений Pu не наблюдалось.

Автор благодарит д.х.н. С.А. Кулюхина и д.х.н А.А. Бессонова за помощь в организации и проведении исследований.

Часть измерений была выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

УДК 541.11:541.127:542.61

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ РАДИАЦИОННОЙ ДЕГРАДАЦИИ TODGA В ИЗОПАР-М/Н-СПИРТ

Никитина Ю.В.¹, Юдин Н.В.², Белова Е.В.¹

¹ *Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем, 119071, Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: nikitinayul@yandex.ru*

² *ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени
Д. И. Менделеева», 125047, Москва, Миусская пл., 9*

С помощью хромато-масс-спектрометрии и газожидкостной хроматографии идентифицированы основные продукты радиационно-химической деструкции перспективного экстрагента N,N,N¹,N¹-тетраоктил-дигликольамида (TODGA) в разбавителе Изопар-М с добавлением 6% н-спирта.

Using chromatography-mass spectrometry and gas-liquid chromatography, the main products of radiation-chemical destruction and the degree of decomposition of the promising extractant N,N,N¹,N¹-tetraoctyl-diglycolamide (TODGA) in the diluent Isopar-M with the addition of 6% n-alcohol were identified.

Одной из важных задач атомной отрасли является переработка высокоактивных отходов, содержащих большое количество опасных и долгоживущих радионуклидов. Одним из способов переработки являются экстракционные процессы, к которым предъявляются строгие требования по пожаро- и взрывобезопасности: необходимо соблюдение норм по величине температуры вспышки, скорости газовыделения и объему газообразных продуктов. На данные показатели напрямую влияют продукты деградации экстракционной системы, которые образуются при радиационном воздействии. Высокая кислотность среды также негативно влияет на параметры безопасности, увеличивая число нежелательных продуктов.

В представленной работе проведен качественный и количественный анализ продуктов радиолитического экстракционной системы с перспективным экстрагентом TODGA с концентрацией 0.15 моль/л в разбавителе Изопар – М с добавлением 6 % 1-деканола или 1-нонанола, с насыщением и без 8 моль/л HNO₃ (насыщали три раза по 20 мин.). Облучение проводилось до 500 кГр. Хромато-масс-спектрометрический анализ выполнялся на газожидкостном хроматографе фирмы Thermo Scientific Trace 1310 с масс-спектрометром ISQ с ионизацией электронным ударом (70 эВ). Газожидкостную хроматографию (ГЖХ) проводили на хроматографе Trace

1310 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Пробы, содержащие азотную кислоту, перед анализом нейтрализовали добавлением смеси 1:1 гидрокарбоната и безводного сульфата натрия, взятой в количестве 100 мг/мл, перемешивали 1 час и фильтровали. Идентификацию продуктов осуществляли по масс-спектрам и индексам удерживания. Анализ проводили два раза для проверки погрешности результатов количественного определения, которая не превысила 10 % относительных.

По данным ГЖХ исходная экстракционная смесь содержит 89.0 % Изопара-М, 5.5% TODGA и 5.5% масс н-спирта – деканола или нонанола. После насыщения азотной кислотой содержание TODGA уменьшается до 5,0 % масс, деканола – до 5.2 %. В следовых количествах наблюдаются продукты нитрования и нитрозирования спиртов – алкилнитраты и алкилнитриты. Кроме них присутствуют продукты деструкции TODGA содержащие диоксилацетамидный или октиламинный фрагменты (имеющие в масс-спектре характерные ионы с m/z 268 и 142 соответственно) и диоксиламин. Суммарная концентрация продуктов взаимодействия с азотной кислотой составила не более 0.9 %.

После облучения экстрагента массовая концентрация TODGA снижается в 3.7 раза до 1.5 %. Наблюдаются два основных продукта его деструкции, один из которых идентифицирован как N,N-диоксилацетамид, вторым является N,N-диоксиламин гидроксисульфатной кислоты или его производным.

Введение азотной кислоты и облучение до 500 кГр снижает степень TODGA до 2,0 %. Вместе с тем, состав продуктов радиолиза усложняется, кроме указанных выше соединений обнаруживается N-нитрозо-диоксиламин до 0.2% и эфиры жирных кислот. Содержание деканола или нонанола снижается более чем в 2 раза, до 2,0 - 2.8%. Существенно возрастает концентрация алкилнитратов и нитритов.

Таким образом, в результате работы определены основные продукты дегградации 0.15 М раствора TODGA в смеси Изопар-М и децилового либо нонилового спирта, образующиеся при облучении как при отсутствии, так и в присутствии азотной кислоты. Среди них присутствуют жирные эфиры гептановой и октановой кислот, канцерогенный N-нитрозо-диоксиламин, дециловые и додециловые эфиры C4-C8 кислот, производные N,N-диоксилацетамида. Также определена степень дегградации компонентов экстракционных смесей при насыщении азотной кислотой и/или облучении 0.5 МГр. Концентрация Изопара-М практически не меняется. Количество деканола и нонанола значительно уменьшается при комбинации насыщения системы азотной кислотой и облучения (примерно в 2 раза). Концентрация TODGA уменьшается в 2-3 раза при облучении.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-19-00191).

УДК 546.718/.719

ПЕРРЕНАТЫ И ПЕРТЕХНЕТАТЫ АДЕНИНИЯ И ГУАНИНИЯ

**Новиков А.П.¹, Григорьев М.С.², Сафонов А.В.², Герман К.Э.²,
Хрусталеv В.Н.¹**

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», Россия, 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, дом 31 корпус 4
e-mail: tony.novickoff@yandex.ru

Аннотация: Были синтезированы перренаты и пертехнетаты гуаниния и адениния в виде монокристаллов из солянокислого раствора, проведено их рентгеноструктурное исследование. Азотистые основания, протонированные по двум или одному атомам азота, образуют водородные связи с перренат и пертехнетат-ионами.

Abstract: Guaninium and adeninium perrhenate and pertechnetate single crystals were obtained from a hydrochloric acid solution. The compound structure was studied. Nitrogen bases protonated on two or one nitrogen atoms form hydrogen bonds with perrhenate and pertechnetate ions.

Перренат и пертехнетат-ионы легко доступны из генераторов $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ и $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ и представляют большой интерес в ядерной медицине, как для диагностических, так и для терапевтических применений [1]. Также в последние годы разрабатываются нейтральные хосты сложного строения с внутренними полостями, содержащими азотистые основания [2]. В случае эффективного связывания с перренат и пертехнетат анионами они могут быть перспективными доставщиками рения и технеция в клетки различных органов и тканей. Молекулы азотистых гетероциклов пуринового ряда являются важными простейшими молекулярными компонентами при моделировании создания подобных хостов для ReO_4^- или TcO_4^- . Они так же могут помочь в разработке или улучшение методов разделения Tc и Re.

В настоящей работе были синтезированы в виде монокристаллов перренаты и пертехнетаты с катионами адениния и гуаниния (изотермическое испарение растворов перрената магния и азотистых оснований в HCl). Проведено их рентгеноструктурное исследование (автодифрактометр Bruker KAPPA APEX II).

Кристаллографические данные для перренатов: $\text{H}_2\text{Gua}(\text{ReO}_4)_2$ (I): $a = 5.2014(2)$, $b = 15.7463(6)$, $c = 14.9004(5)$ Å, $\beta = 92.908(2)^\circ$, при 100 K, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/n$, $R1 = 0.0199$; $\text{H}_2\text{Ade}(\text{ReO}_4)_2$ (II): $a = 16.0078(8)$,

$b = 5.0950(2)$, $c = 16.2841(9)$ Å, $\beta = 116.078(2)^\circ$, при 100 К, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$, $R1 = 0.0176$;

Кристаллографические данные для пертехнетатов: $\text{HGua}(\text{TcO}_4)$ (III): $a = 5.4073(2)$, $b = 7.2230(3)$, $c = 12.5344(5)$ Å, $\alpha = 106.129(2)$, $\beta = 91.945(2)$, $\gamma = 104.688(2)^\circ$, при 100 К, $Z = 2$, пр. гр. $P-1$, $R1 = 0.019$; $\text{HAde}(\text{TcO}_4)$ (IV): $a = 9.2587(3)$, $b = 9.3129(3)$, $c = 20.7470(6)$ Å, $\alpha = 77.576(1)$, $\beta = 85.838(1)$, $\gamma = 89.554(1)^\circ$, при 100 К, $Z = 8$, пр. гр. $P-1$, $R1 = 0.0347$.

В обоих перренатах молекулы азотистых оснований дважды протонированы, в пертехнетатах протонированы один раз. В I протонированы все атомы азота, а в II атом азота, находящийся в пара-положении к аминогруппе не протонирован. Группы NH и NH₂ во всех соединениях являются донорами протонов в водородных связях, в качестве акцепторов протонов выступают атомы кислорода перренат и пертехнетат-ионов. Одна связь между аминогруппой и перренат-ионом в структуре I – бифуркатная. Атом кислорода катиона гуаниния в структуре I в водородных связях не участвует. В структуре I каждый катион связан водородными связями с шестью анионами, а в II – с четырьмя.

Кристаллическую упаковку в структурах I и II можно представить как состоящую из катионных и анионных колонок. При этом в I каждая катионная окружена 6 анионными и каждая анионная 3 катионными. В обеих структурах отсутствует π -стэкинговое взаимодействие. Кристаллическая упаковка в III представлена слоями, расположенными в плоскости (111). В III Н-связи типа N–H \cdots N объединяют катионы в цепочки, к которым сбоку связями N–H \cdots O присоединены пертехнетат-ионы. Эти цепочки соединяются в слои более слабыми водородными связями типа C–H \cdots O и также между слоями. В IV кристаллическая упаковка представлена чередующимися катионными и анионными слоями параллельными плоскости (001).

Проведенное исследование показало, что различие в стехиометрии соединений приводит к формированию различных типов кристаллических упаковок в полученных соединениях. Обнаружено, что существенную роль в формировании всех структур играют Н-связи. Вследствие различного протонирования азотистых оснований во вновь синтезированных соединениях рения и технеция наблюдалась различная стехиометрия, соотношение основания к перренату равно 1 к 2, а соотношение основания к пертехнетату равно 1 к 1. последнее соотношение приводит к более прочно связанным структурам. Более подробному описанию будет посвящена следующая работа.

Литература

1. Volkert W. A. and Hoffman T. J. // Chem. Rev., 1999, 99, 2269- 2292.
2. Ravi A., Oshchepkov A. S., German K. E., Kirakosyan G. A., Safonov A. V., Khrustalev V. N., Kataev E. A. // Chemical Communications. 2018, 54(38), 4826.

УДК 661.728.7

ФОСФОРИЛИРОВАННЫЙ ТКАННЫЙ МАТЕРИАЛ: ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Перевозникова А.Ю., Соловов Р. Д.

*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: perevoznikova1723@mail.ru*

Проведено фосфорилирование тканых материалов на основе хлопковой целлюлозы. Установлено влияние концентрации фосфорной кислоты на прочностные характеристики полученного материала и ее сорбционные свойства. Потенциометрически определены константы кислотности данных материалов. Установлена статическая обменная емкость по отношению к ионам Cu^{2+} и UO_2^{2+} .

Phosphorylation of cellulosic materials was carried out. The effect of phosphoric acid on strength sorption characteristics of the material has been established. Potentiometric acidity constants of these materials have measured. A static exchange capacity was established with respect to Cu^{2+} and UO_2^{2+} ions.

Одной из актуальных проблем современной химии является получение эффективных и доступных сорбентов для извлечения небольших количеств соединений тяжелых и радиоактивных металлов из водных растворов. Целлюлоза является самым распространённым и возобновляемым биополимером, что делает ее весьма ценным объектом исследования. Сорбенты на основе фосфорилированной хлопковой целлюлозы отличаются простотой синтеза и дешевизной получаемого материала.

В данной работе изучался процесс фосфорилирования материала на основе хлопковой целлюлозы в фосфорной кислоте в присутствии мочевины в качестве защитного агента. Этапом подготовки ткани для фосфорилирования являлся процесс мерсеризации, проводимый с целью уменьшения краевого угла смачивания, улучшения гигроскопических свойств и повышения прочности волокон. Степень полимеризации нефосфорилированного целлюлозного тканного материала составила 650 единиц. Обнаружено, что степень полимеризации фосфорилированной целлюлозы значительно снижается с увеличением концентрации фосфорной кислоты в фосфорилирующей смеси за счет деструкции полимерной цепи. При концентрациях фосфорной кислоты свыше 2.6 М ткань полностью разрушается.

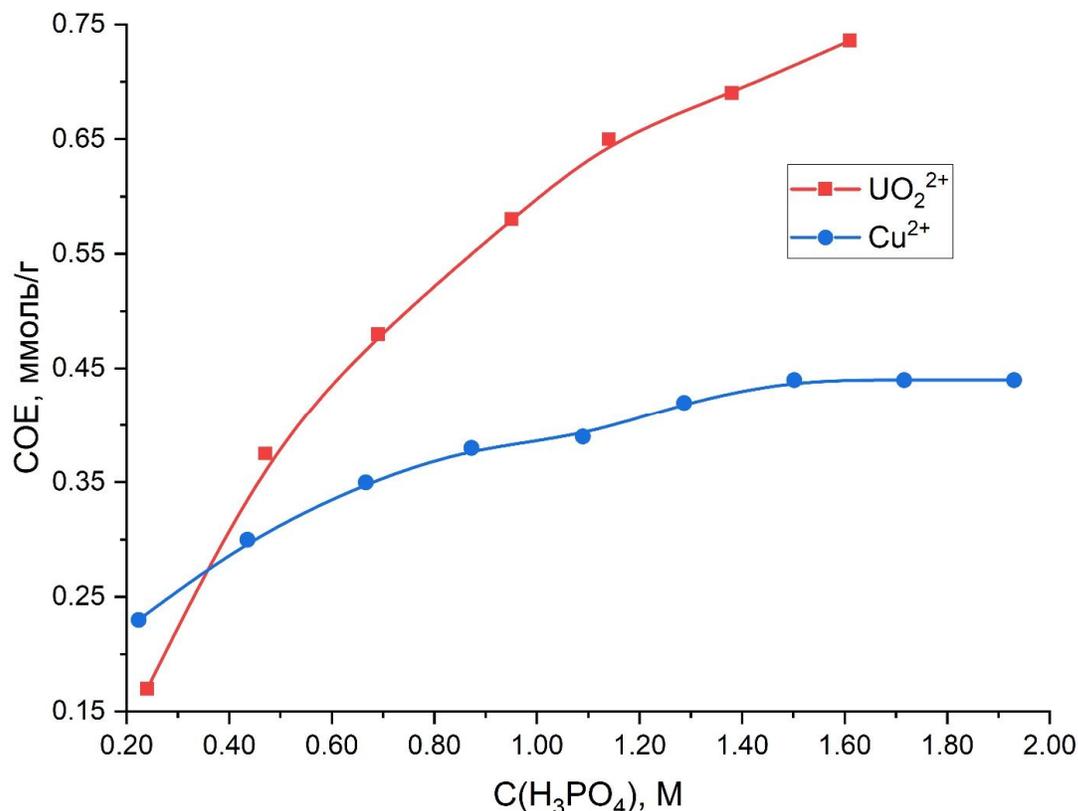


Рисунок 1. Зависимость статической объемной емкости от концентрации H_3PO_4 используемой при фосфорилировании целлюлозных материалов

ИК-спектроскопия проводилась для подтверждения содержания привитых фосфорных групп. В области волновых чисел от 1000 до 800 см^{-1} находятся характеристические колебания фосфорсодержащих групп. В спектре фосфорилированной хлопковой целлюлозы появляются полосы 780 см^{-1} и 800 см^{-1} и широкое плечо с максимумом примерно 950 см^{-1} , что является следствием различных деформационных колебаний групп P-OH . Из потенциометрического титрования были получены константы кислотности привитых фосфорных групп, рассчитанные по уравнению Хендерсона-Хассельбаха. Среднее значение составило около $1.0 \cdot 10^{-5}$. Сорбцию ионов Cu^{2+} и UO_2^{2+} на фосфорилированных тканях проводили из водных растворов сульфата меди и нитрата уранила соответственно. Установлена статическая обменная емкость, максимальное значение которой составило 0.44 ммоль/г для ионов Cu^{2+} и около 0.92 ммоль/г для ионов UO_2^{2+} .

УДК 504.064:577.114.4:628.349.081

**РОЛЬ МИКРОБНЫХ БИОПЛЕНОК В ИММОБИЛИЗАЦИИ
УРАНИЛ-ИОНОВ НА ПОРОДАХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ
ВБЛИЗИ ШЛАМОХРАНИЛИЩА АО "АЭХК" ¹**

Попова Н.М.¹, Сафонов А.В.¹, Богуславский А.Е.²

¹ Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: missis_96@mail.ru

² Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения РАН, Новосибирск

Образование микробных биопленок на породах верхних водоносных горизонтов приводит к изменению сорбционных свойств пород. Установлена структура молекулы выделенного микробного полисахарида бактерии *Pseudomonas veronii* и изучен характер его взаимодействия ионом уранила.

Microbial biofilms can appear on rocks of the upper aquifers. It leads to a change in the sorption properties of the rocks. The microbial polysaccharide of the bacterium *Pseudomonas veronii* was isolated and its molecular structure was established. Besides, was studied the nature of polysaccharide interaction with the uranyl ion.

Разрушение защитных барьеров шламохранилищ предприятий переработки урана приводит к инфильтрации макрокомпонентов отходов (нитрат и сульфат-ионов) и урана в верхние водоносные горизонты и их неконтролируемой миграции с током подземных вод. Попадание макрокомпонентов отходов приводит к стимулированию микроорганизмов, что сопровождается рядом биогеохимических процессов, в том числе преобразованием суглинистых пород, что необходимо учитывать при построении многофакторных моделей миграции загрязнений.

В данной работе проведено изучение влияния образование микробных биопленок на сорбционные параметры суглинистых пород водоносного горизонта в районе шламохранилища Ангарского электрохимического завода АО "АЭХК. В основе работы был лабораторный эксперимент по изучению динамики развития биопленок на суглинистых грунтах. Установлено, что появление экзополисахаридного матрикса биопленки на породе ведет к накоплению органического вещества на породе, приводящего к появлению новых органических функциональных центров, в первую очередь представленных

¹ Работа была проведена при поддержке гранта РФФИ № 17-05-00707.

карбоксильными, карбонильными и гидроксильными группами полисахаридов. В результате сорбционных экспериментов установлено увеличение сорбционной емкости для уранила пород с биопленками.

Для изучения механизмов взаимодействия был выделен полисахарид микроорганизма *Pseudomonas veronii*, который входит в состав микробных биопленок, и определена его структура. Методом ИК-спектроскопии охарактеризовано взаимодействие карбонильной группы полисахарида и иона уранила. Образование комплекса приводит к смещению в низкочастотную область полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ на 40 см^{-1} по сравнению с положением этой полосы в спектре полисахарида.

УДК 621.039.73

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К Cs^{+1}

Прядко А.В.¹, Морозов И.А.², Тюпина Е.А.¹

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9,
e-mail: apryadko@muctr.ru

² ИГЕМ РАН, 119017, Москва, Старомонетный пер., д.35

Исследовано влияние щелочной модификации бентонита на сорбцию Cs^{+} . Установлено, что после воздействия щелочной среды высокие сорбционные свойства бентонита сохраняются.

Effect of alkali treatment on Cs^{+} sorption properties of bentonites was studied. It was established that high cesium sorption properties of bentonites remain after alkali medium impact.

Неотъемлемым компонентом абсолютного большинства концепций могильников для высокоактивных отходов в глубинных геологических формациях являются противомиграционные барьеры в состав которых входят бентонитовые глины. Широкое распространение также получила практика создания глиняных экранов при обустройстве приповерхностных хранилищ для низко- и среднеактивных отходов [1]. В процессе эксплуатации хранилища на бентонитовые барьеры воздействуют различные высокореакционные среды, способные снизить их изоляционные свойства. В большинстве исследований рассматривается воздействие кислых сред на характеристики и свойства глин [2 – 6]. Однако, присутствие цемента, например, создаёт высокощелочную среду, в которой может происходить преобразование структуры монтмориллонита, что приведет к изменению поверхностных характеристик, ёмкости катионного обмена (ЕКО) и набухаемости [7 – 11].

Целью данной работы является исследование влияния щелочной модификации глин, имитирующей процессы взаимодействия с цементными матрицами в условиях эксплуатации хранилищ, на их сорбционные свойства по отношению к цезию.

В качестве объектов исследования были выбраны глины месторождений Таганское и 10-й Хутор. Исследование сорбции проводили на природных и модифицированных (0,5 М КОН, $T=90^{\circ}C$) бентонитах при соотношении фаз Т:Ж=1:100 при комнатной температуре в диапазоне исходных значений рН жидкой фазы от 2 до 12.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 16-17-10270.

Сравнение коэффициента межфазного распределения (K_d) показывает, что сорбция цезия на бентоните Таганского месторождения после щелочной модификации протекает на порядок лучше во всем интервале рН, в то время как для бентонита месторождения 10-й Хутор щелочная модификация приводит к снижению сорбции цезия в нейтральной и щелочной среде. Предварительные исследования изменения показателей ЕКО и структурных особенностей в ходе обработке растворами щелочей позволяют сделать вывод о том, что ввиду более высокого тетраэдрического заряда монтмориллонитов месторождения 10-й Хутор, калий закрепляется прочнее в межслоевом пространстве и создает повышенную конкуренцию для последующей сорбции цезия.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что исследуемые бентониты устойчивы к воздействию высоко щелочных сред и сохраняют высокую сорбционную способность по отношению к цезию.

Литература

1. Цebaковская Н.С., Уткин С.С., Капырин И.В. и др. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО. // М.: Изд-во «Комтехпринт», 2015. 208 с.
2. Komadel P. Chemically modified Smectites // Clay Minerals, vol. 38, no.1, 2003, pp 127 – 138.
3. Tomić Z.P., Antić Mladenović S.B., Babić B.M., Poharc Logar V.A., Đorđević A.R., Cupać S.B. Modification of smectite structure by sulfuric acid and characteristics of the modified smectite // Journal of Agricultural Sciences, vol. 56 no.1, 2011, pp 25 – 35.
4. Krupskaya V., Novikova L., Tyupina E. et al. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites // Applied Clay Science, vol. 172, 2019, pp 1 – 10.
5. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXV, № 6 (122), 2011. С. 70–74.
6. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A. et al. Transformation of structure and adsorption properties of montmorillonite under thermochemical treatment. Geochemistry International. Vol. 57, no. 3, 2019. P. 314 – 330.
7. Прядко А.В., Тюпина Е.А., Крупская В.В. Влияние рН среды на поверхностные характеристики бентонитов. Материалы IV Российского Совещания по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ – 2019», Москва, 13 – 15 ноября 2019. М.: ИГЕМ РАН 2019. С. 293 – 295.
8. Sánchez L., Cuevas J., Ramírez S. et al. Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement–bentonite interface // Applied Clay Science, vol. 33, 2006, pp 125–141.
9. Fernández R., Cuevas J., Sánchez L., de la Villa R. V., Leguey S. Reactivity of the cement–bentonite interface with alkaline solutions using transport cells // Applied Geochemistry, vol. 21, 2006, pp 977–992.
10. Тучкова А.И., Тюпина Е.А., Рахимов М.Г. Влияние щелочной активации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработавшего масла. Успехи в химии и химической технологии. Т. XXVI, №6 (135), 2012. С. 92 – 95.
11. Fernández R., Torres E., Ruiz A.I., Cuevas J., Alonso M.C., Calvo J. L. G., Rodríguez E., Turrero M. J. Interaction processes at the concrete-bentonite interface after 13 years of FEBEX-Plug operation. Part II: Bentonite contact // Physics and Chemistry of the Earth, vol. 99, 2017, pp 49 – 63.

УДК 546.681;546.027;54-386;543.544.53

НОВЫЙ КОНЬЮГАТ ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ^{68}Ga -РФЛП

**Рахимов М.Г.¹, Ларенков А.А.^{1,2}, Марук А.Я.^{1,3}, Мачулкин А.Е.²,
Лунова К.А.¹, Клементьева О.Е.¹**

¹ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России,
123098, Москва, ул. Живописная, д. 46; e-mail: marat.rakhimov89@gmail.com

²МГУ им. М.В. Ломоносова, 19991, Москва, Ленинские горы, д. 1

³ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

В работе изучен новый конъюгат на основе фолиевой кислоты, предназначенный для мечения диагностическим радионуклидом ^{68}Ga . Полученные результаты показали, что введение фрагмента $(\text{HE})_n$ в структуру радиофармацевтических прекурсоров изучаемого класса позволяет улучшать их фармакокинетических свойства.

A new conjugate based on folic acid designed for labeling with ^{68}Ga , was studied. The results showed that the introduction of $(\text{HE})_n$ tag into the radiopharmaceutical precursors can improve their pharmacokinetic properties.

Рецепторы к фолату (FR) являются мишенью для ядерной медицины, ассоциированной с клеточной мембраной. FR сверхэкспрессируются клетками различных эпителиальных опухолей, включая опухоли яичника, шейки матки, эндометрия, легких, почек и т. д. Поэтому в ядерной медицине FR являются очень многообещающей мишенью для молекулярной визуализации. Единственными здоровыми тканями с высокой экспрессией FR являются почки [1].

Эффективность фрагмента $(\text{HE})_n$ для улучшения биораспределения радиофармпрепаратов на основе ^{68}Ga была продемонстрирована ранее с использованием меченных соединений на основе PSMA и «аффибоди» [2]. В этом исследовании оценивали влияние введения фрагмента $(\text{HE})_n$ в молекулу на основе фолата на его фармакокинетику. Для этой цели были синтезированы и оценены два соединения на основе фолиевой кислоты: NODAGA-1,4-бутандиамин-фолиевая кислота (FA-I) и NODAGA-[Lys-(HE)₂]-фолиевая кислота (FA-II). FA-II содержит фрагмент $(\text{His-Glu})_2$ для уменьшения накопления в почках.

Молекула сравнения FA-I была синтезирована в соответствии с процедурами, описанными в литературе [1]. Для синтеза нового исследуемого соединения FA-II использовали протоколы Fmoc [2].

Реакции мечения исследуемых соединений галлием-68 выполняли в ацетатном буферном растворе (0,3 М, pH 4,5) при комнатной температуре. Затем получаемые препараты подвергали очистке с помощью

твердофазной экстракции с использованием обращено-фазового сорбента С18 (Macherey-Nagel, Германия). Радиохимическую чистоту (РХЧ) меченых соединений определяли с помощью радио-ТСХ и радио-ВЭЖХ по разработанным ранее методикам [3,4]. Препараты [^{68}Ga]Ga-FA-I и [^{68}Ga]Ga-FA-II, получаемые по разработанной методике, имели РХЧ $\geq 95\%$).

Исследования *in vivo* проводили на нормальных лабораторных животных, а также на животных с ксенографтами клеточных линий KB и HaLa. В экспериментах *in vivo* накопление препарата [^{68}Ga]Ga-FA-II в здоровых тканях снижается по сравнению с [^{68}Ga]Ga-FA-I, например, для почек накопление было в 2-4 раза ниже. Накопление в опухоли (KB) препарата [^{68}Ga]Ga-FA-II осталось таким же, как и для [^{68}Ga]Ga-FA-I.

Таким образом, введение фрагмента (HE)_n в радиофармацевтические препараты на основе фолата является многообещающим подходом к улучшению их фармакокинетических свойств.

Литература

1. Müller C. // Curr.Pharm.Des. 2012, 18, 1058.
2. Eder M. et al // J.Nucl.Med. 2012, 54(8), 1327.
3. Makichyan A.G. et al // EJNMMI Radiopharmacy and Chemistry 2018, 3(Suppl 1):7, 13.
4. Larenkov A. et al // Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng. 2016, 10(9). 1120.

УДК 546.791.6 + 546.798.21+ 546.798.22

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ И
АКТИНИДОВ МЕТОДАМИ С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ АМИДОВ
2,2'-БИПИРИДИЛ-6,6'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
МЕТОДАМИ РСА, ИК И ЯМР**

Старостин Л.Ю.¹, Борисова Н.Е.², Федосеев А. М.³, Соколова М.Н.³

¹ МГУ им. Ломоносова, ФНМ, 119234, Москва, ул. Ленинские Горы, 1с73;
e-mail: nok.dru@gmail.com

² МГУ им. Ломоносова, химический факультет, кафедра Радиохимии, 119234, Москва,
ул. Ленинские Горы, 1с10; e-mail: borisova.nataliya@gmail.com

³ Лаборатория химии трансурановых элементов ИФХЭ РАН, 119071, Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: a.fedosseev@gmail.com, himozza@gmail.com

Синтезированы и исследованы методом РСА комплексы шестивалентных актинидов. В структуре комплексов присутствуют катионы $[AnO_2LNO_3]^+$ ($An = U, Pu, Np$). Для комплексов Np получен трехядерный смешанновалентный комплекс Np(V)-Np(VI)-Np(V). Строение комплексов Np(V) в растворе исследовано методом ЯМР. Для комплексов лантаноидов исследованы зависимости значений лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) от температуры.

Complexes of hexavalent actinides were synthesized and their structure were studied using single crystal X-ray diffraction. Complexes structure contains cations $[AnO_2LNO_3]^+$ ($An = U, Pu, Np$). For Np complexes the trinuclear mixed-valent complex Np(V)-Np(VI)-Np(V) was obtained. Structure of Np(V) complexes in solution was using NMR-spectroscopy. For lanthanide complexes temperature dependences of lanthanide-induced shifts (LIS) were studied.

Диамиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (**1**) (Рис. 1) представляют интерес для экстракции минорных актинидов из высокорadioактивных отходов, а их комплексы с лантаноидами являются перспективными люминесцентными материалами. Целью работы является исследование комплексов шестивалентных актинидов и лантаноидов с данными лигандами методами РСА, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

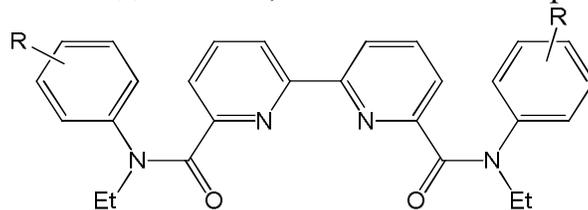


Рис.1. Лиганд строения 1 R: 2-F (a), H (b), 4-Et (c).

Взаимодействием $AnO_2(NO_3)_2$ с диамидами **1a** или **1c** в ацетонитриле синтезированы комплексы U, Np, Pu. По данным РСА в структуре всех комплексов присутствует катион $[AnO_2LNO_3]^+$, анионом выступает $[AnO_2(NO_3)_3]^-$ в комплексах U и Np и $(ClO_4)^-$ в комплексе Pu. Ионы актинидов во всех комплексах в гексагонально-бипирамидальном окружении. При увеличении атомного номера длина связи An-N с лигандом увеличивается, а длина связи An-O уменьшается. Для нептуния может также образовываться смешанно-валентный комплекс, содержащий Np(V) и Np(VI), с катион-катионным взаимодействием между металлами (Рис. 2).

Для лиганда **1b** и его комплексов с Pr, Nd, Eu, Gd, Ho, Er, Yb и Lu наблюдается смещение амидных полос в ИК-спектрах в область меньших волновых чисел в среднем на 25 см^{-1} относительно **1b**.

Для комплексов Lu, Pr, Nd, Eu и Tb с лигандом **1b** и комплекса Np с лигандом **1c** изучены спектры ^1H -ЯМР в температурном диапазоне 280-313 К с целью исследования влияния парамагнитных ионов металлов. В спектрах ^1H -ЯМР комплекса Eu наблюдается небольшое уширение и смещение сигналов протонов пиридинной и N-этильной групп в область сильного поля по сравнению с комплексами Lu. В спектрах ^1H -ЯМР комплексов Nd и Pr наблюдается небольшое уширение и смещение сигналов в слабое поле по сравнению с комплексом Lu, величина смещения у комплекса Pr больше, чем у комплекса Nd. В спектрах Tb наблюдается значительное смещение в область слабого поля и уширение сигналов всех протонов, кроме протонов бензольного кольца анилидного фрагмента.

Зависимость ЛИС протонов от обратной температуры в комплексах Eu линейна, для протонов комплекса Nd наблюдается скачок при 292 К (Рис. 3). Наибольшая температурная чувствительность протонов достигает 0.04 м.д./К для комплекса Pr.

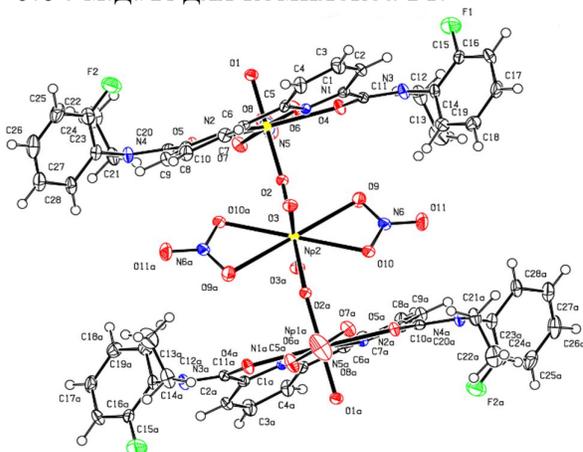


Рис. 2. Структура смешанно-валентного комплекса нептуния

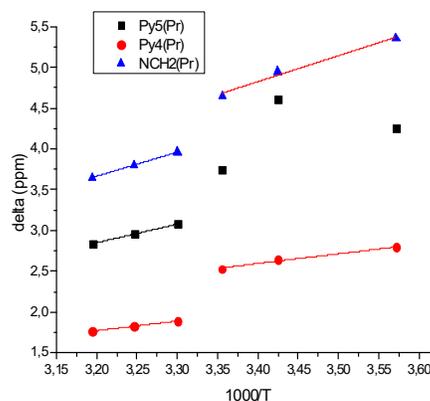


Рис. 3. Зависимость ЛИС от температуры для комплекса неодима

В ходе данной работы синтезированы и исследованы методом РСА комплексы шестивалентных актинидов, показано, что все они построены катионами $[\text{AnO}_2\text{LNO}_3]^+$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Pu}, \text{Np}$). Для комплексов Np получен трехядерный смешанновалентный комплекс Np(V)-Np(VI)-Np(V). Строение комплексов Np(V) в растворе исследовано методом ЯМР. Для комплексов лантаноидов исследованы зависимости значений ЛИС от температуры. Полученные результаты позволяют улучшить понимание процессов, происходящих в экстракционных системах на основе диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты.

УДК 542.61:661.834

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ
B15K5-ХЛОРОФОРМ-LiCl-ВОДА****Шаров В.Э.², Демина Л.И.¹, Григорьев М.С.¹, Костикова Г.В.¹**¹Лаборатория новых физико-химических проблем, сектор экстракции ИФХЭ РАН,
117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1²Высший химический колледж РАН, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва,
Миусская пл., 9; e-mail: sharov.vladislav.4444@gmail.com

С целью изучения процессов комплексообразования, протекающих в экстракционных системах, проведено исследование экстракции хлорида лития B15K5 с хлороформом в качестве разбавителя. Выделено в кристаллическом виде экстрагируемое соединение, которое охарактеризовано методами РСА и ИК-спектроскопии. Определены основные количественные характеристики экстракционной системы.

A study of extraction lithium chloride with the solvent of B15C5 in chloroform was carried out with the purpose to study the complexation processes in this extraction system. The extractable complex was isolated in crystalline form. The structure of this compound was determined by X-ray diffraction and IR-spectroscopy.

Из изученных на данный момент экстракционных систем разделения изотопов лития наилучшими характеристиками обладает система хлороформ-вода с использованием в качестве экстрагента краун-эфира B15K5, а в качестве экстрагируемой соли - LiCl. Несмотря на относительную простоту предлагаемого процесса, он до сих пор в промышленных объемах не используется. Это связано, в первую очередь, с недостаточной изученностью самой экстракционной системы.

Обычно, для экстракционных систем наблюдается увеличение концентрации экстрагируемого компонента при увеличении концентрации экстрагента в равновесной органической фазе. В связи с чем, для увеличения концентрации LiCl в фазе экстрагента и, соответственно, увеличения материальных потоков при проведении процесса экстракционного разделения изотопов, были рассмотрены изотермы экстракции LiCl для различных концентраций B15K5 (1, 1,5 и 2 моль/л). Однако, было найдено, что повышение концентрации краун-эфира в полтора и два раза, не приводит к существенному увеличению концентрации LiCl в экстракте, которая составляет 0,7, 0,84 и 0,91 моль/л соответственно для равновесной концентрации 11 моль/л LiCl в водной фазе. При спектрофотометрическом определении концентрации B15K5 в равновесных фазах было найдено, что для водных растворов хлорида

лития с концентрацией 6 моль/л-9 моль/л наблюдается резкое увеличение концентрации Б15К5 в водный фазах и в максимуме составляет 0,18, 0,60 и 1,1 моль/л соответственно. В интервале концентраций хлорида лития в водных растворах 10-12 моль/л наблюдается падение концентраций Б15К5 в водных равновесных фазах, что, возможно, связано с частичным высаливающим эффектом хлорида лития по отношению к Б15К5.

Далее было проведено ИК-спектроскопическое исследование полученных равновесных фаз для всех трех рассматриваемых экстракционных систем, которое показало, что в органической фазе краун-эфир присутствует полностью в закомплексованной форме. Практически полное совпадение спектров равновесной водной и равновесной органической фаз в области частот $650-1600\text{ см}^{-1}$ с высокой вероятностью указывает на присутствие в фазах одного и того же соединения. Это позволяет сделать вывод, что для экстракционных систем Б15К5-хлороформ- LiCl при высоких концентрациях LiCl в равновесную водную фазу переходит не Б15К5, а экстрагируемый комплекс, что и объясняет небольшое различие концентраций LiCl в полученных экстрактах для изотерм экстракции 1, 1,5 и 2 моль/л Б15К5.

Из водных и органических фаз, при выдержке на воздухе, были выделены кристаллы, структура которых была определена методом РСА. В структуре диэдрический угол между среднеквадратичными плоскостями бензольного кольца и краун-эфира составляет $20.11(3)^\circ$, что практически совпадает с чистым бензо-15-краун-5 (20.3, 20.9). Атом Li связан с пятью атомами O краун-эфира (расстояния Li-O от 2.245(3) до 2.315(3) Å) и атомом Cl (расстояние Li-Cl 2.329(3) Å). Все углы Cl-Li-O существенно больше 90° , что соответствует смещению атома Li от плоскости центра краун-эфира в сторону атома Cl . В соединение входит молекула хлороформа, атом водорода которой координирован с одним из атомов кислорода краун-эфирного кольца и атомом Cl , связанным с атомом лития. Несмотря на то, что кристаллы получены из равновесных фаз экстракционных систем, содержащих воду, молекулы воды не входят в состав выделенного соединения.

Сравнительный анализ ИК-спектров кристаллического соединения и равновесных органических фаз показал практически полное их совпадение в области $600-1600\text{ см}^{-1}$. Появление в спектрах полосы с частотой 660 см^{-1} , соответствующей аналогичной полосе в ИК-спектре хлороформа, позволяет утверждать, что в состав образующегося комплексного соединения и в растворенном, и в твердом состоянии входит хлороформ.

**СЕКЦИЯ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

*Председатель секции –
д.х.н. В.Н. Андреев*

*Ученый секретарь –
к.х.н. Л.А. Бекетаева*

УДК 544.653.2/.3

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК АТОМАМИ АЗОТА, ФОСФОРА И ПЛАТИНОЙ НА АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**Вернигор И.Е.^{1,2}, Богдановская В.А.¹, Новиков В.Т.², Радина М.В.¹**

¹ Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: msnoviinna@gmail.com

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Исследовано влияние модификации углеродных нанотрубок (УНТ) атомами N и/или P и синтезированных на них моноплатиновых катализаторов на стабильность и активность в реакции восстановления кислорода (РВК) в щелочном электролите.

The effect of the modification of carbon nanotubes (CNT) by N and/or P atoms and synthesized on them monoplatinum catalysts on stability and activity in the oxygen reduction (ORR) reaction in an alkaline electrolyte is studied.

Для использования УНТ в электрокатализе, необходима функционализация их поверхности с целью формирования кислородсодержащих групп, что способствует повышению их активности и стабильности. Последующее допирование гетероатомами приводит к изменению электронной структуры УНТ [1], и тем самым снижает перенапряжение РВК. Кроме того, при использовании УНТ в качестве носителя с большим количеством активных центров на поверхности, образуются мелкодисперсные каталитически активные наночастицы Pt [2].

Целью данной работы является исследование влияния допирования УНТ гетероатомами азота и фосфора, и синтезированных на них моноплатиновых катализаторов на характеристики, каталитическую активность и стабильность в РВК.

Допирование осуществляли на УНТ предварительно функционализированных HNO_3 или NaOH . Исследования проводили в щелочном электролите ($\text{pH}=12.6$). Величину электрохимически активной поверхности оценивали по поляризационной емкости циклических вольтамперограмм (ЦВА), записанных в атмосфере Ar . Показано, что наибольшее количество электричества, пошедшее на зарядание поверхности (Q_{Σ} , Кл/г) соответствует материалам, обработанным кислотой, так как на их поверхности образуется большее количество групп содержащих кислород, чем при обработке щелочью. Это подтверждается данными РФЭС, согласно которым, общее содержание атомов кислорода составляет 4.67% и 2.18% на УНТ, обработанных в кислоте и щелочи,

соответственно. После введения в структуру атомов азота и фосфора Q_{Σ} изменяется незначительно.

Каталитическую активность в РВК оценивали по величине потенциала полуволны ($E_{1/2}$, В) и предельной плотности тока ($i_{пр}$, $\text{мА}/\text{см}^2$) на поляризационных кривых. На рисунке представлены поляризационные кривые для ряда модифицированных УНТ, предварительно обработанных HNO_3 . Введение Р в структуру УНТ (кр. 3) вызывает смещение $E_{1/2}$ на 100 мВ в положительную сторону относительно УНТ_{исх} (кр. 1). Наибольшей активностью обладают УНТ, допированные азотом (кр. 5), смещение $E_{1/2}$ в положительную сторону в этом случае составляет 160 мВ. При совместной модификации атомами N и P синергетического эффекта увеличения активности не наблюдается. На УНТ, предварительно обработанных в NaOH величина активности изменяется в ряду: УНТ_{NaOH/N} > УНТ_{NaOH/N+P} > УНТ_{NaOH/P} > УНТ_{NaOH}.

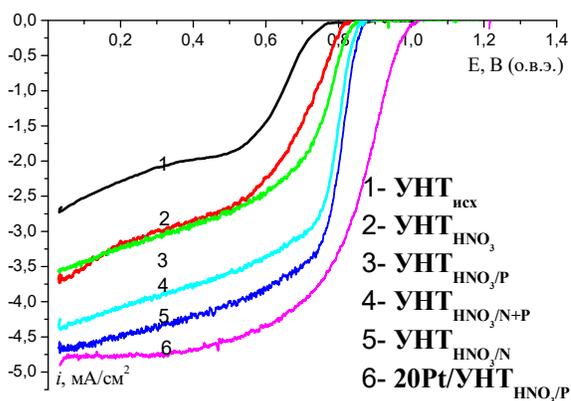


Рис. 1. Поляризационные кривые на УНТ, обработанных HNO_3 и допированных гетероатомами (указано на рисунке). O_2 ; 0.1M KOH, скорость наложения потенциала 5мВ/с, $w = 1500$ об/мин.; $m_{\text{УМ}} = 0.15$ мг/см².

для коммерческого. Ускоренное коррозионное тестирование показало снижение S_{Pt} , однако активность изменяется незначительно на протяжении 800 циклов.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение структуры УНТ допированных азотом и фосфором, понимание ее взаимосвязи с электрохимической активностью, и влияние на стабильность в РВК.

Литература

1. S. H. Othman, U. Ritter, E. K. McCarthy, D. Fernandes, A. Kelarakis, N. G. Tzierkezos. Synthesis and electrochemical characterization of nitrogen-doped and nitrogen-phosphorus-doped multi-walled carbon nanotubes // *Ionics*, 2017, P. 2025–2035
2. Liu J., Lai L., Sahoo N. G., Zhou W., Shen Z. Chan S. H. Carbon Nanotube-Based Materials for Fuel Cell Applications // *Australian Journal of Chem.* 2012. V. 65 (9). P. 1213 – 1222.

Платиновые катализаторы: 20Pt/УНТ_{HNO3/P}, 20Pt/УНТ_{NaOH/N+P}, содержание платины в которых составляет 20 ± 3 мас. %, синтезированы полиольным методом. Поверхность платины (S_{Pt}) составила 61,8 и 51,2 м²/г для 20Pt/УНТ_{HNO3/P}, 20Pt/УНТ_{NaOH/N+P}, и 51,7 для коммерческого катализатора 20Pt/C. Моноплатиновые катализаторы обладают высокой каталитической активностью и значения $E_{1/2}$ для катализаторов на УНТ составляют 0,86 и 0,87 В (о.в.э.), соответственно, и 0,88 В (о.в.э.)

УДК 577.352.26

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПОР
АМФИПАТИЧЕСКИМИ ПЕПТИДАМИ¹****Воловик М.В.^{1,2}, Соколов В.С.¹, Акимов С.А.¹, Батищев О.В.^{1,2}**

¹ Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.

² Московский физико-технический институт
141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

Амфипатические антимикробные пептиды являются перспективными антибиотиками, способными победить резистентные к классическим антимикробным препаратам штаммы болезнетворных бактерий. Известно, что эти пептиды связываются с плазматической мембраной бактерии, формируя в ней поры. Тем не менее, молекулярный механизм образования пор такими пептидами до сих пор не установлен. Данное исследование позволило уточнить механизмы формирования пор от начальной стадии адсорбции пептидов на поверхности мембраны до момента образования проводящего сквозного дефекта в мембране.

Amphipathic antimicrobial peptides are a promising class of antimicrobial agents that are active against antibiotic-resistant strains. These peptides, binding to the bacterial membrane, form through pores in it. Currently, molecular mechanisms of pore formation by the peptides are not fully understood. This study refines the mechanisms of their adsorption on the membrane surface of bacteria and subsequent formation of conductive defects in it.

Амфипатические антимикробные пептиды являются перспективными антибиотиками, способными победить резистентные к классическим антимикробным препаратам штаммы болезнетворных бактерий. Известно, что эти пептиды связываются с плазматической мембраной бактерии, формируя в ней поры. Тем не менее, молекулярный механизм образования пор такими пептидами до сих пор не установлен. Используя метод компенсации внутримембранного поля (КВП), мы исследовали процессы адсорбции антимикробных альфа-спиральных пептидов магаинина-1 и мелиттина на поверхности бислоистой липидной мембраны при малых концентрациях пептидов. Были получены изотермы адсорбции, аппроксимированные изотермой Хилла с коэффициентом кооперативности около 2. Также были определены константы Михаэлиса $K = (11.4 \pm 0.5)$ нМ для мелиттина и $K = (132 \pm 5)$ нМ для магаинина-1.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-04-02070).

Амфипатические альфа-спиральные пептиды имеют две возможные конфигурации, в которых они способны существовать в течение длительного времени: I-конфигурацию, перпендикулярную плоскости мембраны, в которой данные пептиды могут образовывать сквозные поры, и S-конфигурацию, параллельную плоскости мембраны. С помощью метода КВП исследовалось поведение молекул пептида на поверхности мембраны при больших концентрациях. Наблюдаемые резкие скачки разности граничных потенциалов при достижении пороговой концентрации сохранялись в буферных растворах с разной ионной силой, что показывает, что данные скачки связаны не с ростом адсорбции молекул на поверхности мембраны, а, возможно, с перестройкой пептидов из S-конфигурации в I-конфигурацию, вследствие чего возникает дипольный скачок потенциалов. Таким образом, данное исследование уточняет механизмы образования пор антимикробными пептидами. При малых концентрациях пептида его молекулы находятся в S-конфигурации, кооперативно связываясь на поверхности мембраны и частично встраиваясь в нее. При достижении пороговой концентрации пептидов происходит деформация мембраны и переход пептидов из S конфигурации в I конфигурацию с формированием сквозных проводящих пептид-липидных пор.

УДК 53.05; 53.091

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛИПРОТЕИНА GAG ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА ЧЕЛОВЕКА (ВИЧ) К КРИВИЗНЕ МЕМБРАНЫ¹

Дениева З.Г., Галимзянов Т.Р., Кузьмин П.И., Батищев О.В.

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: zaret03@mail.ru*

В настоящей работе с помощью липидных нанотрубок, позволяющих моделировать сильно изогнутые участки клеточных мембран, мы исследовали самоорганизацию полипротеина Gag вируса иммунодефицита человека (ВИЧ) и показали, что этот белок имеет тенденцию к олигомеризации на таких участках.

In the present study we utilized lipid nanotubes, which allows modelling highly curved regions of cellular membranes to investigate the self-assembly of the polyprotein Gag of the human immunodeficiency virus (HIV). We showed that this protein tends to oligomerize in curved membrane regions.

Оболоченные вирусы представляют собой большое семейство патогенов, в число которых входят такие опасные представители как вирус иммунодефицита человека (ВИЧ), лихорадка Эбола, вирус гепатита С и т.д. Геном таких вирусов спрятан в белковом каркасе, который, в свою очередь, окружен бислоем липидной мембраной. Основу этой мембраны составляет бислой из молекул липидов, захваченный вирусом при его отпочковывании от плазматической мембраны инфицированной клетки. Большой интерес представляет выяснить, какой из вирусных белков отвечает за формирование кривизны, необходимой для инициации отпочковывания новых частиц, и обладают ли вирусные белки чувствительностью к кривизне мембраны.

Мы исследовали полипротеин Gag, который является основным структурным белком ВИЧ-1 и составляет около 50% массы вирусной частицы [1]. Используя метод липидных нанотрубок [2, 3], обнаружено, что немиростойлированный белок Gag может адсорбироваться как на заряженных, так и на незаряженных липидных бислоях, имитирующих липидный матрикс плазматической мембраны клетки. Показано, что Gag имеет тенденцию расширять нанотрубки, причем расширение усиливается при наличии в мембране анионных липидов, в особенности, фосфатидилинозитолбифосфата.

Литература

1. Bell N.M., Lever A.M. // Trends in microbiology. 2013. V. 21. N. 3. P. 136-144.
2. Frolov V.A., Lizunov V.A., Dunina-Barkovskaya A.Y., Samsonov A.V., Zimmerberg J. // Proceedings of the National Academy of Sciences USA. 2003. V. 100. N. 15. P. 8698-8703.
3. Bashkirov P.V. // Biochemistry (Moscow) Supplement Series A: Membrane and Cell Biology. 2007. V. 1. N. 2. P. 176-184.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-54-30022.

УДК 544.6;621.793;628

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОГО И БЕЗМЕМБРАННОГО МЕТОДОВ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ ИЗ РАСТВОРА СНЯТИЯ
КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ**

Ерохина Н.С., Кругликов С.С., Филатова Е.А., Пшеничкина Т.В.¹

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева; Москва, 125047, Миусская пл. 9,
e-mail: garbovna-natka@yandex.ru

Исследованы два варианта процесса извлечения ионов кадмия из нитратно-аммонийного раствора снятия кадмиевых покрытий. Показано, что электромембранный процесс характеризуется малой скоростью, низким выходом кадмия по току и повышенным расходом электроэнергии. Процесс без разделения катодного и анодного пространств идет с высокой скоростью с выделением кадмия на катоде в дендритообразной форме и с меньшими затратами электроэнергии.

Two versions of cadmium ions recovery process from nitrate-ammonium cadmium stripping solution. were investigated. Electromembrane process was shown to proceed at low rate and with high energy consumption. The process performed in a non-divided cell proceeds at high rate and with low energy consumption, however cadmium is deposited at the cathode in dendritic form.

В данной работе изучен процесс извлечения ионов кадмия из нитратно-аммонийных растворов, используемых в промышленности для снятия кадмия с подвесок и с бракованных деталей [1-3]. Были исследованы два варианта процесса: (1) с разделением катодного и анодного пространств катионообменной мембраной сернокислым католизом и анолизом – раствором снятия, содержащим 180 г/л нитрата аммония и 2-20 г/л ионов кадмия, (2) электроосаждение кадмия непосредственно из нитратно-аммонийного раствора. В качестве анода в обоих вариантах использовали платинированный ниобий, в качестве катода - медь. Оба процесса проводили при различных плотностях тока. При использовании электролизера с мембраной катодный выход по току был ниже 10% из-за низкого числа переноса ионов кадмия через мембрану, поскольку эквивалентная концентрация ионов аммония превышала эквивалентную концентрацию ионов кадмия в 10-100 раз. Кроме того, раствор снятия приходится еженедельно заменять свежим, так как в процессе электролиза происходит постепенное подкисление анолита и накопление в нем ионов сульфата, что ведет к подтраву стальной основы деталей. В связи с этим необходимо иметь дополнительный электролизер

для утилизации отработанных растворов – полного извлечения из них кадмия. При этом в процессе утилизации скорость извлечения кадмия будет снижаться пропорционально снижению концентрации ионов кадмия в растворе. Основное преимущество электромембранного варианта процесса – отсутствие необходимости контроля хода процесса в основном и вспомогательном электролизерах.

В безмембранном варианте процесс идет с более высокой скоростью, выход по току - до 20%. Однако кадмий осаждается на катоде в форме дендритного осадка, легко осыпавшегося с катода и быстро растворяющегося в электролите – растворе нитрата аммония. Ввиду этого электролиз приходится часто прерывать для снятия порошкообразного кадмия с поверхности катода. Если в качестве катода использовать полупогруженный в раствор непрерывно вращающийся цилиндр, снабженный скребком для непрерывного снятия кадмиевого порошка с катода, то процесс можно будет проводить и без участия оператора.

Таким образом, при небольшой производственной программе участка кадмирования предпочтителен электромембранный вариант процесса, реализуемый в форме основного и вспомогательного электролизеров с катионообменными мембранами. При большой производственной программе и, в особенности, при дефиците производственных площадей в гальваническом цехе может оказаться предпочтительным безмембранный вариант процесса.

Литература

1. Патент №2603522, МПК С25F 7/02 С23F 1/46. Способ электромембранной регенерации раствора снятия кадмиевых покрытий и устройство для его осуществления // *Кругликов С.С., Колесников В.А., Колесников А.В., Губина О.А., Некрасова Н.Е., Одиноква И.В.* №2015110480/02, заявл. 25.03.2015, опубл. 27.11.2016. Бюл. №33
2. *Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Кузнецов В.В., Филатова Е.А.* Электромембранный метод извлечения ионов кадмия из разбавленных растворов ванн улавливания после электрохимического кадмирования // *Мембраны и мембранные технологии.* 2019. Т.9. №2. С.146-152
3. *Кругликов С.С., Ерохина Н.С., Васильев Д.Н., Тарасова М.В., Кругликова Е.С., Пшеничкина Т.В.* Извлечение ионов кадмия из раствора снятия кадмия на основе нитрата аммония. Опыт промышленной эксплуатации погружного электрохимического модуля // *Гальванотехника и обработка поверхности.* 2019. Т.27. №3. С.56-63.

УДК 577.352.24

**УПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ МЕМБРАНЫ ОПРЕДЕЛЯЮТ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАМИЦИДИНОВОГО КАНАЛА****Кондрашов О.В.^{1,2}, Галимзянов Т.Р.^{1,3}, Акимов С.А.^{1,3}**

¹ Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4

² Московский физико-технический институт, 141700 Московская область,
г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049,
Москва, Ленинский проспект, 4; e-mail: academicoleg@yandex.ru

В рамках теории упругости липидных мембран было показано, что взаимодействие двух соединенных линкером димеров грамицидина, опосредованное деформациями мембраны, приводит к существенному увеличению времени жизни грамицидинового канала. Показано, что время жизни проводящего состояния грамицидина зависит от поверхностной концентрации мономеров на мембране.

In the framework of theory of elasticity of lipid membranes, it was shown that the interaction of two gramicidin dimers connected by a linker results in significant increase in the lifetime of the gramicidin channel. The interaction is mediated by membrane deformations. It was shown that the lifetime of the conducting state of gramicidin depends on the surface concentration of monomers on the membrane.

Грамицидин является широко известным пептидным антибиотиком. Взаимодействуя с липидной мембраной, мономеры грамицидина встраиваются в нее. За счет трансмембранной димеризации мономеров может произойти образование проводящего состояния грамицидина — ионного канала. Ранее нами было показано, что время жизни единичного канала и вероятность его образования зависят от упругих параметров липидной мембраны.

В настоящей работе мы рассматриваем модификацию грамицидина, представляющую собой два сшитые линкером мономера, расположенные в одном монослое мембраны. Используя теорию жидких кристаллов, адаптированную к липидным мембранам, мы получили, что время жизни проводящего состояния системы, состоящей из двух димеров грамицидина, существенно зависит от расстояния между ними. Это происходит за счет перекрывания деформаций мембраны, индуцированных каждым димером. Теоретические предсказания согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Помимо этого, в приближении малых концентраций была найдена зависимость времени жизни проводящего грамицидинового димера от концентрации мономеров на поверхности мембраны.

УДК 544

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ В СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЯХ МАЛОГО ДИАМЕТРА

Косарев А.А., Калинкина А.А., Ваграмян Т.А.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г.Москва, Миусская площадь, д.9,
e-mail: alexkosarev92@gmail.com*

Аннотация: изучено влияние состава сернокислого электролита меднения и реверсирования тока на механические свойства гальванических медных покрытий в узких отверстиях печатных плат.

Annotation: the effect of the composition of copper sulphate electrolyte and pulsed reverse current on the mechanical properties of galvanic copper coatings in the through holes of small diameters of printed circuit boards was studied.

Устойчивая работа электронных устройств обеспечивается получением в отверстиях ПП равномерных медных покрытий с хорошими физико-механическими свойствами. Для улучшения равномерности распределения меди используют реверсирование тока и специальные добавки [1]. Однако включение добавок в покрытие может приводить к ухудшению механических свойств, способствуя формированию хрупких осадков с высокими внутренними напряжениями.

Электроосаждение проводили при помощи потенциостата IPC – Pro MF из растворов следующих составов: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 60 г/л; H_2SO_4 – 220 г/л (электролит 1); $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 60 г/л; H_2SO_4 – 220 г/л; NaCl - 120 мг/л; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 г/л; Cupracid TP Leveller - 20 мл/л; Cupracid Brightener – 2 мл/л (электролит 2). Условия электроосаждения приведены в табл.1. Статические испытания на растяжение образцов с покрытиями проводили с помощью разрывной машины AGS-X в соответствии с [2, 3]. В табл.2 приведены результаты испытаний, а также отношение толщины слоя в середине отверстия диаметра 0,2 мм к средней наружной, выраженное в процентах (относительная толщина).

Таблица 1. Режимы электроосаждения

№ эксперимента	Режим электроосаждения	Частота, Гц	Электролит
1	Постоянный ток	-	1
2	Реверс тока	50	1
3	Реверс тока	100	1
4	Постоянный ток	-	2
5	Реверс тока	50	2
6	Реверс тока	100	2

Таблица 2. Относительная толщина и механические свойства медных покрытий

Номер эксперимента	Относительное удлинение δ , %	Предел прочности на разрыв σ_b , МПа	Относительная толщина, %
1	3,6	269	13
2	7,3	176	86
3	5,8	182	84
4	2,6	283	108
5	7,8	210	95
6	6,5	224	87

При постоянном токе из электролитов 1 и 2 получены покрытия с неудовлетворительными физико-механическими свойствами, не выдержавшие испытания на растяжение: относительное удлинение δ составляет менее 4 % (табл. 2). При этом величина предела прочности σ_b достигает ~270-280 МПа. Таким образом, введение в раствор добавок при постоянном токе способствует повышению относительной толщины в отверстиях от 13% до ~100%, но не улучшает пластические характеристики покрытий. В условиях реверса тока в электролите 1 в отверстиях формируются достаточно равномерные медные покрытия: относительная толщина составляет ~85%. В этом случае δ увеличивается до 6-7%, а σ_b составляет наименьшее значение ~180 МПа. Реверсирование тока в отсутствие добавок позволяет улучшить равномерность и пластичность покрытий, но сопровождается значительной шероховатостью, заметной на микрофотографиях с увеличением в 2000 раз. Совместное применение комплекса добавок и реверсирования тока позволяет получить равномерные, гладкие и пластичные покрытия внутри сквозных отверстий, относительная толщина которых составляет около 100 %. Наибольшее значение величины относительного удлинения δ ~8% достигается при использовании реверсного режима с частотой 50 Гц. Дальнейшее увеличение частоты реверса до 100 Гц не улучшает характеристики пластичности.

Литература

1. Wang Z.X., Wang S., Yang Z., Wang Z.L. Influence of additives and pulse parameters on uniformity of through-hole copper plating // Transactions of the Institute of Metal Finishing. - 2010. - 88. - №5. - P. 272-276.
2. ГОСТ 9.317 – 2010. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗК). Покрытия металлические. Методы измерения пластичности. – Введ. 01.01.2012.
3. ГОСТ 107.460092.004.01-86. Платы печатные. Типовые технологические процессы. Часть первая. – Введ.01.01.1988.

УДК 544.6

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА ФОСФОРА С
УГЛЕРОДОМ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НАТРИЙ-
ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА¹****Кудряшова Ю.О.^{1,2}, Кулова Т.Л.³, Грызлов Д.Ю.³, Скундин А.М.³**

¹ Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5 стр.2;
e-mail: yulia.kudryashova@mail.ru

² Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
111250, Москва, Красноказарменная улица, д.14

³ Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5 стр.2

Комбинированный метод синтеза фосфорного композита с углеродом позволил получить высокоэффективный отрицательный электрод для натрий-ионного аккумулятора. Получена разрядная емкость 1870 мАч/г при C/20 и 190 мАч/г при 10 С. Коэффициент диффузии натрия в композите оценивался как $(7-9) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$.

The combined method of synthesis of phosphorus composite with carbon black allowed to obtain a high-performance negative electrode for sodium-ion battery. The electrode delivered the discharge capacity 1870 mAh/g at C/20 and 190 mAh/g at 10C. The sodium diffusion coefficient in the composite was estimated as $(7-9) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Расширение областей применения литий-ионных аккумуляторов требует дальнейшего развития функциональных материалов, характеризующихся повышенными значениями удельной емкости. Фосфор один из наиболее энергоемких материалов для отрицательного электрода натрий-ионного аккумулятора. Однако поскольку электронная проводимость фосфора ничтожна, около 10^{-14} См/см , это вынуждает использовать его в виде композитов с электропроводящими компонентами, обычно с углеродом.

Обратимое внедрение натрия в аморфный красный фосфор протекает по уравнению



Соответствующее этому уравнению значение теоретической удельной ёмкости по внедрению натрия составляет 2596 мАч/г. Значение теоретической удельной ёмкости по экстракции натрия из Na_3P составляет 804 мАч/г.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00236).

Для приготовления композита использовали коммерчески порошки фосфора (ОАО «Русхим») и сажи (Ketjenblack EC300J, Akzonobel Chemicals Inc.). Смесь фосфора и углерода в герметичный капсуле из нержавеющей стали выдерживали в трубчатой печи при температуре 600–670 °С в течение двух часов. Далее печь плавно остывала до комнатной температуры в течение восьми часов.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что морфология синтезированного композита определяется морфологией исходной сажи Ketjenblack EC300J и представляет собой агломерированные частицы размером от 1 до 5 мкм. На спектрах электронно-дисперсионного анализа регистрируются четкие пики, соответствующие углероду, фосфору и кислороду.

Электрохимические измерения проводили в герметичных трех-электродных ячейках. Вспомогательный и электрод сравнения были изготовлены из металлического натрия. Количество активного вещества (Р) на электроде составляло 2.5–3 мг/см². Сборку электрохимических ячеек проводили в герметичном перчаточном боксе (Spectroscopic Systems LLC, Russia). Содержание воды и кислорода в боксе составляло менее 1 ppm. В качестве электролита использовали 1 М раствор NaClO₄ в смеси пропиленкарбоната и этиленкарбоната (1:1). Содержание воды в электролите составляло не более 15 ppm.

Электрохимическое циклирование при плотности тока 125 мА/г (С/20) показало, на зарядно-разрядных кривых регистрируются две достаточно четкие площадки, соответствующие процессу внедрения-экстракции натрия в фосфор. Разрядная емкость фосфора при этой плотности тока составила 1870 мАч/г. Увеличение плотности тока приводило к уменьшению разрядной емкости и к сглаживанию четких площадок на зарядно-разрядных кривых. Разрядная емкость при плотностях тока 500, 2500, 5000, 10000, 20000, 25000 мА/г составила 1375, 1085, 720, 505, 355 и 190 мАч/г, соответственно. Эффективный коэффициент диффузии натрия в фосфоре составил $(7-9) \cdot 10^{-14}$ см²/с.

УДК 544.6
НАНОНИТИ ГЕРМАНИЯ – НОВЫЙ ВЫСОКОЁМКИЙ МАТЕРИАЛ
ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО
АККУМУЛЯТОРА¹

Кузьмина А.А.¹, Гаврилин И.М.¹, Кудряшова Ю.О.^{2,3}, Кулова Т.Л.¹

¹ *Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5, стр.2; e-mail: nyurka_92@mail.ru*

² *Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5, стр.2*

³ *Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
111250, Москва, Красноказарменная улица, д.14*

Исследование нанонитей германия, синтезированных методом катодного осаждения из водного раствора показало зависимость морфологии поверхности от плотности тока осаждения. Установлено оптимальное значение плотность тока (2.0 мА/см^2).

The study of germanium nanowires synthesized by the method of cathodic deposition from an aqueous solution showed the dependence of the surface morphology on the deposition current density. The optimal value of current density (2.0 mA / cm^2) was established.

Литий-ионные аккумуляторы – наиболее полярные перезаряжаемые источники тока благодаря своим высоким удельным характеристикам, достигающим 250 Втч/кг . Дальнейшее повышение удельной емкости литий-ионного аккумулятора может быть обеспечено применением более энергоемких функциональных материалов. К таким материалам можно отнести, например, германий. Этот материал способен запасать до 4.2 молей лития на формульную единицу, обеспечивая обратимую емкость при внедрении лития до 1550 мАч/г . Германий характеризуется высокой электронной проводимостью, что способствует его работе при высоких плотностях тока.

Нитевидные структуры германия были синтезированы методом катодного осаждения из водного раствора на Ti фольге при различных плотностях тока ($0.1, 0.2, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 \text{ мА/см}^2$). Морфология образцов была охарактеризована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Элементный состав и химическое состояние элементов определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Электрохимические характеристики образцов германия определяли с помощью циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии.

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

В результате исследований установлено, что повышение плотности тока приводит к уменьшению среднего диаметра синтезированных нановолокон от 50 нм до 30 нм при неизменной длине. Установлено, что оптимальная плотность тока катодного осаждения нанонитей германия составляет 2.0 mA/cm^2 . Образцы нанонитей германия, синтезированные при этой плотности тока характеризуются максимальной обратимой емкостью при внедрении лития (около 1250 mAh/g) и стабильностью при циклировании среди синтезированных образцов. Улучшение электрохимических характеристик объяснено, улучшением морфологии синтезированных нанонитей германия, а также их состава. Так по данным фотоэлектронной спектроскопии, образцы германия, синтезированные при плотности тока 2 mA/cm^2 , содержали наибольшее количество оксида германия на поверхности нанонитей. Сделан вывод, что оксид германия, содержащийся на поверхности нанонитей, выполняет роль матрицы, не препятствующей обратимому внедрению лития, но повышающей стабильность электродов при циклировании.

Макет литий-ионного аккумулятора с положительным электродом на основе многокомпонентного оксида ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{0.05}\text{O}_2$) и отрицательным электродом на основе нанонитей германия имел среднее напряжение около 3 В и удельную разрядную энергию около 375 Wh/kg (в расчете на массу активных веществ).

УДК 544.636/.638

**IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ
ПОРИСТЫХ ПЛЁНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ¹****Леонтьев А.П., Напольский К.С.***МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1;**e-mail: Leontyev@elch.chem.msu.ru*

Параметры пористой структуры плёнок анодного оксида алюминия (АОА) неразрывно связаны с толщиной барьерного оксидного слоя на границе алюминий/электролит. Одним из немногочисленных методов, позволяющих *in situ* изучать строение барьерного слоя АОА, является спектроскопия электрохимического импеданса.

Parameters of porous structure of anodic aluminium oxide films are governed by the thickness of barrier oxide layer located at the aluminium/electrolyte interface. Electrochemical impedance spectroscopy is one of the few methods that can be applied for *in situ* study of the barrier layer structure.

В процессе электрохимического окисления алюминия в кислых электролитах на его поверхности образуется пористая плёнка анодного оксида алюминия (АОА). В определённых условиях анодирования цилиндрические каналы АОА самоупорядочиваются в гексагональный массив [1, 2], однако механизм формирования и роста АОА является объектом многочисленных споров. Диаметр пор и расстояние между их центрами определяются толщиной барьерного слоя, разграничивающего алюминий и электролит. Поэтому для проверки теоретических моделей необходимы методы *in situ* исследования барьерного слоя, одним из которых является спектроскопия электрохимического импеданса.

Целью работы стало определение толщины барьерного слоя методом спектроскопии электрохимического импеданса в ходе формирования анодного оксида алюминия.

Спектры электрохимического импеданса измеряли в 0,3 М серной кислоте при помощи потенциостата Solartron 1287, совмещенного с анализатором частот Solartron 1255В в трёхэлектродной электрохимической ячейке. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного электрода использовали платиновое кольцо. Амплитуда модуляции потенциала составляла 5 мВ. Годографы импеданса, измеренные при потенциале разомкнутой цепи, описывали последовательно подключёнными

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-01241.

резистором (R_{ex}) и конденсатором (C_{ex}), соответствующими сопротивлению раствора и ёмкости барьерного слоя. Спектры, полученные в ходе *in situ* измерений, имеют более сложную структуру: в области низких частот (от 1 до 10^2 Гц) наблюдается петля индуктивности, которая может соответствовать релаксации дефектов в барьерном слое [3] или движению заряженных частиц против градиента электрического поля [4], а в области высоких частот (от 10^2 до 10^5 Гц) – полуокружность. Для описания спектров использовали эквивалентную схему, состоящую из параллельно подключенных резистора (R_{in}), конденсатора (C_{in}) и резистора (R_L) с катушкой индуктивности (L) [3]. Ёмкость конденсатора C_{in} в диапазоне потенциалов от 5 до 10 В совпадает с ёмкостью C_{ex} . Следовательно, в процессе анодирования на границе алюминий/электролит присутствует барьерный слой, толщина которого ($h_{БС}$) существенно не изменяется при выключении поляризации и линейно зависит от приложенного потенциала: $h_{БС}$ (нм) = $0,79(2) \cdot E$ (В) + $1,2(2)$.

In situ измерение зависимости высокочастотного (10^4 Гц) импеданса позволяет исследовать эволюцию морфологии барьерного слоя на начальных этапах формирования пористой плёнки (рис. 1). На зависимости толщины барьерного слоя от времени можно выделить несколько особенностей. Максимум $h_{БС}$ совпадает с минимумом на зависимости плотности тока анодирования от времени и свидетельствует о зарождении пор. Максимум плотности тока при $t \sim 100$ с совпадает с минимумом $h_{БС}$, который на самом деле может быть обусловлен максимумом площади электроактивной поверхности, достигающимся в ходе перестройки пористой структуры и выравнивания расстояний между соседними порами на начальной стадии анодирования.

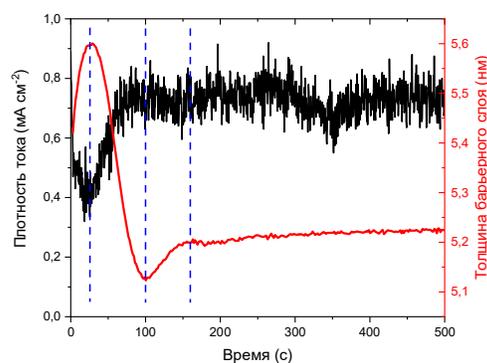


РИС. 1. ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ ТОКА (ЧЁРНАЯ КРИВАЯ) И ТОЛЩИНЫ БАРЬЕРНОГО СЛОЯ (КРАСНАЯ) ОТ ВРЕМЕНИ В ХОДЕ АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ В 0,3 М СЕРНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ ПОТЕНЦИАЛЕ 5 В.

Литература

1. Roslyakov I.V., Gordeeva E.O., Napolskii K.S. // *Electrochimica Acta*, 2017, V. 241, P. 362.
2. Mirzoev R.A., Davydov A.D., Vystupov S.I., Kabanova T.B. // *Electrochimica Acta*, 2019, V. 294, P. 276.
3. Ide S., Mishra P., Hebert K.R. // *Electrochimica Acta*, 2016, V. 222, P. 641.
4. Curioni M., Koroleva E.V., Skeldon P., Thompson G.E. // *Electrochimica Acta*, 2010, V. 55, P. 7044.

УДК 577.352.26+577.344.3

**ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ФОСФОРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ПОРФИРИНА НА ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ****Макринский К.И.^{1,2}, Федоров А.К.^{1,3}**

¹ *Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5; e-mail: kirmak1999@gmail.com*

² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4*

³ *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д.9*

Исследована адсорбция на липидных бислоях фотосенсибилизаторов на основе фосфорных производных порфирина с различными боковыми группами. Обнаружено существенное различие во влиянии адсорбции этих исследованных соединений на граничный и поверхностный потенциалы бислоя.

Adsorption on lipid bilayers of photosensitizers based on phosphorus derivatives of porphyrin with various side groups was studied. A significant difference was found in the effect of adsorption of these studied compounds on the boundary and surface potential of the bilayer.

Согласно современной статистике заболеваний [1], с каждым годом растет число инфицирования человека штаммами, обладающими устойчивостью к широкому спектру бактерицидных и фунгицидных препаратов. Одним из возможных способов борьбы с подобными “суперинфекциями” является фотодинамическая терапия (ФДТ), которая основана на использовании фотосенсибилизаторов (ФС). Такие соединения способны связываться с поверхностью самой клетки или клеточных органелл, а затем инициировать гибель клеток посредством генерации активных форм кислорода при облучении светом видимой части спектра. Для поиска оптимальных структур ФС, обеспечивающих их эффективность в качестве антибактериальных препаратов, целесообразно использовать модельные системы на основе бислоевых липидных мембран (БЛМ). В ИФХЭ РАН в лаборатории Ю.Г. Горбуновой синтезирован И.Н. Мешковым ряд ФС на основе порфирина, адсорбция которых на БЛМ изучается в лаборатории биоэлектрохимии. Граничный потенциал БЛМ состоит из дипольной и поверхностной компонент электрического поля, различным образом отражающих структурные изменения в мембранах [2]. В нашей работе проведены измерения граничного и поверхностного потенциалов, вызванных адсорбцией на мембранах из 1,2-дифитаноил-sn-

глицеро-3-фосфохолина (DPhPC) нескольких образцов фосфорных производных порфирина, которые отличаются строением боковых групп.

Экспериментальные данные получены двумя взаимодополняющими методами. Методом динамического светорассеяния измерены ζ -потенциалы липосом при варьировании концентрации ФС в буферных растворах. Для регистрации изменений граничного потенциала в тех же условиях использовались плоские БЛМ из DPhPC, сформированные методом Мюллера-Рудина на отверстиях. Измерения проведены методом компенсации внутримембранного поля (КВП) при изменении концентрации ФС с одной стороны мембраны. Нами обнаружено существенное различие граничного и поверхностного потенциалов для исследуемых ФС.

Ранее, для сходных по структуре ФС получены примерно одинаковые значения граничных и ζ -потенциалов [3]. Этот факт указывает на влияние адсорбированных молекул ФС только на поверхностную составляющую граничного потенциала. Однако, использованные нами ФС обнаруживают существенно меньшее их влияние на ζ -потенциал липосом, чем на граничный потенциал БЛМ в одинаковых условиях. Такое различие может возникать из-за влияния адсорбированных молекул ФС на величину дипольных потенциалов внутри полярной области бислоя. Подобное явление можно связать с несколькими эффектами. Это различие граничного и поверхностного потенциалов может возникать, например, в результате изменения состояния гидратации полярных групп, ориентации и величины дипольных моментов, вызванные адсорбированными на поверхности бислоя молекулами ФС. Кроме того, оно может быть обусловлено непосредственно встраиванием заряженных групп ФС в бислой. В продолжение наших исследований мы намерены установить наиболее вероятный механизм наблюдаемых в опыте электростатических эффектов.

Литература

1. Antibiotic resistance threats in the United States 2019 <https://www.cdc.gov/drugresistance/pdf/threats-report/2019-ar-threats-report-508.pdf>
2. Ермаков Ю.А. // Коллоидный журнал. -2000. –Т.62 вып. 4.-С. 437-449
3. Konstantinova A.N., Sokolov V.S., Jimenez-Munguia I., Finogenova O.A., Ermakov Y.A., Gorbunova Y.G. Adsorption and photodynamic efficiency of meso-tetrakis(p-sulfonatophenyl)porphyrin on the surface of bilayer lipid membranes // J.Photochem.Photobiol.B. 189(2018), 74-80.

УДК 554.653.2/3

КИСЛОРОДНАЯ РЕАКЦИЯ В АПРОТОННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ ЛИТИЯ НА УНТ, ДОПИРОВАННЫХ АЗОТОМ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ**Панченко Н.В.¹, Богдановская В.А.¹, Радина М.В.¹, Новиков В.Т.²,
Андреев В.Н.¹**

¹Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН, 119071, Москва. Ленинский пр. 31, корп.4;
e-mail: nadv.09@yandex.ru

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследован ряд модифицированных углеродных нанотрубок (УНТ, УНТ_N, Pt/УНТ_N). Проведена оценка их стабильности и активности в кислородной реакции, протекающей в апротонном электролите в присутствии катионов лития.

The cyclic voltammetry (CV) method was used to study a number of modified carbon nanotubes (CNTs, CNT_Ns, Pt/CNT_Ns). Their stability and activity in the oxygen reaction proceeding in an aprotic electrolyte in the presence of lithium cations was evaluated.

Основным продуктом восстановления кислорода в апротонном растворителе с участием катионов лития является пероксид лития (Li₂O₂). Поскольку Li₂O₂ не электропроводен, по мере его формирования поверхность положительного электрода (ПЭ) постепенно блокируется нерастворимым осадком. Полная блокировка приводит к прекращению кислородной реакции. Кроме того, Li₂O₂ может взаимодействовать с материалом ПЭ и растворителем, что приводит к протеканию побочных реакций, снижающих эффективность основной реакции и вызывающих деградацию компонентов литиевых источников тока (ЛИТ) [1]. Поэтому важной задачей является создание бифункционального материала для ПЭ, обеспечивающего снижение перенапряжения реакции образования и разложения Li₂O₂.

Высокая электропроводность, развитая поверхность при наличии пор различного диаметра позволяют считать УНТ перспективным материалом для ПЭ Li-O₂ аккумулятора. В данной работе для усиления каталитических свойств УНТ модифицировали азотом и платиной [2].

В таблице представлены электрохимические характеристики в кислородной реакции, полученные в модельных условиях на разработанных материалах. Величины $\sum Q_K$ и $\sum Q_A$ характеризуют количество образовавшегося и окисленного Li₂O₂, а их отношение определяет обратимость кислородной реакции; потенциал полуволны,

является критерием каталитической активности материала в реакции восстановления кислорода.

Таблица. Электрохимические характеристики кислородной реакции для УНТ и металлических катализаторов на их основе ; условия проведения электрохимических измерений: 0.25 М LiClO₄/ДМСО, скорость развёртки потенциала 5 мВ/с.

Материал	S _{БЭТ} , S _{ЭАП} м ² /г, /мКл/см ² _{УМ}	V _{микропор} / V _{мезопор}	d _{пор} , нм	ΣQ _к	ΣQ _а	ΣQ _а /ΣQ к %	E _{1/2} В (Li/Li ⁺)
				мКл/см ² //мКл/см ² материала			
УНТ	400 /0.06	0.05	37	180.5/0.45	84.5/0.16	47	2.74
УНТ _N	289/ 0.12	0.20	8.9	106.3/0.37	79.5/0.28	75	2.84
20Pt/УНТ _N	282/ 0.15	0.20	3.6	142/0.50	119/0.42	84	2.87

Чтобы объяснить полученные результаты необходимо учитывать совокупность структурных и электрохимических характеристик исследуемых материалов. Низкие обратимость, потенциал полуволны и величина электрохимически доступной поверхности УНТ без обработки являются следствием структурных особенностей данного материала [1]. На УНТ модифицированных азотом увеличивается отношение микро/мезо пор, при этом величина ΣQ_к снижается. Можно предположить, что накопление Li₂O₂ происходит в первую очередь в микропорах, которые далее исключаются из общей электрохимически активной поверхности и осаждение пероксида лития продолжается в мезопорах материала. При этом смещение E_{1/2} в положительную сторону на 100 мВ для УНТ_N обусловлено находящимися на их поверхности азотсодержащими группами. Сопоставление полученных результатов (табл.) показывает, что 20Pt/УНТ_N проявляет высокую каталитическую активность благодаря оптимальному соотношению микро/мезопор [3], а также присутствию азота и платины, снижающих перенапряжение кислородной реакции.

Использованный в работе подход к получению и оценке эффективности катализаторов вносит определенный вклад в понимание механизма и пути создания материала для активного слоя ПЭ с заданными свойствами. Согласно результатам 20Pt/УНТ_N является наиболее эффективным бифункциональным материалом в кислородной реакции.

Литература

1. *Jingchang Gao, Xiaoyi Cai, Jin Wang, Mingzhen Hou, Linfei Lai, Lili Zhang*. Recent progress in hierarchically structured O₂-cathodes for Li-O₂ batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352, 972–995.
2. *Jianglan Shui, Min Wang, Feng Du, Liming Dai*. N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells. *Sci. Adv.* 2015, 1, 140012-140019.
3. *Yu.G. Chirkov, V.N. Andreev, V.I. Rostokin, V.A. Bogdanovskaya*. Regular Biporous Model of Active Layer of the Lithium–Oxygen Battery Positive Electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2019, Vol. 55, No. 9, pp. 860–870.

УДК 544.653.2/.3

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАНОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА И МИКРООРГАНИЗМОВ В МИКРОБНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ**Сударев Г.М., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.**

*Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: SudarevGM@yandex.ru*

Изучен процесс анодного окисления глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) на абиотическом катализаторе на основе наночастиц золота (Au) в модельных условиях в буферном растворе с разными значениями pH и концентрациями $C_6H_{12}O_6$ и на биокатализаторе в составе ячейки безмембранного микробного топливного элемента (МТЭ).

The anodic oxidation of glucose ($C_6H_{12}O_6$) was studied on an abiotic catalyst based on gold nanoparticles (Au) under model conditions in a buffer solution with different pH values and concentrations of $C_6H_{12}O_6$ and on biocatalyst in membraneless microbial fuel cell.

В настоящее время рассматривают два направления в области катализаторов для МТЭ: абиотические металлические катализаторы и биокатализаторы на основе микроорганизмов. При этом, одним из перспективных вариантов топлива является $C_6H_{12}O_6$ благодаря ряду её преимуществ: высокая энергоёмкость, экологическая чистота, низкая стоимость и т.д. Благодаря этим свойствам электрокаталитическое окисление $C_6H_{12}O_6$ в щелочных растворах является важной областью исследований для разработки глюкозо-кислородного топливного элемента [1]. Кинетика реакции окисления $C_6H_{12}O_6$ чувствительна к электродным материалам и pH раствора. Au считается наиболее перспективным материалом для электроокисления $C_6H_{12}O_6$, поскольку проявляет электрокаталитическую активность в отношении окисления $C_6H_{12}O_6$ без заметного отравления продуктами реакции. Биокатализаторы (микробы, бактерии, грибы и т.д.), которые функционируют в растворах с pH 4.5–8, так же широко изучаются с целью ускорения анодных процессов.

Изучен процесс электроокисления $C_6H_{12}O_6$ в модельных условиях в буферном растворе (pH 8) (рис. 1). Показано, что с увеличением концентрации $C_6H_{12}O_6$ c , моль \cdot л⁻¹ в растворе электролита, происходит увеличение тока анодного пика её окисления $i_{\text{пика}}$, мА \cdot см⁻², а также заряда, который расходуется на её окисление Q , Кл. Полученные экспериментальные данные (табл. 1) согласуются с литературными [2].

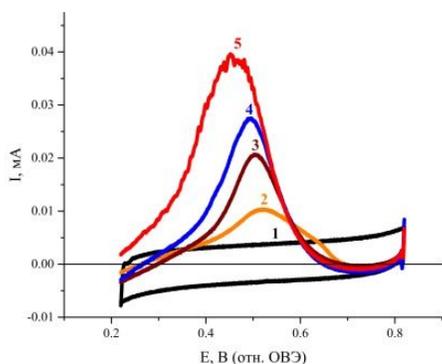


Рис. 1. ЦВА на 20 % Au/C (25.91 мкг_{Au} · см⁻²) в отсутствие С₆Н₁₂О₆ (1) и при концентрации С₆Н₁₂О₆ как в табл. 1 (2–5). 0.3 М буферный раствор, рН 8, 5 мВ · с⁻¹, Ar, 25 °С.

Fusarium nivale, *Penicillium glabrum*) происхождений были сформированы аноды безмембранного биотопливного элемента (БТЭ) с размером электродов 5.0 × 5.0 см² (0.4 мг_{Au} · см⁻²), процентное соотношение грибных и бактериальных культур в гранулах 46:54. В качестве катодного катализатора использовали лакказу. Исследования проводили в ячейке БТЭ в буферном растворе (рН 6). Его катодная (а) и анодные (б) характеристики представлены на рис. 2 и в табл. 2.

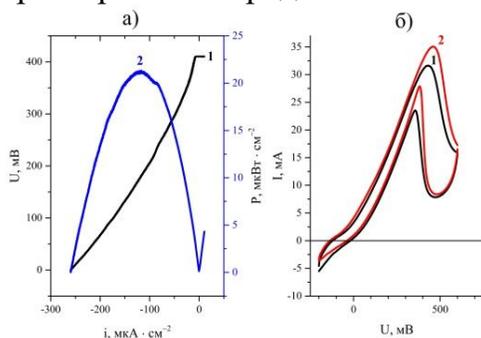


Рис. 2. а) катодные характеристики: разрядная (1) и удельная мощность (2); б) анодные характеристики на абиотическом (1) и микробном катализаторе (2): 0.3 М буферный раствор (рН 6), 0.3 моль · л⁻¹ С₆Н₁₂О₆.

Таблица 1. Влияние концентрации С₆Н₁₂О₆ на активность в реакции её анодного окисления: 0.3 М буферный раствор (рН 8), Ar, 25 °С.

№. с, моль · л ⁻¹	<i>i</i> _{пика} , мкА · см ⁻²	<i>E</i> _{пика} , мВ (отн. ОВЭ)	<i>Q</i> , мкКл	<i>E</i> _{стац} , мВ (отн. ОВЭ)
2. 0.02	65.16	520	526	170
3. 0.04	130.19	500	770	196
4. 0.05	173.08	490	1022	214
5. 0.07	248.43	453	1438	217

На основе 20 % Au/C

катализатора и микроорганизмов бактериального (*Bacillus amyloliquefaciens*, *Agrobacterium tumefaciens*, *Microbacterium oxydans*) и грибного (*Fusarium oxysporum*,

Таблица 2. Влияние состава анода на характеристики глюкозного топливного элемента.

Анод	<i>i</i> _{пика} , мА · см ⁻²	<i>U</i> _{пика} , мВ	<i>Q</i> , мКл
Абиотический	31.64	428.12	649.06
Биоанод	35.06	460.87	749.40

Показано, что в случае биоанода характеристики топливного элемента возрастают (табл. 2). Полученное значение удельной мощности, равное 21.329 мкВт · см⁻², согласуется с литературными данными – 20.774 мкВт · см⁻² [3].

Литература

1. *Qiaofang Shi, Guowang Diao, Shaolin Mu*. The Electrocatalytic oxidation of glucose on the bimetallic Au-Ag particles-modified reduced graphene oxide electrodes in alkaline solutions. *Electrochimica Acta* 133 (2014), 335–346.
2. *Qiaofang Shi, Guowang Diao, Shaolin Mu*. The Electrocatalytic oxidation of glucose on the bimetallic Au-Ag particles-modified reduced graphene oxide electrodes in alkaline solutions. *Electrochimica Acta* 133 (2014), 335–346.
3. *Chi-Yung Lai, Shu-Hui Liu, Guan-Ping Wu, Chi-Wen Lin*. Enhanced bio-decolorization of acid orange 7 and electricity generation in microbial fuel cells with superabsorbent-containing membrane and laccase-based bio-cathode // *Journal of Cleaner Production* 166 (2017), 381–386.

УДК 544.6;546.56;546.47

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ Р-5 НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СМЕСИ ГИДРОКСИДОВ МЕДИ И ЦИНКА¹

Щербакова Г.А.¹, Аунг Пьяе, Хейн Т.А., Колесников А.В.

¹ РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20,
e-mail: gala.sherbakowa@gmail.com

В данной работе рассматривается влияние органического растворителя Р-5, используемого для разбавления различных красок до получения рабочей вязкости, а также для тщательной очистки малярного инструмента и оборудования, на процесс очистки сточных вод от смеси труднорастворимых соединений меди и цинка.

This paper examines the effect of the organic solvent P-5, which is used to dilute various paints before getting working viscosity, as well as to thoroughly clean the paint tool and equipment, on the process of wastewater treatment from a mixture of insoluble copper and zinc compounds.

Рациональное и эффективное использование водных ресурсов играет очень важную роль в экономической и экологической обстановке нашей страны. В зависимости от проводимых технологических операций на промышленных предприятиях, формируются жидкие техногенные отходы смешанного состава [1].

При обработке поверхностей цветных металлов и сплавов широко используется растворитель Р-5, который является одним из самых активных и агрессивных, из-за наличия в своём составе толуола [2]. Существует немало способов переработки данных сточных вод, но лишь немногие из них являются эффективными, экологически безопасными и экономически целесообразными. Один из таких методов является электрофлотация, характеризующаяся надёжностью, высокой степенью очистки и простотой конструкции установки.

Целью данной работы является изучение влияния органического растворителя Р-5 на электрофлотационное извлечение смеси гидроксидов меди и цинка.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда, проект №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ(проекта) RFMEFI57417X0169. Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии.

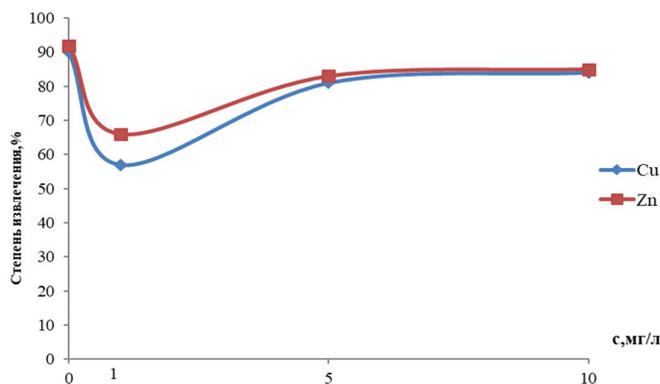


Рисунок 1. Влияние концентрации растворителя Р-5 на процесс электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов меди и никеля.

Условия эксперимента: $Cu^{2+} = 50\text{мг/л}$, $Zn^{2+} = 50\text{мг/л}$, $Na_2SO_4 = 1\text{ г/л}$, $i_v = 0.4\text{ А/л}$, $\tau=20\text{мин}$, $pH=10$

Установлено, что наличие в системе растворителя Р-5 концентрацией 1 мг/л приводит к падению степени извлечения до 57 - 66%. С дальнейшим увеличением его концентрации наблюдается рост степени извлечения до 83% (при концентрации 5 мг/л) и до 85% (при 10 мг/л). Эффект увеличения степени извлечения обусловлен влиянием компонентов, входящих в состав растворителя, на гидрофобные свойства частиц извлекаемых гидроксидов. Для оценки количества дисперсной фазы были проведены эксперименты по фильтрационной доочистке модельных сточных вод.

Таблица 1. Влияние последующей фильтрации на эффективность извлечения смеси гидроксидов меди и никеля в зависимости от концентрации растворителя Р-5.

Время, мин	α, %							
	С(0мг/л)		С(1мг/л)		С(5мг/л)		С(10мг/л)	
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Растворитель Р-5	97	96	96	96	93	93	96	99

Условия эксперимента: $Cu^{2+} = 50\text{мг/л}$, $Zn^{2+} = 50\text{мг/л}$, $Na_2SO_4 = 1\text{ г/л}$, $i_v = 0.4\text{ А/л}$, $\tau=$ Фильтрация, $pH=10$.

Показано наличие дисперсной фазы на уровне 93-99% в изученном диапазоне концентрации растворителя. На основе проведённых исследований показана принципиальная возможность очистки сточных вод от смеси труднорастворимых соединений на примере меди и цинка в присутствии растворителя Р-5 комбинированными электрофлотационным и фильтрационным методами.

Литература

1. Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов (ЧАСТЬ I). // Теоретические основы химической технологии, 2017. Т.4. №51. С.361-375.
2. Аунг Пьяе., Хейн Тху Аунг., Колесников А.В. Влияние композиции фосфатирования Desorrdal на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al из промывных и сточных вод. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т.27. № 2. С.31-39.

УДК 661.183.2; 66.087.4
ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО
УГЛЯ «ОУ-Б» ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ
ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ (III)¹

Щербакова Л.А., Милютина А.Д.

*Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов
РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9;
e-mail: milyutina_alena_rhtu@mail.ru*

Экспериментально изучена возможность электрофлотационного извлечения активированного угля марки ОУ-Б. Показаны результаты электрофлотации угля ОУ-Б из водных растворов NaCl и Na₂SO₄. Установлены оптимальные условия для извлечения угля в присутствии коагулянта Al(OH)₃ и ПАВ различной природы.

The possibility of electroflotation extraction of activated carbon OU-B is experimentally studied. The electroflotation results of OU-B from aqueous solutions of electrolytes are shown. Optimal conditions for coal extraction were established in the presence of coagulant and different surfactants.

Для очистки сточных вод промышленных производств от органических и неорганических загрязнителей в качестве сорбента широко применимы активированные угли. Порошкообразные угли вводят непосредственно в водную фазу, т.к. эффективность данного процесса очистки выше, чем при адсорбции в стационарном слое на фильтрах. Однако, ввиду малых размеров частиц порошкообразных углей (10-15 мкм), классические методы для их извлечения (седиментация, фильтрация и флотация) малоэффективны. Поэтому поиск условий эффективного извлечения углей является актуальной научной задачей. В качестве альтернативного способа предложен метод электрофлотации.

Целью работы являлось определение эффективности и интенсивности электрофлотационного извлечения порошкообразного активированного угля марки ОУ-Б в присутствии коагулянта Al(OH)₃ и ПАВ различной природы.

Извлечение активированного угля ОУ-Б ($\Delta m_{\text{ОУ-Б}} = 100$ мг) из водного раствора электролита NaCl и Na₂SO₄ ($C_{\text{фон}} = 1$ г/л), осуществлялось в непроточном электрофлотаторе с нерастворимыми анодами [1].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.583.21.0068 от 22 ноября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58317X0068.

Эффективность процесса электрофлотации оценивали по степени извлечения угля α (%), которую рассчитывали по формуле (1), где $C_{исх}/C_{кон}$ – исходная/конечная концентрация угля, мг/л:

$$\alpha = \frac{C_{исх} - C_{кон}}{C_{исх}} * 100\%, (1)$$

Массовую концентрацию угля измеряли турбидиметрическим методом при помощи мутномера марки НИ 98703.

Проведены исследования электрофлотационного извлечения угля ОУ-Б из водного раствора NaCl в присутствии коагулянта гидроксида алюминия (III) и анионного ПАВ NaDDS. Результаты представлены в таблице.

Таблица – Зависимость кинетики извлечения активированного угля ОУ-Б в зависимости от введения добавок в присутствии фонового электролита NaCl.

τ , мин	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б $\alpha_{эф}$, %		
	NaCl		
	Без добавок	AlCl ₃	AlCl ₃ +NaDDS
5	14	29	22
10	14	14	21
20	7	13	20
30	3	13	20

$pH = 7; i_v = 0,2 \text{ A/дм}^2; C_{ПАВ} = 5 \text{ мг/л}; C(Al^{3+}) = 5 \text{ мг/л}$

При добавлении в водный раствор коагулянта, содержащего ионы Al^{3+} наблюдалось повышение эффективности электрофлотационного процесса.

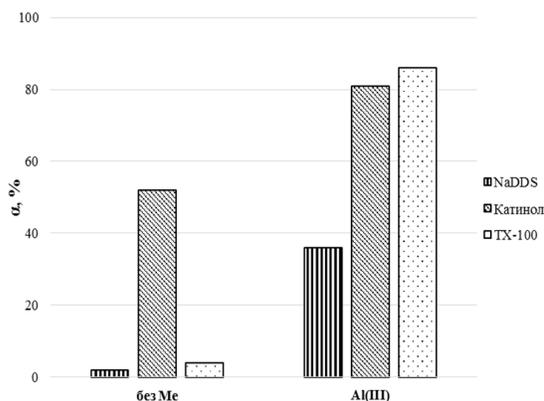


РИСУНОК - ВЛИЯНИЕ КОАГУЛЯНТА НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УГЛЯ ОУ-Б ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА Na_2SO_4 В ПРИСУТСТВИИ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ. УСЛОВИЯ: $C(Al^{3+}) = 5 \text{ мг/л}; C(ПАВ) = 100 \text{ мг/л}; I_v = 0,2 \text{ A/л}; pH = 7; T = 30 \text{ МИН}$

Однако после 10 минут электрофлотации степень извлечения угля снижалась, что связано с неустойчивым пенным слоем, который разрушался под действием пузырьков газа, поднимающихся на поверхность раствора. Присутствие 5 мг/л ПАВ в водном растворе повышало устойчивость системы.

Анализ диаграммы показал, что в присутствии 100 мг/л анионного ПАВ NaDDS уголь ОУ-Б практически не извлекался ($\alpha = 3-30\%$). В системах катионного и неионногенного ПАВ (Катинол и ТХ-100) наблюдался положительный эффект извлечения угля – степень извлечения достигала 80% в

присутствии Al^{3+} .

Литература

1. Колесников А.В., Ильин В.И., Колесников В.А. Методы очистки сточных вод гальванохимических производств: в 2 ч.: учеб. пособие. Ч.1. Базовые технологии обезвреживания жидких отходов гальванохимической обработки поверхности. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 164 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ

«ОБЪЕДИНЕННАЯ СЕКЦИЯ КАНДИДАТОВ НАУК»

1. ПАССИВАЦИЯ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ НАНОСЛОЯМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ <i>Агафонкина М.О.</i>	6
2. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РФЭС ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ <i>Архипушкин И.А.</i>	8
3. ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ЭКСТРЕМАЛЬНЫМ СМАЧИВАНИЕМ ДЛЯ СБОРА ВОДЫ ИЗ ПАРОВ И АЭРОЗОЛЕЙ <i>Емельяненко К.А., Мельников С.Н.</i>	9
4. РЕАКЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВАХ Re-Ni, Co-Mo, Ni-Mo В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ <i>Жуликов В.В., Гамбург Ю.Д., Кузнецов В.В.</i>	11
5. СБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОПРОВОДОВ ИЗ ДВУХПАЛУБНОГО КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА ЛЮТЕЦИЯ <i>Звягина А.И., Тамеев А.Р., Малов В.В., Аверин А.А., Баранчиков А.Е., Ежов А.А., Калинина М.А.</i>	13
6. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ МАССОПОТЕРЬ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ, ЦИНКА, МЕДИ, АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ Д16, В95, 1424 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИЙ ДОЗА-ОТВЕТ И КАРТОГРАФИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ <i>Игонин Т.Н., Панченко Ю.М.</i>	15
7. АГРЕГАЦИЯ БЕЛКА ЯДЕРНОГО ЭКСПОРТА ВИРУСА ГРИППА А (NIP) <i>Кузьмина Н.В.</i>	18

8. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ	ВИЗУАЛИЗАЦИЯ
<i>Пыцкий И.С., Миненкова И.В., Кузнецова Е.С., Буряк А.К.</i> 20	
9. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИСТЕМЫ «30% ТБФ В ДОДЕКАНЕ – УРАНИЛНИТРАТ» В УСЛОВИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ	
<i>Родин А.В., Скворцов И.В., Белова Е.В.</i> 22	
10. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АД31 РАСТВОРАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ ДЛЯ ЕГО ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ	
<i>Семилетов А.М.</i> 24	
11. ТРАНСПОРТНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН В РАМКАХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМООСМОС И МЕХАНОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ	
<i>Шабатин А.В., Харитонова Т.В.</i> 26	
12. КОМПЛЕКСНЫЙ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ШИН И ПЛАСТИКА С	
13. ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ	
<i>Шолохова А.Ю., Матюшин Д.Д., Буряк А.К.</i> 28	
14. НОВЫЕ НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ С РАСШИРЕННОЙ π -СИСТЕМОЙ: БЕНЗОАННЕЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ И ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЕ СЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ	
<i>Ягодин А.В., Половкова М.А., Сафонова Е.А., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</i> 30	

СЕКЦИЯ

«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

15. СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ КРАСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ТИЕНО[3,2- <i>b</i>]ИНДОЛА	
<i>Александров А.Е., Степарук А.С., Тамеев А.Р.</i> 33	

16. РЕГЕНЕРИРУЕМЫЙ ТОНКОПЛЁНОЧНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ КРАУН-СОДЕРЖАЩЕГО ГЕМИЦИАНИНОВОГО ХРОМОИОНОФОРА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ <i>Александрова А.В., Шокуров А.В., Бакиров А.В., Щербина М.А., Арсланов В.В., Селектор С.Л.</i>	35
17. СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА АМИНОДИФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ <i>Барсамян Р.Т., Цебрикова Г.С., Рагулин В.В., Соловьев В.П., Кудряшова З.А., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.</i>	37
18. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНЕРЦИОННОЙ МИГРАЦИИ СФЕРОИДОВ В МИКРОКАНАЛЕ <i>Гекова А.С., Низкая Т.В., Асмолов Е.С., Виноградова О.И.</i>	39
19. ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА КАК СУБСТРАТА ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ <i>Гусарова Е.А., Звягина А.И., Аверин А.А., Мешков И.Н., Калинина М.А.</i>	41
20. ВЛИЯНИЕ КОМПАТИБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИАМИДА-6 И ПОЛИЭТИЛЕНА <i>Дудочкина Д.П., Хасбиуллин Р.Р., Будылин Н.Ю., Чалых А.Е.</i>	43
21. СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ РАДИКАЛЬНЫХ ВЫСШИХ ФУЛЛЕРЕНОВ И ИХ ЭНДОЭДРАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ <i>Егорова А.С., Петровичева И.В., Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И.</i>	45
22. ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРА- И ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТОВ <i>Ермакова Е.В., Королева Е.О., Бессмертных-Лемен А.Г., Арсланов В.В.</i>	47
23. ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 2-((ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ)МЕТОКСИФЕНИЛ)-ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА ПО ОТНОШЕНИЮ К РЗЭ <i>Жогин Е.А., Цебрикова Г.С., Иванова И.С., Илюхин А.Б., Пятова Е.Н., Демин С.В., Соловьев В.П., Кудряшова З.А., Баулин В.Е.^{2,4}, Цивадзе А.Ю.</i>	49
24. ФОТОМЕХАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МОНОСЛОЯХ СПИРОНАФТОКСАЗИНОВ <i>Ивахненко А.А., Волошин Н.А., Арсланов В.В., Райтман О.А.</i>	51
25. СПИРОПИРАНОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ <i>Ивахненко Д.А., Любимов А.В., Любимова Г.В., Зайченко Н.Л., Арсланов В.В., Райтман О.А.</i>	53

26. КОМПОЗИТЫ 2D-МАТЕРИАЛОВ И КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАНИЛИНА С ПОЛИСУЛЬФОКИСЛОТАМИ <i>Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Некрасов А.А.</i>	55
27. НАНОДИСПЕРСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ MNO_x - SeO_2 И ZrO_2 - MNO_x - SeO_2 ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ <i>Клеусов Б.С., Либерман Е.Ю., Наумкин А.В., Симакина Е.А.</i>	57
28. ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ ТРЕХВАЛЕНТЫХ МЕТАЛЛОВ Al и Fe <i>Князева М.К., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е.</i>	59
29. СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАД НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ В-ОКТААЛКИЛХЛОРИНОВ И ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА <i>a</i> <i>Кожемякин Г.Л., Замилацков И.А., Фролова В.В., Трапезникова А.П., Цивадзе А.Ю.</i>	61
30. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ ПОРФИРИНОВ (ТРАНС- A_2)ВС-ТИПА <i>Королева Е.О., Ермакова Е.В., Бессмертных-Лемен А.Г., Арсланов В.В.</i>	63
31. ОСНОВНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО РЕАЛИЗАЦИИ РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЕВРОПИЯ В МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА <i>Куцыбала Д.С., Шокуров А.В., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Арсланов В.В., Селектор С.Л.</i>	65
32. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПЭГ РИБОФЛАВИНА ДЛЯ КОНЪЮГАЦИИ С АПКОНВЕРТИРУЮЩИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ <i>Миронова М.Г.</i>	67
33. НОВЫЙ ТИП МЕЗОПОРИСТЫХ ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ ИЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ: СИНТЕЗ НА ТЕМПЛАТЕ ИЗ ДВУХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Наумова К.А.</i>	69
34. ЭМУЛЬСИОННЫЙ СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОРФИРИНОВЫХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ <i>Нугманова А.Г., Мешков И.Н., Калинина М.А.</i>	71
35. НОВЫЕ ПОРФИРИНЫ ДЛЯ КОНЪЮГАЦИИ С НАНОЧАСТИЦАМИ <i>Поливановская Д.А., Бирин К.П.</i>	73

36. ЗОЛОТЫЕ НАНОСТЕРЖНИ С ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНОЙ ОБОЛОЧКОЙ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР <i>Салаватов Н.А.</i>	75
37. ЭЛЕКТРООСМОС В ГИДРОФОБНЫХ НАНОКАНАЛАХ <i>Силкина Е.Ф., Асмолов Е.С., Виноградова О.И.</i>	77
38. ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВОГО МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА И СЛОИСТОГО ГИДРОКСОХЛОРИДА ЕВРОПИЯ И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <i>Соколов М.Р., Енакиева Ю.Ю., Япрынцев А.Д., Ширяев А.А., Звягина А.И., Калинина М.А.</i>	79
39. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ ОЛИГОХИТОЗАНОВ <i>Уродкова Е.К., Урютина О.Я., Жаворонок Е.С., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н.</i>	81
40. КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В АЛИФАТИЧЕСКИХ ЭПОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ <i>Хасанова Р.Р., Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н.</i>	83
41. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В МАТЕРИАЛЫ В ВИДЕ СЛОЯ АКТИВНОГО УГЛЯ С ПРИВИТЫМИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ НА ПВХ-ПОДЛОЖКЕ <i>Шабанов М.П., Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Явич А.А., Титова В.Н.</i>	85
42. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ПЛЁНКАХ, СОСТОЯЩИХ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ <i>Шепелева И.И., Шокуров А.В., Панченко П.А., Арсланов В.В., Селектор С.Л., Фёдоров Ю.В.</i>	87
43. ПЛАЗМОННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ЯДРО/ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА И ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМА <i>Шишмакова Е.М., Карцева М.Е.</i>	89
44. АЗИНЫ НА ОСНОВЕ β -ЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНОВ И ХЛОРИНОВ 91 <i>Шкирдова А.О., Замилацков И.А.</i>	91
45. СПЕКТРЫ И МЕХАНИЗМЫ ДИССИПАТИВНЫХ ПОТЕРЬ В КАНИФОЛИ <i>Шоршина А.С.</i>	93

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

46. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫБОРА АНИОНА СОЛИ НА
ЭКСТРАКЦИЮ ЛИТИЯ В СИСТЕМАХ
Бездомников А.А., Демин С.В...... 96
47. ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОВЕРХНОСТИ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В КИСЛЫХ СРЕДАХ
МЕТОДОМ МАЛДИ
Доржинов А.Ю., Кунаков А.А., Пыцкий И.С...... 98
48. ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ, МОРФОЛОГИИ И ФРАКЦИОННОГО
СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «Al-Ni» В ПРОЦЕССЕ
МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ
Котова О.А., Малкин А.И., Попов Д.А., Савенко В.И. 99
49. МЕТОД МАЛДИ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗОВАВШЕЙСЯ НА КОНСТРУКЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛАХ ПОСЛЕ ПРЕБЫВАНИЯ В СРЕДЕ ВУЛКАНИЧЕСКИХ
ГАЗОВ
Кунаков А.А., Доржинов А.Ю...... 101
50. СОРБЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА НА ГИПЕРКАРБЕ В
УСЛОВИЯХ ВЭЖХ
Курнышева Ю.П., Сайфутдинов Б.Р., Курбатова С.В. 102
51. СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПРЕДСКАЗАНИЯ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ
Матюшин Д.Д...... 104
52. ПОЛУЧЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ
МЕДИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ
Мельник К.Е., Емельяненко К.А. 106
53. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО
ПОВЕДЕНИЯ ПЕПТИДОВ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРОВ ЛЕЙЦИНА
Миллюшкин А.Л...... 107

54. КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «МЕТАЛЛ–БОР» В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ
Рязанцева А.А., Ключев В.А., Малкин А.И., Попов Д.А., Савенко В.И...... 109
55. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТОЙКОСТИ
Сатаева Н.Е., Емельяненко К.А. 111
56. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ФОРМОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР
Соловцова О.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Хозина Е.В., Князева М.К., Фомкин А.А. 113
57. СРАВНЕНИЕ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И МИКРОСОрбЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ШПРИЦЕ ПРИ ПРОБОПОДГОТОВКЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ К ПОСЛЕДУЮЩЕМУ ГХ-МС ОПРЕДЕЛЕНИЮ БИОМАРКЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ
Хесина З.Б., Паутова А.К., Ревельский А.И., Соболев П.Д...... 115
58. СОрбЦИОННАЯ ОЧИСТКА ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ
Чинь Нгуен Куинь, Конькова Т.В. 117
59. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КАПЛИ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ НИЗКИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ
Чулкова Е.В. 119
60. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ Cd В КОНТАКТЕ С АДсорбЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДОЙ
Ягудин Л.Д., Архангельская Е.А., Попов Д.А...... 121
61. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТЕХОЛАМИНОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ
Ярыкин Д.И...... 123

СЕКЦИЯ

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

62. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Ni-W-P
Адилова С.С., Цупак Т.Е.¹, Дровосеков А.Б. 126
63. ВЛИЯНИЕ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ
ЭЛЕКТРОЛИТА УОТТСА
Афанасьева А.В., Наркевич Е.Н., Поляков Н.А. 128
64. ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА
МЕДИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
Глухов В.Г., Ботрякова И.Г., Поляков Н.А. 129
65. ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕДИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ
Графов О.Ю. 131
66. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ
ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cr(III) С НАНОАЛМАЗАМИ
Майорова В.С., Поляков Н.А. 133
67. ПИРИДИНКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК ДОБАВКИ ДЛЯ
ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ
Наркевич Е.Н., Поляков Н.А. 134
68. ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ КАРБОКСИЛАТНОГО ТИПА НА
КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МГ90
Огородникова В.А. 136
69. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ Fe(III) НА ЗАЩИТУ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛИ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ
Панова А.В., Авдеев Я.Г. 138
70. ЗАЩИТА ЦИНКА ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ
ДОДЕЦИЛФОСФОНАТОМ НАТРИЯ И КОМПОЗИЦИЯМИ НА ЕГО
ОСНОВЕ
Сергиенко А.С., Редькина Г.В. 140
71. РЕАКЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА КАТАЛИТИЧЕСКИ
АКТИВНОМ СПЛАВЕ Ni-Re-P ПОЛУЧЕННОМ ХИМИКО-
КАТАЛИТИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ЦИТРАТНОГО РАСТВОРА
Хмелева К.М., Крутских В.М., Жуликов В.В., Алиев А.Д. 142

72. УСИЛЕНИЕ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ РАСТВОРАМИ ИНГИБИТОРОВ ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ ЕЕ КОМПЛЕКСАМИ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ
Чугунов Д.О., Чиркунов А.А. 144
73. ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ NI-W-P И W-C И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ
Шапоренков А.А., Душик В.В. 146

СЕКЦИЯ

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

74. ВЛИЯНИЕ ЭКСЦИПИЕНТОВ НА РАДИОХИМИЧЕСКУЮ ЧИСТОТУ ПРЕПАРАТОВ ГАЛЛИЯ-68 ДЛЯ ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЫ
Арефьева Е.С., Макичян А.Г., Ларенков А.А. 148
75. ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ ЧИСТОГО ОЗОНА
Басиев А.А., Басиев А.Г., Милютин В.В., Селиверстов А.Ф. 150
76. РАДИОЛИЗ КЕТОНОВ В СОСТОЯНИИ КИПЕНИЯ
Власов С.И., Пономарев А.В. 152
77. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРТЕХНЕТАТ-ИОНА В ПРИСУТСТВИИ АНИОНОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КАК ЛИГАНДОВ
Волков М.А., Панфилов О.Е., Кузнецов В.В., Жирухин Д.А., Герман К.Э. 154
78. ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ДЕАЭРИРОВАННОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ
Ершов В.А. 156
79. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ И КАОЛИНОВЫХ ГЛИН ПРИ СООРУЖЕНИИ САМООТВЕРЖДАЮЩЕГОСЯ ВНУТРЕННЕГО БАРЬЕРА
Жаркова В.О., Бомчук А.Ю. 158
80. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ
Зеленин П.Г., Милютин В.В. 160

81. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ АМЕРИЦИЯ В ЧЕРНОЗЕМНЫХ ПОЧВАХ (ПЛАВСКИЙ РАДИОАКТИВНЫЙ СЛЕД) <i>Кангина О.А., Егоров Ф.С.</i>	162
82. ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА НАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА И ТОРИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ <i>Каптаков В.О., Милютин В.В.</i>	164
83. ПРОДУКТЫ ОСАЖДЕНИЯ U(VI) ГИДРАЗИН-ГИДРАТОМ И ИХ СВОЙСТВА <i>Краснова К.Г., Неволин Ю.М., Гербер Е.А.</i>	166
84. Использование метастабильного технеция в разработке и применение радиофармпрепаратов <i>Легкодимова Н.С., Герман К.Э., Афанасьев А.В., Рягин С.Н., Пономарев А.В.</i>	168
85. ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ЭКСТРАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ АМИДА ТИОДИГЛИКОЛИЕВОЙ КИСЛОТЫ <i>Лопатин Д.А., Борисова Н.Е., Сафиулина А.М.</i>	170
86. БАРЬЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ <i>Макаров А.В., Сафонов А.В.</i>	172
87. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГИДРОЛИЗА ГАЛЛИЯ-68 ПРИ СИНТЕЗЕ РФЛП НА ЕГО ОСНОВЕ <i>Макичян А.Г., Ларенков А.А.</i>	173
88. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ⁶⁸ Ga С ДВУМЯ АМИНОДИФОСФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ <i>Митрофанов Ю.А., Марук А.Я., Ларенков А.А., Кодина Г.Е., Лунёв А.С. Лунёва К.А., Клементьева О.Е.</i>	175
89. КОНВЕРСИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ТИПА MO ₂ (M = U, Th, Np, Pu, Ce) В ГАЗООБРАЗНЫХ НИТРИРУЮЩИХ АТМОСФЕРАХ <i>Неволин Ю.М.</i>	177
90. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ РАДИАЦИОННОЙ ДЕГРАДАЦИИ TODGA В ИЗОПАР-М/Н-СПИРТ <i>Никитина Ю.В., Юдин Н.В., Белова Е.В.</i>	179
91. ПЕРРЕНАТЫ И ПЕРТЕХНЕТАТЫ АДЕНИНИИ И ГУАНИНИИ <i>Новиков А.П., Григорьев М.С., Сафонов А.В., Герман К.Э., Хрусталева В.Н.</i>	181
92. ФОСФОРИЛИРОВАННЫЙ ТКАННЫЙ МАТЕРИАЛ: ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА <i>Перевозникова А.Ю., Соловов Р. Д.</i>	183

93. РОЛЬ МИКРОБНЫХ БИОПЛЕНОК В ИММОБИЛИЗАЦИИ УРАНИЛ-ИОНОВ НА ПОРОДАХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ ВБЛИЗИ ШЛАМОХРАНИЛИЩА АО "АЭХК"
Попова Н.М., Сафонов А.В., Богуславский А.Е. 185
94. ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ МОДИФИКАЦИИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К Cs⁺
Прядко А.В., Морозов И.А., Тюпина Е.А...... 187
95. НОВЫЙ КОНЬЮГАТ ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ⁶⁸Ga-РФЛП
Рахимов М.Г., Ларенков А.А., Марук А.Я., Мачулкин А.Е., Лунева К.А., Клементьева О.Е. 189
96. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНИДОВ МЕТОДАМИ С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ АМИДОВ 2,2'-БИПИРИДИЛ-6,6'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ РСА, ИК И ЯМР
Старостин Л.Ю., Борисова Н.Е., Федосеев А.М., Соколова М.Н. 191
97. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ B15K5-ХЛОРОФОРМ-LiCl-ВОДА
Шаров В.Э., Демина Л.И., Григорьев М.С., Костикова Г.В. 194

СЕКЦИЯ

«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

98. ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК АТОМАМИ АЗОТА, ФОСФОРА И ПЛАТИНОЙ НА АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
Вернигор И.Е., Богдановская В.А., Новиков В.Т., Радина М.В. 198
99. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПОР АМФИПАТИЧЕСКИМИ ПЕПТИДАМИ
Воловик М.В., Соколов В. С., Акимов С.А., Батищев О.В...... 200
100. ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛИПРОТЕИНА GAG ВИРУСА ИММУНОДЕФИЦИТА ЧЕЛОВЕКА (ВИЧ) К КРИВИЗНЕ МЕМБРАНЫ
Дениева З.Г., Галимзянов Т.Р., Кузьмин П.И., Батищев О.В...... 202
101. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОГО И БЕЗМЕМБРАННОГО МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ ИЗ РАСТВОРА СНЯТИЯ КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ
Ерохина Н.С., Кругликов С.С., Филатова Е.А., Пшеничкина Т.В...... 203

102. УПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ МЕМБРАНЫ ОПРЕДЕЛЯЮТ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАМИЦИДИНОВОГО КАНАЛА <i>Кондрашов О.В., Галимзянов Т.Р., Акимов С.А.</i>	205
103. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ В СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЯХ МАЛОГО ДИАМЕТРА <i>Косарев А.А., Калинин А.А., Ваграмян Т.А.</i>	206
104. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА ФОСФОРА С УГЛЕРОДОМ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА <i>Кудряшова Ю.О., Кулова Т.Л., Грызлов Д.Ю., Скундин А.М.</i>	208
105. НАНОНИТИ ГЕРМАНИЯ – НОВЫЙ ВЫСОКОЁМККИЙ МАТЕРИАЛ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА <i>Кузьмина А.А., Гаврилин И.М., Кудряшова Ю.О., Кулова Т.Л.</i>	210
106. IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ПЛЁНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ <i>Леонтьев А.П., Напольский К.С.</i>	212
107. ИЗУЧЕНИЕ АДсорбции ФОСФОРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА НА ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ <i>Макринский К.И., Федоров А.К.</i>	214
108. КИСЛОРОДНАЯ РЕАКЦИЯ В АПРОТОННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ ЛИТИЯ НА УНТ, ДОПИРОВАННЫХ АЗОТОМ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ <i>Панченко Н.В., Богдановская В.А., Радина М.В., Новиков В.Т., Андреев В.Н.</i>	216
109. ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАНОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА И МИКРООРГАНИЗМОВ В МИКРОБНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ <i>Сударев Г.М., Богдановская В.А., Радина М.В., Андреев В.Н.</i>	218
110. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ Р-5 НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СМЕСИ ГИДРОКСИДОВ МЕДИ И ЦИНКА <i>Щербакова Г.А., Аунг Пьяе, Хейн Т.А., Колесников А.В.</i>	220
111. ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ «ОУ-Б» ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ (III) <i>Щербакова Л.А., Милютин А.Д.</i>	222

ФИЗИКОХИМИЯ – 2019: XIV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 2-6 декабря, 2019. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2019. – 237с. ISBN 978-5-4465-2631-4

ISBN 978-5-4465-2631-4



9 785446 526314 >

Подписано в печать 06.12.2019
Формат 60x84/16

Усл. печ. л. 13,78. Тираж 30 экз.

Заказ № 32

Отпечатано в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук