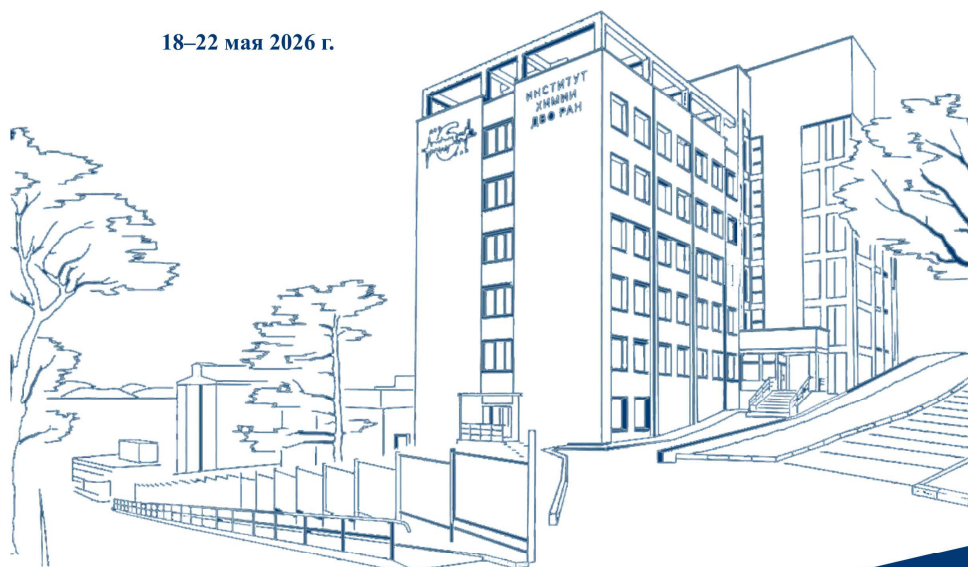


**XIV НАУЧНАЯ СЕССИЯ-КОНКУРС
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ИНСТИТУТА ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК,
посвященная 55-летию Института химии
Дальневосточного отделения
Российской академии наук**

18–22 мая 2026 г.



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук

**XIV НАУЧНАЯ СЕССИЯ-КОНКУРС
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ИНСТИТУТА ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК,
посвященная 55-летию Института химии
Дальневосточного отделения
Российской академии наук
(18–22 мая 2026 г.)**

Сборник научных трудов

Под редакцией кандидата химических наук И.С. Трухина, М.Г. Патрушева

Владивосток
2026

УДК 001.8: 544: 546: 547: 548
ББК 431(2)
EDN CTFSRJ

Под редакцией кандидата химических наук И. С. Трухина, М. Г. Патрушева

XIV научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, посвященная 55-летию юбилею Института химии ДВО РАН (18–22 мая 2026 г.) : сборник научных трудов / под ред.: канд. хим. наук И. С. Трухина, М. Г. Патрушева. – Владивосток: Изд-во ВВГУ, 2026. – 98 с.

ISBN 978-5-9736-0792-0

DOI: <https://doi.org/10.24866/9736-0792-0>

Представлены материалы докладов XIV научной сессии-конкурса молодых ученых ИХ ДВО РАН, посвященной 55-летию юбилею Института химии ДВО РАН. Сессия проходила во Владивостоке с 18 по 22 мая 2026 года.

Сборник предназначен для учащихся, специалистов и ученых в области неорганической, физической и аналитической химии.

УДК 001.8: 544: 546: 547: 548
ББК 431(2)

ISBN 978-5-9736-0792-0

© Институт химии ДВО РАН, текст,
2026

© ФГБОУ ВО «Владивостокский
государственный университет,
оформление, 2026

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель

Гнеденков Сергей Васильевич, *директор Института химии ДВО
РАН, академик РАН*

Заместитель председателя

Трухин Иван Сергеевич, *канд. хим. наук*

Члены оргкомитета:

Белая Анна Александровна

Буркова Юлия Леонидовна, *канд. хим. наук*

Бутенко Татьяна Юрьевна, *канд. хим. наук*

Гриценко Полина Владимировна

Егоркин Владимир Сергеевич, *канд. хим. наук*

Жихарева Полина Александровна, *канд. хим. наук*

Номеровский Алексей Дмитриевич

Патрушев Михаил Григорьевич

Пикалов Дмитрий Олегович

Якушевич Александра Сергеевна

СОДЕРЖАНИЕ

Организационный комитет. Обращение	6
<i>Авдеев Ф. С.</i> Синтез и изучение люминесцентных свойств полиметиновых красителей	8
<i>Гасьмов Э. Т., Перфильев А. В.</i> Исследование влияния комбинированного энергосилового воздействия на свойства высоковязких нефти и нефтепродуктов	13
<i>Гольшева А. А., Плешкова А. И., Надараиа М. А.</i> Влияние бифосфонат-содержащего покрытия на адгезию и пролиферацию фибробластов мыши (NIH/3T3).....	18
<i>Гриценко П. В., Ярусова С. Б., Панасенко А. Е.</i> Получение кремнийсодержащих материалов из растительного и минерального сырья для решения экологических задач	20
<i>Егорин А. М., Новикова С. А., Приймак И. Д., Привар Ю. О., Брикманс А. В., Шлык Д. Х., Гилев А. М., Нестерова О. В.</i> Очистка водных сред от ионов свинца с использованием березового биоугля	25
<i>Емельянова М. С.</i> Синтез и люминесцентные свойства спироборатных комплексов с диаминами в качестве солигандов	30
<i>Заводянский М. А.</i> Сополимеризация куркуминоидов бора с метилметакрилатом. Супрамолекулярная архитектура полученных сополимеров.....	33
<i>Зайцев Н. И., Опра Д. П.</i> Исследование влияния условий микроволнового гидротермального синтеза на характеристики фторид-фосфата ванадия(III)-натрия для натрий-ионных аккумуляторов	37
<i>Ильюша А. В.</i> Синтез и изучение молекулярной структуры полиметиновых красителей на основе бис-дикетонатных комплексов бора	39
<i>Колесова К. Е.</i> Получение и исследование гидрогелей на основе альгината натрия методом внутреннего желирования	42
<i>Кравцова С. К.</i> Формирование и исследование гидрогелей и аэрогелей на основе крахмала	45
<i>Леонов А. А., Номеровский А. Д., Гнеденков А. С.</i> Применение биоСовместимых ингибиторов Коррозии для защиты магниевого сплава МА8 от деградации в физиологическом растворе	49
<i>Маркин Н. С., Иванников С. И., Гордеев И. С.</i> Нейтронно-активационный анализ в исследованиях минерального сырья Дальневосточного региона (на базе Института Химии ДВО РАН).....	52
<i>Машурова М. В., Гольшева А. А., Николайчук Е. П.</i> Иммобилизация синтетического антрациклинового антибиотика с улучшенными терапевтическими свойствами на поверхность ортопедических имплантатов....	55
<i>Неумоин А. И., Соколов А. А., Опра Д. П.</i> Синтез и исследование нанокompозита на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ И Fe_2O_3 для натрий-ионных аккумуляторов.....	58

<i>Номеровский А. Д., Гнеденков А. С.</i> Самозалечивающиеся покрытия для активной антикоррозионной защиты биорезорбируемых магниевых сплавов: особенности формирования, механизм ингибирования.....	60
<i>Патрушев М. Г.</i> Идентификация высокомолекулярных нафтеновых кислот в отложениях нефтепромыслового оборудования методами ИК-спектроскопии и ВЭЖХ/МС.....	65
<i>Пикалов Д. О.</i> Квантово-химическое моделирование электронной структуры оксифторидного аниона ниобия как первый этап разработки межмолекулярных потенциалов машинного обучения для оксифторидных стекол.....	69
<i>Сарицкий Д. А., Зиатдинов А. М.</i> Анализ и моделирование спектров ЭПР порошка $Na_2Ti_6O_{13}:Fe$ с учетом распределения значений параметров тонкой структуры примесного иона.....	73
<i>Селезнева К. О.</i> Исследование условий формирования рН-чувствительных гидрогелей желатина.....	78
<i>Харкин Т. Р., Лим Л. А., Заболотная А. М., Дводненко Д. С.</i> Мембранная дистилляция в создании автономных опреснительных систем.....	80
<i>Шандурский В. А., Белов Е. А.</i> Синтез магнитных наночастиц для адресной доставки церрагенинов.....	84
<i>Шатилов В. С.</i> Хроматографическое исследование диспергированного низкомолекулярного политетрафторэтилена.....	87
<i>Щелоков А. И., Заводянский М. А.</i> Стерический эффект и люминесцентные свойства изомерных 2,2-дифторо-4-(4-диметиламиностирил)-6-(m, n-диметилфенил)-1,3,2-диоксаборинов.....	89
<i>Юрьева К. А., Шевченко О. В.</i> Междисциплинарный подход к разработке платформы для фотодинамической и активируемой X-лучами терапии опухолей.....	93

Уважаемые коллеги, дорогие участники и гости XIV научной сессии-конкурса молодых учёных Института химии ДВО РАН!

Рад приветствовать вас на страницах настоящего сборника. В этом году наше традиционное мероприятие проходит в особой, торжественной атмосфере – оно приурочено к 55-летию юбилею Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук. Эта знаменательная дата подводит итоги более чем полувекового пути развития фундаментальной и прикладной химии на Дальнем Востоке и одновременно служит ярким напоминанием о том, что главное богатство науки – это люди, их идеи, энергия и стремление к открытиям.

Сессия молодых учёных давно стала неотъемлемой частью жизни Института и одной из самых ожидаемых традиций нашего коллектива. На протяжении многих лет она выполняет роль эффективной смотровой площадки, объединяющей разные поколения исследователей. Для института это не просто регулярная конференция, а живой диалог, механизм преемственности научных школ и индикатор кадрового потенциала.

Для молодых учёных – студентов, магистрантов, аспирантов и начинающих сотрудников – сессия даёт бесценный опыт публичной защиты результатов, оттачивания навыков научной дискуссии и уверенного владения вниманием аудитории. Здесь каждый получает возможность впервые (или в очередной раз) заявить о себе широкому академическому сообществу, услышать конструктивную критику, наладить профессиональные контакты и познакомиться с работами смежных лабораторий и подразделений. Здоровая конкурентная борьба, борьба за призовые места и денежное поощрение становятся дополнительным стимулом для достижения высоких результатов. Особенно важно, что по итогам сессии издаётся рецензируемый сборник материалов с обязательным присвоением DOI, ISBN и индексацией в базе данных РИНЦ. Для многих авторов публикация в этом издании становится первой самостоятельной научной работой, стартом профессиональной биографии и первым шагом к диссертационным исследованиям.

Для опытных исследователей, заведующих лабораториями и научных руководителей мероприятие не менее значимо. Оно позволяет увидеть «новые лица», оценить уровень подготовки подрастающего поколения, отследить зарождение междисциплинарных направлений и наметить точки для будущих совместных проектов. Именно на таких встречах формируется кадровый резерв Института, закаляется преемственность научных традиций и рождается синергия между опытом старшего поколения и смелыми идеями молодёжи.

Важной традицией Сессии стало сотрудничество с партнёрами из других профессиональных областей – бизнеса, образования и культуры. Спонсором мероприятия неоднократно выступает компания «Лабконцепт», обеспечивая его организационную поддержку. Особую творческую и торжественную атмосферу создаёт сопровождение мероприятия студентами и преподавателями Дальневосточного государственного института искусств. Мы высоко ценим это междисциплинарное взаимодействие, которое объединяет научную и творческую молодёжь, придавая Сессии особую атмосферу и расширяя профессиональные горизонты участников.

Особую благодарность хочу выразить Совету молодых учёных Института, который традиционно берёт на себя основную организационную нагрузку. СМУ – это не просто инициативная группа, а надёжная опора администрации, связующее звено между поколениями и активный проводник научных, социальных и просветительских инициатив. Именно благодаря неравнодушию, ответственности и энтузиазму членов Совета наша сессия ежегодно проходит на высоком организационном уровне. Работа председателя Совета молодых ученых И.С. Трухина заслуживает отдельной высокой оценки.

55 лет Института химии ДВО РАН – это повод с гордостью оглянуться на пройденный путь и с уверенностью смотреть в будущее. Наши стены помнят имена выдающихся учёных, чьи труды легли в основу современных технологий, и сегодня эстафета постепенно переходит к нашей молодежи. Им предстоит решать самые сложные вызовы современной химии, экологии, материаловедения и биомедицины, создавать новые функциональные материалы и развивать ресурсосберегающие технологии. Я убеждён, что они обладают для этого всеми необходимыми знаниями, поддержкой наставников и творческой свободой.

Желаю всем докладчикам уверенности, плодотворных дискуссий и заслуженных наград. Пусть ваши исследования будут востребованными, научный поиск – увлекательным, а результаты – значимыми как для академической среды, так и для промышленности РФ. Пусть этот юбилейный год станет для вас точкой отсчёта новых профессиональных достижений.

С юбилеем, Институт химии! С новыми научными свершениями, коллеги!

Директор Института химии ДВО РАН,
академик РАН
С.В. Гнеденков

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Ф. С. Авдеев

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

E-mail: avdeev.fs@dyfu.ru

Полиметиновые красители представляют собой перспективный класс органических соединений. Благодаря своим уникальным оптическим и люминесцентным свойствам они находят широкое применение в органической оптоэлектронике, химических сенсорах и медицинской биовизуализации [1]. Совокупность возможности структурной модификации и настройки люминесцентных свойств делает эти соединения перспективными для изучения и создания современных функциональных материалов [2].

Целью работы был синтез дикетонатных полиметиновых комплексов с донорными заместителями (рис. 1). Красители (1-3) были получены из бензоилацетоната дифторида бора и соответствующего альдегида путем кипячения в толуоле с добавлением борнобутилового эфира и бутиламина в качестве катализатора.

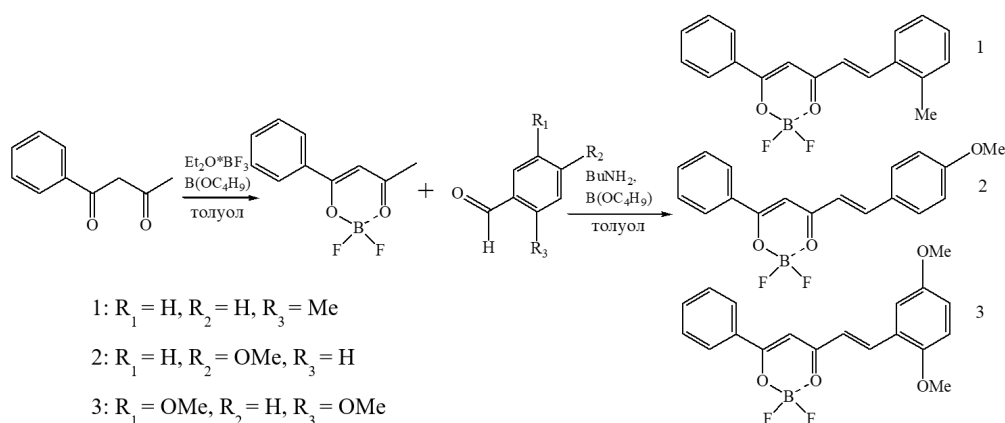


Рис. 1. Схема синтеза красителей 1–3

Для красителей (1-3) были исследованы спектрально люминесцентные свойства. Электронодонорный эффект заместителей положительно влияет на электронную плотность в комплексе, благодаря чему происходит bathochromное смещение люминесценции.

При увеличении концентрации не происходит изменений максимумов спектров поглощения у красителей 2 и 3. Максимумы спектров поглощения 1 при повышении концентрации смещаются батохромно. Также наблюдается значительное изменение максимумов спектров возбуждения при переходе от концентрации 10^{-4} М к 10^{-3} М, для соединения 2 на 13 нм и для соединения 3 на 30 нм. Помимо этого, с увеличением концентрации уменьшается стоксовый сдвиг (табл. 1).

Таблица 1

**Спектрально-люминесцентные свойства в растворах
разной концентрации**

Конц.	λ_{abs} , нм	$\lambda_{возб}$, нм	$\lambda_{люм}$, нм	ΔST
Соединение 1				
10^{-3} , М	402	435	455	20
10^{-4} , М	398	431	457	46
10^{-5} , М	395	413	455	42
10^{-6} , М	391	376	445	69
Соединение 2				
10^{-3} , М	441	463	505	42
10^{-4} , М	441	450	496	46
10^{-5} , М	441	450	497	47
10^{-6} , М	441	450	492	44
Соединение 3				
10^{-3} , М	448	531	572	41
10^{-4} , М	448	501	570	69
10^{-5} , М	448	467	570	103
10^{-6} , М	448	467	570	103

Были исследованы спектрально-люминесцентные свойства в концентрированных растворах (рис. 2) (табл. 2). С увеличением донорного эффекта заместителей в фенильном кольце происходит батохромное смещение максимумов спектров поглощения, максимумов спектров возбуждения люминесценции и максимумов спектров люминесценции. Также при переходе от 1 к 2 происходит резкое увеличение относительной интенсивности.

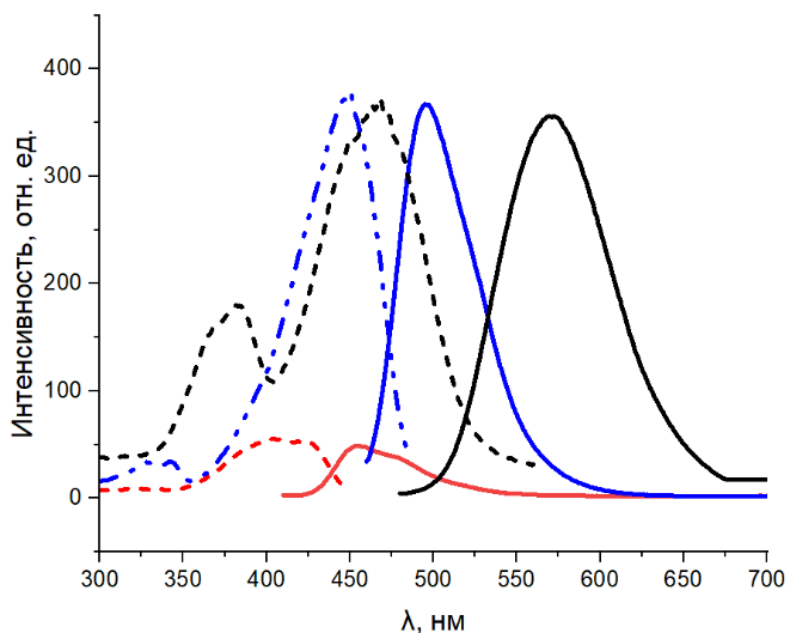


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции в хлороформе соединений 1 (красный), 2 (синий), 3 (черный)

Таблица 2

Спектрально-люминесцентные свойства красителей в хлороформе

Соединение	λ_{abs} , нм	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	Отн. кв. выход, ϕ	ΔST
1	398	404, 422	456	0,02	52
2	443	450	495	0,12	45
3	450	468	570	0,17	102

Все соединения проявляют сольватохромные свойства (табл. 3). Для распределения растворителей по эффективной полярности среды была использована шкала Димрота-Райхардта. С увеличением полярности растворителя происходит bathochromное смещение максимумов спектров люминесценции у 2 и 3 и увеличение стоксового сдвига. Наиболее ярко выраженный сольватохромизм проявляет соединение 2 (рис. 3). При возрастании полярности растворителя наблюдается bathochromное смещение максимумов спектров люминесценции на 46 нм. Также с увеличением полярности растворителя уменьшается относительный квантовый выход люминесценции у 1 и 3, а в 2 – увеличивается.

Таблица 3

Спектрально-люминесцентные свойства в разных растворителях

Соединение	Растворители	λ_{abs} , нм	$\lambda_{возб}$, нм	$\lambda_{люм}$, нм	Отн. кв. выход, ϕ	ΔST
1	CCl ₄	400	396, 419	435, 460	0,21	40
	Толуол	400	402, 423	453, 469	0,04	49
	Бензол	400	404, 425	450, 465	0,08	43
	Диоксан	400	397, 420	447, 467	0,03	49
	CHCl ₃	400	404, 422	456	0,02	43
	Ацетон	400	404, 419	462	0,02	51
	AcN	400	408	467	0,02	59
2	Толуол	443	447	478	0,10	31
	Бензол	443	447	481	0,12	34
	Диоксан	438	444	487	0,13	43
	CHCl ₃	443	450	495	0,12	45
	CH ₂ Cl ₂	443	450	509	0,21	59
	Ацетон	438	444	515	0,28	71
	AcN	438	444	524	0,26	80
3	Толуол	385, 445	460	535	0,18	75
	Бензол	445	460	540	0,42	80
	Диоксан	440	453	556	0,24	103
	CHCl ₃	450	468	570	0,17	102
	Ацетон	445	406	520	0,01	114
	AcN	385, 445	406	472	<0,01	66

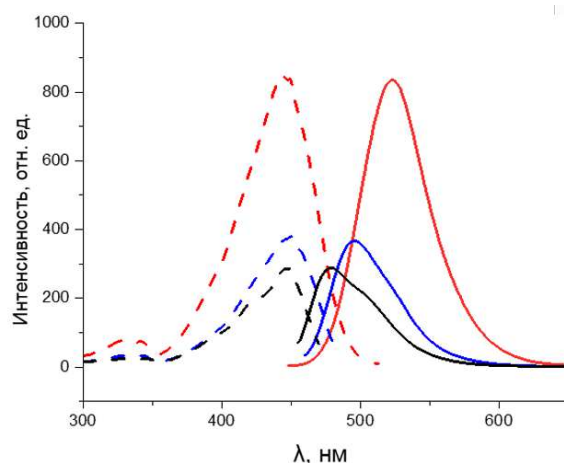


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции в толуоле (черный), хлороформе (синий) и ацетонитриле (красный) соединения 2

Также исследованы спектрально-люминесцентные свойства для 1-3 в кристаллах (табл. 4). У всех соединений с донорными заместителями при растирании кристаллов наблюдается гипсохромное смещение максимумов возбуждения люминесценции и люминесценции. У всех соединений наблюдается гипсохромное смещение максимумов спектров возбуждения люминесценции и максимумов спектров люминесценции.

Таблица 4

Спектрально-люминесцентные свойства в кристаллах и при растирании

Соединение		Кристаллы	Растиранные кристаллы
1	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	472	469
	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	519	515
	ΔST	47	46
2	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	459	433
	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	542	530
	ΔST	83	97
3	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	588	570
	$\lambda_{\text{люм}}$, нм	625	605
	ΔST	37	35

Список литературы

1. Mirochnik A. G., Beloliptsev A. Yu., Fedorenko E. V. Symmetrical Curcuminoids of Boron Difluoride: Rotamers and Dual Luminescence // Russian Chemical Bulletin. 2025. Vol. 74. № 11. P. 3436-3443. DOI: 10.1007/s11172-025-4612-y.
2. Samonina-Kosicka J., Weitzel D. H., Hofmann C. L., Hendargo H., Hanna G., Dewhirst M. W., Palmer G. M., Fraser C. L. Dual-Emitting Boron-Polylactide Nanoparticles for Combined Optical and Oxygen Imaging // Macromolecular Rapid Communications. 2015. Vol. 36. Iss. 8. P. 694–699. DOI: 10.1002/marc.201400650

EDN SDKAGF

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННОГО ЭНЕРГОСИЛОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Э. Т. Гасымов, А. В. Перфильев

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: et.gasymov@yandex.ru

Актуальным вопросом нефтегазовой промышленности является обеспечение стабильной и непрерывной работы объектов, которые в условиях рыночных реалий требуют применение современных технологий [1–3]. Оптимизация безопасности и эффективности транспортировки углеводородного сырья – важнейшая задача нефтегазовой отрасли.

В настоящее время месторождения с трудноизвлекаемыми запасами нефти становятся объектом значительного интереса, что обусловлено истощением основных резервов традиционной нефти. В таких месторождениях содержатся углеводороды, имеющие высокую вязкость и высокую плотность.

В настоящее время ведутся работы по оптимизации процесса добычи высоковязких (тяжелых) типов нефти, что является наиболее приоритетным направлением для наращивания базы ресурсов углеводородного сырья [4–6]. Важным и актуальным при этом является применение прогрессивных ресурсосберегающих технологий на месторождениях нефти для ее предварительной подготовки к транспорту.

Отличие тяжелой нефти (ТН) от традиционной состоит в том, что она обладает свойством повышенной кислотности. Ее ценность проявляется в комплексности состава благодаря наличию редких металлов и сульфокислот. Кроме того, в ТН отмечены нафтеновые кислоты и эфиры простого и сложного состава, что и определяет необходимость использования для подготовки ТН новых технологий. При подготовке ТН к транспорту-

ровке необходимо учитывать, что в ее составе присутствуют токсичные вещества, за счет чего нагрузка на окружающую среду многократно возрастает. Все это свидетельствует о том, что добыча и подготовка высоковязкой нефти являются высокозатратными процессами.

Часто не удается добиться существенной доли выхода светлых нефтепродуктов при переработке ТН. Значимой проблемой также является то, что коэффициенты извлечения нефтепродуктов при переработке ТН остаются низкими. Поэтому ТН необходимо обрабатывать дополнительными методами, чтобы довести до состояния готового товарного продукта, что связано с увеличением расходов. Применяются различные методы воздействия на характеристики высоковязкой нефти, среди которых особое место занимают методы тепло- и энергосилового воздействия.

Еще одной проблемой является негативное экологическое воздействие высоковязких нефти и нефтепродуктов. Обработка нефти и нефтепродуктов может приводить к выбросам вредных веществ, таких как оксиды серы, азота и углерода, приводящих к загрязнению всех компонентов природной среды. Кроме того, высоковязкие тяжелые фракции нефти при аварийных разливах частично тонут [7], что снижает эффективность ликвидации последствий разливов и усугубляет негативное воздействие на природные экосистемы.

Вследствие вышеизложенного, актуальной задачей является исследование особенностей и перспектив применения методов энергосилового воздействия на высоковязкие нефть и нефтепродукты с целью изменения их свойств перед переработкой, транспортировкой и при извлечении из водных объектов при ликвидации аварийных разливов.

В настоящей работе авторами рассматривается метод изменения реологических свойств нефти комбинированным энергосиловым воздействием, сочетающим обработку высоковязкого сырья ультразвуковыми волнами с последующей обработкой электромагнитным полем.

В работах [8–10] показано, что ультразвук генерирует кавитационные пузырьки в нефтяной среде, которые при схлопывании выделяют значительную энергию. Эти пузырьки образуются под действием высокочастотного акустического поля (обычно 20–40 кГц). Воздействие ультразвука разрушает коллоидные структуры, такие как асфальтены, смолы и парафины, снижает вязкость, улучшает текучесть среды, изменяет температуру застывания нефти. Преимущества этого метода: снижение вязкости без нагрева, улучшение качества нефти за счет разрушения высокомолекулярных соединений, небольшой расход энергии. Обработка ультразвуком не требует химических реагентов, что снижает экологическую нагрузку на окружающую среду. К недостаткам метода ультразвукового воздействия можно отнести повышение вязкости среды в отдельных случаях, когда при обработке некоторых сортов нефти возможно временное увеличение вязкости и температуры застывания из-за структурных изменений пара-

финовых компонентов (при их высокой концентрации). Поэтому необходима точная настройка частоты, интенсивности и времени воздействия ультразвуковых модулей для достижения требуемого эффекта.

В работах [11, 12] рассматривается метод снижения вязкости нефти электромагнитным полем. Электромагнитное излучение временно объединяет взвешенные частицы парафинов и асфальтенов внутри сырой нефти в короткие цепочки вдоль направления поля. Агрегация частиц изменяет реологические свойства сырой нефти и приводит к снижению вязкости. Однако это снижение вязкости временное (до 10–12 ч.), а не постоянное. Следовательно, необходимо повторное приложение электромагнитного поля.

Результаты экспериментальных исследований показали (табл. 1), что применение комбинированного способа снижения вязкости нефти обеспечивает не только ее нагрев, но и модификацию тяжелых углеводородов, снижение массовой доли серы и концентрации хлористых соединений. Следует отметить наличие временных ограничений при применении рассматриваемых методов обработки нефти. Установлено, что вязкость нефти после энергосилового воздействия снижается только на период 14–16 ч. Для того чтобы эффект продлевался, требуется повторно осуществлять воздействие электромагнитным полем на среду. Ультразвуковое воздействие на нефть может фиксироваться в течение 5–7 суток.

Таблица 1

Показатели исходной и обработанной нефти Нафталанского месторождения, нефти марки «Urals» и нефтепродукта М-100

Показатели	Нефть Нафталанского месторождения		Нефть марки «Urals»		Мазут М-100	
	Исходная	После обработки	Исходная	После обработки	Исходная	После обработки
Плотность при 20 °С, кг/см ³	941,3	937	872	863	912	902
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	371,2	341	132	104,4	1026	962,3

Экспериментально подтверждено, что при обработке высоковязких нефти и нефтепродуктов комбинированным энергосиловым воздействием ультразвуком с частотой 40 кГц и электромагнитным полем напряженностью 33–34 мТл происходит снижение кинематической вязкости на 6–21 %, массовой доли серы – на 2,2–2,8 %, хлористых солей – на 44–68 %.

Исследования по сорбции нефти и нефтепродуктов с поверхности воды проводили с использованием гидрофобных адсорбентов (на основе вермикулита и вспученного перлита), модифицированных по технологии, описанной в работе [13]. Время контакта составляло 120 мин. Исходная концентрация загрязнителя – 250 мг/л, эксперименты с адсорбентами проводили при температуре окружающей среды 20 ± 4 °С.

Поглощение исходной нафталанской нефти модифицированными образцами составляло 41–49 % на всем промежутке времени, после энергосилового воздействия на объект поглощение сорбентами составляло от 53 до 63 %, что в среднем на 10–15 % больше исходной величины. Поглощение исходной нефти марки «Urals» модифицированными образцами составляло 11–32 % на всем промежутке времени, после энергосилового воздействия на объект поглощение сорбентами составляло от 20 до 42 %, что в среднем на 8–10 % больше исходной величины. Поглощение исходного нефтепродукта (мазута М-100) модифицированными образцами составляло 30–39 % на всем промежутке времени, после энергосилового воздействия на объект поглощение сорбентами составляло от 32 до 53 %, что в среднем на 12–14 % больше исходной величины.

Предлагаемый комбинированный способ энергосилового воздействия на нефть и нефтепродукты обладает показателями, способствующими стабилизации состава и обеспечивающими увеличение расхода перекачиваемой по трубопроводам среды. При сохранении заданного расхода среды комбинированная обработка высоковязкой нефти позволяет значительно снизить расход энергии на привод насосных агрегатов нефтеперекачивающих станций.

Практические примеры использования различных единичных методов энергосилового воздействия на нефть при ее добыче, подготовке и переработке указывают на повышение эффективности реализуемых технологических процессов при снижении энергетических затрат. Рассматриваемые в работе эффекты могут быть существенно выше при применении комбинированных схем энергосилового воздействия.

Снижение вязкости нефти и нефтепродуктов, в том числе при применении комбинированных схем энергосилового воздействия, может способствовать повышению эффективности их извлечения из водных объектов сорбционными методами в технологиях очистки природных и сточных вод. Меньшая вязкость позволяет нефти и нефтепродуктам легче проникать в поры адсорбента, равномерно распределяться по внутренней пористой структуре и увеличивать площадь контакта с поверхностью сорбирующего материала, что улучшает поглощающие свойства адсорбентов и ускоряет процесс очистки.

Список литературы

1. Кудинов В.И. Тепловые технологии разработки сложнопостроенных месторождений вязких и высоковязких нефтей // Георесурсы. 2009. №2 (30). С. 16–20.

2. Байков, Н. М. Положение в нефтегазовой отрасли Венесуэлы // Нефтяное хозяйство. 2007. № 11. С. 136–137.
3. Макаревич В. Н., Искрицкая Н. И., Богословский С. А. Ресурсный потенциал месторождений тяжелых нефтей европейской части Российской Федерации // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. №3. 13 с.
4. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем / Г. А. Налимова, Т. Н. Юсупова, Д. А. Ибрагимова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 20. С. 60–64.
5. Крюков А. В., Гилязетдинов Э. Р., Климко В. И. Инновационный способ транспортирования тяжелой и высоковязкой нефти // Трубопроводный транспорт: Материалы X Международной учебно-научно-практической конференции, 2015. С. 130-135.
6. Hart A. A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. 2014. Vol. 4, № 3. P. 327–336.
7. Qi Chen, Zengkai Liu, Yunsai Chen et al. Modeling weathering processes of spilled oil on the sea surface based on dynamic Bayesian network // Ocean Engineering. 2023. № 284. – 115194.
8. Пат. 2795858 Российская Федерация, МПК F 17 D 1/16. Способ снижения вязкости нефти и нефтепродуктов и устройство для его реализации / Э. Т. Гасымов, В. В. Слесаренко; Э. Т. Гасымов. – № 2022122691; заявл. 23.08.2022; опубл. 12.05.2023, Бюл. № 14.
9. Пат. 2851894 Российская Федерация, МПК F 17 D 1/16. Способ снижения вязкости нефти и нефтепродуктов в резервуаре / Э. Т. Гасымов, В. В. Слесаренко, А. В. Перфильев; Э. Т. Гасымов. № 2025111555; заявл. 05.05.2025; опубл. 01.12.2025, Бюл. № 34.
10. Исследование влияния ультразвукового воздействия и химических реагентов на реологические свойства вязких нефтей / М. С. Муллакаев, В. О. Абрамов, Г. И. Волкова, И. В. Прозорова [и др.] // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2010. – №5. С. 31–34.
11. Гасымов Э. Т., Слесаренко В. В. Применение комбинированного способа изменения свойств высоковязкой нефти перед транспортировкой // Технологии нефти и газа (научно-технологический журнал). 2024. № 2. С. 60–64.
12. Гасымов Э. Т., Слесаренко В. В. Комбинированный метод ультразвукового и электромагнитного воздействия на высоковязкую нефть // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2024. № 1–2. С. 70–76.
13. Перфильев А. В. Получение и свойства органоминеральных гидрофобных адсорбентов на основе природных алюмосиликатов: диссертация. Российская государственная библиотека (РГБ). Владивосток. 2012. 153 с.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, проект № FWFN (0205)-2025-0002.

ВЛИЯНИЕ БИФОСФОНАТ-СОДЕРЖАЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА АДГЕЗИЮ И ПРОЛИФЕРАЦИЮ ФИБРОБЛАСТОВ МЫШИ (NIH/3T3)

А. А. Голышева^{1,2}, А. И. Плешкова¹, М. А. Надараиа¹

¹ Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

² Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
E-mail: anastasiagolysheva2003@gmail.com

Остеопороз – одно из наиболее распространенных метаболических заболеваний костной системы, характеризующееся прогрессирующим снижением минеральной плотности костной ткани за счет дисбаланса между процессами остеосинтеза и резорбции [1]. Следствием этого является повышение хрупкости костей и увеличение случаев переломов даже при минимальных механических нагрузках. Особую клиническую проблему представляет остеопороз, индуцированный длительным приемом глюкокортикостероидов, нередко необходимых при лечении хронических воспалений и аутоиммунных заболеваний, поскольку данная группа препаратов существенно нарушает процессы костного ремоделирования, угнетая функции остеобластов и стимулируя активность и продолжительность жизни остеокластов [2, 3].

Хирургическое лечение переломов у пациентов с остеопорозом сопряжено с значительными трудностями: снижение механических характеристик костной ткани, затрудняет фиксацию имплантатов, а замедленные репаративные процессы увеличивают время реабилитации пациента и повышают риск повторных переломов [4]. В связи с этим разработка биофункционализированных имплантационных материалов, способных не только выполнять механическую функцию, но и активно стимулировать регенерацию костной ткани, становится одним из ключевых направлений современной ортопедии и травматологии.

Одним из перспективных подходов к решению данной задачи является создание имплантатов с кальций-фосфатным покрытием, сформированным методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), содержащим биоактивные компоненты. В настоящей работе в качестве биоактивных соединений рассматривались бифосфонаты, поскольку это препараты с доказанной антирезорбтивной активностью, широко применяемые для лечения остеопороза. Подобный подход позволит сочетать необходимые механические характеристики имплантируемой конструк-

ции с биологически направленным воздействием на клетки костной ткани, создавая условия для более эффективной регенерации.

Целью данной работы являлась оценка влияния титановых имплантатов из технически чистого титана ВТ1-00 с различными видами поверхностной обработки, включая кальций-фосфатные ПЭО-покрытия с бисфосфонатами (золедронатом, алендронатом и ризедронатом), на адгезию и пролиферативную активность фибробластов мышцы линии NIH/3T3 *in vitro*.

Поверхностную модификацию образцов осуществляли методом ПЭО с формированием кальций-фосфатного покрытия [5]. Для введения биоактивных компонентов на поверхность ПЭО-покрытия наносили гибридный слой путем полимеризации дофамина в растворе, содержащем бисфосфонаты. Таким образом, в работе исследовали следующие группы образцов: без покрытия, с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием, а также с гибридными покрытиями, модифицированные полидофамином (ПДА) и золедронатом/алендронатом/ризедронатом.

Для оценки адгезии, пролиферации и морфологии клеток образцы засеивали культурой мышечных фибробластов линии NIH/3T3, после чего клеточный ответ анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Согласно анализу результатов СЭМ на поверхности всех исследованных титановых образцов выявлено значительное количество фибробластов, характеризующихся морфологией, типичной для жизнеспособных клеток. Клетки имели различную степень распластанности и преимущественно веретенovidную, пластинчатую и звездчатую форму, что свидетельствует о сохранении их адгезивных свойств и способности к пролиферации. Стоит отметить, что на образцах из необработанного титана отмечалась выраженная распластанность клеток, что может рассматриваться как потенциальный предиктор фиброза. На образцах с покрытием, содержащим золедронат, преобладали фибробласты звездчатой морфологии, тогда как на остальных образцах с другими видами покрытий фибробласты были заметно более распластаны.

Таким образом, титановые образцы всех исследованных групп не оказывали негативного влияния на адгезию и пролиферацию фибробластов мышцы линии NIH/3T3 *in vitro*. Наиболее благоприятный клеточный ответ зафиксирован для покрытия с золедронатом, тогда как необработанный титан ассоциировался с риском фиброза.

Список литературы

1. Salari N., Darvishi N., Bartina Y. et al. The global prevalence of osteoporosis in the world: a comprehensive systematic review and meta-analysis // Journal of Orthopaedic Surgery and Research. 2021. Vol. 16. № 1. P. 609. DOI: 10.1186/s13018-021-02772-0

2. Chotiarnwong P., McCloskey E. Pathogenesis of glucocorticoid-induced osteoporosis and options for treatment // *Nature Reviews Endocrinology*. 2020. Vol. 16. P. 437-447. DOI: 10.1038/s41574-020-0341-0.

3. Boyce B. F., Xing L. Functions of RANKL/RANK/OPG in bone modeling and remodeling // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 2008. Vol. 473, № 2. P. 139-146. DOI: 10.1016/j.abb.2008.03.018.

4. Xie Y., Chen Y., Zhang L. et al. Bench-to-bedside strategies for osteoporotic fracture // *Bone Research*. 2019. Vol. 7. Art. 27. DOI: 10.1038/s41413-019-0066-7.

5. Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., Imshinetskiy I.M., Gerasimenko M.S., Belov E.A., Zverev G.A., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. A first look at the formation of PEO-PDA coatings on 3D titanium // *Chem-PhysMater*. 2024. Vol. 3, No. 4. – P. 451–461. DOI: 10.1016/j.chphma.2024.07.002.

Исследование выполнено в рамках государственного задания FWFN-2025-0001 Института химии ДВО РАН.

EDN PYNDWV

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

П. В. Гриценко¹, С. Б. Ярусова^{1,2}, А. Е. Панасенко¹

¹ Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

² Владивостокский государственный университет, Владивосток, Россия

E-mail: polina.gritsenko.00@inbox.ru

Кремнийсодержащие материалы – кремнезем, силикаты и алюмосиликаты представляют собой перспективную область для научных исследований. За счет многообразия структуры и морфологии, высокой пористости и удельной поверхности, а также сорбционной активности они могут эффективно использоваться в качестве адсорбентов для удаления различных красителей и других загрязняющих веществ, что делает их особенно актуальными для очистки сточных вод и защиты окружающей среды.

Важным аспектом изучения кремнийсодержащих материалов является возможность их получения с использованием возобновляемого растительного кремнийсодержащего сырья. Один из перспективных источников растительного кремния – рис *Oryza sativa*, при производстве которого образуются в большом количестве отходы в виде соломы и плодовых оболочек (шелухи), которые являются важным вторичным сырьем и их

утилизации в мире уделяется много внимания [1-2]. Для решения проблемы комплексной утилизации рисовой соломы – отхода производства риса – была поставлена задача получения из растительного кремнийсодержащего сырья образцов кремнезема, силикатов и алюмосиликатов, перспективных для использования в качестве высокоэффективных сорбентов. Переработка такого сырья позволяет одновременно получить эффективные сорбционные материалы и решить проблему утилизации растительных отходов.

Другим перспективным кремнийсодержащим сырьем является диатомит – широко распространенный материал на основе аморфного кремнезема SiO_2 – порода, состоящая более чем на 50% из скелетов микроскопических диатомовых водорослей, некогда обитавших в древних водоемах. В Приморском крае расположено Пионерское месторождение диатомита.

Вермикулит – минерал со слоистой структурой, который при обжиге увеличивается в размерах за счет разделения алюмосиликатных слоев при испарении воды. Вспученный вермикулит обладает низкой плотностью, химической стабильностью, высокой адсорбционной способностью, катионообменной емкостью. Он является экологически чистым, распространенным и высокоэффективным в сорбционных процессах [3].

В процессе получения борной кислоты образуются отходы борогипса с высоким содержанием кремния и кальция, которые представляют интерес в перспективе использования их в качестве сырья для получения новых экологически безопасных материалов, в том числе сорбционных.

Определены физико-химические характеристики и исследованы сорбционные свойства следующих образцов. Кремнезем, полученный из рисовой шелухи (РШ) (ДК-1), из жидкого стекла (ЖС) (ДК-2), осажденный кремнезем из ЖС, полученный из РШ (ДК-3) и кремнезем, полученный гидролизом тетраэтоксисилана по модифицированному методу Штобера (ДК-4). Силикаты кальция, полученные из диатомита и раковин *Spisula sachalinensis* (СК-1), CaCl_2 и SiO_2 (ГОСТ) (СК-2), CaCl_2 и ЗРЛ (СК-3), мела и ЗРЛ (СК-4), из борогипса (при 120°C – СК-5; при 200°C – СК-6), коммерческий CaSiO_3 (СК-7). Композиционный материал, полученный из вермикулита и Fe_3O_4 (АС-1), алюмосиликаты калия из рисовой соломы (АС-2) и ЖС (АС-3).

Разнообразие исходных веществ и методов получения формирует сорбенты с различными структурными характеристиками – от аморфных агрегатов и мезопористых систем до слоистых и волокнистых структур, что напрямую влияет на их сорбционную емкость и размер пор (рис. 1).

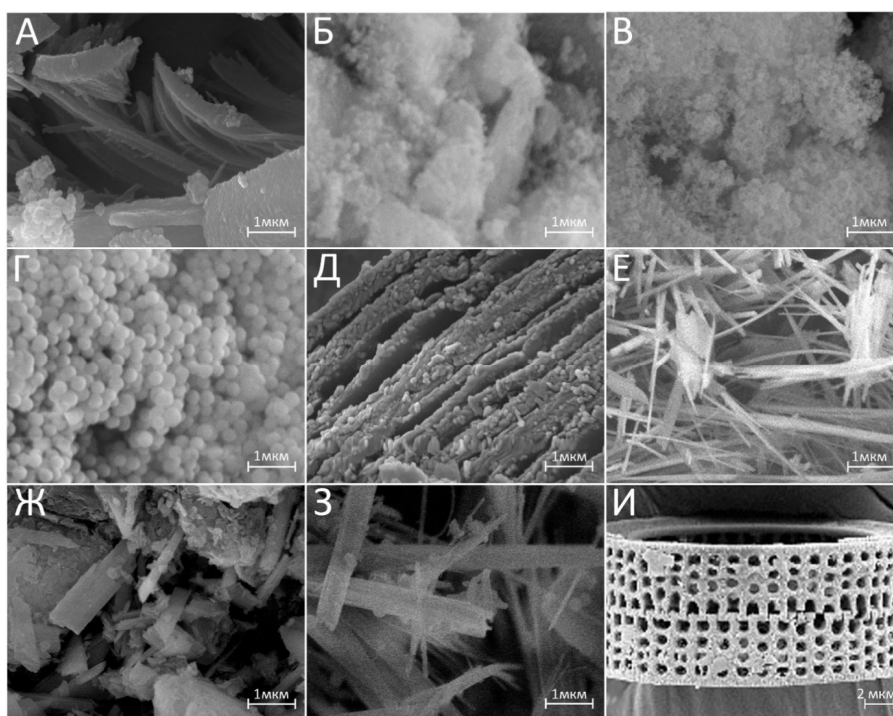


Рис. 1. Микрофотографии образцов (А – ДК-1; Б – ДК-2; В – ДК-3; Г – ДК-4; Д – АС-1; Е – СК-1; Ж – СК-5; З – СК-6; И – диатомит)

По данным РФА образцы кремнеземов, полученные разными способами, рентгеноаморфны, однако вид рентгенограмм существенно различается. Алумосиликаты, синтезированные из ЖС и рисовой соломы, также рентгеноаморфны. В отличие от них, алумосиликат на основе вермикулита обладает кристаллической структурой. Образцы силиката кальция все кристаллические, и включают преимущественно фазы кальцита и тоберморита.

В ИК спектрах кремнезема наблюдаются характерные для диоксида кремния сильные линии поглощения в области $1109\text{--}1087\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям связи Si–O, а также полосы при $3300\text{--}3100$, ~ 1630 и $966\text{--}935\text{ см}^{-1}$, связанные с колебаниями связи O–H в молекулах воды и силанольных группах Si–OH. В ИК спектрах силикатов кальция также фиксируется стандартный набор колебаний связей Si–O–Ca. В спектрах алумосиликатов сильная полоса поглощения смещена в область $1076\text{--}1055\text{ см}^{-1}$, что соответствует колебаниям связей Si–O, Al–O и Si–O–Al и является специфическим для алумосиликатных материалов.

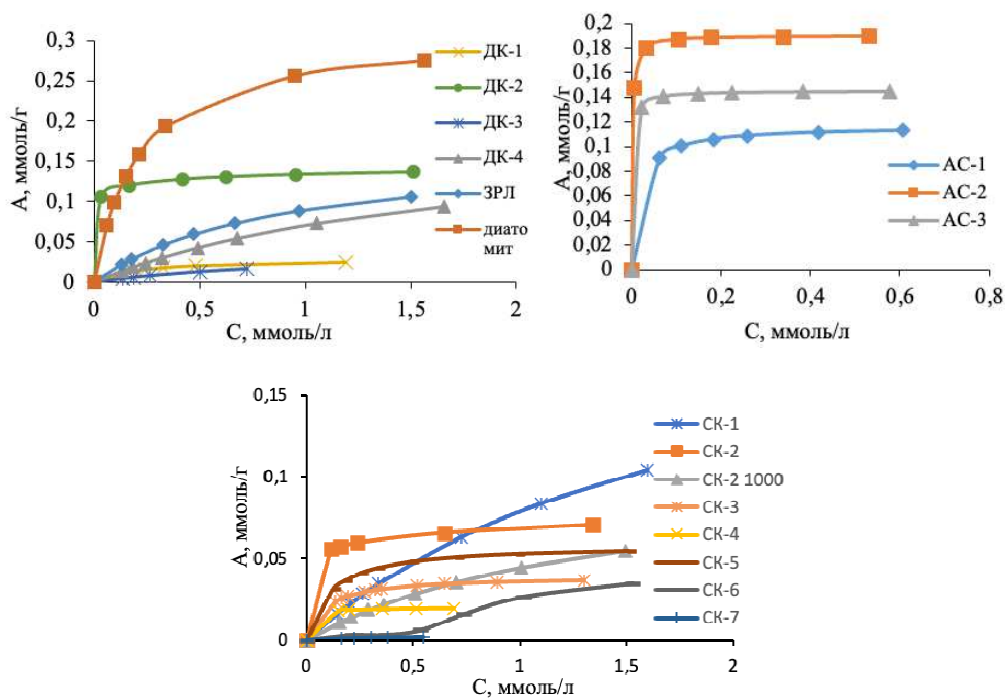


Рис. 2. Сорбция МС исследуемыми образцами

Таблица 1

Сорбционные характеристики исследуемых образцов

Образец	$A_{пр}$, мг/г	Модель	R^2
ЗРЛ	53,7	Ленгмюра	0,986
Диатомит	89,6	Ленгмюра	0,998
ДК-1 (KD-19)	8,1	Ленгмюра	0,907
ДК-2 (KF-40)	48,3	Фрейндлиха	0,999
ДК-3 (KP-72)	13,8	Ленгмюра	0,972
ДК-4 (ТЭОС)	21,7	Фрейндлиха	0,996
СК-1 (тоберморит)	81,6	Ленгмюра	0,998
СК-2 (03)	22,4	Ленгмюра	0,943
СК-2 1000 °С (03-1000)	33,9	Ленгмюра	0,998
СК-3 (05)	12,4	Ленгмюра	0,980
СК-4 (01)	6,4	Ленгмюра	0,996

Образец	$A_{пр}$, мг/г	Модель	R^2
СК-5 (120)	18,9	Ленгмюра	0,993
СК-6 (200)	19,2	Фрейндлиха Ленгмюра	1 0,998
СК-7	1,1	–	
АС-1 (13)	45,4	Фрейндлиха	0,962
АС-2 (34)	60,8	Ленгмюра	0,978
АС-3 (42)	46,7	Ленгмюра	0,952

Исследование сорбционных свойств кремнеземов, силикатов кальция и алюмосиликатов по отношению к метиленовому синему (МС) в водных растворах с концентрацией от 50 до 500 мг/л показало, что изотермы сорбции наилучшим образом описываются моделями Ленгмюра и Фрейндлиха ($R^2 = 0,907-1,000$), что свидетельствует о протекании как монослойной, так и полислойной сорбции (рис. 2, табл. 1). Емкость исследованных материалов зависит как от их состава, так и от способа получения и исходного сырья. Так, максимальную сорбционную емкость имеет диатомит (89,6 мг/г). При этом другие образцы кремнезема демонстрируют значительное различие в емкости. Зола рисовой лузги (ЗРЛ), которая получена сжиганием нативной лузги и содержит 8% углерода, имеет емкость 53,7 мг/г, тогда как зола, полученная сжиганием после предварительной очистки (ДК-1), обладает емкостью 8,1 мг/г; такое различие связано с наличием примесей углерода. Диоксид кремния, полученный из жидкого стекла в виде силикагеля (ДК-2), имеет емкость 48,3 мг/г, тогда как осажденный коагуляцией золя (ДК-3) – 13,8 мг/г. Это отличие подчеркивает роль структурной организации кремнезема, поскольку частицы силикагеля являются микро- и мезопористыми, тогда как размер пор кремнезема, осажденного из золя – от 27 до 38 нм.

Среди образцов силиката кальция наибольшей сорбционной емкостью по отношению к МС обладает образец, синтезированный с использованием в качестве сырья диатомита и раковин спизулы – 81,6 мг/г. Наименьшая емкость – у коммерческого волластонита, 1,1 мг/г. Прокаливание силикатов кальция способствует увеличению сорбционной емкости, что подтверждается увеличением емкости образца СК-2 в 1,5 раза (от 22,4 до 33,9 мг/г) и изменением константы сорбции.

Исследованные алюмосиликатные материалы обладают средними значениями сорбционной емкости, от 45,4 до 60,8 мг/г.

Полученные результаты подчеркивают потенциал различных природных минеральных и биогенных источников сырья для получения материалов, перспективных для использования в качестве экологически безопасных сорбентов для очистки водных сред от органических поллютантов.

Список литературы

1. Силикатный сорбент из рисовой соломы / А. Е. Панасенко, С. Б. Ярусова, С. Н. Сомова [и др.] // Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов: всероссийская конференция с международным участием (к 120-летию со дня рождения М. М. Дубинина), 18–22 октября, 2021, Москва, Россия: сборник тезисов докладов. – Москва: ИФХЭ РАН, 2021. – С. 187–190.

2. Сорбционные свойства силикатных материалов из соломы риса и вермикулитов / А. Е. Панасенко, С. А. Терминов, Н. П. Шапкин, А. Н. Холомейдик // Агрохимия. 2024. № 1. С. 94–100. DOI: 10.31857/80002188124010124.

3. Мельников А. А. Синтез адсорбентов и катализаторов на основе модифицированного вермикулита для очистки растворов от высокотоксичных соединений: дис. ...канд. техн. наук. Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново, 2023.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № FWFN-2025-0002.

EDN ME0UQL

ОЧИСТКА ВОДНЫХ СРЕД ОТ ИОНОВ СВИНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕРЕЗОВОГО БИОУГЛЯ

**А. М. Егорин¹, С. А. Новикова¹, И. Д. Приймак¹, Ю. О. Привар¹,
А. В. Брикманс², Д. Х. Шлык¹, А. М. Гилев², О. В. Нестерова²**

¹ Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

² Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
E-mail: lana.kova01@yandex.ru

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами, в частности свинцом, остается одной из наиболее критических экологических проблем. Свинец крайне токсичен, способен накапливаться в организмах и не имеет безопасного порога воздействия [1]. В связи с этим поиск эффективных и недорогих материалов для его связывания является приоритетной задачей.

В последнее десятилетие в качестве эффективного и экономически доступного средства для иммобилизации тяжелых металлов рассматривается биоуголь – продукт пиролиза биомассы. Особый интерес представ-

ляет биоуголь, полученный из древесины березы, который традиционно рассматривался лишь как мелиорант для улучшения физических свойств почв и депонирования углерода [2]. Однако для оценки его эффективности как защитного геохимического барьера необходимо детальное понимание химических механизмов взаимодействия «сорбент–металл».

В качестве объекта исследования использован коммерческий березовый биоуголь, полученный методом медленного пиролиза при температуре 360–380 °С. Для обеспечения воспроизводимости результатов использовалась узкая фракция частиц (0,3–0,5 мм). Физико-химическая аттестация материала включала определение зольности (9,27%), точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ} = 6,97$) и удельная поверхность, доступная для крупных молекул, оцененная по адсорбции метиленового синего (4,0–6,6 м²/г). Ранее для данного биоугля методом БЭТ была определена полная удельная поверхность, составляющая 73 м²/г [2]. Рентгенофазовый анализ исходного биоугля выявил наличие кристаллических фаз кальцита (CaCO₃), вевеллита (CaC₂O₄·H₂O) и кварца (SiO₂).

Экспериментальное изучение адсорбции проводилось методом прямой потенциометрии с применением свинцового ионоселективного электрода (ИСЭ). Измерения проводили в 0,01 М KNO₃ при начальном pH 5,0 и постоянном перемешивании. Предварительную калибровку выполняли в матрице анализируемого раствора для учета влияния водорастворимых компонентов биоугля.

Изотерму адсорбции получали в статических условиях (Ж/Т = 1000 мл/г, время контакта 3–4 сут). Кинетику адсорбции изучали с непрерывной потенциометрической регистрацией изменения концентрации в течение 48 ч. Для оценки механизмов сорбции проводили эксперименты по десорбции насыщенных свинцом образцов водой и 0,01 М Ca(NO₃)₂.

Анализ методом СЭМ показал, что биоуголь сохраняет иерархическую пористую структуру исходной древесины с макропорами 40–100 мкм (проводящие сосуды) и сетью пор 5–15 мкм. Эта структура обеспечивает эффективный транспорт ионов к активным центрам.

Анализ изотерм адсорбции показал (рис. 1), что равновесные данные наиболее адекватно описываются моделью Сипса, что свидетельствует о энергетической неоднородности поверхности биоугля. Максимальная сорбционная емкость по Ленгмюру составила 14,21 мг/г. Высокое значение константы Ленгмюра (9,32 л/мг) свидетельствует о сильном сродстве биоугля к ионам свинца.

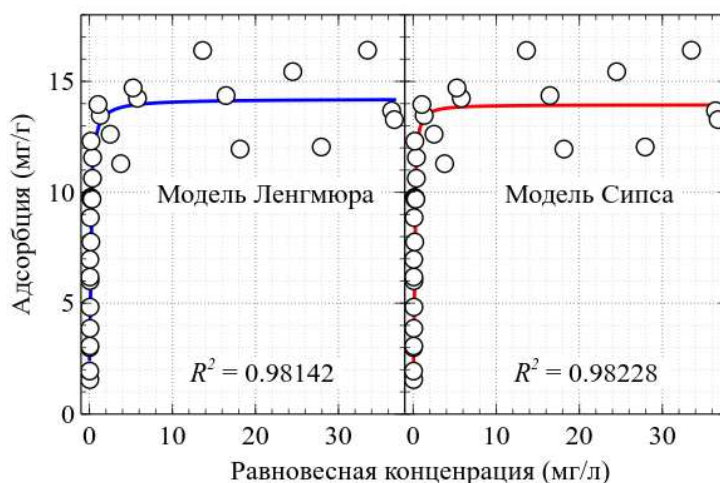


Рис. 1. Изотермы адсорбции свинца на биоугле

Модель Ленгмюра предсказывает возможность снижения концентрации свинца до уровня питьевых нормативов (0,01 мг/л) при начальных концентрациях до 10 мг/л. Однако экспериментально в этом диапазоне достигаются лишь значения, соответствующие нормативам для поливной воды (0,5 мг/л по рекомендациям ФАО [3]) и сброса в канализацию (0,25 мг/л). Так, при начальной концентрации 5 мг/л остаточное содержание составляет ~0,26 мг/л. Для достижения питьевых нормативов требуется дальнейшая оптимизация процесса (увеличение дозы сорбента, многоступенчатая очистка и др.).

Кинетика характеризуется высокой скоростью на начальном этапе: основная доля сорбции происходит в первые минуты контакта. Анализ в координатах модели Вебера-Морриса показал наличие быстрой стадии (адсорбция на внешней поверхности и в макропорах) и медленной стадии, лимитируемой внутричастичной диффузией в мезо- и микропоры. Модель псевдо-второго порядка хорошо описывает кинетику, однако рассчитанная равновесная емкость оказывается завышенной по сравнению с экспериментальной, что обусловлено гетерогенностью поверхности биоугля и диффузионными ограничениями.

В ходе экспериментов зафиксировано закономерное снижение равновесного pH с ростом количества адсорбированного свинца, что указывает на высвобождение протонов в раствор и согласуется с ионообменным механизмом с участием кислородсодержащих групп поверхности, что также отмечено в работах [4, 5]. Результаты десорбции подтверждают этот вывод: вода извлекала лишь 0,07–0,69% сорбированного свинца, тогда как при обработке 0,01 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ наблюдалась линейная зависимость доли десорбированного свинца от степени насыщения сорбента (до 18% при

максимальной загрузке), что характерно для обратимого ионообменного связывания. Данные рентгенофазового анализа также согласуются с предложенным механизмом: после адсорбции свинца не обнаружено образования новых кристаллических фаз, содержащих свинец, что позволяет исключить его осаждение в виде труднорастворимых соединений в качестве доминирующего процесса. Методом ИК-спектроскопии зафиксированы изменения в области валентных колебаний O–H и деформационных колебаний карбоксилат-ионов, подтверждающие непосредственное участие кислородсодержащих функциональных групп в связывании свинца.

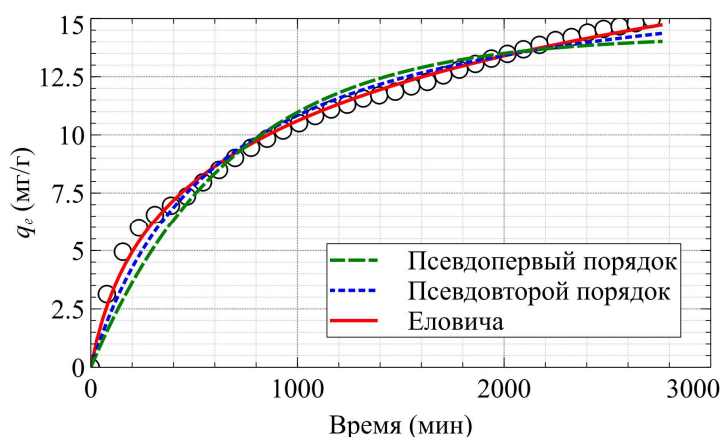


Рис. 2. Кинетическая кривая адсорбции свинца биоуглем; Ж/Т 1000 мл/г, C_0 – 40 мг/л

Исследование влияния соотношения жидкость/твердая фаза (Ж/Т) показало, что при низких значениях Ж/Т (100–200 мл/г) достигается максимальная степень очистки, а металл связывается наиболее прочно. Этот режим соответствует условиям внесения биоугля в почву, где количество влаги ограничено. Напротив, при высоких Ж/Т (1000–5000 мл/г) эффективнее используется емкость сорбента, что важно для задач очистки сточных вод.

В работе проведена оценка адсорбционного потенциала березового биоугля в отношении ионов свинца. Установлено, что при значениях pH ниже точки нулевого заряда (6,97) сорбция протекает преимущественно по ионообменному механизму с участием кислородсодержащих функциональных групп, без существенного вклада хемосорбции и осаждения. Данная особенность определяет необходимость учета конкурентного влияния других катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и органических лигандов, присутствующих в почвенных растворах, что может ограничивать эффективность связывания свинца в реальных условиях.

Учитывая, что буроземы являются основным типом почв Приморского края и имеют кислую реакцию среды (pH 4,5–6,0), а точка нулевого заряда исследуемого биоугля составляет 6,97, при внесении в такие почвы

материал не будет оказывать существенного влияния на рН. В этих условиях сорбция свинца, как и в модельных растворах, будет протекать преимущественно по ионообменному механизму, что необходимо учитывать при прогнозировании поведения биоугля в почвенном профиле.

Полученные результаты могут представлять интерес для специалистов в области почвоведения и мелиорации. Ранее было показано, что исследуемый биоуголь эффективен в качестве почвенного мелиоранта, способствуя снижению эмиссии CO₂ и улучшению агрохимических свойств почв. Выявленные закономерности планируется использовать для прогнозирования поведения биоугля в почвенном профиле, корректировки доз внесения и дополнения программ мониторинга почвенных вод показателями ионного обмена с учетом возможного изменения рН. Таким образом, лабораторные данные по адсорбции служат основой для адаптации рекомендаций по применению биоугля в природоохранных мероприятиях и рекультивации загрязненных земель.

Список литературы

1. Wani A.L., Ara A., Usmani J.A. Lead toxicity: a review // *Interdisciplinary Toxicology*. 2015. 8. 2. P. 55-64. <https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>
2. Effect of Biochar on Soil CO₂ Fluxes from Agricultural Field Experiments in Russian Far East / M. A. Bovsun, S. Castaldi, O. V. Nesterova [et al.] // *Agronomy*. 2021. 11. 1559. <https://doi.org/10.3390/agronomy11081559>
3. Ayers R. S., Westcot D. W. Water Quality for Agriculture; FAO Irrigation and Drainage Paper 29 Rev. 1; Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome, Italy, 1985; URL: <https://www.fao.org/3/t0234e/t0234e00.htm>
4. Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars / W. Ding, X. Dong, I.M. Ime [et al.] // *Chemosphere*. 2014. 105. P. 68-74. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.042>
5. Adsorption of Lead from Aqueous Solution by Biochar: A Review / C. Wang, X. Wang, N. [et al.] // *Clean Technol.* 2022. 4. P. 629–652. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4030039>

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-26-20154) и софинансировании субсидией из краевого бюджета Приморского края (Субсидия № 25-810-62470-2-0214-00001, Соглашение № 30-2025-005024) в рамках научного проекта «Исследование влияния гидроксипатита и биоугля на снижение подвижности свинца в почвах Приморского края: перспективы для устойчивого развития региона».

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СПИРОБОРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ДИАМИНАМИ В КАЧЕСТВЕ СОЛИГАНДОВ

М. С. Емельянова

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
E-mail: emelyanova.ms@dvfu.ru

Спиробораты – это тетракоординированные комплексы бора с двумя пи-плоскостями, ориентированными ортогонально друг другу [1]. Спиробораты находят широкое применение в электрооптических материалах, люминесцентных сенсорах, медицинской биовизуализации [2–5].

Целью работы является синтез и исследование спектрально-люминесцентных свойств спироборатных комплексов с β -дикетоном или β -кетоимином и этилендиамином и *o*-фенилендиамином в качестве солигандов.

В результате работы впервые получены два соединения: спироборатный комплекс 3-амино-1-фенил-2-бутен-1-она с этилендиамином в качестве солиганда – соединение 1a (рис. 1) и спироборатный комплекс бензоилацетона с фенилендиамином в качестве солиганда – соединение 2a (рис. 2). Соединения получены в результате реакции хелатирования при взаимодействии β -дикетона или β -кетоимина с борной кислотой, соответствующим диамином и хлорной кислотой при нагревании и перемешивании в толуоле с ловушкой Дина-Старка. Реакции велась до прекращения отделения воды. Выходы составили 51 % (соединение 1a) и 60 % (соединение 2a) от теоретического.

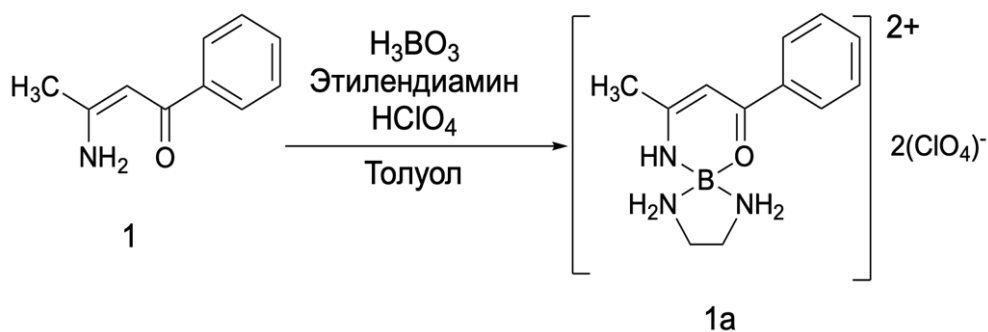


Рис. 1. Схема синтеза соединения 1a

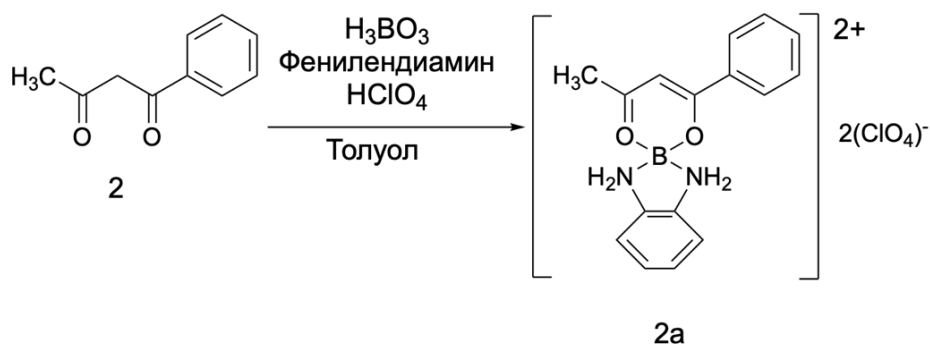


Рис. 2. Схема синтеза соединения 2a

В спектрах поглощения 1a и 2a присутствуют несколько полос с максимумами: для 1a при 268 нм, 340 нм; для 2a – при 273 нм, 295 нм, 340 нм. Вероятно, полоса при 340 нм соответствует поглощению всей молекулой, коротковолновые полосы при 270 нм и 268 нм – поглощению фенильных заместителей, а полоса при 295 нм для 2a – поглощению фенилендиаминового фрагмента (рис. 3).

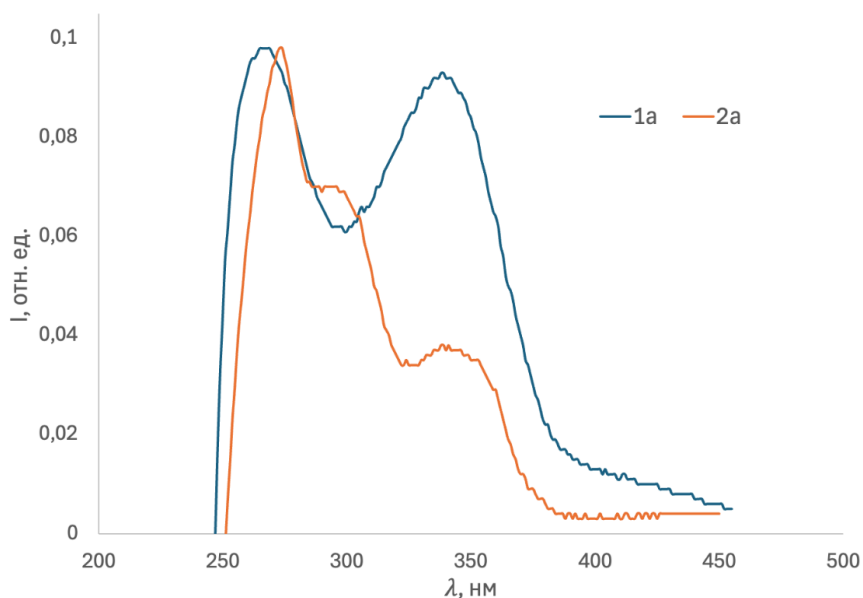


Рис. 3. Спектры поглощения разбавленных растворов соединений 1a и 2a в хлороформе

Для соединений 1a и 2a в разбавленных растворах обнаружена способность к дуальной люминесценции (зависимости спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света). При переходе от разбавленных растворов к кристаллам в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции наблюдается bathochromic shift максимумов (табл. 1).

Спектрально люминесцентные свойства соединений 1a и 2a

		$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{люм}}$, нм
1a	Разбавленный раствор в хлороформе	310	460
	Крупные кристаллы	386	530
	Растертые кристаллы	332	517
2a	Разбавленный раствор в хлороформе	363	413
	Крупные кристаллы	468	504
	Растертые кристаллы	418	472

Для соединений 1a и 2a наблюдается механохромный эффект – при измельчении кристаллов наблюдается гипсохромное смещение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, что вероятно, обусловлено разрушением агрегатов.

Список литературы

1. Vogels C. M., Westcott S. A. Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 1446 – 1458.
2. Hong, Y. Aggregation-induced emission / Y. Hong, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40, № 10. P. 5361–5388.
3. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels / U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot [et al.] // Nature Methods. 2008. V. 5, № 9 P. 763–775.
4. Фотоника катионных симметричных полиметиновых красителей при лазерном возбуждении / В.А. Светличный, Т.Н. Копылова, Г.В. Майер [и др]. // Квантовая электроника. 2007. Т. 37, № 2. С. 118–123.
5. Молекулярная фотоника полиметиновых красителей в комплексах / А.К. Чибисов, М.В. Алфимов, Г.В. Захарова // Химия высоких энергий. – 2017. Т. 51, № 6. С. 480–489.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КУРКУМИНОИДОВ БОРА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АРХИТЕКТУРА ПОЛУЧЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ

М. А. Заводянский

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: m.zavodyanskiy@mail.ru

β -дикетонаты дифторида бора и полимерные люминесцентные композиции на их основе в последнее время привлекают внимание исследователей [1]. Это связано с уникальными люминесцентными характеристиками таких полимерных материалов, которые позволяют использовать их для разработки хемосенсоров, OLED-дисплеев, активных лазерных сред, люминесцентных солнечных концентраторов, фотосенсибилизаторов в фотографии, нелинейной оптики [2].

В ходе работы синтезированы три спириборатных комплекса (рис. 1) на основе ранее исследованного красителя K1 [3]. Все спириборатные красители получены путем кипячения K1 в бензоле с соответствующей двухосновной кислотой – щавелевой (K1.1), фталевой (K1.2) и лимонной (K1.3) в бензоле в присутствии безводного хлорида алюминия.

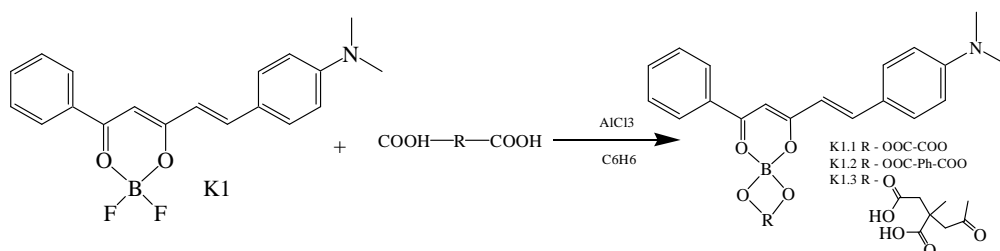


Рис. 1. Схема синтеза спириборатов K1.1-K1.3

Полученные красители исследованы методом стационарной люминесцентной спектроскопии. Все растворители можно разделить на две группы – слабополярные (четырёххлористый углерод, бензол, диоксан) и полярные (хлороформ, хлористый метилен, ацетон). При уменьшении полярности растворителя наблюдается гипсохромный сдвиг максимума в спектрах поглощения (рис. 2).

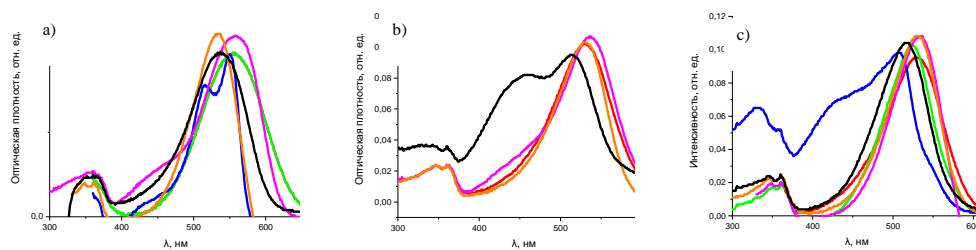


Рис. 2. Спектры поглощения растворов К1.1 (а), К1.2 (б), К1.3 (с) в ацетоне (красная линия), бензоле (зеленая линия), четыреххлористом углероде (синяя линия), хлористом метиле (фиолетовая линия), хлороформе (желтая линия) и диоксане (черная линия)

Для слабополярных растворителей максимальный гипсохромный сдвиг в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции наблюдается в четыреххлористом углероде (рис. 3). При этом краситель К1.2 в нем малорастворим при комнатной температуре.

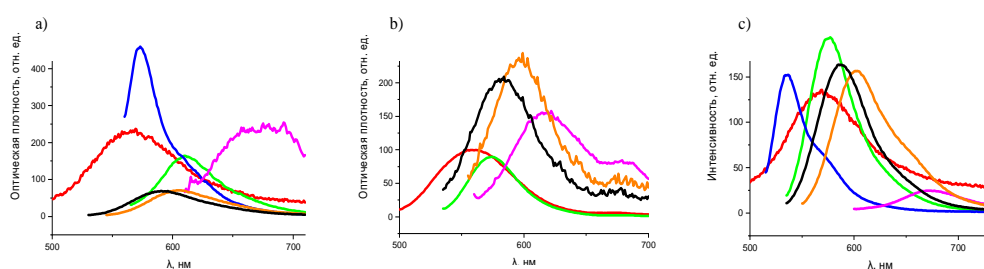


Рис. 3. Спектры люминесценции растворов К1.1 (а), К1.2 (б), К1.3 (с) в ацетоне (красная линия), бензоле (зеленая линия), четыреххлористом углероде (синяя линия), хлористом метиле (фиолетовая линия), хлороформе (оранжевый линия) и диоксане (черная линия)

Остальные растворители (за исключением ацетона) показывают классическую картину положительного сольватохромизма, при наличии которого при повышении полярности растворителя происходит батохромное смещение максимумов в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции. Наибольшее батохромное смещение максимумов наблюдается в хлористом метиле – $\lambda_{ex} = 605$ нм, $\lambda_{lum} = 673$ нм. При этом также происходит снижение интенсивности люминесценции.

Для всех полученных спириборатов проведена реакция радикальной сополимеризации с метилметакрилатом в присутствии перекиси бензоила и без нее при двух температурах – 85°C и 90°C (рис. 4). Выбор температур обусловлен тем, что после 80 градусов количество радикалов и скорость радикальных реакций возрастает по экспоненте, соответственно, разница температур 85 и 90°C является существенной и приводит к разным конформерам (тип 1 или тип 2) и разным стейкинг взаимодействиям бензоилацетонатных фрагментов.

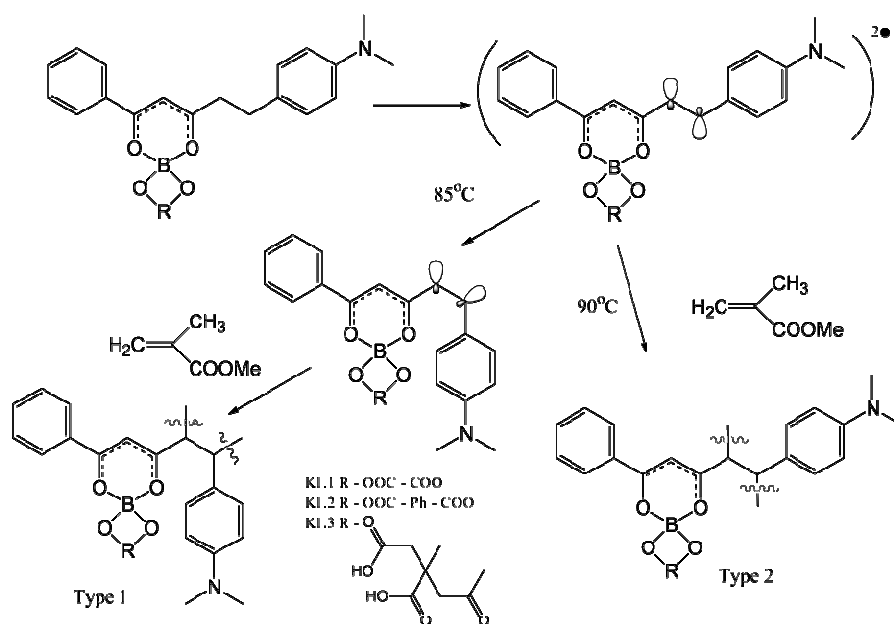


Рис. 4. Схема синтеза исследуемых сополимеров

Проведение реакции без перекиси бензоила доказало, что куркуминоидные красители сами могут являться инициаторами радикальной полимеризации. Перекись бензоила используется для сравнения как классический инициатор радикальной полимеризации. Обнаружено, что красители встраиваются в полимерную цепь, при этом получается два типа полимеров, спектры поглощения и люминесценции которых отличаются (рис. 5). При этом для приборных методов анализа содержание бора и фтора оказалось низким. Однако в спектрах поглощения и люминесценции очень разбавленных растворов регистрируются полосы, совпадающие со спектрами бензоилацетонатов дифторида бора [4].

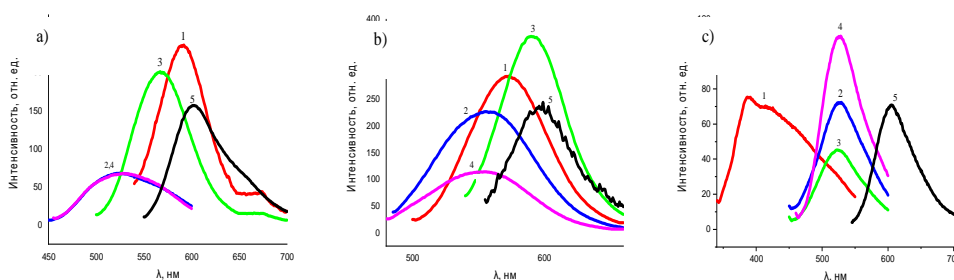


Рис. 5. Спектры люминесценции растворов сополимеров K1.3(a), K1.2(b), K1.1(c) в хлороформе. Красная (1) линия – 85 градусов без перекиси, фиолетовая (4) – 90 градусов с перекисью, синяя (2) – 85 градусов с перекисью, зеленая (3) – 90 градусов без перекиси, желтая (5) – раствор соответствующего спиробората в хлороформе

Поверхность сополимеров была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Полимеры, полученные при 90 градусах, характеризуются более развитой поверхностью (рис. 6). Полимер, полученный при 90 градусах в присутствии перекиси бензоила, характеризуется также развитой поверхностью и наличием нанопор, в то время как полимер, полученный при 85 градусах в присутствии перекиси, имеет слоистую структуру с наносферами на поверхности, а при 85 градусах – однородная слоистая поверхность.

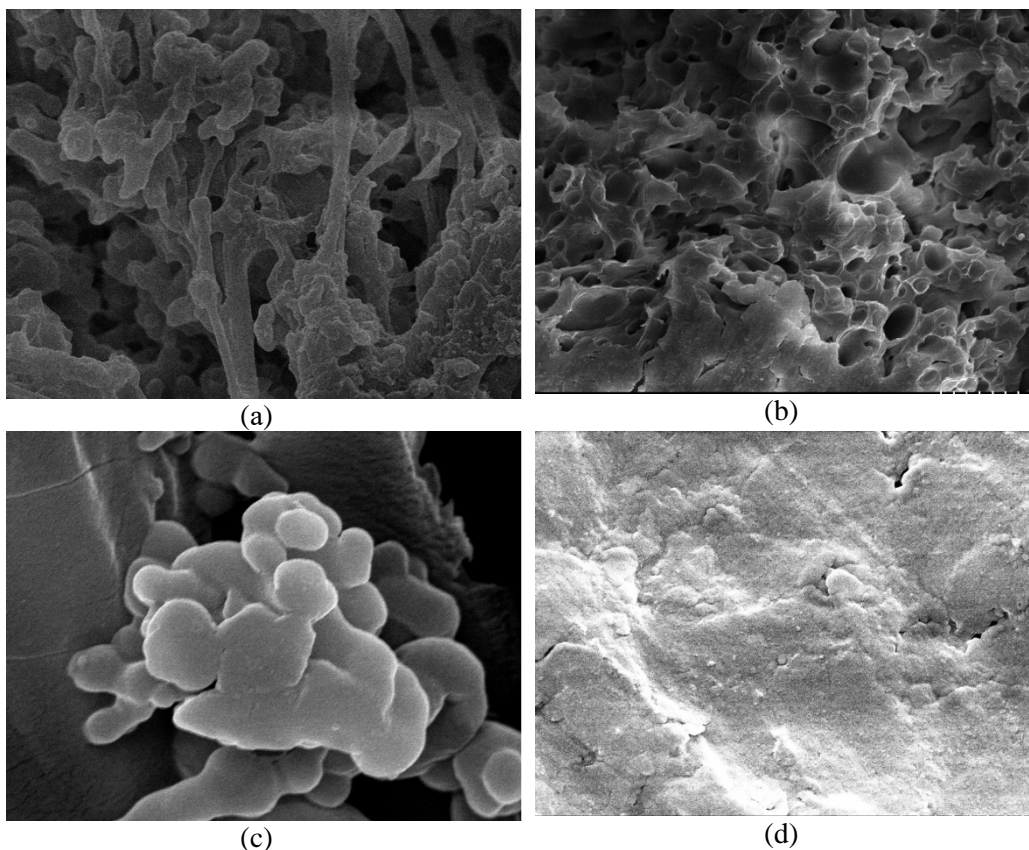


Рис. 6. СЭМ снимки поверхности полимеров – 90 градусов без перекиси (а), 90 градусов с перекисью (b), 85 градусов с перекисью (c), 85 градусов без перекиси (d)

В ходе работы синтезированы три новых спироборатных красителя, обладающие интенсивной люминесценцией в красной области спектра (в полярных растворителях), а также ярко выраженными сольватохромными свойствами (при повышении полярности растворителя люминесценция меняется от ярко-желтой до красной). Для всех спироборатов проведена реакция радикальной сополимеризации с метилметакрилатом при двух температурах. Показано, что спектры люминесценции растворов, полу-

ченных полимеров значительно различаются, что обусловлено образованием двух типов конформеров. СЭМ исследование поверхности полученных полимеров показало различие в их структуре, что доказывает влияние температуры проведения реакции на свойства полученного продукта. Это открывает путь к получению материалов с заданными эмиссионными свойствами.

Список литературы

1. Araimi M. A. [et al]. A dioxaborine cyanine dye as a photoluminescence probe for sensing carbon nanotubes, Beilstein J. Nanotechnol. 7 (2016) 1991-1999. <https://doi.org/10.3762/bjnano.7.190>
2. Kammler R. [et al]. Second-order optical non-linearity of new 1,3,2(2H)-dioxaborine dyes. Chem. Soc., Faraday Trans., 92 (1996), 945-947. <https://doi.org/10.1039/FT9969200945>
3. Fedorenko E. V. [et al]. (S₂→S₀) and (S₁→S₀) Luminescence of Dimethylaminostyryl-β-diketonates of Boron Difluoride. Dye Pigm. 109 (2014). 181-188. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.04.016>
4. Fedorenko E. V. [et al]. Molecular design and luminescence of boron difluoride benzoylacetates J. Lumines., 196 (2018), 316-325 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.071>

Автор благодарит Зверева Григория Александровича за помощь в пробоподготовке и проведении СЭМ исследования поверхности полученных полимерных материалов.

EDN LGVWJS

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ МИКРОВОЛНОВОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФТОРИД- ФОСФАТА ВАНАДИЯ(III)-НАТРИЯ ДЛЯ НАТРИЙ- ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Н. И. Зайцев, Д. П. Опра

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: zaitcev.ni@ich.dvo.ru

Несмотря на широкое распространение ЛИА, сейчас все большее число исследований и разработок ведется в направлении создания новых более экологически безопасных и дешевых аккумуляторов. Одним из наиболее перспективных кандидатов на замену ЛИА являются натрий-

ионные аккумуляторы (НИА). Принцип работы этих аккумуляторов тот же, что и у ЛИА, но стоимость сырья, необходимого для производства ЛИА, в частности, карбоната лития, примерно в 132 раза превосходит стоимость карбоната натрия на данный момент.

Одной из задач, стоящих в настоящее время перед разработчиками НИА, является подбор безопасного, но в то же время стабильного соединения для положительного электрода (анода), способного обеспечить необходимые электрохимические параметры (потенциал, емкость, мощность). Катодные материалы для НИА подающие большие надежды – фторид-фосфаты ванадия-натрия (NVPF). Данные соединения обладают структурой типа НАСИКОН (NASICON), обеспечивающей высокую ионную проводимость. Значимым соединением данной группы веществ является $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с достаточно высокими рабочими показателями в НИА (средний рабочий потенциал равен 3,95 В отн. Na/Na^+ , удельная энергоемкость – 506 Втч/кг, что близко к данному параметру для LiFePO_4 – 530 Втч/кг). Синтез $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ довольно часто реализуется классическим гидротермальным способом, то есть достижение необходимой температуры, традиционно, производится благодаря послойной теплопередачи от источников тепла, например, электронагревателей, путем теплопроводности, конвекции и теплового излучения. Однако у данного метода есть значительный недостаток – продолжительное время синтеза и, отсюда, высокие энергозатраты.

Одним из современных способов увеличения скорости химических процессов является переход от традиционного нагрева гидротермального реактора к нагреву посредством воздействия микроволновым излучением. Данный способ может сократить время реакции в десятки, и даже сотни раз, так как происходит объемный нагрев непосредственно реакционной смеси.

В рамках представленного исследования проведена работа по подбору условий микроволнового гидротермального синтеза $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ за счет варьирования температуры и времени поддержания реакции. В частности, были получены материалы при следующих параметрах синтеза: 180 °С и 80 минут, 180 °С и 40 минут, 160 °С и 40 минут.

Зависимость выхода целевого продукта от условий реакции определялась методом гравиметрического анализа. Выход продукта для трех режимов синтеза составил 1,57, 1,24 и 0,44 г соответственно.

Исследование морфологии, состава и структуры синтезированных материалов проводилось методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), рентгенофазового анализа (РФА).

Согласно РФА, рефлексы на дифрактограммах полученных материалов соответствуют фазе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с тетрагональной симметрией (пр. гр. $P4_2/mnm$, $a = b = 9,047 \text{ \AA}$, $c = 10,705 \text{ \AA}$). Результаты РФА согласуются

с данными ЭДС-анализа, согласно которым в состав материалов входят элементы Na, V, P, O, F. Согласно СЭМ, все полученные материалы представлены агломератами с размерами от десятков до сотен микрон, состоящими из хаотично ориентированных кристаллов в виде тетрагональных прямых призм.

Электрохимические свойства материалов исследовали в натриевых полужелтых методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования. Установлено, что материалы, проявляют активность при одних и тех же потенциалах (при заряде – 3,76 и 4,08 В, при разряде – 3,55 и 3,93 В), что согласуется с литературными данными для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и говорит о едином реакционном механизме. Обнаружено, что оптимальными условиями синтеза, обеспечивающими наилучшие электрохимические характеристики $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, являются температура 180 °С и время реакции 80 минут. Средняя разрядная удельная емкость полученного в таком режиме $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ составила 110 мАч/г при плотности тока 25,6 мА/г. Материал показал высокую эффективность на уровне 98 % и стабильность при циклировании – обратимость емкости за 100 циклов составила 92 %.

Авторы благодарят академика РАН С.В. Гнеденкова и члена-корреспондента С.Л. Синябрюхова за научное консультирование.

EDN JQCUKA

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕТИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИС-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

А. В. Ильюша

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
Email: ilyusha.av@dvfu.ru

Спиробораты – это нейтральные хелатные комплексные соединения бора, способные к люминесценции как в растворе, так и в кристаллическом состоянии. Для спироборатов и полиметиновых красителей на их основе люминесценция в растворе сильно зависит от его концентрации, а люминесценция в кристаллах – от их размеров. Помимо этого, для некоторых спироборатов характерны термохромизм, пьезохромизм и фосфоресценция [1].

Разнообразие фотохимических свойств данных соединений делает их потенциально применимыми в качестве хемо-, термо- или механосенсоров [2].

Бис-дикетонатные комплексы бора также способны к люминесценции, но, в отличие от спироборатов, представляют собой ионные соединения.

В ходе работы синтезированы бис-дикетонатный комплекс бора (**I**) и два соответствующих ему полиметиновых красителя (**IIa**) и (**IIb**) по схеме, представленной на рис. 1.

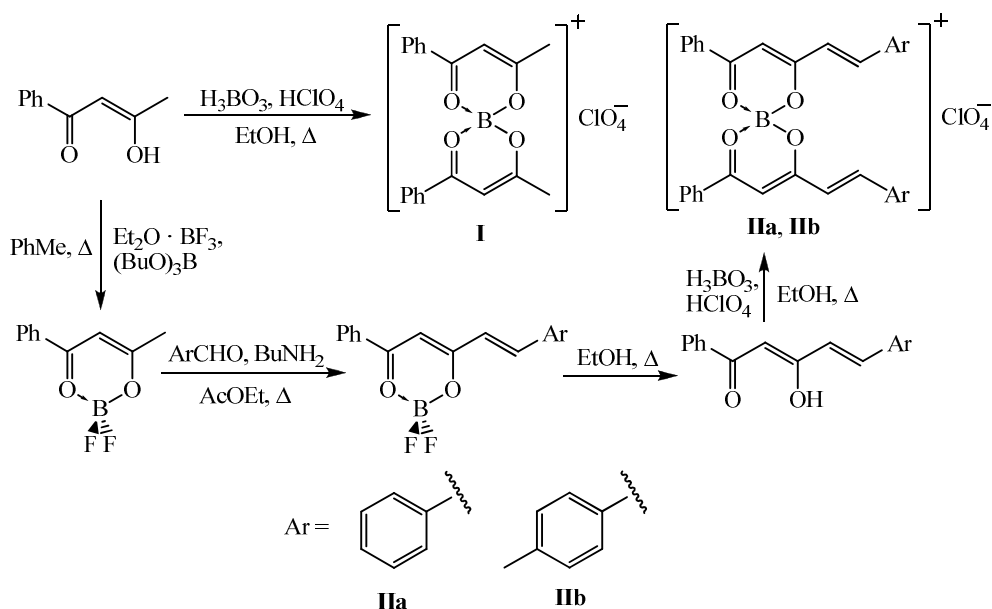


Рис. 1. Схема синтеза полученных соединений

Исследование спектров люминесценции и возбуждения люминесценции разбавленных растворов исследуемых соединений в хлороформе показало, что при переходе от соединения **I** к соединению **IIa** наблюдается сильное bathochromное смещение максимумов спектров поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции.

Смещение полос поглощения в экспериментальных спектрах поглощения согласуется с теоретическими спектрами, полученными методом нестационарной теории функционала плотности (рис. 2).

Расчеты проведены с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-311G(d,p) с помощью программного пакета ORCA 6.1.0 [3].

Для данных соединений теоретический спектр поглощения представлен в виде суммы теоретических спектров аниона и катиона. Для соединения **IIa** теоретический спектр катиона представлен в виде взвешенной суммы спектров поглощения его конформеров.

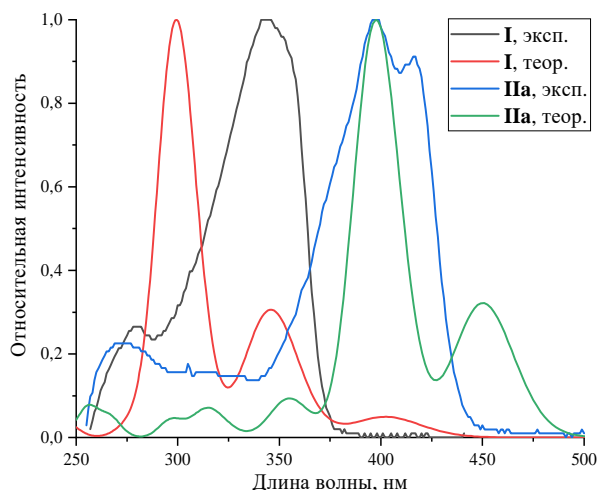


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические спектры поглощения соединений **I** и **IIa**

Согласно проведенным расчетам две интенсивные полосы поглощения в спектрах данных соединений соответствуют электронным переходам с двух верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО) на две нижние вакантные молекулярные орбитали (НВМО).

Две ВЗМО имеют практически одинаковую энергию, так как соответствуют перекрывающимся связывающим орбиталям лигандов. В то же время, две НВМО заметно различаются по энергии, так как перекрывание разрыхляющих орбиталей лигандов не равно нулю. Граничные орбитали соединения **I** представлены на рис. 3.

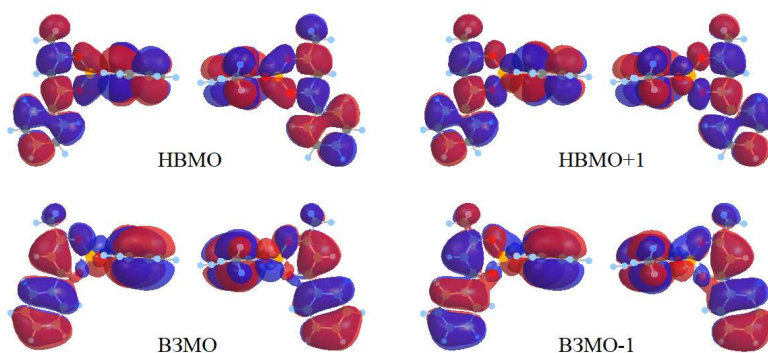


Рис. 3. Граничные орбитали соединения **I**

Установлено, что для соединений **I**, **IIa** и **IIb** спектры поглощения и возбуждения люминесценции практически полностью совпадают. При переходе от разбавленных растворов к кристаллам наблюдается сильное батохромное смещение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции, а также увеличение стоксового сдвига (рис. 4).

Для соединений **IIa** и **IIb** проявляется механохромизм: при измельчении кристаллов полосы в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции сдвигаются в коротковолновую область и сильно увеличиваются стоксов сдвиг.

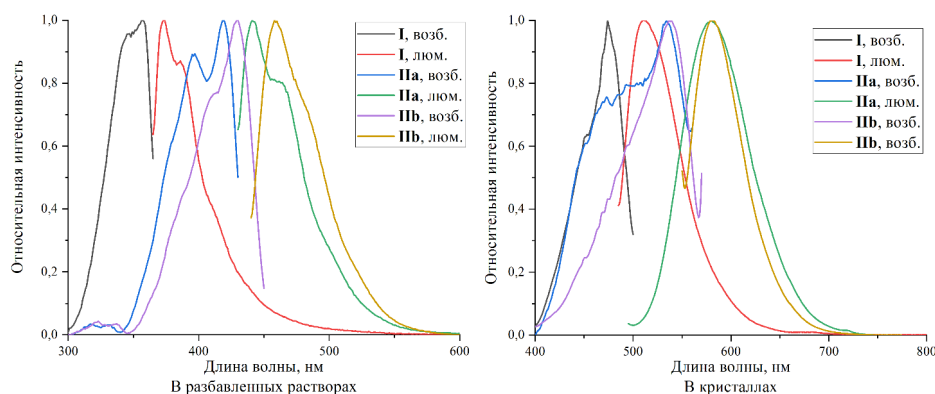


Рис. 4. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции соединений I, IIa и IIb

Список литературы

1. Синтез, строение и люминесцентные свойства тетракоординированных комплексов бора / М. А. Заводянский, Г. О. Третьякова, И. В. Свистунова // Химия и химическое образование: IX международный симпозиум, 30 сентября – 03 октября 2024 г.: сборник материалов / редколлегия: В. И. Сергиенко [и др.]. – Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т, 2024. – С. 113–114.
2. Multifunctional organic dyes: anion-sensing and light-harvesting properties of curcumin boron complexes / M. Tsuchikawa, A. Takao, T. Funaki [et al.]. – DOI 10.1039/C7RA06778J // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7, № 58. – P. 36612–36616.
3. Neese, F. Software Update: The ORCA Program System–Version 6.0. – DOI 10.1002/wcms.70019 // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2025. – Vol. 15, № 2, Art. 70019 – P. 1–10.

EDN IWHSNO

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ЖЕЛИРОВАНИЯ

К. Е. Колесова

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
E-mail: kolesova.ke@dyfu.ru

Альгинат натрия – природный биополимер, способный образовывать гидрогели в присутствии катионов двухвалентных металлов. Структура таких гелей описывается моделью «яичной коробки», где ионы металла связываются с блоками гулуруновой кислоты [1]. Благодаря биосовместимости и нетоксичности, эти материалы востребованы в медицине и фармакологии [2]. Целью данной работы являлось получение гидрогелей альгината натрия с различными катионами металлов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) по методу «внутреннего желирования» и исследование влияния природы катиона и концентрации реагентов на процесс гелеобразования и синерезис.

Синтез гидрогелей проводили с использованием альгината натрия средней вязкости. Контролируемое высвобождение сшивающих ионов обеспечивали путем постепенного гидролиза глюконо- δ -лактона (GDL), который снижал pH среды и способствовал растворению нерастворимых карбонатов металлов [3]. В ходе работы варьировали концентрации альгината (0.1–1.0 мас. %), GDL (0.5–12 мас. %) и карбоната кальция (0.1–1.0 мас. %). Кинетику гелеобразования оценивали по времени потери текучести раствора, а интенсивность синерезиса – по массе жидкости, выделившейся из геля во времени.

Установлено, что увеличение концентрации GDL и CaCO_3 приводит к экспоненциальному сокращению времени желирования и росту массы синерезисной жидкости (рис. 1, 2). Это связано с ускоренным высвобождением ионов Ca^{2+} и формированием более плотной сшитой сети [3]. Зависимость времени желирования от концентрации альгината также носила обратный характер, однако масса жидкости при синерезисе проходила через максимум при 0.4 мас. %, что объясняется недостатком ионов кальция для сшивания всех доступных G-блоков при высоких концентрациях полимера.

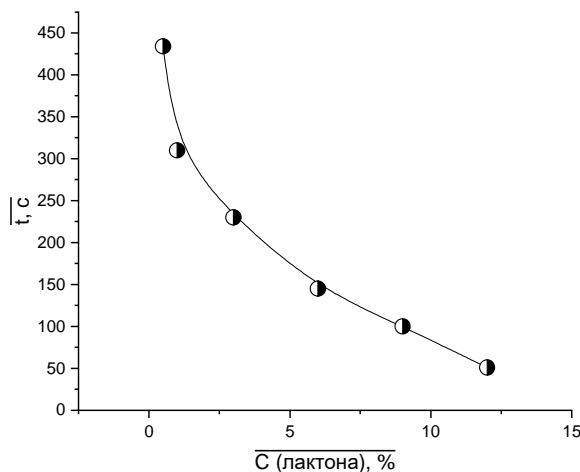


Рис. 1. Зависимость времени желирования от содержания глюконо- δ -лактона, где t – время желирования, с; C (лактона) – содержание лактона, масс. %

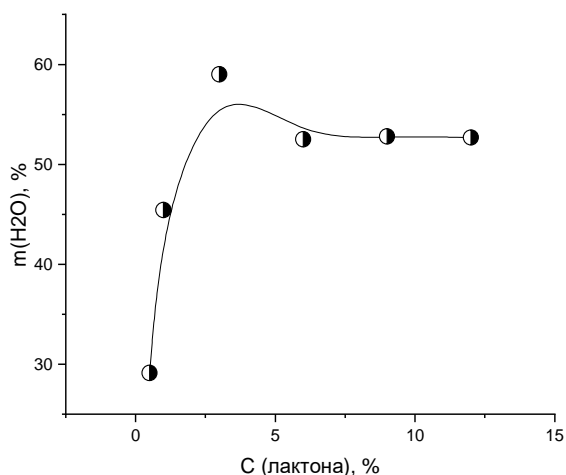


Рис. 2. Зависимость массы жидкости, выделившейся при синерезисе, от содержания глюконо-δ-лактона, где $m(H_2O)$, % – масса жидкости, выделившаяся при синерезисе, %; C (лактона) – содержание лактона, масс. %

При исследовании влияния природы катионов (рис. 3) было обнаружено, что количество выделившейся жидкости коррелирует с объемом гидратированного иона. Средство катионов к альгинату увеличивается в лиотропном ряду, что определяет плотность формируемой сетки [4, 5]. Наибольший синерезис наблюдался для гелей с ионами Ba^{2+} и Cu^{2+} , характеризующихся малым объемом гидратной оболочки, что усиливает кулоновское взаимодействие с карбоксильными группами. Наименьшее сжатие геля зафиксировано для ионов Mn^{2+} и Co^{2+} , имеющих максимальный гидратированный объем.

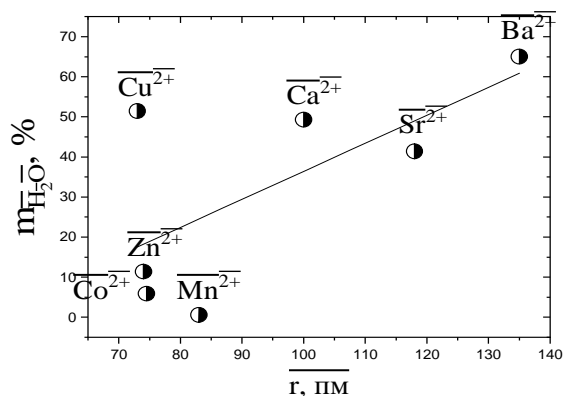


Рис. 3. Зависимость количества выделившейся жидкости (m_{H_2O} , %) от радиусов катионов металлов (пм). Состав гелей: концентрация альгината натрия 1 масс. %, ГЛ – 1,5 масс. %, карбонатов металлов – 0,8 масс. %

Таким образом, в работе показано, что метод внутреннего желирования позволяет получать однородные гидрогели альгината натрия с широким спектром двухвалентных катионов. Установленные зависимости времени гелеобразования и синерезиса от концентрации компонентов и природы сшивающего иона [3, 4] дают возможность направленно регулировать свойства конечного материала для различных практических применений.

Список литературы

1. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model / G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees [et al.] // FEBS Letters. 1973. P. 195–198. DOI: 10.1016/S0014-5793(73)80770-7.
2. Щипунов Ю.А., Конева Е.Л., Постнова И.В. Гомогенные альгинатные гели: фазовое поведение и реологические свойства // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2002. Т. 44, № 7. С. 1201–1211.
3. Smith J. A., Johnson B. C., Lee K. D. The Role of Glucono- δ -Lactone and Calcium Carbonate in Tunable Alginate Hydrogel Formation // Journal of Biomedical Materials Research. Part A. 2022. Vol. 110, Iss. 8. P. 1621–1635. DOI: 10.1002/jbm.a.xxxxx.
4. Progress in Research on Metal Ion Crosslinking Alginate-Based Gels / Y. Zhang, L. He, X. Chen [et al.] // Gels. 2025. Vol. 11, Is. 1, Art. 16. DOI: 10.3390/gels11010016.
5. Donati I. Alginates: Biology and Applications. Berlin: Springer, 2009. 13 с. ISBN 9783540926788.

EDN НОМЕЛТ

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ И АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА

С. К. Кравцова

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
E-mail: kravtcova.sk@dvfu.ru

Создание новых материалов на основе биополимеров является одним из приоритетных направлений научных исследований. Крахмал – природный полисахарид, синтезируемый растениями, обладает рядом преимуществ: он биоразлагаем, безопасен и дешев. Особый интерес представляют аэрогели на основе крахмала, которые являются сверхлегкими и недорогими материалами [1]. Однако методы формирования таких материалов с использованием синтетических добавок ограничивают области их применения в медицине.

Целью данной работы является формирование и исследование гидрогелей и аэрогелей на основе крахмалов. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: отработка методики формирования гидрогелей на основе крахмалов; получение аэрогелей на основе крахмальных гидрогелей; исследование степени набухания аэрогелей, их структуры и свойств.

В качестве основных материалов использовали: пищевой крахмал «Наас» (модифицированный, кукурузный); крахмал картофельный ГОСТ 7699-78; амилопектин; лимонную кислоту. Гидрогели готовили путем нагрева суспензий крахмалов при ручном перемешивании в силиконовых формах при температуре 60–90 °С. Содержание крахмала и амилопектина варьировали в диапазоне от 5 до 10 масс. %. Аэрогели получали лиофильной сушкой гидрогелей. Сшивку аэрогелей проводили с использованием лимонной кислоты с последующим прогревом при 80 °С в течение 24 часов. Была определена степень набухания. Морфологию поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе ULTRA 55+ (ZEISS). ИК-спектры регистрировали на спектрометре IRTracer-100 (SHIMADZU).

В ходе работы была отработана методика получения гидрогелей. Показано, что использование водяной бани и магнитной мешалки приводит к получению гетерогенных гидрогелей с градиентом вязкости из-за неравномерного нагрева. Ручное перемешивание суспензии стеклянной пластинкой, охватывающей весь объем силиконовой формы, позволяет получать гомогенные гидрогели.

Полученные аэрогели представляли собой твердые материалы с жесткостью при нажатии. Исследование степени набухания показало, что максимальная сорбция воды происходит в первые 10 минут, степень набухания достигает 2000 %, что позволяет отнести полученные материалы к супергидрофильным (рис. 1). Увеличение содержания крахмала с 5 до 10 масс. % приводит к снижению степени набухания в два раза. Однако не сшитые аэрогели становились хрупкими при набухании и легко разрушались.

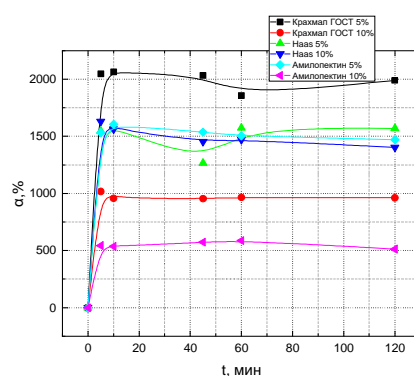


Рис. 1. Зависимость степени набухания аэрогелей на основе крахмалов в воде от времени

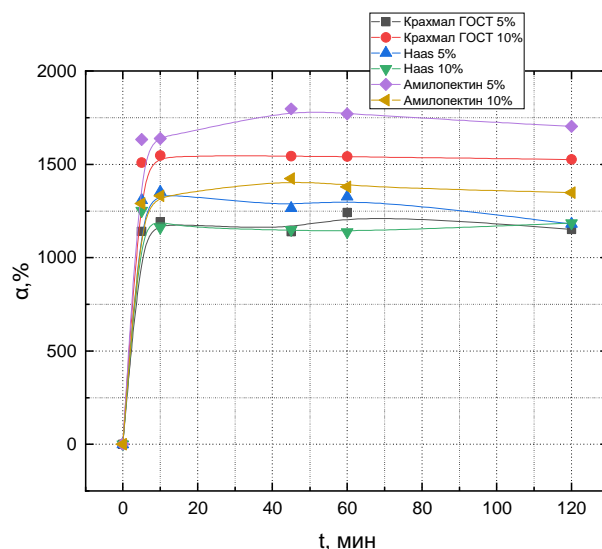


Рис. 2. Зависимость степени набухания аэрогелей на основе крахмалов в воде от времени. Содержание лимонной кислоты 3 масс. %

Введение сшивающего агента (лимонной кислоты, 3 масс. %) позволило получить эластичные аэрогели, сохраняющие целостность при набухании. Степень набухания сшитых образцов достигала 1750 %, при этом увеличение содержания крахмала снижало набухание лишь в 1,2 раза.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что аэрогели имеют однородную пористую структуру с максимальным размером пор 3 мкм (рис. 3).

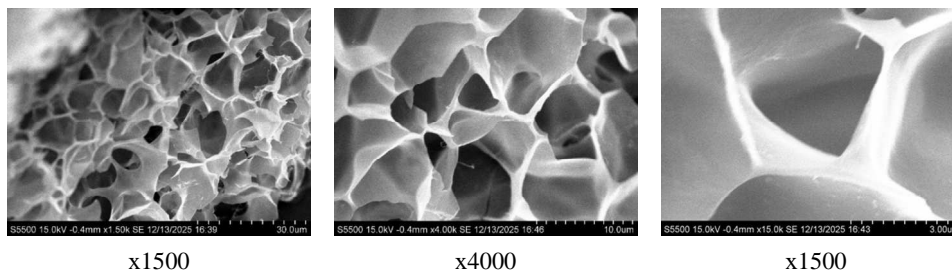


Рис. 3. СЭМ-изображения аэрогеля крахмала (5 масс. %) при увеличении x1500, x4000 и x15000

Методом ИК-спектроскопии доказано наличие сшивок между крахмалом и лимонной кислотой. В спектрах сшитых аэрогелей появляются полосы поглощения с максимумом при 1716–1720 см⁻¹, свидетельствующие о наличии карбоксильных групп.

Заключение. В результате работы отработана методика получения гомогенных гидрогелей на основе крахмалов. Получены аэрогели с использованием сшивающего агента и без него. Доказано, что полученные материалы обладают супергидрофильными свойствами (степень набухания до 2000%) и пористой структурой (размер пор до 3 мкм). Наличие сшивок лимонной кислотой позволяет сохранить целостность аэрогелей при набухании.

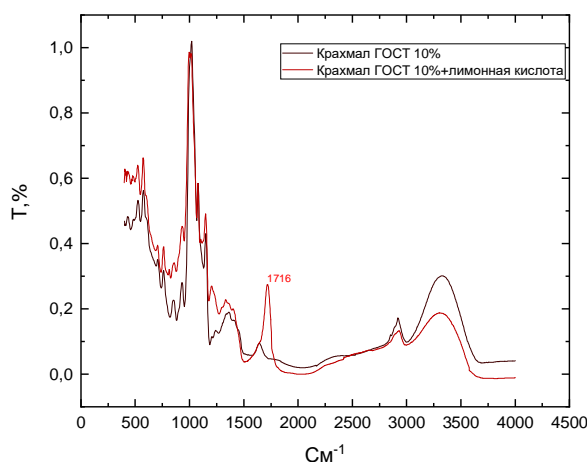


Рис. 4. ИК-спектр несшитого и сшитого аэрогелей крахмала ГОСТ Состав: 10 масс. % крахмала

В результате исследования было показано, что ручное перемешивание дисперсии крахмалов при нагреве позволяет получать гомогенные гидрогели. Показано, что полученные аэрогели могут быть отнесены к супергидрофильным материалам. Наличие сшивок в объеме аэрогелей позволяет сохранить их целостность при набухании в отличие от не сшитых аэрогелей. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что аэрогели имеют пористую структуру с максимальным размером пор 3 микрометра.

Список литературы

1. Pierre A., Pajonk G. Chemistry of Aerogels and Their Applications // Chemical reviews. 2003. Vol. 102. P. 4243–4265. DOI: 10.1002/chin.200304237.
2. García-González C.A., Alnaief M., Smirnova I. Polysaccharide-based aerogels – promising biodegradable carriers for drug delivery systems // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 86. P. 1425–1438. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.066.
3. Zhu F. Starch based aerogels: Production, properties and applications // Trends in Food Science & Technology. 2019. Vol. 89. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.05.001.
4. Tester R., Karkalas J., Qi X. Starch – Composition, fine structure and architecture // Journal of Cereal Science. 2004. Vol. 39. P. 151–165. DOI: 10.1016/j.jcs.2003.12.001.

ПРИМЕНЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА8 ОТ ДЕГРАДАЦИИ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

А. А. Леонов, А. Д. Номеровский, А. С. Гнеденков

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-Mail: 79147063823@yandex.ru

Магниево-сплавные материалы представляют интерес для применения в медицине благодаря их биосовместимости, способности к полному растворению в организме человека и механическим свойствам, которые очень близки к костной ткани [1–5]. Однако магний и сплавы на его основе имеют существенный недостаток – это низкая коррозионная стойкость [6]. За счет отрицательного электродного потенциала магния ($-2,37$ В) происходит быстрая деградация материала в коррозионной среде и нарушение механической целостности. По этой причине при использовании магниевых сплавов в качестве имплантата процесс регенерации костной ткани может не завершиться к моменту растворения и деструкции материала.

Защита магниевых сплавов от преждевременного разрушения возможна при использовании различных способов, включая обработку поверхности ингибиторами коррозии, а также посредством формирования защитных покрытий, например, методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [7-12]. Метод ПЭО позволяет формировать керамикоподобные слои на поверхности вентильных металлов. Полученные ПЭО-покрытия обладают развитой поверхностью, подходящей для дальнейшей функционализации ингибиторами коррозии, полимерными материалами [13,14]. Следует отметить, что перед проведением процедуры модификации ПЭО-слоев ингибиторами коррозии необходимо установить эффективность действия данных веществ при снижении интенсивности коррозии магниевых сплавов.

Одним из перспективных подходов к контролю скорости коррозии магния является применение экологически безопасных ингибиторов, снижающих интенсивность электрохимических реакций [15]. К таким ингибиторам относятся цистеин [16], пирокатехин [17], основания Шиффа [18], мочевая кислота [19] и куркумин [20]. В данной работе с применением комплекса физико-химических методов (электрохимической импедансной спектроскопии, потенциодинамической поляризации, волюмометрии, гравиметрии и др.) проведена оценка эффективности действия указанных выше ингибиторов в направлении снижения скорости корро-

зии магниевого сплава в физиологическом растворе. Для проведения исследований в коррозионную среду (0,9% раствор NaCl) были добавлены ингибиторы в концентрации 10^{-4} М. Для оценки влияния концентрации ингибитора на коррозионное поведение сплава в работе были также использованы растворы цистеина и пирокатехина в концентрации 10^{-1} М.

На рисунке 1 представлены результаты волюмометрических испытаний и гистограммы, отражающие скорость коррозии магниевого сплава МА8 в физиологическом растворе с добавлением различных ингибиторов. Высокий уровень ингибирующих свойств проявляют основание Шиффа и пирокатехин в концентрации 10^{-4} М. Цистеин, мочевая кислота и куркумин также снижали интенсивность коррозии магниевого сплава. Показано, что эффективность действия пирокатехина и цистеина существенно зависит от выбранной концентрации ингибитора, что связано с протеканием реакций между ингибитором коррозии и магнием. При использовании в большой концентрации цистеин вступает в реакцию комплексообразования с магнием, нарушая формирование стабильного защитного слоя на поверхности материала. В случае пирокатехина вероятно участие ингибитора в окислительно-восстановительных реакциях, приводящих к ускорению анодного процесса и дальнейшему окислению магния.

Традиционными электрохимическими методами (методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации) также был подтвержден более высокий уровень ингибирующих свойств основания Шиффа и пирокатехина в концентрации 10^{-4} М по сравнению с другими ингибиторами.

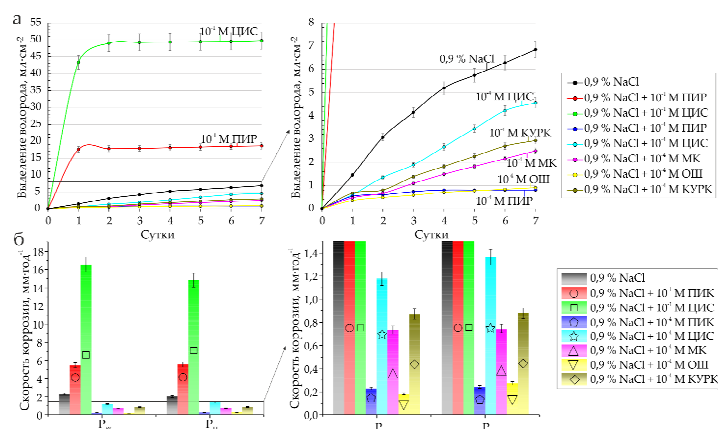


Рис. 1. Изменение удельного объема выделившегося водорода (а) в процессе 7 сут. выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением различных ингибиторов (пирокатехина – ПИК, цистеина – ЦИС, мочевой кислоты – МК, основания Шиффа – ОШ и куркумина – КУРК) в концентрациях 10^{-1} М и 10^{-4} М, а также данные по скорости коррозии (б), оцененные гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами после 7 сут. выдержки образцов

Анализ экспериментальных данных указывает на положительное влияние выбранных органических биосовместимых ингибиторов коррозии на снижение электрохимической активности магниевое сплава МА8. Полученные результаты будут использованы при разработке защитных гибридных покрытий с использованием данных ингибиторов и метода плазменного электролитического оксидирования.

Список литературы

1. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings / A.S. Gnedenkov, S.V. Lamaka, S.L. Sinebryukhov [et al.] // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 182. P. 109254.
2. In vitro corrosion of as-extruded Mg-Ca alloys-The influence of Ca concentration / R.-C. Zeng, W.-C. Qi, H.-Z. Cui [et al.] // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 96. P. 23–31.
3. Electrochemical behaviour of the MA8 Mg alloy in minimum essential medium / A.S. Gnedenkov, S.V. Lamaka, S.L. Sinebryukhov [et al.] // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 168. P. 108552.
4. Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. Biodegradable metals // *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 2014. Vol. 77. P. 1–34.
5. Li H., Zheng Y., Qin L. Progress of biodegradable metals // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int*. 2014. Vol. 24, № 5. P. 414–422.
6. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg-0.8Ca alloy in physiological solutions / A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.S. Filonina [et al.] // *J. Magnes. Alloy*. 2022. Vol. 10, № 5. P. 1326–1350.
7. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, О.А. Хрисанфова [и др.] // *Вестник ДВО РАН*. 2010. – № 5. P. 35–46.
8. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys / A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.S. Filonina [et al.] // *J. Magnes. Alloy*. 2022. Vol. 10, № 12. P. 3589–3611.
9. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg-0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour / A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.S. Filonina [et al.] // *J. Magnes. Alloy*. 2022. Vol. 11, № 12. P. 4468–4484.
10. Самозалечивающиеся покрытия для защиты функциональных материалов от коррозии: стратегии формирования, механизм действия / А.С. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.С. Марченко [и др.]; под общ. ред. А.С. Гнеденкова. Изд.: ТЕХНОСФЕРА, 2025. – 358 с. ISBN 978-5-94836-717-0.
11. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, О.А. Хрисанфова [и др.] // *Коррозия: материалы, защита*. 2007. №.2 С. 20–25.
12. Corrosion of the Welded Aluminium Alloy in 0.5 M NaCl Solution. Part 2: Coating Protection / A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, D.V. Mashtalyar [et al.] // *Materials* 2018, 11, 2177.
13. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application / A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, A.D. Nomerovskii [et al.] // *J. Magnes. Alloy*. 2024. Vol. 12, № 7. P. 2909–2936.

14. Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy / A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, A.D. Nomerovskii [et al.] // J. Magnes. Alloy. 2023. Vol. 11, № 10. P. 3688–3709.

15. Efficient and smart hybrid coatings for active corrosion protection of magnesium alloys / A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.S. Marchenko [et al.] // J. Magnes. Alloy. 2025. Vol. 13, № 9. P. 4475–4499.

16. Ituen E.B. N-acetyl cysteine based corrosion inhibitor formulations for steel protection in 15% HCl solution // Journal of Molecular Liquids. 2017. Vol. 246. P. 112–118.

17. Application of the EIS method to study the mechanism of the inhibitory effect of catechol on steel corrosion in an alkaline medium containing chlorides / V.E. Kasatkin, I.V. Kasatkina, L.P. Kornienko [et al.] // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2024. Vol. 13, № 1. P. 526–541.

18. Jafari H.t, Ameri E., Vakili M.H., Berisha A. Effect of OH position on adsorption behavior of Schiff-base derivatives in corrosion inhibition of carbon steel in 1 M HCl // Electrochemistry Communications. 2024. Vol. 159. P. 107653.

19. Enhancement of the corrosion resistance of the PEO-coated 5052 aluminum alloy by the chitosan film: Effects of solvent acids / Y. Li, C. Guo, C. Qi [et al.] // Progress in Organic Coatings. 2024. Vol. 192. P. 108495.

20. Zeng In vitro corrosion resistance and dual antibacterial ability of curcumin loaded composite coatings on AZ31 alloy: Effect of amorphous calcium carbonate / K. Xue, Y.-J. Li, T.-H. Ma [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. 2023. Vol. 649. P. 867–879.

Авторы выражают благодарность академику РАН С. В. Гнеденкову и члену-корреспонденту РАН С. Л. Синебрюхову за научное консультирование в ходе проведения работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN-2024-0001).

EDN FLEIBV

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ В ИССЛЕДОВАНИЯХ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО РЕГИОНА (НА БАЗЕ ИНСТИТУТА ХИМИИ ДВО РАН)

Н. С. Маркин¹, С. И. Иванников¹, И. С. Гордеев^{1, 2, 3}

¹ Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

² Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

³ Государственный университет «Дубна», г. Дубна, Россия

E-Mail: markkin.ns@gmail.com

Нарастающая проблема истощения богатых месторождений полезных ископаемых, характерная для современного мира, привела к повышению интереса к вовлечению в процессы переработки бедных, но сложных руд. К числу таких объектов, в частности, можно отнести отходы обогащения и переработки уже освоенных месторождений. Вовлечение подобных руд требует не только новых подходов к их обогащению, но и совершенствования методов анализа их вещественного состава. Для достоверного определения редкоземельных и благородных металлов в нетрадиционных источниках сырья необходимо привлечение высокочувствительных инструментальных методов, позволяющих минимизировать влияние формы нахождения аналита в образце и его химического окружения на результаты анализа.

Одним из наиболее чувствительных методов анализа горных пород является инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) [1]. Благодаря отсутствию необходимости в сложной химической пробоподготовке данный метод позволяет избежать потерь определяемых компонентов и загрязнения образцов, неизбежных при классических подходах к анализу. В качестве источника нейтронов для реализации ИНАА используют не только различные типы ядерных реакторов, но и менее мощные источники нейтронов, в частности, радионуклидные источники [2]. Несмотря на сниженные параметры по потоку нейтронов, мощности радионуклидных источников зачастую достаточно для решения обширного круга аналитических задач.

Примером установки на базе радионуклидного источника нейтронов ^{252}Cf (ОАО «ГНЦ НИИАР», Россия) служит комплекс, реализованный в Институте химии ДВО РАН. Данная установка ИНАА позволяет облучать пробы объемом до 100 см^3 , что обеспечивает высокую представительность анализа; общий объем одновременно облучаемых образцов во всей зоне активации составляет до 1800 см^3 [3].

Основным направлением исследований, проводимых на установке, является анализ сложных по вещественному составу руд и хвостов обогащения. С применением ИНАА в Институте химии ДВО РАН выполнен анализ лежалых хвостов обогащения золота (Балейская ЗИФ-2, г. Балей Забайкальского края). Впервые выполнена оценка содержания вольфрама в хвостах. Показано, что существующие оценки содержания золота в данных хвостах занижены практически в два раза.

ИНАА также был применен для оценки содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в хвостах обогащения монацита бывшего Новотроицкого рудоуправления (г. Балей, Забайкальский край). Показано, что содержание легких РЗЭ в отходах достигает 2000 г/т , что повышает инвестиционную привлекательность проектов комплексной утилизации хвостов для улучшения радиоэкологической ситуации на объекте [4].

С применением ИНАА выполнен анализ черносланцевых пород Прибалтийского сланцевого бассейна. Обнаружены повышенные, относительно кларкового уровня, содержания U, V, Mo, ряда РЗЭ. Установлено, что концентрация U в ряде проб достигает минимального промышленного уровня 300 г/т, что соответствует минимально промышленно значимым содержаниям [5].

Подтверждена сходимость метода с другими аналитическими подходами. В частности, на примере анализа хвостов обогащения ЗИФ-2 установлено согласие результатов определения Au, W, As, Sb, Mn, Na, полученных методом ИНАА в ИХ ДВО РАН и на установке ИРЕН (Лаборатория нейтронной физики, Объединенный институт ядерных исследований). При анализе графитоносных метаморфических пород Дальнего Востока РФ показана сходимость определения редкоземельных элементов (Sc, La, Sm, Eu, Dy) с результатами реакторного ИНАА (ВВР-М, ПИЯФ им. Б.П. Константинова). На примере анализа проб углей и аргиллитов подтверждена сходимость данных ИНАА ИХ ДВО РАН с результатами масс-спектрометрического анализа (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН).

Метод постоянно совершенствуется. В частности, ведутся работы по учету влияния микро- и макрокомпонентного состава пород на результаты ИНАА, а также по выявлению новых, ранее не учтенных источников погрешности анализа [3]. Новым направлением работ является разработка цифровой модели установки. На сегодняшний день отклонение результатов экспериментального и рассчитанного с применением метода Монте-Карло (PHITS) значений наведенной активности не превышает 20%, что подтверждает адекватность разработанной модели и открывает перспективы для ее использования при оптимизации условий облучения, уточнения метрологических характеристик установки и расширения ее функционала, в том числе на элементы, для которых отсутствуют государственные стандартные образцы.

Список литературы

1. Das D. D., Sharma N., Chawla P. A. Neutron activation analysis: An excellent nondestructive analytical technique for trace metal analysis // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2024. Vol. 54, №. 7. P. 2450-2466.
2. Munita C. S., Glascock M. D., Hazenfratz R. Neutron activation analysis: an overview // *Recent advances in analytical techniques.* 2019. Vol. 3. P. 179-227
3. Ivannikov S. [et al.] Determination of uranium-238 in solid materials of various compositions by instrumental neutron activation analysis with a radionuclide neutron source based on Cf-252 // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332. №. 9. P. 3753-3761.
4. Markin N. [et al.] Searching ways to safely dispose of stale monazite enrichment tailings // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2025. Vol. 32. №. 15. P. 9884-9900.

5. Ivannikov S. [et al.] Application of instrumental neutron activation analysis (INAA) with a californium neutron source for the determination of valuable metals in black shales of the Baltic Paleobasin // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2026. P. 1-14.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН № 0205-2026-0002.

EDN FEVFQY

ИММОБИЛИЗАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНТРАЦИКЛИНОВОГО АНТИБИОТИКА С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ОРТОПЕДИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

М. В. Машурова¹, А. А. Голышева^{1,2}, Е. П. Николайчук^{1,2}

¹ Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

² Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
E-Mail: mashurova.mv@yandex.com

При лечении злокачественных новообразований (ЗНО) костей часто возникает необходимость прибегнуть к хирургическому вмешательству с последующим эндопротезированием. При этом риск возможных осложнений в виде отторжения, развития инфекции и т. д. увеличивается из-за дисрегуляции иммунных процессов на фоне химиотерапии. В связи с этим, данная группа пациентов нуждается в имплантационных материалах нового поколения, обладающих как антибактериальными, так и противораковыми свойствами. Одним из методов усовершенствования имплантационных материалов является создание биоактивных гибридных покрытий.

Ранее проведенные нами исследования демонстрируют возможность внедрения в гибридные покрытия различных биоактивных агентов, в том числе традиционных и закрепившихся на рынке антибиотиков, в частности ванкомицина [2]. Тем не менее, существуют и другие антибактериальные агенты для потенциального внедрения, более подходящие в контексте ЗНО костей. Одним из таких является LСТА-2034 – синтетический аналог антрациклиновых антибиотиков [3]. Золотым стандартом данной группы лекарств является доксорубин – антибиотик, используемый в химиотерапии, чье применение ограничено органной токсичностью и часто развивающейся резистентностью [4]. Эти побочные эффекты заставляют научное сообщество искать способы создания новых антрацик-

линовых антибиотиков с улучшенными терапевтическими свойствами, одним из которых и является LCTA-2034. Вещество демонстрирует высокую антибактериальную активность в отношении типичной грамположительной флоры кожных покровов человека, в том числе к штаммам, резистентным к ванкомицину [3]. Но, помимо ожидаемой антибактериальной активности, LCTA-2034 обладает выраженным противораковым эффектом, угнетая рост опухоли путем образования комплекса с ДНК и топоизомеразой I, что блокирует переход клеточного цикла из фазы G2 в M и ведет к деградации ДНК опухолевой клетки [3]. В ходе ранних исследований вещество также продемонстрировало антипролиферативную активность против лекарственно-устойчивых аналогов стандартных клеточных линий, эффективно препятствуя двум основным молекулярным детерминантам резистентности к доксорубину: сверхэкспрессией Pgp и инактивацией p53 [3]. Учитывая вышесказанное, в данной работе на перспективные магниевые имплантаты с предварительно нанесенным кальций-фосфатным ПЭО-покрытием был иммобилизован LCTA-2034 при помощи полидофамина.

В качестве образцов были взяты пластины магниевого сплава MA20 размером $8 \times 8 \times 1 \text{ мм}^3$. На образцах было сформировано ПЭО-покрытие в условиях, ранее подробно описанных нами в работе [1, 2]. Для обеспечения эффективного внедрения биоактивного вещества в ПЭО-покрытие было решено добавить дополнительный агент, способный обеспечить химическую пришивку вещества помимо физической адсорбции. В роли данного агента выступил уже использованный в наших предыдущих работах полидофамин (ПДА) [1, 2]. Был приготовлен раствор ПДА в TRIS-HCL буфере с концентрацией 2 мг/мл. Затем раствор (5 мл на образец) и магнитные мешалки поместили в мерные стеклянные цилиндры, по одному образцу в цилиндр. Затем цилиндры с образцами поместили на магнитную мешалку со скоростью 200 об/мин при комнатной температуре. Через 2 часа образцы извлекли, промыли деионизированной водой и высушили на воздухе в течение 4–6 часов. Далее был приготовлен раствор LCTA-2034 в TRIS-HCL буфере с концентрацией 2 мг/мл. Как в вышеописанной схеме образцы поместили в мерные цилиндры и оставили на 2 часа при аналогичных условиях. По итогам проведенных манипуляций было сформировано 4 группы образцов: со слоем ПДА после 1 промывки (группа №1), со слоем ПДА после 6 промывок (группа №2), со слоем ПДА и LCTA-2034 после 1 промывки (группа №3) и со слоем ПДА и LCTA-2034 после 6 промывок (группа №4). Состав сформированного покрытия был исследован методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO 40 (Carl Zeiss, Германия) с прибором INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания) и рентгеновской фотоэлектронной спек-

троскопии (РФЭС) с помощью спектрометра Specs с анализатором Phoibos (SPECS, Germany).

В результате анализа данных РФЭС в образцах всех четырех групп достоверно установлено наличие гидроксиапатита и полидофамина. При этом в группах №3 и №4 наблюдается заметное перераспределение относительных концентраций: снижение доли состояний атомов гидроксиапатита (Ca, P, O) и перераспределение доли атомов углерода, выражающееся в увеличении доли углерода в состоянии C-C и C-H. Исходя из этого можно сделать вывод о присутствии в составе покрытия LСТА-2034, который имеет в своей структуре множество C-C связей, что результировалось в увеличении доли соответствующего состояния углерода, а также привело к снижению доли атомов гидроксиапатита. При этом стоит отметить то, что между группами №3 и №4 значимого различия в относительных концентрациях данных атомов не наблюдается. Следовательно, более интенсивная промывка образцов из группы №4 существенно не повлияла на количество LСТА-2034 на поверхности, что свидетельствует о химическом сцеплении, опосредованном, предположительно, наличием ПДА. Эти выводы также подкрепляются результатами ЭДС, позволившей установить увеличенное процентное содержание атомов углерода в группах №3 и №4 относительно групп №1 и №2.

Таким образом, можно утверждать, что разработанный подход нанесения LСТА-2034 позволяет эффективно внедрять данное вещество в гибридные покрытия, сформированные на ортопедических имплантатах. Планируются дальнейшие исследования по разработке данной темы, включающие в себя физико-химические тесты, а также эксперименты *in vitro* и *in vivo*.

Список литературы

1. Nadaraia M. A. [et al.] Menaquinone-containing PDA-PEO coatings reduce corrosion of magnesium implants //Surfaces and Interfaces. 2026. С. 108613.
2. Piatkova M. A. [et al.] Hybrid surface layers with antibacterial and anti-inflammatory activity for implants materials //Journal of Magnesium and Alloys. 2025. Т. 13. №. 5. С. 2343-2357.
3. Shchekotikhin A. E. [et al.] Discovery of antitumor anthra [2, 3-b] furan-3-carboxamides: Optimization of synthesis and evaluation of antitumor properties // European journal of medicinal chemistry. 2016. Т. 112. С. 114-129.
4. Sinha S. J. [et al.] Emerging research and future directions on doxorubicin: a snapshot //Asian Pacific journal of cancer prevention: APJCP. 2025. Т. 26. №. 1. С. 5.

Исследование выполнено в рамках государственного задания FWFN-2025-0001 Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ И Fe_2O_3 ДЛЯ НАТРИЙ- ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А. И. Неумоин, А. А. Соколов, Д. П. Опра

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
e-mail: anton645@inbox.ru

Сегодня для натрий-ионных аккумуляторов (НИА) активно разрабатываются новые анодные материалы. Перспективным классом соединений в данном контексте являются титанаты натрия гомологического ряда $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 2-9$). Важным преимуществом этой группы веществ является подходящий с точки зрения безопасности потенциал внедрения натрия и стабильность структуры в процессах де-/натрирования, обеспечивающая высокий циклический ресурс. Однако титанаты по величине удельной емкости заметно уступают неграфитизируемому углероду. Так наиболее энергоемкий из них трититанат натрия, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, имеет теоретическую удельную емкость 177 мА·ч/г. Высокодисперсные оксиды железа активно применяются в различных областях. Их привлекательность объясняется распространенностью, дешевизной, экологичностью, несложностью получения. Оксиды железа относятся к классу высокоэнергоемких анодных материалов. Так теоретическая удельная емкость Fe_2O_3 равна 1007 мА·ч/г, что в 5 раз больше, чем у $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Недостатком таких веществ в роли анода НИА является небольшой циклический ресурс.

В результате настоящего исследования впервые получен композитный материал на основе наночастиц $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и Fe_2O_3 . Синтез проведен в одну стадию гидротермальной обработкой TiO_2 и FeCl_3 в концентрированном растворе NaOH .

Электронно-микроскопические исследования показали, что материал образован микроразмерными агломератами, которые собраны из наночастиц трубчатой и сферической формы. Внутренний диаметр нанотрубок равен 3–5 нм, внешний – 7–11 нм. На ВРПЭМ-изображении нанотрубки видны кристаллографические плоскости (201) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с межплоскостным расстоянием $\sim 3,6$ Å. Наносферические частицы, содержащиеся в $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{O}_3$, можно разделить на две группы. Для первой группы наносфер характерен средний диаметр около 50 нм. Визуализация поверхности этих наносфер в режиме ВРПЭМ обнаруживает кристаллические плоскости с межплоскостным расстоянием 3,7 Å, что отвечает отражению (012) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В другой группе сферических наночастиц диаметром около 5 нм на-

блюдаются межплоскостные расстояния 2,51 и 2,94 Å, которые могут быть отнесены к кристаллическим плоскостям (311) и (220) γ -фазы Fe_2O_3 .

Результаты рентгенофазового анализа показали, что состав материала представлен трититанатом натрия моноклинной сингонии (пр. группа $P2_1/m$, параметры ячейки $a = 8,571$ Å, $b = 3,804$ Å, $c = 9,135$ Å, $\beta = 101,57^\circ$) и альфа-фазой оксида железа(III) с ромбической ячейкой ($R\bar{3}c$, $a = 5,032$ Å, $c = 13,733$ Å). Присутствия гамма-фазы Fe_2O_3 не зафиксировано, что может быть связано с ее малым количеством.

Композит $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет улучшенную оптическую активность и уменьшенную ширину запрещенной зоны (2,19 эВ) в сравнении с $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (3,29 эВ). Фиксируемое улучшение оптоэлектронных свойств композитного материала вызвано, по всей видимости, наличием в нем гетероперехода между фазами $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и Fe_2O_3 . Ширина запрещенной зоны α/γ -фазы оксида железа(III) составляет 1,9–2,2 эВ. Для трититаната натрия расчетное значение E_g равно ~3,3 эВ.

Испытания в натриевой полуячейке показали, что композит $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{O}_3$ демонстрирует обратимую емкость 220 мА·ч/г при плотности тока 0,1С, что выше, чем у $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (145 мА·ч/г). При высоких токовых нагрузках 3С и 4С обратимая емкость нанокompозитного материала (65 и 50 мА·ч/г соответственно) значительно больше, чем у $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (20 и 10 мА·ч/г). Композит $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{O}_3$ продемонстрировал хорошую циклируемость, показав стабильную удельную емкость на уровне 90 мА·ч/г на протяжении 1000 циклов заряда-разряда при плотности тока 2С. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и Fe_2O_3 по отдельности показали меньшие значения емкости в ходе тестов при 2С: примерно 40 и 55 мА·ч/г на 175 цикле соответственно.

Работа проведена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН (тема № FWFN-2025-0004).

За участие в проведении экспериментов и обсуждении результатов авторы выражают благодарность академика РАН С.В. Гнеденкову и члена-корреспондента РАН С.Л. Синебрюхову.

САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИЕСЯ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ АКТИВНОЙ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ: ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ, МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ

А. Д. Номеровский, А. С. Гнеденков

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: *nomerovskii.ad@outlook.com*

Защита металлов от коррозии является ключевой задачей для их эффективного и безопасного применения в различных областях промышленности и медицины. Магниевые сплавы привлекают значительное внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию свойств: высокой удельной прочностью, низкой плотностью, а также биосовместимости и способности к биорезорбции [1–3]. Близость механических характеристик магния к костной ткани делает его перспективной альтернативой титановым сплавам в имплантационной хирургии. Однако высокая электрохимическая активность магния в хлоридсодержащих средах приводит к быстрой деградации материала, сопровождающейся выделением водорода, что существенно ограничивает его практическое применение и может вызывать негативные последствия при имплантации [4].

Одним из наиболее эффективных методов защиты магневых, алюминиевых и титановых сплавов является формирование керамикоподобных покрытий методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [5–9]. ПЭО-покрытия обладают высокой адгезией к подложке и обеспечивают значительное повышение коррозионной стойкости. Однако присущая им пористость, с одной стороны, неизбежно приводит к проникновению агрессивной среды к поверхности металла, но с другой – открывает возможности для последующей модификации путем импрегнации покрытия ингибиторами коррозии и формирования дополнительных антикоррозионных слоев [10–13].

В современном материаловедении разрабатываются различные стратегии улучшения защитных свойств ПЭО-покрытий [14,15]. Перспективным направлением является создание на основе пористой ПЭО-матрицы пленки из слоистых двойных гидроксидов (СДГ), структура которых позволяет интеркалировать ингибиторы коррозии и обеспечивать их контролируемое высвобождение при нарушении целостности покрытия, придавая ему свойства самозалечивания [16–18]. Другим подходом является импрегнация ПЭО-слоя экологически безопасными ингибиторами коррозии с после-

дующим нанесением полимерного покрытия, которое предотвращает преждевременный выход ингибитора и обеспечивает дополнительную барьерную защиту [19, 20].

В качестве ингибиторов коррозии для магниевых сплавов в данной работе рассматриваются: олеат натрия, являющийся биосовместимым веществом и выбранный для интеркаляции в СДГ-слой, сформированный на поверхности ПЭО-покрытия [21–23]; карбоксилаты (фумарат, гликолят и глюконат натрия), относящиеся к эффективным «зеленым» ингибиторам для защиты магниевых сплавов от коррозии [17,24] и выбранные для импрегнации пористой кальций-фосфатной ПЭО-матрицы. Для пролонгирования действия ингибиторов и повышения биосовместимости имплантационного материала в качестве дополнительного слоя был нанесен биodeградируемый полимер – поликапролактон [25, 26].

Таким образом, целью настоящего исследования является разработка способа формирования и установление антикоррозионных свойств гибридных покрытий, полученных на поверхности магниевых сплавов при использовании двух стратегий модификации базового ПЭО-слоя: (1) посредством формирования на поверхности и в пористой части ПЭО-матрицы СДГ-слоя, обработанного олеатом натрия, и (2) путем импрегнации ПЭО-покрытия карбоксилатами с последующим нанесением слоя поликапролактона. В работе оцениваются защитные свойства полученных покрытий, их способность к самозалечиванию дефектов в условиях, моделирующих среду организма.

На рисунке 1 представлены оптические изображения и SVET-карты, отражающие распределение локальной плотности тока, для образцов с покрытием. Анализ полученных данных свидетельствует о высокой электрохимической активности образцов в зонах искусственных дефектов покрытий, не содержащих ингибитор коррозии: ПЭО и ПЭО-СДГ. Для данных образцов наблюдается формирование выраженных анодных и катодных областей с высокой плотностью локального тока, что ускоряет распространение коррозии. В работе были сформированы два типа олеатсодержащих покрытий: первый тип получен в одну стадию при добавлении ингибитора коррозии в процессе синтеза СДГ-слоя (ПЭО-СДГ(олеат)), второй – в две стадии путем обработки ингибитором коррозии образца после создания пленки из слоистых двойных гидроксидов (ПЭО-СДГ-олеат). Введение олеата натрия в состав СДГ-содержащего покрытия значительно снижает коррозионную деградацию материала. Для образцов с покрытием, содержащим ингибитор коррозии, электрохимическая активность снижается в процессе 24 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl. Высокий уровень защитных свойств проявило покрытие, полученное в одну стадию с использованием олеата натрия (ПЭО-СДГ(олеат)). На SVET-картах данного образца наблюдается снижение интенсивности и площади локальных катодных и анодных зон после 24 ч вы-

держки. Установлено уменьшение диапазона значений, отражающих распределение локальной плотности тока по поверхности образцов с ингибиторсодержащим покрытием: большинство измеренных значений располагаются в области $0 - 2 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$.

На основании комплексного анализа экспериментальных данных для олеатсодержащих покрытий предложен механизм самовосстановления. При возникновении дефекта происходит инициация коррозионного процесса магниевого сплава с выделением ионов Mg^{2+} . Ингибитор коррозии, внедренный в структуру LDH-слоя и непосредственно в ПЭО-покрытие, высвобождается и взаимодействует с ионами магния, формируя на поверхности дефекта малорастворимый олеат магния. Образующийся слой пассивирует дефектную зону, блокируя дальнейшее проникновение агрессивной среды и подавляя коррозионные процессы.

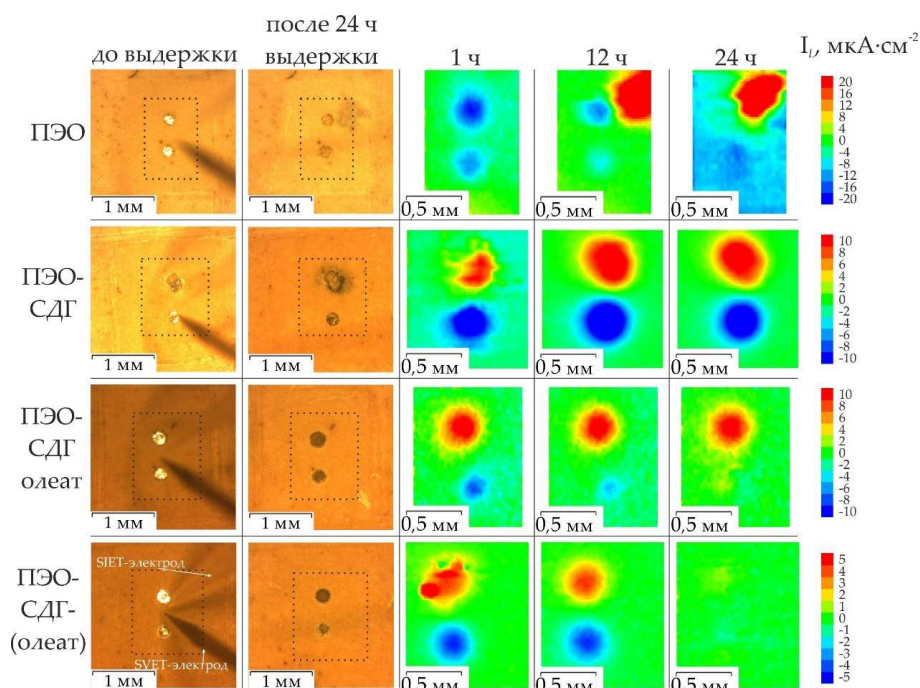


Рис. 1. Оптические изображения и SVET-карты распределения локальной плотности тока для образцов с различными покрытиями после 1, 12 и 24 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl

В представленном исследовании также разработаны гибридные покрытия для магниевых сплавов, содержащие ингибиторы коррозии на основе карбоксилатов в матрице ПЭО-слоя и покрытые полимерным материалом (поликапролактоном). Установлено, что присутствие ингибиторов в пористой структуре покрытия существенно замедляет коррозионные

процессы. Наибольшую эффективность действия продемонстрировал фу-марат натрия, присутствие которого в составе покрытия обеспечивает снижение электрохимической активности материала и стабилизацию кор-розионного поведения сплава в хлоридсодержащих средах. Показано, что при локальных повреждениях покрытия реализуется механизм самовос-становления: ингибитор высвобождается из пор, взаимодействует с по-верхностью сплава и продуктами коррозии, формируя защитный слой в области дефекта и предотвращая дальнейшее распространение коррозии.

Полученные результаты открывают перспективы для создания биоре-зорбируемых имплантатов с прогнозируемым сроком службы, соответ-ствующим периоду восстановления костной ткани. Разработанный подход к формированию антикоррозионного слоя может быть адаптирован для за-щиты других металлов и сплавов, эксплуатируемых в агрессивных сре-дах. Более того, предложенный способ создания покрытия, является акту-альным для обработки не только медицинских изделий, но и деталей, ис-пользуемых в промышленности, в областях, где требуется сочетание био-совместимости и коррозионной стойкости материала.

Список литературы

1. Effect of medium renewal mode on the degradation behavior of Mg alloys for biomedical applications during the long-term in vitro test / Liu M., Zhang Q., Tang X. [et al.] // *Corros. Sci.* 2024. Vol. 229. P. 111851. DOI: 10.1016/j.corsci.2024.111851.
2. Structure-function integrated biodegradable Mg/polymer composites: Design, manufacturing, properties, and biomedical applications / X. Wang, C. Wang, C. Chu [et al.] // *Bioact. Mater.* 2024. Vol. 39. P. 74–105. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2024.05.024.
3. Effects of Plasma Surface Modification of Mg-2Y-2Zn-1Mn for Biomedical Applications / M. Shekargoftar, S. Ravanbakhsh, V.S. de Oliveira [et al.] // *Materialia*. 2024. P. 102285. DOI: 10.1016/j.mtla.2024.102285.
4. The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplan- tation mortality of rats / D. Noviana, D. Paramitha, M.F. Ulum [et al.] // *J. Orthop. Transl.* 2016. Vol. 5. P. 9–15. DOI: 10.1016/j.jot.2015.08.003.
5. A review of effective strides in amelioration of the biocompatibility of PEO coatings on Mg alloys / A. Fattah-alhosseini, R. Chaharmahali, K. Babaei [et al.] // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, № 9. P. 2354–2383. DOI: 10.1016/j.jma.2022.09.002.
6. Saji V.S. Advances in plasma electrolytic oxidation (PEO) on metal-matrix composites (MMCs) – A critical review // *Chem. Eng. J.* 2024. Vol. 498. P. 155066. DOI: 10.1016/j.cej.2024.155066.
7. Corrosion of the Welded Aluminium Alloy in 0.5 M NaCl Solution. Part 2: Coating Protection / A. Gnedenkov, S. Sinebryukhov, D. Mashtalyar [et al.] // *Materials (Basel)*. 2018. Vol. 11, № 11. P. 2177. DOI: 10.3390/ma11112177.

8. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана / С.В. Гнеденков, О.А. Хрисанфова, С.Л. Синебрюхов [и др.] // Коррозия: материалы, защита. 2007. Vol. 2. P. 20–25.
9. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, О.А. Хрисанфова [и др.] // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. P. 35–46.
10. In-situ LDHs growth on PEO coatings on AZ31 magnesium alloy for active protection: Roles of PEO composition and conversion solution / G. Zhang, L. Wu, M. Serdechnova [et al.] // J. Magnes. Alloy. 2023. Vol. 11, № 7. P. 2376–2391. DOI: 10.1016/j.jma.2021.09.001.
11. Microscale morphology and properties of the PEO-coating surface / A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, D.V. Mashtalyar [et al.] // Phys. Procedia. 2012. Vol. 23, № 2011. P. 98–101. DOI: 10.1016/j.phpro.2012.01.025.
12. Moreno L., Mohedano M., Arrabal R., Matykina E. Development and screening of (Ca-P-Si-F)-PEO coatings for biodegradability control of Mg-Zn-Ca alloys // J. Magnes. Alloy. 2022. Vol. 10, № 8. P. 2220–2237. DOI: 10.1016/j.jma.2021.12.011.
13. Synergistic chelating agents for in-situ synthesis of Mg-Al LDH films on PEO treated Mg alloy / Q. Chen, X. Lu, M. Serdechnova [et al.] // J. Magnes. Alloy. 2024. Vol. 13, № 10. P. 4997–5014. DOI: 10.1016/j.jma.2024.05.015.
14. Самозалечивающиеся покрытия для защиты функциональных материалов от коррозии / А.С. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.С. Марченко [и др.] // Стратегии формирования, механизм действия. 2025. 358 p. DOI: 10.22184/978-5-94836-717-0.
15. Efficient and smart hybrid coatings for active corrosion protection of magnesium alloys / A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.S. Marchenko [et al.] // J. Magnes. Alloy. 2025. Vol. 13, № 9. P. 4475–4499. DOI: 10.1016/j.jma.2025.07.017.
16. Self-healing plasma electrolytic oxidation (PEO) coating developed by an assembly of corrosion inhibitive layer and sol-gel sealing on AA2024 / S. Akbarzadeh, L.B. Coelho, L. Dangreau [et al.] // Corros. Sci. 2023. Vol. 222. P. 111424. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111424.
17. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application / A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, A.D. Nomerovskii [et al.] // J. Magnes. Alloy. 2024. Vol. 12, № 7. P. 2909–2936. DOI: 10.1016/j.jma.2024.07.004.
18. Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy / A.S. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, A.D. Nomerovskii [et al.] // J. Magnes. Alloy. 2023. Vol. 11, № 10. P. 3688–3709. DOI: 10.1016/j.jma.2023.07.016.
19. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K. Impressive strides in amelioration of corrosion and wear behaviors of Mg alloys using applied polymer coatings on PEO porous coatings: A review // J. Magnes. Alloy. 2022. Vol. 10, № 5. P. 1171–1190. DOI: 10.1016/j.jma.2022.01.015.
20. A multifunctional polymeric coating incorporating lawsone with corrosion resistance and antibacterial activity for biomedical Mg alloys / H. Asadi, B. Suganthan, S. Ghalei [et al.] // Prog. Org. Coatings. 2021. Vol. 153. P. 106157. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106157.

21. Improving the corrosion protection ability of epoxy coating using CaAl LDH intercalated with 2-mercaptobenzothiazole as a pigment on steel substrate / M. Tabish, J. Zhao, J. Wang [et al.] // Prog. Org. Coatings. 2022. Vol. 165. P. 106765. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106765.

22. Photocatalytic performance of Ni-Al LDH @Ag₂XO₄ (X = Cr, Mo, and W) nanocomposites under visible light / G. Salehi, M. Bagherzadeh, M. Hajilo [et al.] // Mater. Res. Bull. 2025. Vol. 182. P. 113171. DOI: 10.1016/j.materresbull.2024.113171.

23. In vitro performance of a LDH nano capsules in-situ incorporated PEO coating loaded with naproxen sodium on Mg alloy / J. Han, J. Xia, H. San [et al.] // Corros. Sci. 2025. Vol. 244. P. 112625. DOI: 10.1016/j.corsci.2024.112625.

24. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors / S.V. Lamaka, B. Vaghefinazari, D. Mei [et al.] // Corros. Sci. 2017. Vol. 128. P. 224–240. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.07.011.

25. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Kaseem M. Corrosion behavior amelioration of Ti-based alloys by the hybrid plasma electrolytic oxidation (PEO)/polymer coatings: A review // Hybrid Adv. 2024. Vol. 5. P. 100151. DOI: 10.1016/j.hybadv.2024.100151.

26. A multifunctional polymeric coating incorporating lawsone with corrosion resistance and antibacterial activity for biomedical Mg alloys / H. Asadi, B. Suganthan, S. Ghalei [et al.] // Prog. Org. Coatings. 2021. Vol. 153. P. 106157. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106157.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN-2024-0001).

Авторы выражают благодарность академику РАН С. В. Гнеденкову и члену-корреспонденту РАН С. Л. Синябрюхову за научное консультирование в ходе проведения работы.

EDN BLSBJX

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ В ОТЛОЖЕНИЯХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ВЭЖХ/МС

М. Г. Патрушев

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: patrushev@ich.dvo.ru

Добыча и первоначальная подготовка нефти зачастую осложняются образованием эмульсий типа «нефть в воде» и «вода в нефти». В 2015 – 2022 гг. в технологическом оборудовании нефтедобывающих платформ

ООО «Сахалинская Энергия» было обнаружено образование стойких водонефтяных эмульсий и большого количества полимерообразных осадков. В результате компонентного анализа состава образующихся отложений, было установлено, что одной из причин образования отложения могут быть кальциевые соли нафтенных кислот.

Нафтенновые кислоты (НК) представляют собой класс алициклических монокарбоновых и, в меньшей степени, дикарбоновых кислот. Данные соединения характеризуются наличием насыщенных пяти- и шестичленных углеводородных циклов и входят в число основных кислородсодержащих компонентов нефти. Содержание НК в нефти составляет от 0,01 до 3 мас. %, при этом значительная их часть (до 80 %) концентрируется в газойлевой фракции и мазуте [1]. В природных условиях НК могут существовать в виде моно-, би- или трициклических структур, в которых карбоксильная группа связана с циклом непосредственно либо через углеродную цепь.

Помимо «традиционных» НК, в составе нефти идентифицированы тетрациклические нафтенновые кислоты, характеризующиеся протяженной углеродной цепью (преимущественно состоящей из 80 атомов углерода) и молекулярной массой около 1230 Да (рис. 1). Указанные соединения получили наименование высокомолекулярных нафтенновых кислот (ВНК; в англоязычной литературе – ARN-acids) [2]. Впервые ВНК были выделены и охарактеризованы из состава кальциевых нафтенатных отложений, сформировавшихся на месторождении Хейдрун (Норвегия) [3]. Результаты исследований, проведенных на ряде месторождений в акваториях Великобритании, Норвегии, Западной Африки и Южной Америки [4, 5], свидетельствуют о том, что высокомолекулярные нафтенаты являются основным органическим компонентом осадков, образующихся на нефтепромысловом оборудовании. Присутствие даже незначительных количеств ВНК (несколько ppm) в нефти служит индикатором высокого риска формирования трудноудаляемых отложений в процессах добычи и переработки углеводородного сырья, что представляет собой серьезную технологическую проблему для нефтяной отрасли [4, 6]. В России ВНК были обнаружены в отложениях морских нефтедобывающих платформ проекта «Сахалин-2» [8, 9].

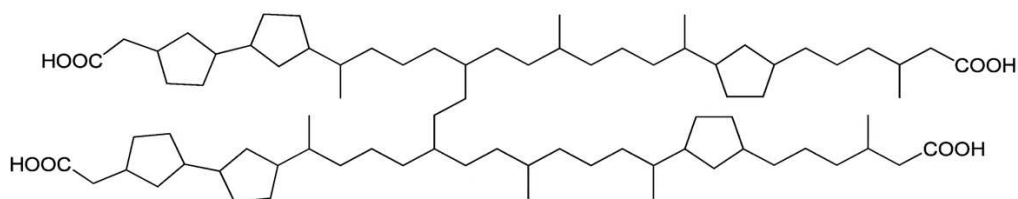
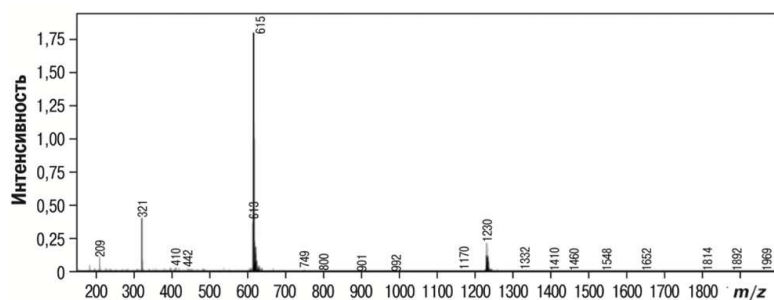
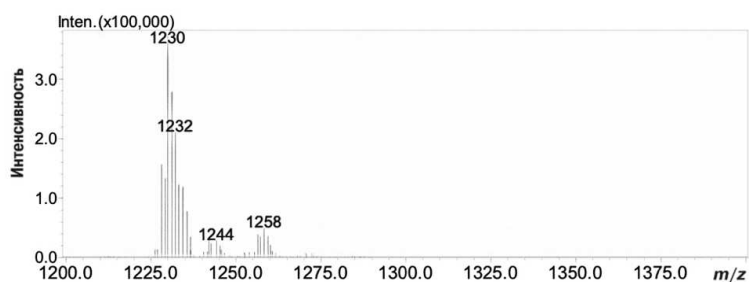


Рис. 1. Вариант структуры ARN-кислоты

Первоначальная идентификация ВНК, содержащихся в образцах отложений из технологических аппаратов на платформе ООО «Сахалинская Энергия» было произведена методом ИК-спектроскопии. Для подтверждения результатов ИК-спектроскопии и идентификации высокомолекулярных нафтеновых кислот применяли метод ВЭЖХ/МС. Анализ выполняли на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20Ac масс-спектрометрическим детектором Shimadzu LCMS-2010EV, оснащенным источником ионизации распылением в электрическом поле (электроспрей), в режиме регистрации отрицательных ионов. Наличие сигналов с отношением массы иона к его заряду m/z , равным 1227–1235 ($[M+H]^+$) и 613–617 ($[M+2H]^{2+}$), свидетельствует о присутствии высокомолекулярных нафтеновых кислот (рис. 2).



a



б

Рис. 3. Масс-спектры высокомолекулярных нафтеновых кислот:
 а – ионизация распылением в электрическом поле;
 б – химическая ионизация при атмосферном давлении

Дополнительно исследование проводили методом масс-спектроскопии с химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI). В случае применения APCI признаком присутствия высокомолекулярных нафтеновых кислот служат сигналы в диапазоне m/z 1227–1235. Помимо этого, использование APCI обеспечивает более высокую интенсивность сигнала анализируемых соединений по сравнению с электроспреем (рис. 2).

В связи с тем, что непосредственная работа с нафтеновыми кислотами затруднена их высокой адгезионной способностью, анализу подвергали высокомолекулярные нафтеновые кислоты, предварительно переведенные в тетраметиловые эфиры. С этой целью смесь нафтеновых кислот метилировали раствором HCl в сухом метаноле. В круглодонную колбу помещали образцы нафтеновых кислот, добавляли 5 мл HCl в метаноле и кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч. После охлаждения реакционную смесь разбавляли водой и экстрагировали метиловые эфиры нафтеновых кислот диэтиловым эфиром. Полученные метиловые эфиры анализировали методом ВЭЖХ/МС на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20A с масс-спектрометрическим детектором Shimadzu LCMS-2010EV, оснащенный источником ионизации распылением в электрическом поле (электроспрей), в режиме регистрации положительных ионов. Разделение осуществляли на колонке Shim-pack CLC-TMS с использованием элюента – смеси изопропанол–метанол–вода (55:44:1) при скорости потока 1 мл/мин. Присутствие тетраметиловых эфиров высокомолекулярных нафтеновых кислот определяли по ионам с m/z 1307–1315 (рис. 3).

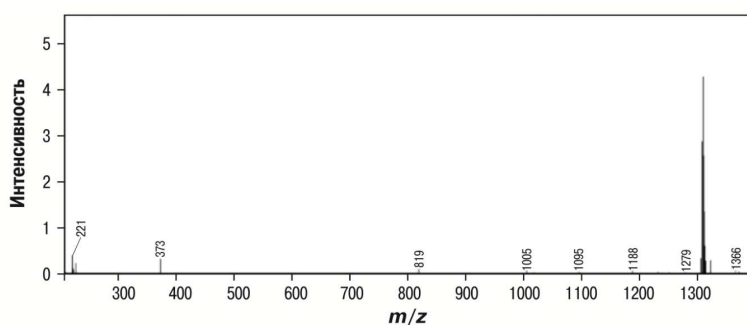


Рис. 3. Масс-спектр метиловых эфиров высокомолекулярных нафтеновых кислот

Результаты исследований однозначно подтверждают наличие нафтеновых кислот в исследуемых образцах.

Список литературы

1. Analysis of 'ARN' naphthenic acids by high temperature gas chromatography and high-performance liquid chromatography / B.E. Smith, P.S. Sutton, C.A. Lewis [et al.] // *J. Sep. Sci.* 2007. Vol. 30. P. 375–380. DOI: 10.1002/jssc.200600266.
2. Characterization of naphthenic acids in crude oil samples. A literature review / E. V. Barros, P. R. Filgueiras, V. Lacerda [et al.] // *Fuel*. 2022. Vol. 319, N 8. 123775. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123775.
3. The discovery of high-molecular-weight naphthenic acids (ARN acid) responsible for calcium naphthenate deposits / T.D. Baugh, K.V. Grande, H. Mediaas [et al.] // *SPE J.* 2005. N 93011. DOI: 10.2118/93011-MS.

4. Calcium naphthenate solid deposit identification and control in off-shore Nigerian fields / P. Juyal, C. Igwebueze, L. Oduola [et al.] // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Texas, USA, 2013. N SPE-164055.

5. Gallup D.L., Star J. Soap slugs: aggravating factors and mitigation measures // 6th International Symposium on Oilfield Scale. Aberdeen, UK, 2004. N SPE-87471.

6. Calcium naphthenates in complex production systems—evaluation and chemical inhibition challenges / D. A. Nichols, F. F. Rosario, M. C. Bezerra [et al.] // SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition. Aberdeen, UK, 2014. N SPE-169756-MS.

7. Archaeal C80 isoprenoid tetraacids responsible for naphthenate deposition in crude oil processing / B.F. Lutnaes, Ø. Brandal, J. Sjöblom [et al.] // Org. Biomol. Chem. 2006. Vol. 4 (4). P. 616–620. DOI: 10.1039/b516907k.

8. Задорожный П. А., Полякова Н. В., Суховерхов С. В. Выделение и идентификация высокомолекулярных нафтеновых кислот из отложений нефтепромыслового оборудования: сборник трудов IX Международной конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». Томск, 2021. С. 15.

9. Идентификация высокомолекулярных нафтеновых кислот в нефти и способы управления отложениями их кальциевых солей на платформах проекта «Сахалин-2» / Р. У. Кунаев, И. О. Глухова, М. Г. Патрушев [и др.] // Нефтяное хозяйство. 2023. № 3. С. 89–94. DOI: 10.24887/0028-2448-2023-3-89-94.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН FWFN-2025-0002.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХ ДВО РАН. Автор благодарит за помощь при проведении работ сотрудников молекулярного анализа С. В. Суховерхова, П. А. Задорожного и Н. В. Полякову.

EDN OYBDWU

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИФТОРИДНОГО АНИОНА НИОБИЯ КАК ПЕРВЫЙ ЭТАП РАЗРАБОТКИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ

Д. О. Пикалов

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

E-mail: dimpiks95@gmail.com

Оксифторидные стекла на основе соединений оксифторниобата представляют значительный интерес для фотоники и оптоэлектроники благо-

даря своим уникальным оптическим характеристикам в широком спектральном диапазоне. Однако атомистическое моделирование их структуры и свойств методами классической молекулярной динамики (МД) ограничено отсутствием точных эмпирических потенциалов, способных корректно описать сложный характер химической связи в системе Nb–O–F–Ba–M. С другой стороны, методы электронной структуры высокого уровня, такие как CCSD(T) дают «золотой стандарт» точности, но их вычислительная стоимость ($O(N^7)$) делает прямое моделирование аморфных структур на их основе невозможным. Прорывным решением является использование ML потенциалов межатомного взаимодействия, которые обучаются на траекториях *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) и наследуют квантовую точность при затратах, близких к классическим силовым полям [1]. Данная работа представляет собой первый этап такого подхода в области фторидных и оксифторидных стекол: квантово-химическое исследование элементарного звена – аниона $[\text{NbOF}_5]^{2-}$. Дальнейшее исследование предполагает получение *aimd* траекторий системы $\text{NbO}_2\text{F}-\text{BaF}_2$.

В работе проведено многоуровневое исследование электронной структуры аниона $[\text{NbOF}_5]^{2-}$. На первом этапе выполнена оптимизация геометрии и расчет колебательных спектров с использованием гибридного функционала PBE0 в комбинации с базисным набором def2-QZVPPD [2]. Выбор данного уровня теории (PBE0/def2-QZVPPD) обоснован его высокой точностью для структурных параметров соединений переходных металлов. Использование базиса четвертого дзета с диффузными функциями (def2-QZVPPD) необходимо для корректного описания анионной природы комплекса и минимизации ошибки неполноты базиса.

На втором этапе для верификации энергии основного состояния и оценки синглет-триплетного расщепления использован метод связанных кластеров с учетом одинарных, двойных и возмущающих тройных возбуждений в формулировке DLPNO-CCSD(T) [2]. Данный метод, реализованный в пакете ORCA 6.1.1, позволяет с высокой точностью воспроизводить канонический CCSD(T) для систем с сотнями атомов.

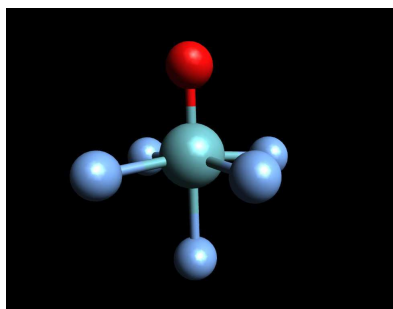


Рис. 1. Геометрия оксифторниобатного аниона

Оптимизация геометрии подтвердила ожидаемую искаженную октаэдрическую структуру с C_{4v} симметрией, с короткой терминальной связью Nb=O (1.74 Å) и заметным транс-влиянием: связь Nb–F, расположенная напротив оксогруппы, удлинена (2.09 Å) по сравнению с экваториальными связями (~1.97 Å). Индексы связи Майера (Nb–O: 1.98; Nb–F_{eq}: ~0.80; Nb–F_{trans}: 0.60) количественно подтверждают двойной характер связи металл-кислород и ослабление аксиальной фторидной связи.

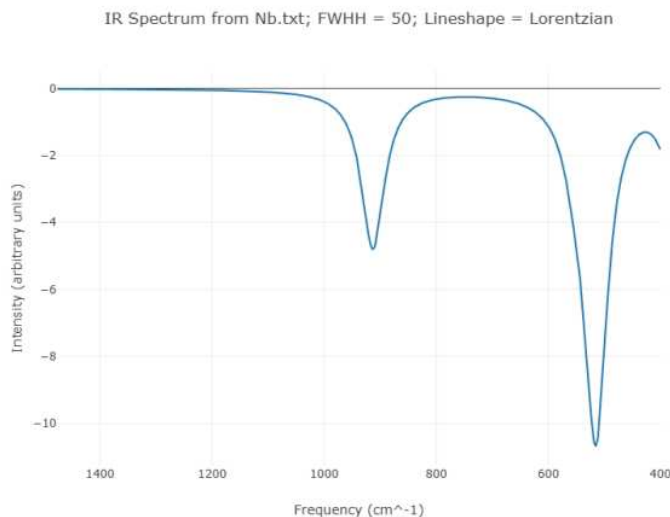


Рис. 2. ИК спектр поглощения оксифторниобатного аниона

Колебательный анализ показал отсутствие мнимых частот, что подтверждает нахождение структуры в минимуме на поверхности потенциальной энергии. Наиболее характеристичной является полоса валентного колебания Nb=O при 913 cm^{-1} с высокой интенсивностью, что является характерным значением. Две интенсивные полосы при $514\text{--}515\text{ cm}^{-1}$ соответствуют асимметричным валентным колебаниям экваториальных связей Nb–F.

Расчет методом DLPNO-CCSD(T) дал полную энергию основного синглетного состояния -631.245144 Hartree, с учетом поправки на триплетные возбуждения -0.082 Hartree. Сравнение с энергией триплетного состояния выполнено в рамках данной работы

Ключевым аргументом в пользу разработки ML-потенциалов является сопоставление вычислительных затрат. Прямой расчет энергии и сил для одной конфигурации $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ методом PBE0/def2-QZVPPD на 6 ядрах занимает порядка часов, тогда как аналогичный расчет методом DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVPP – дни. Для получения репрезентативной выборки AIMD-траекторий в несколько сотен пикосекунд требуется десятки тысяч

таких шагов. Это делает прямое использование метода связанных кластеров для генерации данных обучения ML-потенциала экономически целесообразным и технически реализуемым.

Следовательно, оптимальным является двухэтапный подход:

1. Генерация данных: Проведение длительных AIMD-траекторий с использованием функционалов DFT, решающих уравнение Шредингера за масштабируемое время ($O(N^3)$). Это позволяет исследовать конформационное пространство системы при различных температурах. Стоимость этого этапа велика, но конечна и реализуема на современных кластерных системах.

2. Аннотирование данных (дорогой этап, ограниченный): Выборка репрезентативных конфигураций из AIMD-траекторий и пересчет их энергии методом «золотого стандарта» DLPNO-CCSD(T). Эти высокоточные точки служат эталоном для финальной настройки ML-потенциала или для коррекции ошибок метода DFT. Количество таких точек на порядки меньше, чем шагов AIMD, что делает этот этап экономически оправданным.

Таким образом, вычислительные ресурсы распределяются оптимально: основная работа по разведке конформационного пространства выполняется на уровне DFT, а точность «золотого стандарта» достигается за счет точечной калибровки малым числом расчетов CCSD(T). Это позволяет получить ML-потенциал, применимый для моделирования систем из десятков тысяч атомов (например, нанопор в стекле) с точностью, близкой к квантово-химической, что недостижимо прямыми методами.

В работе выполнен расчет электронной структуры и колебательных спектров аниона $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ методами PBE0/def2-QZVPPD и DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVPP. Полученные данные (геометрия, энергии, силовые константы) являются необходимым фундаментом для генерации обучающего набора при разработке интерпотенциалов машинного обучения. Проведенный анализ масштабируемости и стоимости вычислений обосновывает стратегию комбинирования длительных AIMD-траекторий (на уровне DFT) с точечной калибровкой энергий методом CCSD(T).

Список литературы

1. Deringer V.L., Caro M.A., Csányi G. Machine Learning Interatomic Potentials as Emerging Tools for Materials Science // *Adv. Mater.* 2019. № 31. Art. No. 1902765. <https://doi.org/10.1002/adma.201902765>.

2. Hellweg A., Rappoport D. Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations // *Phys. Chem.* 2014. № 17. <https://doi.org/10.1039/C4CP04286G>.

3. Riplinger C., Sandhoefer B., Hansen A., Neese F. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139, №13. Art. No. 134101. <https://doi.org/10.1063/1.4821834>

EDN NQULFK

АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР ПОРОШКА $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Fe}$ С УЧЕТОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПРИМЕСНОГО ИОНА

Д. А. Сарицкий, А. М. Зиатдинов

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: denissaricki@mail.ru

Стабильное использование “зеленой” энергетики невозможно без надежных систем хранения энергии [1, 2]. Среди различных технологий накопления энергии особое значение имеют электрические аккумуляторы благодаря высокой эффективности преобразования энергии, простоте обслуживания и широкому диапазону рабочих условий [1]. Эти факторы указывают, что поиск стабильных и емких анодных материалов является актуальной задачей.

Соединения состава $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($3 \leq n \leq 8$) являются перспективными анодными материалами [3, 4]. Например, гексатитанат натрия ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) имеет высокий рабочий потенциал $\sim 0,85$ В, а также высокую циклическую и термическую устойчивость [5, 6]. Однако его практическое применение сдерживает низкая удельная емкость (≈ 45 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) [7]. Одним из способов улучшения электрохимических характеристик материала является модификация его структуры, например, путем **легирования переходными металлами** [8, 9].

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет идентифицировать как одиночные примесные парамагнитных ионы, так и их кластеры, которые потенциально могут влиять на транспортные характеристики и электрохимию образца. В данной работе исследованы спектры ЭПР примесных ионов Fe^{3+} в гексатитанате натрия. Сравнение спектров ЭПР Fe^{3+} в образцах, полученных при разных условиях синтеза, и анализ их температурных изменений позволили определить типы центров Fe^{3+} в них и оценить влияние условий синтеза на их формирование.

Порошки гексатитаната натрия были синтезированы методом однократной гидротермальной синтетической процедуры, сотрудниками лаборатории функциональных и электрохимически активных материалов ИХ ДВО РАН. Образцы с различным содержанием ионов железа были получе-

ны д.х.н. В.В. Железновым. Количество внедряемых примесных ионов железа регулировалось концентрацией железосодержащего прекурсора. Продукты синтеза с использованием 30, 80 и 150 мг железосодержащего прекурсора, далее, для краткости именуются соответственно порошками А, Б и В.

Производные поглощения энергии микроволнового поля по магнитному полю (спектры ЭПР) порошков исследуемых материалов, были записаны на приборе JES-X330 (JEOL, Япония) в X-диапазоне рабочей частоты. Мощность микроволнового поля при записи спектров была 1,00 мВт, магнитное поле (B) разворачивалось в диапазонах 0–800 мТл и модулировалось с частотой 100 кГц. Влияние температуры на спектры ЭПР изучали путем помещения пробирки с образцом в непрерывный поток газообразного азота, температуру которого регулировали с помощью стандартного блока переменной температуры ES-13060 DVT5 (JEOL, Япония). Компьютерный анализ спектров ЭПР был выполнен с помощью авторских программ [10], с применением программного пакета EasySpin, написанного на языке MATLAB.

Спектры ЭПР всех изученных порошков, частицы которого легированы ионами железа, содержат высокополевую широкую линию с эффективным значением g -фактора, определенным по значению магнитного поля в точке пересечения ею нулевой линии, $g_{эф} \sim 2$ (основная линия спектра), и набор низкополевых линий с эффективными значениями g -факторов, отвечающих значениям магнитного поля в характерных точках спектра, больше 4 (рис. 1).

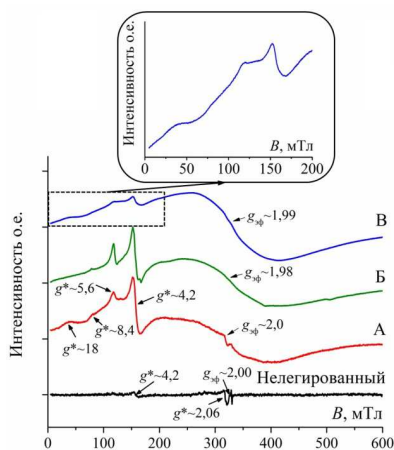


Рис. 1. Спектры ЭПР порошков А, Б и В при -160°C . Во врезке представлена низкополевая часть спектра порошка В

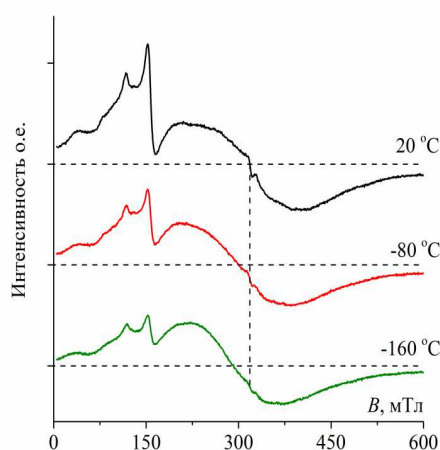


Рис. 2. Спектры ЭПР порошка А при разных температурах

В порошке А основная линия спектра проявляет температурную зависимость как ширины, так и положения резонанса в магнитном поле

(рис. 2). При понижении температуры от 20 до -160 °С $g_{\text{эф}}$ изменяется от $\approx 2,247$ до $\approx 2,040$. При этом, ее межпиковая ширина увеличивается от ≈ 147 до ≈ 190 мТл. Такая температурная зависимость ширины резонансной линии характерна для суперпарамагнитного резонанса (СПР) и объясняется тем, что при понижении температуры ослабевают тепловые флуктуации магнитных моментов, в результате чего уменьшается степень усреднения анизотропных взаимодействий [10]. Однако в суперпарамагнетиках $g_{\text{эф}}$ при охлаждении образца смещается в меньшие магнитные поля, что не согласуется с нашими данными для этого образца (рис. 2).

В порошках А и В присутствуют по четыре низкополевые линии, значениям магнитных полей их характерных особенностей отвечают эффективные значения g -факторов: $g^* \approx 18, \approx 8,4, \approx 5,6$ и $\approx 4,2$ (рис. 1). В спектре ЭПР порошка Б линия с $g^* \approx 18$ не наблюдается (рис. 1).

Для количественного описания низкополевых линий ЭПР ионов Fe^{3+} в частицах исследуемых порошков был выбран спиновый гамильтониан вида:

$$\hat{H} = g\beta(B, \hat{S}) + D\hat{S}_z^2 + D\lambda(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2), \quad (1)$$

где первый член характеризует зеемановское взаимодействие, а второй и третий – взаимодействие спина иона с аксиальной и ромбической составляющими электрического кристаллического поля, D – параметр тонкой структуры, характеризующий аксиальную составляющую кристаллического поля, $\lambda = E/D$, где E – параметр тонкой структуры, характеризующий ромбическую составляющую кристаллического поля. При расчетах предполагалось, что параметры D и λ имеют нормальное (гауссово) распределение.

Моделирование температурной зависимости основной линии спектра ЭПР порошка А было проведено в допущении, что она представляет собой суперпозицию двух компонент. Согласно расчетам, одна из них (компонента 1) при охлаждении порошка уширяется и смещается в сторону низких полей, т.е. ведет себя как суперпарамагнитный резонанс, а другая (компонента 2) сужается без смещения, т.е. ведет себя как парамагнитный резонанс (табл. 1).

Таблица 1

Параметры компонент основной линии ЭПР образца А при различных температурах

Температура, °С	Компонента 1		Компонента 2	
	$\Delta B_{\text{p-p}}$, мТл	$g_{\text{эф}}$	$\Delta B_{\text{p-p}}$, мТл	$g_{\text{эф}}$
-160	255	2,361	117	2,00
-80	168	2,307	135	2,00
20	140	2,299	174	2,00

При моделировании спектра ЭПР в низких полях предполагалось, что он представляет собой суперпозицию двух спектров, один из которых содержит линию с $g^* \approx 18$, а второй содержит три линии с $g^* \approx 8,4$, $\approx 5,6$ и $\approx 4,2$. Результаты расчета спектра ЭПР порошка А при этих допущениях и с учетом распределения значений D и λ , представлены на рис. 3.

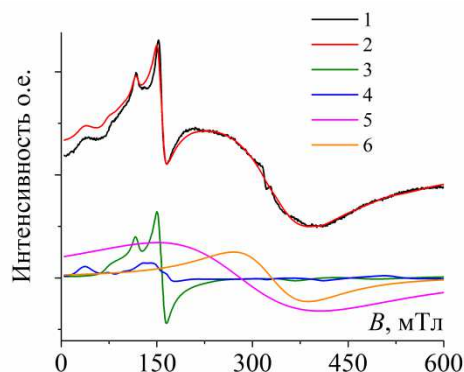


Рис. 3. Спектр ЭПР порошка А, записанный при -160 °С, и его разложение на компоненты: 1 – экспериментальный спектр, 2 – теоретический спектр. Компоненты теоретического спектра относятся к ионам: 3 – I-го типа, 4 – II-го типа, 5 – III-го типа, 6 – IV-го типа

В порошках Б и В основная линия описывается единственной компонентой, сужающейся при повышении температуры, что характерно для СПР. При этом ширина этой компоненты меньше, чем у суперпарамагнитной линии в порошке А. Согласно [11] ширина суперпарамагнитной линии увеличивается с уменьшением объема частиц, причем для более мелких частиц может наблюдаться его аномальное уширение. Эти данные позволяют предположить больший средний размер кластеров железа в порошках Б и В, по сравнению с их размерами в порошке А. Отсутствие в порошках Б и В компоненты основной линии, аналогичной линии от парамагнитных ионов в порошке А, а также уменьшение относительной интенсивности линий от ионов в сильно-искаженных кристаллических полях, указывает на то, что в этих объектах большинство парамагнитных ионов в объеме образца и некоторая их часть в областях, прилегающих к поверхностям частиц порошка, включены в суперпарамагнитные кластеры.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных и результаты их моделирования позволяют выделить в порошках $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}:\text{Fe}$ несколько типов парамагнитных центров железа. I-й тип парамагнитных центров представляют собой ионы Fe^{3+} в сильно искаженных кристаллических полях с большой аксиальной составляющей этого поля и широким

распределением значений параметров D и λ . Эти центры порождают низкочастотные резонансы с $g^* \approx 8,4$, $\approx 5,6$ и $\approx 4,2$. Они локализованы в дефектных областях кристалла и/или вблизи поверхности частиц. II-й тип парамагнитных центров представляют собой ионы Fe^{3+} с определенными значениями параметров D и λ , что позволяет отнести их к позициям со значительной аксиальной анизотропией g -фактора. Эти центры порождают резонанс с $g^* \approx 18$. Отсутствие этого резонанса в порошке Б возможно обусловлено сокращением времени гидротермальной выдержки, необходимой для их формирования. III-й тип парамагнитных центров железа представляют собой кластеры этих ионов, формирующих коллективный спиновый момент и линию суперпарамагнитного резонанса (компонента 1 основной линии; табл. 1). И наконец, IV-й тип парамагнитных центров представляют собой изолированные парамагнитные ионы в слабоискаженных октаэдрах TiO_6 , порождающие узкий интенсивный резонанс с $g_{\text{эф}} \approx 2,0$ с характерной парамагнитной температурной зависимостью интенсивности (компонента 2 основной линии, табл. 1). Наблюдаемые различия между образцами А, Б и В можно объяснить различным содержанием в них перечисленных типов магнитных центров. В частицах порошка А присутствуют все четыре типа центров железа. В частицах порошков Б и В доминируют суперпарамагнитные частицы, одиночные центры Fe^{3+} в регулярных позициях в них отсутствуют, а центров в сильно искаженном окружении в них заметно меньше, чем в частицах порошка А.

Список литературы

1. Sun Y.-K., Hwang J.-Y., Myung S.-T. Sodium-ion batteries—current status and future perspectives // *Chem Soc Rev.* 2017. V. 46. P. 3529–3614. DOI: 10.1039/c6cs00776g.
2. Ahn S., Neary V.S., Haas K.A. Global wave energy resource classification system for regional energy planning and project development // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. V. 162. Art. 112438. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112438.
3. Research Development on Sodium-Ion Batteries / N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi [et al.] // *Chemical Reviews.* 2014. V. 114. P. 11636–11682. DOI: 10.1021/cr500192f
4. Doeff M.M., Cabana J., Shirpour M. Titanate Anodes for Sodium Ion Batteries // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2014. V. 24. P. 5–14. DOI: 10.1007/s10904-013-9977-8.
5. Facile synthesis of nanorods $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ as anode materials for high-performance sodium ion batteries / Zhu Limin, Yin Xinxin, Pan Chunliang [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 906. P. 164306. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164306.
6. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$: a potential anode for grid-storage sodium-ion batteries / A. Rudola, K. Saravanan, S. Devaraj [et al.] // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 7451–7453. DOI: 10.1039/C3CC44381G.

7. Synthesis, characterization and electrochemical studies of active materials for sodium ion batteries / N. D. Trinh, O. Crosnier, S. B. Schougaard [et al.] // ECS Transactions. 2011. V. 35. P. 91–98. DOI: 10.1149/1.3655691.

8. Effect of vanadium doping on the electrochemical performances of sodium titanate anode for sodium-ion battery application / S. Chandel, N. Zulkifli, J. Kim [et al.]. Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 11797–11805. DOI: /10.1039/D2DT01626E.

9. Ni²⁺-doped Na₂Ti₆O₁₃ nanotubes to enhance the electrochemical performance of sodium ion batteries / P. Yang, L. Xu, Y. Tao [et al.] // J. Electroanal. Chem. 2024. V. 954. P. 118051. DOI: 10.1016/j.jelechem.2024.118051.

10. Сарицкий Д. А., Зиатдинов А. М. Программа для анализа и аппроксимации спектров электронного парамагнитного резонанса ионов nd⁵ конфигурации в кристаллическом поле с распределенными значениями параметров тонкой структуры. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ №2025687363. Заявка № 2025685695. Дата гос. регистрации в Реестре программ для ЭВМ 9 октября 2025 г.

11. Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide nanoparticles / R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 234. P. 535–544. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)00347-X.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект: FN(0205)-2022-0004).

Авторы признательны доктору химических наук В. В. Железнову за синтез и предоставление для ЭПР-исследований порошков гексатитаната натрия, легированных ионами железа, кандидату химических наук Д. П. Опре за благожелательное отношение к исследованиям.

EDN MGOTKF

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ РН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ЖЕЛАТИНА

К. О. Селезнева

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
E-mail: selezneva.ko@dvfu.ru

Желатин представляет значительный интерес как доступный, биосовместимый и биоразлагаемый природный биополимер, широко применяемый в пищевой промышленности, фармацевтике и биомедицине. Однако гидрогели на его основе обладают рядом недостатков: при низких концентрациях они характеризуются низкой устойчивостью и плавятся при комнатной температуре, а при высоких концентрациях становятся излишне жесткими и хрупкими.

Одним из распространенных подходов к повышению стабильности гидрогелей является введение сшивки. Большинство известных сшивающих агентов обладают токсичностью, что ограничивает их применение в биомедицинских системах. В качестве альтернативы представляет интерес использование дубильной кислоты – природного полифенольного соединения, способного формировать сшитые структуры желатина без применения токсичных реагентов [2].

Дубильная кислота относится к группе гидролизуемых танинов и представляет собой смесь полигаллоильных эфиров глюкозы, содержащих большое число фенольных гидроксильных групп. Благодаря этому она способна взаимодействовать с белками за счет образования водородных связей и π - π взаимодействий с аминокислотными остатками полипептидных цепей [2, 3].

Эффективность взаимодействия дубильной кислоты с белковыми системами существенно зависит от pH среды. Изменение pH влияет на заряд макромолекул желатина и реакционную способность фенольных групп дубильной кислоты, что определяет структуру формирующихся гидрогелей [3, 4].

Целью работы является исследование влияния pH среды на формирование и свойства гидрогелей на основе желатина, сшитых дубильной кислотой.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: исследование процесса формирования гидрогелей желатина при варьировании состава и pH реакционной среды, проведение сравнительного анализа гидрогелей желатина различных производителей и выбор наиболее устойчивого образца для дальнейших исследований, определение изоэлектрической точки желатина методом кислотно-основного титрования, а также изучение взаимодействия желатина и дубильной кислоты при различных значениях pH и получение гидрогелей и пленочных материалов на их основе.

Гидрогели получали растворением желатина в воде при температуре 90–95 °С с последующим охлаждением до температуры гелеобразования. Навеску желатина предварительно оставляли для набухания при комнатной температуре в течение 20 минут. После растворения растворы охлаждали до комнатной температуры и помещали в холодильник для формирования гидрогелей.

Для измерения pH использовали портативный pH-метр LAQUAtwin HORIBA, позволяющий проводить измерения в малых объемах растворов и гидрогелей. Перед началом измерений прибор калибровали по стандартным буферным растворам.

Изоэлектрическую точку желатина определяли методом кислотно-основного титрования раствора желатина раствором NaOH при постоянном перемешивании.

Также проводили исследование взаимодействия растворов желатина и дубильной кислоты при различных значениях pH среды.

При сравнении желатина различных производителей было установлено, что гидрогели желатина производителя «Миофарм» обладают наибольшей плотностью и устойчивостью при комнатной температуре. Значение рН гидрогелей данного образца составило около 6,02, что указывает на получение желатина щелочной обработкой (тип В).

Исследование взаимодействия желатина и дубильной кислоты показало, что при смешении растворов компонентов наблюдается образование осадка. Характер взаимодействия зависит от рН среды: при изменении рН уменьшается количество образующегося осадка и изменяется структура формирующейся системы.

Также была предпринята попытка получения пленок путем обработки гидрогелей желатина растворами дубильной кислоты. После высушивания были получены однородные пленки, которые при помещении в воду набухали, сохраняя целостность структуры.

Показано, что рН среды оказывает существенное влияние на взаимодействие желатина и дубильной кислоты и на формирование гидрогелевых структур. Полученные результаты могут быть использованы при разработке рН-чувствительных гидрогелей на основе природных полимеров.

Список литературы

1. Gelation Kinetics of Gelatin: A Master Curve and Network Modeling / V. Normand, S. Muller, J.-C. Ravey [et al.] // *Macromolecules*. 2000.
2. Khanbabaee K., van Ree T. Tannins: Classification and Definition // *Natural Product Reports*. 2002.
3. Pizzi A. Tannins: Major Sources, Properties and Applications // *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, 2008.
4. Chen C., Yang H., Yang X., Ma Q. Tannic acid: a crosslinker leading to versatile functional polymeric networks: a review // *RSC Advances*. 2022.
5. Aguzin A. [et al.] Gelatin and Tannic Acid Based Ionogels for Muscle Activity Recording and Stimulation Electrodes // *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2022.

EDN OBZZSH

МЕМБРАННАЯ ДИСТИЛЛЯЦИЯ В СОЗДАНИИ АВТОНОМНЫХ ОПРЕСНИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Т. Р. Харкин, Л. А. Лим, А. М. Заболотная, Д. С. Дводненко

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
E-mail: kharkin,tr@dvfu.ru

Бурный технологический рост это ответ на новые вызовы, грозящие государственной, экономической и социальной нестабильностью [1]. Почти 2,2 млрд человек в мире не имеют доступа к чистой воде, во многих регионах имеются проблемы с очисткой сточных вод. Страдают зачастую развивающиеся страны ввиду того, что существующие традиционные технологии очистки воды либо требуют больших энергетических затрат (например, обратный осмос), либо дорогих компонентов и веществ, недоступным для таких территорий (химическая очистка). Для таких регионов важно создание и широкое применение энергонезависимых или низкоэнергетических систем для получения чистой воды. Технологией, способной лечь в основу такого решения, может стать мембранная дистилляция (МД).

В основе данного процесса лежит проникновение паров воды через полупроницаемую гидрофобную мембрану. Вода и водные растворы сквозь ее поры не способны пройти (рис. 1).

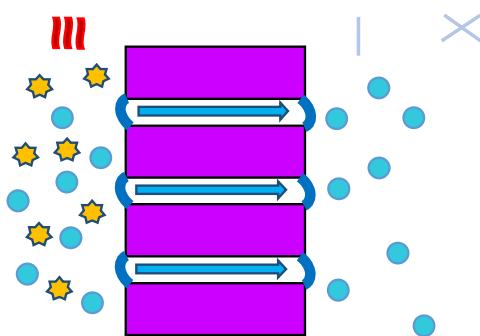


Рис. 1. Принцип мембранной дистилляции через гидрофобную мембрану

В основе механизмов массопереноса лежат кнудсеновская и молекулярная диффузии [2]. Движущей силой в процессе является разность парциальных давлений паров по разные стороны мембраны. Эту разность создают за счет нагрева сырьевого потока и охлаждения пермеатной стороны. Из-за этого, в МД наблюдается также перенос тепла через мембрану, который в свою очередь описывается механизмами теплопроводности и переносом скрытого тепла испарения [3].

Для организации процесса существует несколько возможных конфигураций модулей мембранной дистилляции. Наиболее часто в литературе [4; 5] встречаются следующие из них: с прямым контактом фаз (DCMD) (рис. 2) [3], с воздушным зазором (AGMD) (рис. 3) [3], с организацией вакуума у пермеатной стороны (VMD) (рис. 4) [3], или же продувочного газа (SGMD) (рис. 5) [3]. Наиболее часто применяются в лабораторных установках первая и третья схемы ввиду наименьшего сопротивления мас-

сопереносу (и вследствие этого наибольшей производительности), а также относительной простоты технической реализации.

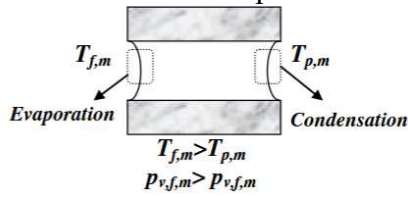


Рис. 2. Direct contact membrane distillation (DCMD).

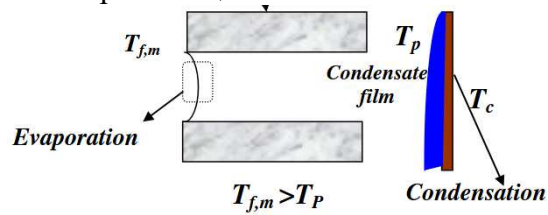


Рис. 3. Air gap membrane distillation (AGMD).

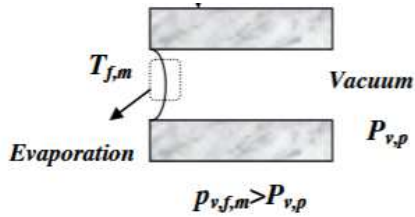


Рис. 4. Vacuum membrane distillation (VMD)

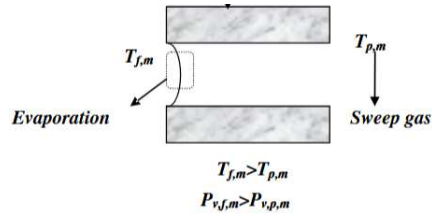


Рис. 5. Sweeping gas membrane distillation (SGMD)

Основным преимуществом мембранной дистилляции, позволяющей применять ее в качестве основы для создания автономных опреснительных установок, является возможность ее работы с применением источников низкопотенциального тепла (20-80 °С). Для утилизации тепла и более полного использования сжигаемого топлива можно применять нагретое оборудование [3] или солнечные коллекторы [6]. Для создания разницы давлений паров пермеатную сторону необходимо охлаждать либо вакуумировать. В промышленности для таких целей применялись бы специальные насосы либо же создание отдельного контура с дистиллятом в качестве хладагента. В случае создания автономной системы наилучшим вариантом видится использование воздушного зазора. При этом поверхность мембраны, обращенную к сырьевому потоку необходимо сделать максимально светопоглощающей, чтобы поглощенное ею тепло передавалось в жидкость и интенсифицировало испарение. Охлаждения можно добиться, разместив конденсатор в тени мембраны, дополнительно изолировав его от прямых солнечных лучей отражающим слоем. Альтернативный вариант – разделение питающего потока на 2, один из которых направляется на дистилляцию, другой в виде тонкой пленки на обмыв конденсирующей поверхности и последующего испарения для охлаждения (рис. 6).

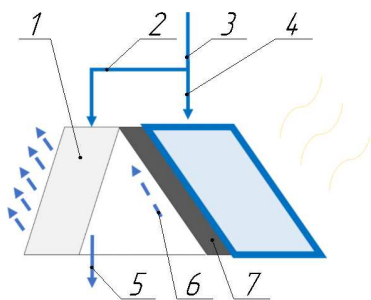


Рис. 6. Схема автономной установки мембранной дистилляции с воздушным зазором, где 1 – конденсирующая поверхность, 2 – питающая вода на испарение, 3 – подача питающего потока на установку, 4 – подача питающего потока на дистилляцию, 5 – сбор дистиллята, 6 – паровое пространство, 7 – гидрофобная мембрана

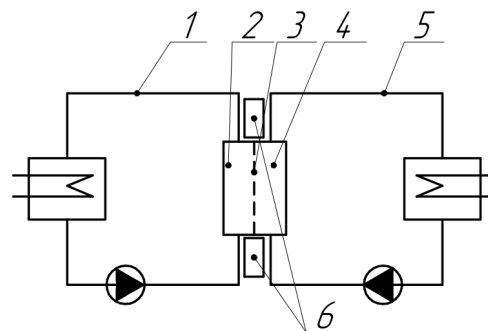


Рис. 7. Схема автономной установки мембранной дистилляции с прямым контактом фаз, где 1 – контур горячего потока, 2 – емкость для горячей жидкости, 3 – гидрофобная мембрана, 4 – емкость для холодной жидкости, 5 – контур холодного потока, 6 – элементы Пельтье

Для интенсификации процесса можно применить схему DCMD. В данном случае сокращается длина пробега молекул от поверхности испарения до поверхности конденсации, однако здесь остро необходима система перемешивания или циркуляции для минимизации эффекта температурной поляризации. Для этого в систему предлагается внедрить контур циркуляции хладагента (дистиллированной воды) с насосом небольшой мощности (не более 12 Вт). Питательной системой для него могут стать источники альтернативной энергии: ветрогенератор либо солнечная панель. В данном же случае при работе с разностью температур можно применить батарею из элементов Пельтье. Если расположить их на температурной границе (например, с одной стороны нанести черное покрытие, а с другой разместить змеевик с хладагентом), то можно получить разность напряжений, достаточную для питания насоса (рис. 7).

Таким образом, технология мембранной дистилляции представляется перспективным вариантом для создания автономной системы получения пресной воды. Различное техническое исполнение для получения перепада температур по разные стороны мембраны позволяет адаптировать подобную установку под различные возможности и задачи, имея в запасе ограниченное число ресурсов.

Список литературы

1. Guterres A. The Sustainable Development Goals Report 2025. – New York: United Nations Department of Economic and Social Affairs, 2025. 51 с.

2. Membrane distillation module powered by low-temperature solar thermal systems: Modeling and transient performance analysis / M. Bousmaha [et al.] // Desalination and Water Treatment. 2025. Vol. 323. Membrane distillation module powered by low-temperature solar thermal systems. P. 101365.

3. Khayet M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review // Advances in Colloid and Interface Science. 2011. Vol. 164. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation. № 1-2. P. 56-88.

4. Enhancement and optimization of membrane distillation processes: A systematic review of influential mechanisms, optimization and applications / Q. Guo [et al.] // Desalination. 2024. Vol. 586. Enhancement and optimization of membrane distillation processes. P. 117862.

5. Essalhi M., Khayet M. Application of a porous composite hydrophobic/hydrophilic membrane in desalination by air gap and liquid gap membrane distillation: A comparative study // Separation and Purification Technology. 2014. Vol. 133. Application of a porous composite hydrophobic/hydrophilic membrane in desalination by air gap and liquid gap membrane distillation. P. 176-186.

6. Assessing the performance of solar thermal driven membrane distillation for seawater desalination by computer simulation / H.C. Duong [et al.] // Journal of Membrane Science. 2017. Vol. 542. P. 133-142.

EDN XOANLU

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЦЕРАГЕНИНОВ

В. А. Шандурский, Е. А. Белов

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

E-mail: slava.shandurskiy@mail.ru

Нанотехнологии играют важнейшую роль в медицинской сфере, открывая возможности для разработки новых методов лечения и диагностики. Управление материалами в наномасштабе повышает эффективность лечебных и диагностических процедур при разных заболеваниях [1]. Благодаря уникальным свойствам наноматериалы применяются во множестве направлений – от адресной доставки лекарств до создания сверхчувствительных диагностических приборов [2]. Таким образом, нанотехнологии становятся неотъемлемым элементом современного медицинского развития, стимулируя кардинальные изменения в подходах к терапии и профилактике.

Магнитные наночастицы (МНЧ) оксида железа, такие как магнетит Fe_3O_4 , превосходят по биосовместимости и стабильности наночастицы, изготовленные из оксидов других металлов, и, как следствие, являются наиболее часто используемыми в медицинских целях [3]. Биоактивные

вещества могут быть связаны с данным типом МНЧ посредством линкерных молекул, среди которых стоит особенно выделить полидофамин (ПДА), обладающий универсальной адгезией [4], а также иммуномодулирующим эффектом [5]. Биофункционализация посредством ПДА с последующей обработкой различными биоактивными компонентами позволяет получать материалы с заданными свойствами. К примеру, в данной работе были получены антибактериальные МНЧ с применением CSA-131. Молекулы CSA-131 относятся к группе позднего поколения катионных стероидных антибиотиков, имеющих крайне высокую степень подавления роста патогенной флоры, а также демонстрирующих противоопухолевую активность [6]. Создание МНЧ с данным веществом позволит расширить перечень препаратов, применяющихся для антибиотикотерапии, химиотерапии и направленного воздействия на опухолевую ткань. Целью данной работы являлась разработка эффективного метода покрытия МНЧ слоем полидофамина с последующей модификацией образовавшегося комплекса Fe_3O_4 +PDA катионным стероидным антибиотиком CSA-131.

Магнитные наночастицы Fe_3O_4 получали методами осаждения и окисления из раствора сернокислого и хлорного железа. Размеры частиц определяли с помощью Zetasizer Nano Z (Malvern Instruments, Великобритания). Размер и форма частиц так же исследовались с помощью СЭМ на аппарате ZEISS SIGMA VP (Carl Zeiss Microscopy Ltd., Великобритания). Полимеризацию дофамина гидрохлорида (Sigma-Aldrich, США) проводили при комнатной температуре в течение 10 минут. Затем Fe_3O_4 -PDA ковалентно связывали с CSA-131.

Биоактивные составляющие были идентифицированы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, Kratos Analytical Limited, Великобритания). Антибактериальная активность CSA-131 подтверждалась бактериологическим посевом, который также использовался для оценки эффективности полученных магнитных наночастиц.

Измерения показали, что синтезированные частицы Fe_3O_4 являются наноразмерными (~90 нм). После первого этапа функционализации образцы Fe_3O_4 -PDA приобрели интенсивную черную окраску, что косвенно свидетельствует о успешной полимеризации дофамина на поверхности наночастиц. Анализ данных СЭМ так же подтвердил наличие ПДА слоя вокруг МНЧ.

РФЭС-анализ показал отсутствие сигнала от атомов железа у образцов Fe_3O_4 +ПДА и Fe_3O_4 +ПДА+CSA, что указывает на плотное покрытие магнитных частиц полимером. Спектральные данные по химическим состояниям углерода, азота и кислорода соответствуют присутствию полидофамина в образцах Fe_3O_4 +PDA. Введение CSA-131 изменило спектр: доля кислорода уменьшилась, доля углерода возросла, и в спектре поя-

вился хлор – что подтверждает связывание CSA-131 с полидофамином на поверхности наночастиц.

Бактериологические испытания показали значимое снижение числа колоний после добавления Fe₃O₄+PDA+CSA в суспензию *S. aureus* по сравнению с контролем, наиболее выраженное при разведении 0,5 по МакФарленду. Образцы Fe₃O₄-PDA не проявили бактерицидной активности. Эти данные подтверждают успешное присоединение CSA-131 к МНЧ Fe₃O₄-PDA.

Таким образом, в данной работе был предложен метода синтеза МНЧ в комплексе с катионно-стероидным антибиотиком (CSA-131). Наличие в составе МНЧ антибактериального компонента, а также линкерного полимера (PDA) было подтверждено методом РФЭС. В ходе бактериологического исследования было выявлено, что МНЧ Fe₃O₄-PDA-CSA обладают высокой антибактериальной активностью в отношении культуры *S. aureus*, указывает на сохранение биоктивных свойств CSA после связывания с PDA-слоем, а также на возможность применения синтезированных МНЧ с целью направленной доставки антибиотика к месту наибольшей концентрации патогена.

Список литературы

1. Joseph T. [et al.] Nanoparticles: Taking a Unique Position in Medicine // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13, № 3. P. 574. DOI: 10.3390/nano13030574
2. Alexander C. [et al.] Luminescent Lanthanides in Biorelated Applications: From Molecules to Nanoparticles and Diagnostic Probes to Therapeutics // *Chem. Rev.* 2025. Vol. 125, № 4. P. 2269–2370. DOI: 10.1021/acs.chemrev.4c00615
3. Nowak-Jary J., Machnicka B. In vivo Biodistribution and Clearance of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Medical Applications // *Int. J. Nanomedicine*. 2023. Volume 18. С. 4067–4100. DOI: 10.2147/IJN.S415063
4. Lamba S. [и др.] Polydopamine-Mediated Antimicrobial Lipopeptide Surface Coating for Medical Devices // *ACS Appl. Bio Mater.* 2024. Т. 7, № 11. С. 7574–7584. DOI: 10.1021/acsabm.4c01132
5. Gong J. [et al.]. Polydopamine-Mediated Immunomodulatory Patch for Diabetic Periodontal Tissue Regeneration Assisted by Metformin-ZIF System // *ACS Nano*. 2023. Т. 17, № 17. С. 16573–16586. DOI: 10.1021/acsnano.3c02407
6. Piktel E. [et al.]. Peanut-Shaped Gold Nanoparticles with Shells of Ceragenin CSA-131 Display the Ability to Inhibit Ovarian Cancer Growth In Vitro and in a Tumor Xenograft Model // *Cancers (Basel)*. 2021. Т. 13, № 21. С. 5424. DOI: 10.3390/cancers13215424

Исследование выполнено в рамках государственного задания FWFN-2025-0001 Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРГИРОВАННОГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

В. С. Шатилов

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия
E-mail: shatilov.val@mail.ru

Проведение хроматографического анализа низкомолекулярного политетрафторэтилена (ПТФЭ) вызывает затруднения из-за низкой растворимости полимера. Одним из применяемых методов для решения этой задачи является пиролитическая газовая хроматомасс-спектрометрия (Пи-ГХ/МС). Пи-ГХ/МС позволяет испарить фторуглеродный образец и исследовать его свойства, при этом полученные пики на хроматограмме не всегда разделены полностью, а на масс-спектрах гомологичных фторуглеродов не регистрируются молекулярные ионы [1]. Поэтому разработка подходов к исследованию качественного и количественного состава низкомолекулярного ПТФЭ является актуальной задачей. Цель работы заключалась в оптимизации условий хроматографического разделения методом Пи-ГХ/МС и идентификации компонентов низкомолекулярного ПТФЭ.

Были исследованы образцы ультрадисперсного ПТФЭ (УПТФЭ) торговой марки «ФОРУМ» [2], а также его фракция, полученная методом возгонки при температуре 100°C и последующим фторированием. Приготовление образцов включало в себя получение суспензии, где в качестве жидкой фазы использовался перфтордекалин (ПФД). Для стабилизации и более равномерного распределения дисперсии порошка, образцы помещались в ультразвуковую ванну на 15 минут. Для анализа полученных суспензий использовали методы Пи-ГХ/МС и масс-спектрометрию низкого разрешения с химической ионизацией в режиме детектирования отрицательных ионов. При анализе Пи-ГХ/МС образец нагревали до температуры 400 °С, затем разделение проводили на колонке Restek МХТ-200, с последующей электронной ионизацией.

На хроматограмме «ФОРУМА» наблюдается более 60 частично разрешенных пиков. Пик растворителя (ПФД) на хроматограмме вырезан, таким образом на рисунке 1а приведены пики фторуглеродов с количеством атомов углерода более 10. В каждом частично разрешенном пике сначала выходит насыщенный ($m/z = 69, 119, 169, 219$ и т.д.), а затем ненасыщенный компонент (131, 181, 231, 281 и т.д.). На хроматограмме фракции, полученной методом возгонки при 100 °С (рис. 1б), количество пиков значительно меньше, в отличие от исходного образца преобладают ненасыщенные компоненты.

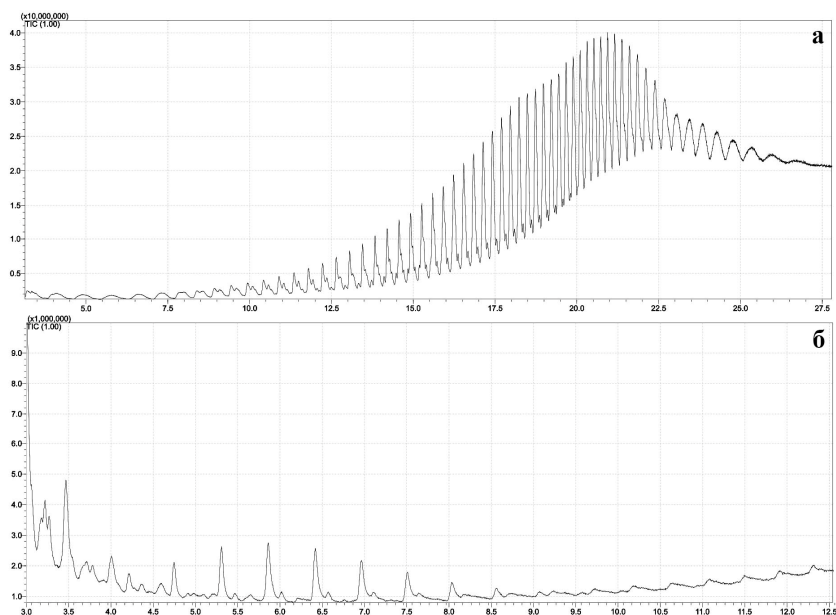


Рис. 1. Пи-ГХ/МС хроматограммы образцов УПТФЭ «ФОРУМ» (а) и его фракция (б)

Также изучена возможность анализа фторуглеродов методом масс-спектрометрии низкого разрешения с химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI) в режиме регистрации отрицательных ионов. На полученных масс-спектрах образцов (рис. 2), большая часть идентифицированных пиков относится к группе ненасыщенных соединений. Это может указывать на то, что образцы подвергаются деструкции в процессе ионизации при температуре 350 °С.

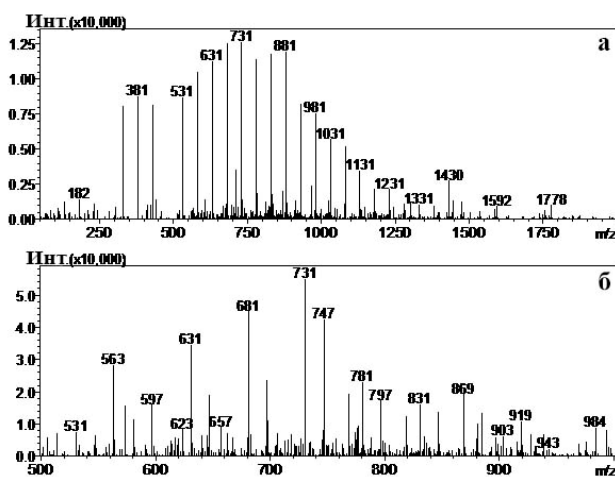


Рис. 2. АРСИ масс-спектр образца УПТФЭ «ФОРУМ» (а) и его фракции (б)

Список литературы

1. Шатилов В. С., Задорожный П. А., Суховерхов С. В. Пиролиз и хромато-масс-спектрометрия высокомолекулярных и низкомолекулярных политетрафторэтиленов // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 146-159.
2. Патент № 2212418 С1 Российская Федерация, МПК С08F 114/26, С08F 14/26, С08L 27/18. Способ получения ультрадисперсного политетрафторэтилена и дисперсия на его основе: № 2002122579/04: заявл. 20.08.2002: опубл. 20.09.2003 / В.И. Салдин, А.К. Цветников, В.М. Бузник; заявитель Институт химии Дальневосточного отделения РАН. – EDN ZNOQNB.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХ ДВО РАН в рамках государственного задания FWFN-2025-0001.

Авторы благодарят кандидата химических наук А. К. Цветникова (ИХ ДВО РАН) за предоставленные образцы, а также сотрудников лаборатории молекулярного анализа С. В. Суховерхова, П. А. Задорожного за помощь при проведении исследования.

EDN OYGHJN

СТЕРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИЗОМЕРНЫХ 2,2-ДИФТОРО-4-(4-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ)-6-(М, N-ДИМЕТИЛФЕНИЛ)-1,3,2-ДИОКСАБОРИНОВ

А. И. Щелоков^{1,2}, М. А. Заводянский¹

¹ Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

² Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
E-mail: shchelokov.ai@dvfu.ru

Куркуминоиды дифторида бора – это соединения, полученные присоединением фрагмента BF₂ через 1,3-β-дикетогруппу молекулы куркумина или ее производных. Являясь аналогами природного красителя куркумина, куркуминоиды не токсичны и биосовместимы с живыми клетками, сохраняя при этом высокие квантовые выходы [1]. Кроме того, куркуминоиды с сильными электронодонорными заместителями способны к интенсивному излучению в красной и ближней инфракрасной областях спектра, что, обычно, не характерно для органических люминофоров, квантовый выход люминесценции которых уменьшается по мере смещения в красную область спектра из-за увеличения скорости безызлучательной релаксации. Люминесценция куркуминоидов попадает в «окно прозрачности» живых тканей, что делает их полезными для медицинских

приложений и биовизуализации, для приборов ночного видения, красных светодиодов и других оптических технологий.

В этом исследовании мы синтезировали курмуиноиды дифторида бора с диметиламино-заместителем и метильными группами в пара- и мета-положениях и изучили их спектральные свойства в растворах, кристаллах и полимерных пленках. Для растворов люминофоров наблюдается выраженный положительный сольватохромизм, цвет растворов изменяется от зеленого (530 нм) в неполярном тетрахлорметане до оранжевого (613 нм) в полярном ацетоне ($\Delta\lambda = 83$ нм) (рис. 1 и таблица 1), максимумы поглощения батохромно смещаются на 20 нм.

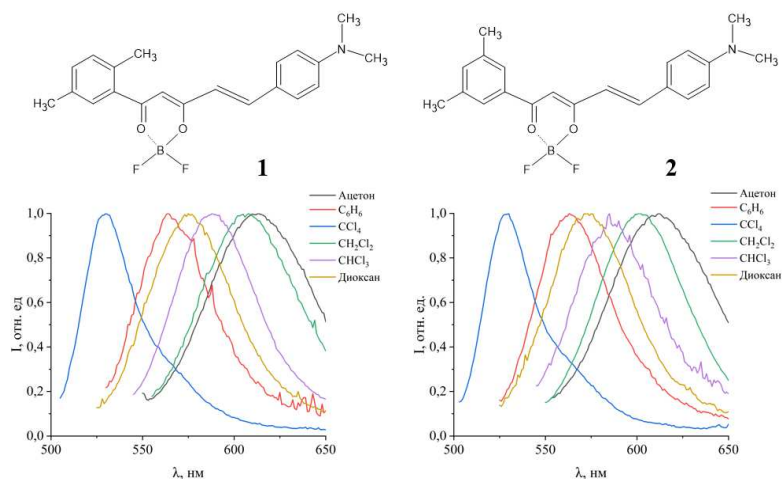


Рис. 1. Структурные формулы курмуиноидов и их спектры люминесценции в растворителях различной полярности при 25 °С (оптическая плотность растворов 0,1)

Таблица 1

Максимумы спектров поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции курмуиноидов в растворах, полимерных пленках и кристаллах

Люминофор	Растворитель/полимер	Длина волны, нм		
		Поглощение	Возбуждение	Люминесценция
1	Ацетон	521	542	613
	Бензол	515	525	564
	Тетрахлорметан	501	503	530
	Дихлорметан	528	546	608
	Трихлорметан	523	537	588
	Диоксан	511	519	575

Люминофор	Растворитель/полимер	Длина волны, нм		
		Поглощение	Возбуждение	Люминесценция
	ПММА	516	494	552
	ПЛА	514	542	572
	ПС	515	531	559
	ПК	521	545	581
	Кристаллы	-	-	771
2	Ацетон	520	543	612
	Бензол	515	524	563
	Тетрахлорметан	500	503	530
	Дихлорметан	528	544	601
	Трихлорметан	522	539	585
	Диоксан	508	517	573
	ПММА	516	494	550
	ПЛА	513	546	570
	ПС	514	531	557
	ПК	520	545	583
	Кристаллы	-	-	683

Кристаллы куркуминоидов излучают в красной и ближней инфракрасной области (БИК) спектра (600-900 нм), при этом интенсивность люминесценции красителя 2 в видимой области значительно выше, чем у красителя 1, в то время как краситель 1 интенсивнее излучает в БИК области (рис. 2). Полуширина спектров люминесценции кристаллов составляет 100 нм и значительно отличается от полуширины спектров люминесценции в растворах ($\Delta\lambda \approx 50$ нм), что указывает на эксимерную природу БИК люминесценции, характерную для кристаллов куркуминоидов [2, 3]. При увеличении температуры интенсивность люминесценции кристаллов резко снижается (рис. 2).

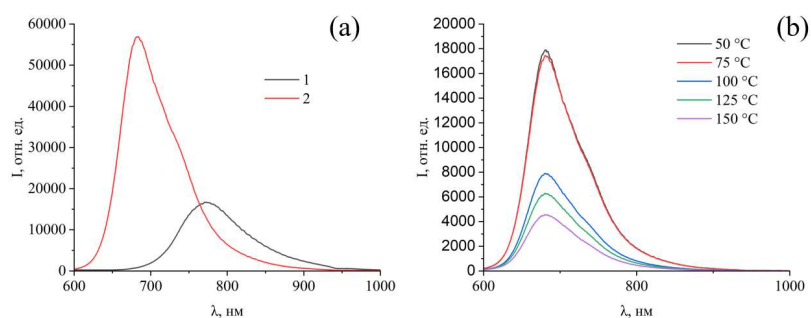


Рис. 2. Спектры люминесценции кристаллов красителей ($\lambda_{ex} = 756$ нм) (a) и спектры люминесценции кристаллов красителя 2 при разных температурах ($\lambda_{ex} = 365$ нм) (b)

Люминесценция пленок из поликарбоната, полилактида (ПЛА), полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА) находится в желтой области (≈ 560 нм) (таблица 1) и при увеличении концентрации смещается в оранжевую область спектра (≈ 610 нм). Положение метильных групп слабо влияет на люминесценцию, наибольшая разница между соответствующими максимумами возбуждения люминесценции и люминесценции составляет ≈ 2 нм. Пленки проявляют положительный сольватохромизм при изменении полярности матрицы, разница между максимумами люминесценции в ПС и ПК составляет 24 нм. При повышении концентрации красителей до 0,5 мас. % для пленок также проявляется слабо интенсивная БИК люминесценция, связанная с увеличением π - π взаимодействия и образованием эксимеров, на что указывает смещение максимумов люминесценции ($\Delta\lambda = 230$ нм) и полуширина спектров ($\Delta\lambda \approx 115$ нм), отличающаяся от более узких полос мономерной флуоресценции ($\Delta\lambda \approx 60$ нм).

Таким образом, синтезированы куркуминоиды дифторида бора с электронодонорным диметиламино-заместителем и метильными группами в пара- и мета-положениях и исследованы их спектральные свойства в разных фазах. Растворы куркуминоидов проявляют выраженный положительный сольватохромизм, разница между максимумами люминесценции для тетрахлорметана и ацетона составляет 83 нм. Кристаллы куркуминоидов излучают в красной и БИК области спектра, что связано с агрегацией красителей. Для полимерных пленок красителей также проявляется положительный сольватохромизм при изменении полярности матрицы. При повышении концентрации до 0,5 % в пленках также проявляется БИК люминесценция, схожая с люминесценцией кристаллов.

Список литературы

1. Zhang J. [et al.]. Near-infrared-emitting difluoroboron β -diketonate dye with AIE characteristics for cellular imaging // *Dyes and Pigments*. 2021. Vol. 193. P. 109500. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.109500.
2. Mirochnik A. G., Fedorenko E. V. [et al.]. Fluorescent boron difluoride curcuminoids as perspective materials for bio-visualization // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023. Vol. 291. P. 122319. DOI: 10.1016/j.saa.2023.122319.
3. Fedorenko E. V., Mirochnik A. G. [et al.]. Molecular design of α -substituted boron difluoride curcuminoids: Tuning luminescence and nonlinear optical properties // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2025. Vol. 460. P. 116110. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2024.116110

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ И АКТИВИРУЕМОЙ Х-ЛУЧАМИ ТЕРАПИИ ОПУХОЛЕЙ

К. А. Юрьева¹, О. В. Шевченко^{1,2}

¹ Тихоокеанский государственный медицинский университет, г. Владивосток, Россия

² Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Россия

E-mail: yureva.ka@tgmu.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является одним из перспективных методов локального противоопухолевого воздействия, однако ее широкое применение ограничено недостаточной глубиной проникновения возбуждающего света в ткани. Это особенно существенно при лечении глубоко расположенных новообразований [1]. Одним из путей преодоления данного ограничения является создание новых фотосенсибилизаторов (ФС), способных сочетать свойства классических фотоактивных молекул с возможностью активации ионизирующим излучением [2]. В этом контексте особый интерес представляют комплексные соединения на основе Хлорина еб (Себ) и редкоземельных элементов, прежде всего, европия [3]. Их разработка требует междисциплинарного подхода, объединяющего синтетическую химию, физико-химическое исследование, оценку стабильности и биологическую верификацию на клеточных моделях.

Цель исследования – разработать платформу на основе комплексного соединения Хлорина еб с европием для фотодинамической и активируемой Х-лучами терапии опухолей, охарактеризовать ее ключевые физико-химические свойства, стабильность и биологическую активность.

На первом этапе были получены комплексные соединения Хлорина еб с редкоземельными элементами в твердом состоянии [4]. Для синтеза нерастворимого комплекса Себ:Eu=1:1 использовали димеглюминовую форму Хлорина еб и хлорид европия при контролируемом значении рН 6,5-7,3. Было установлено, что комплексообразование европия(III) с Хлорином еб протекает в узком интервале рН 6-7: при рН<6 происходит выпадение Хлорина еб в осадок, а при рН 8-9 – гидролиз соли европия. При смешении реагентов в мольном соотношении 1:1 образовывался осадок, что свидетельствовало о формировании нерастворимого координационного соединения. Аналогичный подход использовали для синтеза комплекса с самарием.

На следующем этапе был разработан водорастворимый комплекс Себ:Eu:Cit=1:1:3. Для этого предварительно готовили раствор европия с

цитратом натрия, после чего в систему вводили разбавленный раствор димеглюмина Хлорина еб с доведением рН до 7,0 и перемешивали в течение 4 часов. Применение цитратного компонента позволило перейти от плохо растворимых осадочных форм к устойчивой водорастворимой системе, что имело принципиальное значение для дальнейшей биологической оценки и рассмотрения комплекса как терапевтической платформы.

Физико-химические свойства соединений изучали методами УФ-видимой спектрофотометрии, люминесцентной спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Оптическую плотность измеряли при $\lambda=405, 503$ и 662 нм, соответствующих Soret- и Q-полосам поглощения. Устойчивость растворов Ce6:Eu:Cit оценивали при хранении в фосфатно-солевом буфере и воде для инъекций, а также при воздействии УФ-излучения, красного света и тормозного ионизирующего излучения на линейном ускорителе TrueBeam (6 МэВ, 1–6 Гр).

Биологическую активность оценивали на панели клеточных моделей, включавшей HeLa, SKOV-3, A549, HaCaT, ФЛЭЧ-104, Jurkat и клетки асцитной карциномы Эрлиха. Для изучения темновой цитотоксичности использовали МТТ-тест и проточную цитометрию, а для оценки накопления – проточную цитофлуориметрию и флуоресцентную микроскопию. Такой дизайн исследования позволял сопоставить химическую организацию комплекса с его биологическим поведением на разных типах клеток.

Показано, что впервые синтезированные комплексы Хлорина еб с европием представляли собой нерастворимые координационные соединения, образующиеся в виде осадка при смешении реагентов (рис. 1).

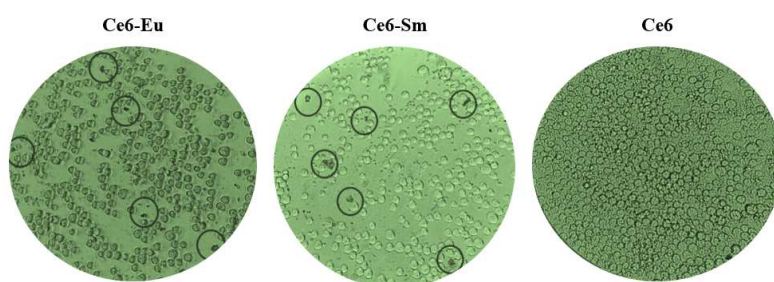


Рис. 1. Агломераты комплексных соединений и водорастворимый Ce6 в клетках асцитной аденокарциномы Эрлиха через 1 сут. контакта

С практической точки зрения это подтверждало сам факт комплексообразования, но одновременно ограничивало возможность использования таких систем в биомедицинских экспериментах. Тем самым уже на раннем этапе работы была определена необходимость создания более технологичной растворимой формы, пригодной для дальнейшей оценки в растворах и клеточных моделях.

Разработка цитрат-стабилизированного комплекса Себ:Eu:Сit позволила решить проблему растворимости. Спектральный анализ показал сохранение характерных максимумов поглощения Хлорина еб, что свидетельствовало о сохранности хлоринового хромофора в составе комплекса. Полученная система оказалась пригодной для исследования в водных средах, включая условия, моделирующие возможное хранение и последующее терапевтическое применение. Введение цитрата выполняло не только стабилизирующую, но и платформиобразующую функцию, обеспечивая переход от изолированного координационного продукта к функциональной водорастворимой композиции.

Особый интерес представляли данные биологической оценки. Показано, что водорастворимый комплекс Хлорина еб с цитратом европия на клетках рака шейки матки HeLa обладает низкой темновой токсичностью. Так, даже при максимальной исследованной концентрации 100 мкг/мл жизнеспособность клеток после воздействия Себ:Eu:Сit составила $83,55 \pm 4,18$ %, тогда как для свободного Хлорина еб этот показатель снижался до $63,29 \pm 3,16$ %; в положительном контроле (DMSO) жизнеспособность составляла $6,29 \pm 0,31$ %. Для свободного Себ отмечалась выраженная дозозависимая токсичность: при 50 мкг/мл жизнеспособность HeLa снижалась до $75,61 \pm 3,78$ %, а при 100 мкг/мл – до $63,29 \pm 3,16$ %, что свидетельствует о более высокой темновой токсичности свободного фотосенсибилизатора по сравнению с его комплексной водорастворимой формой.

Аналогичная тенденция была установлена и на клетках SKOV-3. Свободный Хлорин еб вызывал заметное дозозависимое снижение метаболической активности: при концентрации 25 мкг/мл жизнеспособность клеток составляла $87,13 \pm 4,35$ %, при 50 мкг/мл – $80,68 \pm 4,03$ %, а при 100 мкг/мл – $75,14 \pm 3,76$ %. Эти данные подтверждают, что комплексообразование с европием и цитратная стабилизация позволяют уменьшить нежелательную темновую цитотоксичность и тем самым улучшить профиль безопасности соединения на этапе до активации внешним воздействием.

Важным дополнением к данным о темновой токсичности стали результаты изучения внутриклеточного накопления. По данным проточной цитометрии на клетках HeLa водорастворимый комплекс Себ:Eu:Сit обеспечивал более быстрое вовлечение клеточной популяции в «позитивную» зону накопления по сравнению со свободным Себ. Так, при концентрации 12,5 мкг/мл доля позитивных клеток для Себ:Eu:Сit составляла $56,17 \pm 2,81$ % через 30 минут, $66,56 \pm 3,23$ % через 60 минут и $74,69 \pm 3,73$ % через 24 часа. Для сравнения, свободный Себ на тех же ранних сроках демонстрировал существенно меньшие значения: например, через 30 минут при 50 мкг/мл доля позитивных клеток составляла $37,08 \pm 1,85$ %, а при 25 мкг/мл – $24,55 \pm 1,23$ %.

При низких концентрациях Себ:Eu:Сit также сохранял преимущество по накоплению и удержанию. Через 24 часа доля позитивных клеток составляла $56,64 \pm 2,83$ % при 6,25 мкг/мл, $43,43 \pm 2,17$ % при 3,13 мкг/мл и

38,25±1,91 % при 1,56 мкг/мл. Таким образом, даже в диапазоне низких дозировок водорастворимый комплекс демонстрировал выраженную способность к внутриклеточному удержанию, что особенно важно для дальнейшего фото- и радиоиндуцированного цитотоксического ответа. В целом данные проточной цитометрии указывают, что Себ:Eu:Сit обеспечивает более быстрое накопление в первые 30-60 минут при концентрациях 12,5-50 мкг/мл и более выраженное удержание к 24 часам при низких концентрациях 1,56-6,25 мкг/мл.

Совокупность полученных результатов показывает, что переход от нерастворимых комплексов к цитрат-стабилизированной водорастворимой форме был не просто технологическим усовершенствованием, а ключевым этапом формирования новой платформы. Нерастворимые комплексы подтвердили принципиальную возможность координации ионов европия с Хлорином еб, тогда как водорастворимый Себ:Eu:Сit обеспечил сочетание физико-химической пригодности для работы в биологических средах, сниженной темновой токсичности и эффективного клеточного накопления. Именно такая интеграция химических, физико-химических и биологических параметров позволяет рассматривать данную систему как перспективную основу для фотодинамической и активируемой X-лучами терапии опухолей.

Радиофотодинамический потенциал комплекса оценивали после воздействия тормозного ионизирующего излучения в дозах 1–6 Гр на опухолевых клетках А549, HeLa и SKOV-3, а также на нормальных фибробластах ФЛЭЧ-104. Показано, что RadEC после облучения реализует выраженный противоопухолевый эффект, проявляющийся в снижении метаболической активности клеток, увеличении доли клеток с поврежденной мембраной и индукции апоптотической гибели.

По данным МТТ-теста на клетках А549 наиболее выраженный эффект наблюдался при концентрации 25 мкг/мл: жизнеспособность клеток после воздействия RadEC составляла 65,29±3,26 % при 1 Гр, 26,77±1,34 % при 2 Гр, 26,40±1,32 % при 3 Гр и 23,99±1,20 % при 4 Гр. Для свободного Хлорина еб в тех же условиях значения составили 66,31±3,32 %, 28,25±1,41 %, 21,67±1,08 % и 20,46±1,02 % соответственно. При концентрации 12,5 мкг/мл различия между соединениями становились более показательными: для RadEC жизнеспособность клеток составляла 76,25±3,81 % при 1 Гр, 48,18±2,41 % при 2 Гр и 26,10±1,31 % при 3 Гр, тогда как для Себ – 67,36±3,37 %, 71,78±3,59 % и 24,96±1,25 % соответственно. Таким образом, уже при дозе 2 Гр RadEC обеспечивал более выраженное снижение жизнеспособности клеток по сравнению со свободным Себ. Даже при концентрации 3,125 мкг/мл RadEC сохранял активность: при 6 Гр жизнеспособность клеток снижалась до 64,02±3,20 %, тогда как для Себ этот показатель составлял 77,05±3,85 %.

Результаты проточной цитометрии с PI подтвердили выраженное повреждающее действие комплекса после облучения. На клетках SKOV-3

при концентрации 25 мкг/мл и дозе 6 Гр доля PI-позитивных клеток для RadEC достигала $95,64 \pm 4,78\%$, тогда как для свободного Себ – $97,94 \pm 4,90\%$. На клетках HeLa также отмечалось выраженное повышение доли поврежденных клеток после воздействия комплекса в терапевтически значимом диапазоне доз. Принципиально важно, что в нормальных клетках ФЛЭЧ-104 доля PI-позитивных клеток в сопоставимых условиях не превышала 5 %, что указывает на более высокую селективность RadEC в отношении опухолевых клеток.

В результате междисциплинарного исследования была реализована последовательная стратегия разработки платформы для фотодинамической и активируемой X-лучами терапии опухолей на основе Хлорина еб и европия. Установлено, что впервые синтезированные комплексы обладали ограниченной практической значимостью вследствие нерастворимости, однако последующий переход к водорастворимому комплексу Себ:Eu:Сit позволил получить более перспективную систему с сохранением характерных оптических свойств, возможностью физико-химической стандартизации, сниженной темновой токсичностью и выраженным внутриклеточным накоплением. Полученные данные обосновывают целесообразность дальнейшего изучения данной платформы как основы для создания фотосенсибилизаторов нового поколения, сочетающих возможности классической фотодинамической терапии и X-лучевой активации при лечении глубоко расположенных опухолей.

Список литературы

1. Photodynamic therapy review: principles, photosensitizers, applications, and future directions / J. N. Correia, J. A. Rodrigues, S. Pimenta [et al.] // *Pharmaceutics*. 2021. Vol. 13, No. 9. Art. 1332. DOI: 10.3390/pharmaceutics13091332.
2. Обзор современных разработок в области X-лучевой фотодинамической терапии / О. В. Шевченко, В. Б. Шуматов, Е. В. Елисеева [и др.]. // Тихоокеанский медицинский журнал. 2025. № 1(99). С. 5–9. DOI: 10.34215/1609-1175-2025-1-5-9.
3. Binnemans K. Interpretation of europium(III) spectra // *Coordination Chemistry Reviews*. 2015. Vol. 295. P. 1–45. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
4. Комплекс европия (III) с хлорином Еб как потенциальный агент для фотодинамической терапии / Н. И. Стеблевская, М. В. Белобелецкая, М. А. Медков [и др.]. // Дальневосточный медицинский журнал. 2024. № 4. С. 65–72. DOI: 10.35177/1994-5191-2024-4-11.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства Приоритет-2030 и государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN 2025-0005).

Коллектив авторов выражает благодарности доктору химических наук, профессору Медкову Михаилу Азарьевичу и кандидату химических наук Белобелецкой Маргарите Витальевне за плодотворную работу над исследованием.

Научное издание

**XIV НАУЧНАЯ СЕССИЯ-КОНКУРС МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ИНСТИТУТА ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК,
посвященная 55-летию Института химии Дальневосточного
отделения Российской академии наук**

18–22 мая 2026 г.

Сборник научных трудов
Под редакцией кандидата химических наук И.С. Трухина, М.Г. Патрушева
В авторской редакции
Компьютерная верстка М.А. Портновой

Подписано в печать 06.05.2026. Формат 70x100/16.

Бумага писчая. Печать цифровая.

Усл.-печ.л. 8,04. Уч.-изд.л. 5,00.

Тираж 300 [1-30] экз. Заказ 224

Издательство Владивостокского государственного университета
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41

Отпечатано в ресурсном информационно-методическом центре ВВГУ
690014, Владивосток, ул. Гоголя, 41

ГРУППА КОМПАНИЙ



LABINVENT



Комплексные решения для аналитических и производственных лабораторий

Оснащение лабораторий аналитическим оборудованием и мебелью

Собственная действующая аналитическая лаборатория, выполняющая постановку методик под задачи заказчиков

Поставка расходных материалов и комплектующих к оборудованию

Собственная разработка и производство весового и общелабораторного оборудования, а также элементов блочных ВЭЖХ

Программа апробации приборов на территории заказчика и в лаборатории «Лабконцепт»

Учебный центр (образовательная лицензия № 035-01271-78/00176625)

Собственная разработка специализированного ПО для управления аналитическими приборами и сбором данных – Space CDS

Пусконаладка, сервис и ремонт оборудования разных производителей (в т.ч. ушедших с рынка РФ)

Открытые мастер-классы, семинары и вебинары

✓ Жидкостная и газовая хроматография,
✓ Масс-спектрометрия,

✓ Спектральный анализ,
✓ Элементный анализ,

✓ Электрохимия,
✓ Пробоподготовка.



labconcept.ru

Уфа
☎ +7 (347) 246-23-97
✉ op_yfa@labconcept.ru

Санкт-Петербург
☎ +7 (812) 327-37-00
✉ lc@labconcept.ru

Казань
☎ +7 (843) 205-48-85
✉ op_kzn@labconcept.ru

Москва
☎ +7 (495) 136-21-74
✉ msk@labconcept.ru

Владивосток
☎ +7 (423) 230-22-23
✉ op_dv@labconcept.ru

Нижний Новгород
☎ +7 (831) 228-80-02
✉ op_nn@labconcept.ru

Екатеринбург
☎ +7 (343) 382-40-01
✉ op_ekb@labconcept.ru

ISBN 978-5-9736-0792-0



9 785973 607920