

ВЕСТНИК

ISSN 0869-7698

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

1
2024



ВЕСТНИК

Научный журнал

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО
ОТДЕЛЕНИЯ

Учредители

РАН

ДВО РАН

РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ
НАУК

Журнал основан в 1932 г.

Издание прекращено в 1939 г.,

возобновлено в 1990 г.

1 (233). 2024

СОДЕРЖАНИЕ

К 300-летию Российской академии наук

Н.Н. КРАДИН. Триста лет академической исторической науки на Дальнем Востоке России	5
П.С. ДМИТРЕНОК, К.Л. БОРИСОВА. Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН: научные результаты и перспективы исследований	17
В.П. КОЛОСОВ, Ю.М. ПЕРЕЛЬМАН, Е.В. ПОЛЯНСКАЯ, Л.Г. МАНАКОВ. Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания – флагман медицинской науки на Дальнем Востоке России.....	39
А.Ю. КОНОПЛИН, Н.А. КРАСАВИН, А.П. ЮРМАНОВ, П.А. ПЯТАВИН, В.В. КОСТЕНКО, А.Ю. БЫКАНОВА. Разработка комплекса методов для автономного выполнения технологических операций манипуляционными подводными аппаратами	54
И.Ю. ДОЛМАТОВ. ННЦМБ ДВО РАН – уникальный научно-исследовательский центр морской биологии России.....	72
А.Н. ЕМЕЛЬЯНОВ, О.В. МОХАНЬ, Т.А. ПОТЕНКО. Научные достижения Федерального научного центра агроботехнологий Дальнего Востока им. А. К. Чайки	83

Химические науки

Синтез, структура и свойства комплексных соединений

Р.Л. ДАВИДОВИЧ. Структурная химия разнوليгандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила (обзор).....	92
---	----

Перспективные материалы

В.Г. КУРЯВЫЙ, И.А. ТКАЧЕНКО, Г.А. ЗВЕРЕВ, А.Ю. УСТИНОВ. Синтезированный в плазме нанокompозит $\text{CoF}_2/\text{C}/\text{CF}/\text{PTFE}$, полученный из него нанодисперсный Co_3O_4 и их магнитные свойства	113
---	-----

Физические методы исследования материалов

Д.А. САРИЦКИЙ, А.М. ЗИАТДИНОВ, В.В. ЖЕЛЕЗНОВ, Д.П. ОПРА, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Электронный парамагнитный резонанс на примесных ионах меди в трититанате натрия с иерархической двухуровневой архитектурой	126
---	-----

Химия окружающей среды и химическая технология

В.П. МОЛЧАНОВ, А.А. ЮДАКОВ. Возможности извлечения стратегических металлов из техногенных образований юга Дальнего Востока России	144
---	-----

Научная смена

Д.В. БАЛАЦКИЙ, Ю.Б. БУДНИКОВА, Е.И. САДОВЕЦ. Мессбауэровские исследования железосодержащих оксидных покрытий с различным атомным отношением Fe/Co, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования на титане и алюминии	156
---	-----

Правила для авторов

164

Главный редактор вице-президент РАН академик РАН Ю.Н. КУЛЬЧИН

Заместитель главного редактора В.С. ЖЕРДЕВ

Ответственный секретарь Л.А. РУСОВА

Редакционная коллегия:

- | | |
|---|---|
| акад. РАН А.В. АДРИАНОВ | – научный руководитель (президент) Национального научного центра морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН Д.Л. АМИНИН | – зав. лабораторией Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток |
| д-р биол. наук В.Ю. БАРКАЛОВ | – главный научный сотрудник Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.В. БОГАТОВ
(зам. главного редактора) | – главный ученый секретарь ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН С.Ю. БРАТСКАЯ | – зав. лабораторией Института химии ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН Б.А. ВОРОНОВ | – научный руководитель Института водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск |
| чл.-корр. РАН С.В. ГНЕДЕНКОВ | – директор Института химии ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН А.А. ГОНЧАРОВ | – директор Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН Е.И. ГОРДЕЕВ | – научный руководитель Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский |
| акад. РАН Н.А. ГОРЯЧЕВ | – директор Северо-Восточного комплексного научно-исследовательского института им. Н.А. Шило ДВО РАН, Магадан |
| акад. РАН М.А. ГУЗЕВ | – директор Института прикладной математики ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН Г.И. ДОЛГИХ | – директор Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |
| д.г.-м.н. О.В. ДУДАРЕВ | – главный научный сотрудник Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН Ю.Н. ЖУРАВЛЁВ | – научный руководитель Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток |
| д.х.н. А.И. КАЛИНОВСКИЙ | – главный научный сотрудник Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН А.Г. КЛЫКОВ | – зав. отделом Федерального научного центра агроботехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки, Уссурийск |
| акад. РАН Н.Н. КРАДИН | – директор Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН П.В. КРЕСТОВ | – директор Ботанического сада-института ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН С.П. КРЫЖАНОВСКИЙ | – заместитель председателя ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.Л. ЛАРИН | – научный руководитель Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН, Владивосток |
| д.б.н. А.С. ЛЕЛЕЙ | – зав. лабораторией Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток |
| д.х.н. А.Г. МИРОЧНИК | – зав. лабораторией Института химии ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН А.Ю. ОЗЕРОВ | – директор Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский |
| чл.-корр. РАН Ю.М. ПЕРЕЛЬМАН | – зам. директора по научной работе Дальневосточного научного центра физиологии и патологии дыхания, Благовещенск |
| чл.-корр. РАН С.В. ПРАНЦ | – зав. отделом Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.И. СЕРГИЕНКО | – советник РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.А. СТОНИК | – научный руководитель Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН Е.Я. ФРИСМАН | – научный руководитель Института комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН, Биробиджан |
| акад. РАН А.И. ХАНЧУК | – научный руководитель Дальневосточного геологического института ДВО РАН, Владивосток |
| д.г.-м.н. Р.Б. ШАКИРОВ | – зам. директора по научной работе Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |

© Российская академия наук, 2024

© Дальневосточное отделение РАН, 2024

VESTNIK

Scientific journal

OF THE FAR EAST BRANCH

Founders
RAS
FEB RAS

OF THE RUSSIAN
ACADEMY
OF SCIENCES

The journal was found in 1932
The publication was discontinued in 1939,
was resumed in 1990

1 (233). 2024

CONTENTS

To the 300th anniversary of the Russian Academy of Sciences

N.N. KRADIN. Three hundred years of academic historical studies in the Russian Far East	5
P.S. DMITRENOK, K.L. BORISOVA. G. B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry – scientific results and research prospects	17
V.P. KOLOSOV, J.M. PERELMAN, E.V. POLYANSKAYA, L.G. MANAKOV. Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration – flagship of medical science in the Russian Far East	39
A. Yu. KONOPLIN, N.A. KRASAVIN, A.P. YURMANOV, P.A. PIATAVIN, V.V. KOSTENKO, A. Yu. BYKANOVA. Development of methods for autonomous implementation of technological operations by manipulative underwater vehicles.....	54
I. Yu. DOLMATOV. NSCMB FEB RAS – Russia’s unique research center for marine biology	72
A.N. EMEL'YANOV, O.V. MOKHAN', T.A. POTENKO. Scientific achievements of Federal Scientific Center of Agrobiotechnology of the Far East named after A. K. Chaika	83

Chemical Sciences

Synthesis, structure and properties of complex compounds

R.L. DAVIDOVICH. Structural chemistry of mixed-ligand inorganic fluoride complexes of uranyl (review)	92
---	----

Advanced materials

V.G. KURYAVYI, I.A. TKACHENKO, G.A. ZVEREV, A.YU. USTINOV. CoF ₂ /C/CF/PTFE nanocomposite synthesized in plasma, nanodispersed Co ₃ O ₄ obtained from it and their magnetic properties.....	113
--	-----

Physical methods of materials research

D.A. SARITSKY, A.M. ZIATDINOV, V.V. ZHELEZNOV, D.P. OPRA, S.V. GNEDENKOV. Electron paramagnetic resonance on impurity copper ions in sodium trititanate with a hierarchical two-level architecture.....	126
---	-----

Environmental chemistry and chemical technology

V.P. MOLCHANOV, A.A. YUDAKOV. Possibilities of extracting strategic metals from technogenic formations in the South of the Russian Far East.....	144
--	-----

Scientific successors

D.V. BALATSKIY, YU.B. BUDNIKOVA, E.I. SADOVETC. Mössbauer studies of iron-containing oxide coatings with different Fe/Co atomic ratios formed on titanium and aluminum by plasma-electrolytic oxidation	156
---	-----

Rules for the authors	164
-----------------------------	-----

Chief Editor Yu.N. KULCHIN, Academician of RAS, Vice-President of RAS

Deputy Chief Editor V.S. ZHERDEV

Executive Secretary L.A. RUSOVA

Editorial staff:

A.V. ADRIANOV, Academician of RAS	– Research Supervisor (President), A. V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology, FEB RAS, Vladivostok
D.L. AMININ, Corresponding Member of RAS	– Chief of Laboratory, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
V.Y. BARKALOV, Doctor of Biological Sciences	– Principal Researcher, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok
V.V. BOGATOV, Academician of RAS (Deputy Chief Editor)	– Chief Scientific Secretary, FEB RAS, Vladivostok
S.Yu. BRATSKAYA, Corresponding Member of RAS	– Chief of Laboratory, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
G.I. DOLGIKH, Academician of RAS	– Director, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok
O.V. DUDAREV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences	– Chief Researcher, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok
E.Ya. FRISMAN, Corresponding Member of RAS	– Research Supervisor, Institute of Complex Analysis of Regional Problems, FEB RAS, Birobidzhan
S.V. GNEDENKOV, Corresponding Member of RAS	– Director, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
A.A. GONCHAROV, Corresponding Member of RAS	– Director, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok
E.I. GORDEEV, Academician of RAS	– Research Supervisor, Institute of Volcanology and Seismology, FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky
N.A. GORYACHEV, Academician of RAS	– Director, N. A. Shilo North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute FEB RAS, Magadan
M.A. GUZEV, Academician of RAS	– Director, Institute of Applied Mathematics, FEB RAS, Vladivostok
A.I. KALINOVSKY, Doctor of Chemistry	– Principal Researcher, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
A.I. KHANCHUK, Academician of RAS	– Research Supervisor, Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok
A.G. KLYKOV, Academician of RAS	– Head of the Department, Federal Scientific Center of Agrobiotechnology in the Far East named after A. K. Chaika, Ussuriysk
N.N. KRADIN, Academician of RAS	– Director, Institute of History, Archaeology and Ethnology of the Peoples of the Far East, FEB RAS, Vladivostok
P.V. KRESTOV, Corresponding Member of RAS	– Director, Botanical Garden-Institute, FEB RAS, Vladivostok
S.P. KRYZHANOVSKIY, Corresponding Member of RAS	– Deputy Chairman of FEB RAS, Vladivostok
V.L. LARIN, Academician of RAS	– Research Supervisor, Institute of History, Archaeology and Ethnography of the Peoples of the Far East, FEB RAS, Vladivostok
A.S. LELEJ, Doctor of Biological Sciences	– Chief of Laboratory, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok
A.G. MIROCHNIK, Doctor of Chemistry	– Chief of Laboratory, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
A.Yu. OSEROV, Corresponding Member of RAS	– Director, Institute of Volcanology and Seismology, FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky
Yu.M. PERELMAN, Corresponding Member of RAS	– Deputy Director for Science, Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration, Blagoveshchensk
S.V. PRANTS, Corresponding Member of RAS	– Head of the Department, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok
V.I. SERGIENKO, Academician of RAS	– Advisor of RAS, Vladivostok
R.B. SHAKIROV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences	– Deputy Director for Research, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok
V.A. STONIK, Academician of RAS	– Research Supervisor, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok B. A.
VORONOV, Corresponding Member of RAS	– Research Supervisor, Institute of Water and Ecological Problems, FEB RAS, Khabarovsk
Yu.N. ZHURAVLEV, Academician of RAS	– Research Supervisor, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok

Научная статья

УДК 001.32

DOI: 10.31857/S0869769824010012

EDN: lfboij

Триста лет академической исторической науки на Дальнем Востоке России

Н. Н. Крадин

Николай Николаевич Крадин

академик РАН, директор

Институт истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН,
Владивосток, Россия

kradin@ihaefe.ru

<http://orcid.org/0000-0003-1024-6285>

Аннотация. В статье рассматривается история становления и развития академических исследований на Дальнем Востоке страны – от первых экспедиций XVIII в. до образования Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН. Созданию института предшествовало учреждение Отдела истории и археологии в ДВНЦ. В 1971 г. на базе отдела был создан институт. Показана динамика развития института, его основных направлений, кадрового состава, значения института в жизни региона.

Ключевые слова: Дальний Восток России, историография, история науки

Для цитирования: Крадин Н. Н. Триста лет академической исторической науки на Дальнем Востоке России // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 5–16.

<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010012>. EDN: lfboij

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-18-00081.

Three hundred years of academic historical studies in the Russian Far East

N. N. Kradin

Nikolay N. Kradin

Academician of RAS, Director

Institute of History, Archaeology and Ethnology of the Peoples of the Far East, FEB RAS, Vladivostok, Russia

kradin@ihaefe.ru

<http://orcid.org/0000-0003-1024-6285>

Abstract. This article examines the history of the formation and development of the research in the Russian Far East – from academic expedition in 18 century to the formation of the Institute of History, Archeology and Ethnology of the Peoples of the Far East, FEB RAS. The establishment of the institute was preceded by the creation of the Department of History and Archeology at the Far Eastern Scientific Center. In 1971, an institute was created on the foundation of this Department. The dynamics of the development of the institute, main directions, personnel scholars, and the importance of the institute in the life of the region are shown.

Keywords: Russian Far East, history, historiography, history of science

For citation: Kradin N.N. Three hundred years of academic historical studies in the Russian Far East. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1): 5–16. (In Russ.).

<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010012>. EDN: lfboij

Funding. This study was supported by grant of RSF No 20-18-00081.

Трехсотлетний юбилей РАН одновременно стал памятной датой начала исторических исследований на территории Дальневосточного федерального округа. 10 сентября 1724 г. Даниил Готтлиб Мессершмидт, который был послан в Сибирь «для изыскания всяких раритетов», посетил и дал краткое описание Хирхинского городища на территории современного Забайкальского края – резиденции Есункэ, племянника Чингис-хана¹ [1, S. 136–137]. Следующий важный шаг в изучении Дальнего Востока был связан с экспедиционными поездками Н. М. Пржевальского и П. И. Кафарова. Они открыли читающей столичной публике далекий регион.

В 1899 г. был создан Восточный институт, который положил начало высшему образованию в регионе. В нем работали профессора А. М. и Д. М. Позднеевы, Н. В. Кюнер, Г. В. Подставин, А. В. Рудаков, Е. Г. Спальвин, Г. Цыбиков, П. П. Шмидт и др. Без преувеличения можно сказать, что это было экстраординарное явление в истории отечественной науки. Все вышеперечисленные профессора, а также многие из выпускников Восточного института стали выдающимися учеными, классиками отечественного востоковедения [2].

После революции в 1917 г. Восточный институт прекратил свое существование. Из кадров его преподавателей был создан сначала Историко-филологический факультет, а затем Государственный дальневосточный университет (ГДУ). В нем

¹ В середине прошлого века масштабные раскопки на этом памятнике провел выдающийся советский археолог член-корреспондент АН СССР С. В. Киселев, который сыграл знаменательную роль в создании ИИАЭ ДВО РАН, о чем будет сказано ниже. Позднее на этом памятнике также работали сотрудники института (А. Р. Артемьев, Н. Н. Крадин, С. Е. Бакшеева).

работали многие крупные историки региона, в том числе такие выдающиеся отечественные этнологи, как В. К. Арсеньев и С. М. Широкогоров. Университет просуществовал до 1930 г. и был закрыт в связи общим переформатированием вузов после «великого перелома». Это было обусловлено общей политикой избавления из рядов университетской профессуры троцкистов и бухаринцев.

Была еще одна попытка в начале 1920-х годов проводить научные исторические и этнологические исследования на базе Института исследования Сибири, но и она не увенчалась успехом [3, 4].

После закрытия ГДУ исторические исследования в регионе были фактически свернуты на некоторое время.

Исторический вакуум продлился недолго. Большевики прекрасно осознавали как важность истории для идеологического воспитания молодежи, так и значимость исторической науки. Уже в 1934 г. было опубликовано Постановление ЦК ВКП(б) и СНК СССР «О преподавании гражданской истории в школах СССР». В том же году И. В. Сталин, С. М. Киров и А. А. Жданов пишут замечания по поводу учебника истории СССР для школьников (опубликованы в газете «Правда» от 27.01.1936). После этого были написаны «правильные» учебники истории, открылся набор на исторические специальности в Московском и Ленинградском университетах, стал набираться из проверенных рабфаковских кадров новый штат преподавателей, снова открылись исторические факультеты в вузах. Примерно в это же время в Москве были созданы Институт антропологии и этнографии АН СССР (1933 г.) и Институт истории АН СССР (1936 г.).

Периферийность Дальнего Востока, его отдаленность от центра сказались на принятии решений. Только в 1943 г. во Владивостоке был создан педагогический институт, который с августа 1956 г. стал Дальневосточным государственным университетом (ДВГУ). Для исторической науки в регионе открытие института имело большое значение. Важную роль в создании института и его последующем переформатировании в университет сыграл известный историк Гражданской войны Г. С. Куцый, который стал первым ректором ДВГУ. А в 1949 г. институт закончил А. И. Крушанов, который впоследствии стал директором-организатором Института истории, археологии и этнографии во Владивостоке и академиком АН СССР. В этот период были созданы или переформатированы педагогические вузы в других крупных городах Дальнего Востока (Благовещенске, Магадане, Уссурийске, Хабаровске, Южно-Сахалинске и др.), где открылись исторические специальности и стали проводиться научные исследования в различных областях исторических наук.

Параллельно с этим в 1953 г. по инициативе и под руководством выдающегося археолога А. П. Окладникова была создана Дальневосточная археологическая экспедиция, которая способствовала активизации исследований на территории региона от Бурятии до Камчатки. В том же году А. П. Окладников написал служебную записку в Президиум АН СССР о необходимости создания во Владивостоке научного подразделения, которое бы занималось региональной историей, археологическими раскопками и этнографией. Результатом стало Постановление Президиума АН СССР от 29 января 1954 г. № 25 «Об организации в составе Дальневосточного филиала им. В. Л. Комарова АН СССР Отдела истории и археологии». В 1954 г. отдел был создан и в течение почти двух десятилетий активно проводил в регионе исторические исследования, готовя следующий важный шаг в жизни региональных историков [5]. В 1958 г. отдел возглавил А. И. Крушанов.

Центр понимал необходимость создания гуманитарного института на восточном форпосте страны, и уже в 1956 г. во Владивостоке было проведено выездное заседание Отделения истории АН СССР во главе с академиком-секретарем М. Н. Тихомировым. Результатом стала выработанная программа изучения истории

Дальнего Востока. Следующее выездное заседание отделения было проведено в 1967 г. Тогда во Владивосток приехали академики Е.М. Жуков, И.И. Минц, члены-корреспонденты АН СССР М.П. Ким, А.П. Окладников, Ю.А. Поляков. Именно на этом мероприятии впервые публично были поставлены комплексные судьбоносные для региональной исторической науки задачи: о создании специализированного научного института, возрождении в университете востоковедческого направления, а также о переводе дальневосточного архива из Томска в наш регион.

Институт был создан 1 июля 1971 г. согласно Постановлению Президиума АН СССР от 10 июня 1971 № 517 «Об организации Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока Дальневосточного научного центра АН СССР». Ему предшествовал ряд решений на высшем государственном уровне и в том числе Постановление ЦК КПСС и Совета министров СССР от 28 августа 1969 г. № 724 и решение Коллегии Госкомитета по науке и технике Совмина СССР от 12 февраля 1971 г. № 10. Институт был включен в состав Дальневосточного научного центра АН СССР. Директором изначально был назначен член-корреспондент АН СССР А.И. Крушанов.

Среди перечисленных в Постановлении Президиума АН СССР основных направлений были: история советского строительства на Дальнем Востоке, вопросы заселения Дальнего Востока, изучение малочисленных народов, а также соседних зарубежных стран (Япония, Корея, Китай). К сожалению, направления были сформулированы таким образом (вероятно, подверглись редактированию на разных этапах), что может сложиться впечатление, будто там не оказалось места для археологии и дореволюционной истории. Штатная численность была установлена в 180 человек. В коллективе были 1 доктор, он же член-корреспондент АН СССР (А.И. Крушанов), и более 20 кандидатов наук.

Постепенно увеличивался кадровый потенциал института. Через 10 лет (на 1982 г.) в ИИАЭ числились 1 член-корреспондент АН СССР, 6 докторов и 37 кандидатов наук. В 1990 г. в штатном расписании были 1 академик, 7 докторов и уже 72 кандидата наук [6]. В этом большая заслуга А.И. Крушанова, который умел заинтересовать талантливых исследователей и хороших организаторов. Привлеченные им лидеры возглавили отдельные научные направления и подразделения института, заложили тематику, которая актуальна и по сей день. Среди сотрудников были археологи Ж.В. Андреева, Э.В. Шавкунов и В.Д. Ленков, историки А.Т. Мандрик, Б.И. Мухачев, И.Г. Стрюченко, Ал.П. Деревянко, О.И. Сергеев, этнологи Ю.А. Сем, Л.А. Сем, Н.В. Кочешков, востоковеды Ф.В. Соловьев, В.Г. Щебенков и др. Вклад этих ученых освещен в ряде публикаций коллег и учеников, в частности в специальном 30-м томе «Трудов ИИАЭ ДВО РАН», опубликованном к полувековому юбилею института.

В целом в период руководства институтом А.И. Крушановым были созданы предпосылки написания фундаментальной истории Дальнего Востока страны, выпущены и обсуждены 12 макетов книг, а также на заключительном этапе изданы два первых тома, посвященные археологии и истории региона до 1917 г. [7, 8]. Кроме этого, опубликованы другие фундаментальные исследования – по истории дальневосточного крестьянства, развитию промышленности, истории рабочего класса, строительству БАМа, издан свод памятников истории и культуры и другие работы. Вышли в печати учебные пособия по истории Приморья (1976, 1984 гг.), серия востоковедческих монографий (Ф.В. Соловьев, Е.В. Верисоцкая, Л.В. Забровская, Г.Ф. Захарова, Г.С. Каретина, М.А. Патрушева, Г.А. Сухачева, Г.Н. Романова и др.), в области этнографии изданы фундаментальные индивидуальные и коллективные монографии о коренных малочисленных народах

Дальневосточного региона и соседних территорий (Ю. А. Сем, Н. В. Кочешков, Н. К. Старкова и др.).

Было начато издание знаменитой этнографической серии. В 1985 г. вышла первая вводная книга «Народы Дальнего Востока СССР в XVII–XX вв.», а затем опубликованы книги о чукчах (1987 г.), удэгейцах (1989 г.), ительменах (1990 г.). Проводилась большая работа по изучению языков коренных народов Дальнего Востока, подготовке школьных учебников, выдержавших несколько изданий, а также по исследованию устного творчества и национальной литературы (Л. И. Сем, Г. А. Отаина, Н. Б. Киле, Е. А. Гаер, М. М. Хасанова, А. М. Певнов и др.).

Масштабные работы археологов позволили выявить различные археологические культуры и их общности, реконструировать основные хронологические этапы исторического развития Приморья и Приамурья до прихода русского населения. Были выделены основные этапы истории Приморья в эпоху первобытности и описаны наиболее яркие культуры (Ж. В. Андреева, А. В. Гарковик, И. С. Жушиховская, Н. А. Кононенко и др.). Э. В. Шавкуновым и его учениками (В. Д. Ленковым, В. А. Хоревым, В. И. Болдиным, Л. Е. Семениченко, С. М. Тупикин и др.) был заложен фундамент изучения ярких средневековых городских культур на территории Приморья и смежных зон Азии (государство Бохай, империя киданей Ляо, Золотая империя чжурчжэней), изучена средневековая периферия дальневосточных государств на территории Восточного Приамурья (Ю. М. Васильев).

Одним из серьезных достижений того времени стало создание лаборатории естественно-научных методов исследования под руководством В. Д. Ленкова, в которой были выполнены важные работы по изучению цветной и черной металлургии, керамического производства и др. (О. В. Дьякова, Л. В. Конькова, Г. Л. Силантьев и др.). С учетом того, что в настоящее время археология превратилась во многом в естественную науку, это был шаг, который на тот момент находился в тренде передовых тенденций мировой археологии. Кроме того, сотрудниками лаборатории были проведены раскопки зимнего лагеря командора В. Беринга и опубликована книга, впоследствии переведенная в США.

Институт сразу стал центром исторической науки в регионе. Важную роль в консолидации регионального научного сообщества сыграли Дальневосточные исторические чтения, которые проводились в разных городах региона – Благовещенске, Владивостоке, Магадане, Петропавловске-Камчатском, Южно-Сахалинске и др. Эти чтения давали возможность региональным исследователям услышать наиболее квалифицированных специалистов, работающих во Владивостоке, установить научные связи и включиться в академические научные программы. Всего было проведено 8 исторических чтений. Такое же значение для историков Владивостока имели выездные заседания Отделения истории АН СССР, которые несколько раз (в 1956, 1967, 1971 и 1976 гг.) организовывались А. И. Крушановым для активизации исторических исследований на Дальнем Востоке.

Огромное значение имел единственный на весь Дальневосточный регион специализированный совет по защите диссертаций. Большинство из историков региона защищали здесь свои кандидатские и докторские диссертации. С момента создания института в нем было защищено соответственно 9 докторских и 123 кандидатских исследования.

Сотрудники института принимали и принимают участие в популяризации науки. Только за первое десятилетие работы ИИАЭ ДВНЦ АН СССР они прочитали несколько тысяч лекций. А. И. Крушанов возглавлял краевое отделение общества «Знание». За многолетнюю организацию лекционной работы он был награжден медалью имени С. И. Вавилова. Круг популярных мероприятий был очень широк: лекции под эгидой общества «Знание», выступления при Доме ученых ДВНЦ АН

СССР, лектории в пионерском лагере «Океан», выступления на радио, телевидении, в периодической печати. В Дворце культуры им. В. И. Ленина функционировал клуб «Этнограф», во Дворце пионеров и школьников и школах города работали археологические кружки.

Летом 1991 г. возрасте 70 лет А. И. Крушанов ушел из жизни. Это было ровно за две недели до августовского путча и смены общественно-политического строя в стране. Его имя до сих пор с теплотой вспоминают в институте. В 1993 г. на здании института была установлена мемориальная доска. В институте имеется мемориальный кабинет, который долгое время был личным кабинетом А. И. Крушанова. Президиум ДВО РАН учредил премию его имени за работы в области гуманитарных наук. В память о нем с 1998 г. регулярно проводятся Крушановские чтения. В серии «Легенды дальневосточной науки» опубликована книга о нем [9].

После выборов директором института стал молодой доктор наук В. Л. Ларин, до этого возглавлявший восточный факультет ДВГУ. Ощущение августовской эйфории было недолгим. Всех быстро отрезвил ледяной душ перемен – падение уровня доходов, гиперинфляция, приватизация и прочие прелести начала 1990-х годов. Однако институт выстоял и продолжал двигаться вперед. Среди важных положительных изменений наступившей эпохи следует отметить открытие архивных фондов, ранее недоступных исследователям, внедрение в отечественную историческую науку новых методологических подходов, появление у исследователей персональных компьютеров – незаменимых помощников ученых и преподавателей, а также появление системы финансирования научных грантов. В 1992 г. был основан Российский фонд фундаментальных исследований, а годом позже – Российский гуманитарный научный фонд. Позднее были созданы программы президиума и отделений РАН. Появились и зарубежные спонсоры. Это сильно способствовало развитию поисковых исследований и индивидуальной научной тематики.

Огромное значение сыграло открытие границ. На исследователей сначала обрушился шквал переводной литературы, затем появилась возможность ездить на зарубежные конференции и в научные центры. Позднее был получен доступ к цифровым библиотекам зарубежных университетов и глобальным базам научных журналов. Постепенно научные связи и коммуникации сотрудников института переориентировались с западного на восточное направление. Если в советское время было важно ездить в столичные центры для работы в архивах, библиотеках и установления связей в головных научных институтах (аспирантура, докторантура, публикации в центральных журналах), то в постсоветский период возникли новые возможности. С открытием границ стали развиваться связи с соседними странами – Китаем, Республикой Корея и Японией. Появились долгосрочные совместные программы археологов, этнологов, востоковедов, которые способствовали интеграции как отдельных ученых, так и целых подразделений в международное пространство. Различные соросовские и другие программы зарубежных фондов стимулировали поездки ученых провинции в американские и европейские университеты. С одной стороны, это способствовало интеграции исследователей института в международные сети коммуникаций, а с другой – привело к ослаблению связей с центром и другими регионами страны.

В начале 1990-х годов произошли еще несколько событий, сыгравших важную роль в жизни института. В 1992 г. был создан журнал «Россия и АТР», ставший в определенной степени визитной карточкой института. Годом позже открылся докторский совет по трем специальностям (всеобщая и отечественная история, археология), который сделался центром притяжения не только для ученых Дальнего Востока, но и для исследователей из других регионов. Вслед за ним в институте был создан совет по этнологии, со временем вошедший в состав первого совета.

Согласно моим подсчетам по библиографическим указателям, в институте за период с 1993 по 2014 г. были защищены 22 докторские и 139 кандидатских диссертаций. Это огромный отряд исследователей, свидетельствующий о важной роли института в жизни дальневосточной науки.

Было завершено строительство музея археологии и этнографии, занявшего верхний этаж институтского здания. В настоящее время музей является хранилищем уникальных археологических и этнографических коллекций, ведет активную научную и музейную работу, обеспечивает организацию международных выставок. Уже в 1994 г. была проведена первая зарубежная археологическая выставка на Хоккайдо. После этого было организовано несколько выставок в Южной Корее.

После 1991 г. историки некоторое время пребывали в растерянности, как писать последующие тома «Истории Дальнего Востока». Было решено провести специальный конкурс по созданию новой концепции исторического процесса на Дальнем Востоке, материалы которого опубликованы в № 2 журнала «Россия и АТР» за 1995 г. Кроме этого длительное время ушло на сбор новых архивных материалов, ранее недоступных историкам, и переосмысление ответственными редакторами томов методологии исследования. Только в 2003 г. вышел следующий том, посвященный Октябрьской революции 1917 г. и Гражданской войне, а в 2009 г. – еще одна книга о послевоенном периоде [10, 11].

Общие вопросы развития ИИАЭ ДВО РАН в постсоветский период рассматривались в нескольких статьях В.Л. Ларина. В этих публикациях подробно изложено его мнение о роли института в стране и в Азиатско-Тихоокеанском регионе, а также сформулирован круг наиболее актуальных проблем, которым следовало бы уделить первоочередное внимание [12, 13]. Кроме того, имеется обширная историография, посвященная развитию различных научных направлений института, опубликованная в тематических выпусках журнала «Россия и АТР» к юбилеям института (2001. № 2; 2006. № 2; 2011. № 2). Наличие подробных обзоров избавляет от необходимости детально останавливаться на конкретных достижениях историков, археологов, этнологов и ориенталистов института, поэтому позволю себе указать широкими мазками только некоторые из наиболее значимых направлений в исследованиях сотрудников ИИАЭ ДВО РАН.

С 1992 г. начали работать международные археологические экспедиции с корейскими и японскими коллегами, которые на долгие годы заложили новые ориентиры и приоритеты развития региональной археологии. Это дало возможность проводить масштабные раскопки ряда памятников, а также регулярно публиковать полученные результаты в виде объемных, прекрасно иллюстрированных фолиантов.

Из наиболее значимых открытий в области первобытной археологии следует отметить совместные с дальневосточными палеогеографами (А.М. Короткий и др.) реконструкции древнейшего климата и природной среды, что дало возможность построить модели адаптации доисторического населения в прибрежных и континентальных зонах (Ю.В. Вострецов). Палеоботанические исследования позволили существенно удревнить время появления земледелия в Приморье (Е.А. Сергушева). Еще одно важное открытие мирового масштаба связано с появлением древней керамики. Традиционно было принято считать, что это произошло в неолите. Между тем в ряде регионов мира обнаружены свидетельства того, что глину начали использовать в верхнем палеолите. В частности, в Дальневосточном регионе были найдены памятники с древнейшей керамикой (Сикачи-Алян, Хумми, Громатуха в Приамурье, Устиновка-3, Черниговка-1 в Приморье и др.), которые хронологически вписываются в промежуток между 14 000–9000 л. н.

Были продолжены исследования, нацеленные на интеграцию с естественными науками. Здесь особенно следует отметить создание методики химической кон-

сервации артефактов из металла (ИХ ДВО РАН), разработку методики геофизических исследований на археологических памятниках (ТОИ ДВО РАН), которая позволяет предположительно определить местонахождение расположенных под землей объектов.

Возможно, наиболее яркие открытия археологов института сделаны в процессе изучения городских цивилизаций Дальнего Востока и смежных зон Азии – бохайцев, киданей, чжурчжэней, монголов. Были произведены масштабные раскопки, опубликованы фундаментальные монографические издания (В. Д. Леньков, В. И. Болдин, В. А. Хорев, О. Б. Дьякова, А. Л. Ивлиев, А. Р. Артемьев, Н. Г. Артемьева, Т. А. Васильева, Е. И. Гельман, Н. Н. Крадин, В. Э. Шавкунов, Н. А. Клюев и др.). Результаты исследований позволили выйти на теоретическое осмысление археологии урбанизма в коллективной монографии «Города средневековых империй Дальнего Востока» (2018 г.).

Как отдельный тренд следует выделить изучение особенностей империй Дальнего Востока и Центральной (Внутренней) Азии (Н. Н. Крадин, А. Л. Ивлиев). Ряд исследований был посвящен более позднему времени: периоду создания Тырского храма и стелы (А. Р. Артемьева, А. Л. Ивлиев), путешествиям русских первопроходцев и истории Албазинского острога (А. Р. Артемьев).

В рамках историко-этнографической серии были изданы тома, посвященные корякам (1993 г.), ульчам (1994 г.), эвенкам (1997 г.), орочам (2001 г.), нанайцам (2003 г.), нивхам (2008 г.), эвенкам (2010 г.), негидальцам (2013 г.), тазам (2019 г.), орокам/ульга (2021 г.). Кроме того, в этот период были опубликованы важные монографические издания о различных аспектах культуры коренных народов Дальнего Востока (Н. В. Кочешков, Е. А. Гаер, В. В. Подмаскин, А. В. Старцев, В. А. Тураев, С. В. Березницкий, Е. В. Шаньшина/Рудникова, А. П. Самар и др.). Огромное значение имели работы, посвященные славянскому населению Дальнего Востока (Ю. В. Аргудяева, Л. Е. Фетисова, Г. Г. Ермак, Г. С. Поповкина, Т. В. Краюшкина и др.), а также труды Ю. В. Аргудяевой о старообрядцах, в том числе проживавших на чужбине – в Трехречье в Маньчжурии и на Аляске. Необходимо упомянуть и работы по нанайскому и нивхскому языкам, давшие возможность детям из национальных школ Дальнего Востока изучать родной язык, а также издания детских сказок народов Амура, переведенные на многие иностранные языки (Н. Б. Киле, Г. А. Отаина).

В области изучения истории российского Дальнего Востока наиболее важным результатом следует считать завершение семитомного проекта «История Дальнего Востока». В 2018–2020 гг. были изданы три последних тома [14–16]. Кроме этого сотрудники института за несколько последних десятилетий опубликовали большое количество монографических изданий по самым разным аспектам дореволюционного, советского и постсоветского периодов – от социально-экономической и политической истории региона до изучения миграций, диаспор и повседневности (Б. И. Мухачев, А. И. Мандрик, А. П. Деревянко, Л. И. Проскурина, Ю. Н. Осипов, О. И. Сергеев, Л. И. Галлямова, А. С. Вашук, Г. А. Ткачева, С. И. Лазарева, В. А. Королева, В. Г. Макаренко, С. С. Балдин, Е. Н. Чернолуцкая, С. Б. Белоглазова, Т. З. Позняк, С. М. Дударенок, О. П. Федирко, О. И. Шестак, С. Г. Коваленко, Л. А. Крушанова, Г. А. Андриец, Р. С. Авилов, А. В. Маклюков, А. Е. Савченко и др.). Особо следует отметить такие ставшие популярными темы исследований, как российская эмиграция после Гражданской войны (О. И. Сергеев, С. И. Лазарева, Н. А. Василенко, Н. Л. Горковенко, Н. П. Гридина и др.), иностранцы на Дальнем Востоке нашей страны (А. И. Петров, Т. З. Позняк и др.).

Востоковедами института были изданы фундаментальные монографии по истории и культуре Китая, Японии, Кореи (Г. Ф. Захарова, Г. С. Каретина, Г. П. Белоглазов, В. В. Кожевников, Н. А. Лебедева, С. Ю. Врадий, Ж. М. Баженова, Е. В. Пустовойт и др.), истории международных отношений (Л. В. Забровская, В. В. Кожевни-

ков, Н. П. Рябченко и др.). Был завершен пятитомный проект по истории Северо-Восточного Китая (1987–2021 гг.).

Изменившаяся геополитическая ситуация, открытие страны и вхождение России в Азиатско-Тихоокеанский регион потребовали определенной корректировки деятельности института. Под руководством директора института В. Л. Ларина было сформировано новое направление, которое занимается изучением тенденций развития и прогнозированием международных отношений и проблем безопасности в АТР (Л. Н. Гарусова, А. Б. Волынчук, С. К. Песцов, И. А. Толстокулаков и др.). Сам В. Л. Ларин опубликовал серию крупных монографических работ о российско-китайских отношениях, глобальных геополитических трендах в современном Азиатско-Тихоокеанском регионе. Вокруг него сформировалась школа молодых исследователей – востоковедов и международников (С. А. Иванов, И. В. Ставров, В. Е. Болдырев, Н. Н. Горячев, Е. А. Горячева и др.).

Помимо научных изысканий институт ежегодно готовит по заказам органов власти аналитические записки по самым разнообразным вопросам, включая материалы к докладу Президента РФ «О состоянии национальной безопасности Российской Федерации и мерах по ее укреплению», этнологической экспертизе. Огромную роль выполняют археологи института в деле охраны и сохранения археологического наследия региона.

Работы сотрудников ИИАЭ ДВО РАН известны не только в России, но и за рубежом. Они публикуются в таких престижных журналах, как *Nature*, *PNAS*, *Science Advanced*, *Antiquity*, *Current Anthropology* и др. Многие книги сотрудников института были переведены на английский и восточные языки, в частности I том «Истории Дальнего Востока СССР» и коллективная монография «Государство Бохай и племена Дальнего Востока России», а работа о лагере командора В. Беринга издана в США. В престижной серии ВАР опубликована книга И. С. Жущиховской о ранней керамике.

В 1998 г. вышел в печати написанный хорошим языком с большим числом иллюстраций учебник «История Приморья», который потом многократно переиздавался, и многие поколения школьников знакомились по нему с прошлым нашего края. На федеральном уровне публиковались вузовские учебники «Политическая антропология» Н. Н. Крадина и «Этнополитология» и «Глобальные проблемы современности» В. А. Тураева, дважды (в 2014 и 2015 гг.) был издан учебник «Теория и методология истории», положительно принятый отечественными специалистами.

С 2001 г. было возобновлено издание «Трудов» ИИАЭ (они начали издаваться еще в 1959 г.), и в этой серии были опубликованы ряд интересных работ, в частности книга Ю. А. и Л. И. Сем о тазах. С 2018 г. «Труды» были реформатированы в полноценный ежеквартальный журнал «Труды ИИАЭ ДВО РАН», который входит в список ВАК. С того же года стал издаваться новый журнал «Мультидисциплинарные исследования в археологии». Возобновил свою работу диссертационный совет по трем специальностям.

Постепенно сформировалась сетка традиционных научных мероприятий, которые проводятся в институте. Обычно первой проводимой конференцией является годовая сессия, на которой подводятся итоги, а также обсуждаются наиболее актуальные темы для исторической науки. Так, сессия 2023 г. была посвящена исторической памяти, а сессия 2024 г. – осмыслению миграционных процессов на территории региона, начиная с глубокой древности до наших дней. С 1998 г. проводятся Крушановские чтения в память о первом директоре института. С 1985 г., как правило раз в два года, археологи собирают на свои сессии специалистов со всего Дальневосточного региона. Помимо этого, периодически проходят чтения памяти создателей археологических направлений Ж. А. Андреевой и Э. В. Шавкунова. Ежегодно с 1991 г. в течение 35 лет проводились совместные конференции исследователей

ДВО РАН и японских исследователей из района Кансай. Только пандемия COVID-19 прервала эти традиционные мероприятия. Кроме того, с 1991 г. стали проводиться дальневосточные конференции молодых историков, которые к настоящему времени выросли в серьезные международные форумы молодых исследователей.

Из числа крупных мероприятий всероссийского и международного масштаба, которые проводил институт в последние годы, следует отметить III Международный конгресс средневековой археологии евразийских степей (2017 г.), серию конференций 2020–2022 гг., посвященных завершению периода Гражданской войны и интервенции в России, международную научную конференцию «Колониализм на Востоке и его влияние на современный мир» в рамках ВЭФ-2023. В 2024 г. планируется проведение во Владивостоке XIV съезда востоковедов России.

В настоящее время ИИАЭ ДВО РАН является комплексным и многопрофильным научным учреждением, выполняет фундаментальные исследования в области археологии, этнологии, региональной истории, востоковедения, филологии, международных отношений. В числе важнейших результатов института: семитомная фундаментальная «История Дальнего Востока», многотомная серия трудов «История и культура коренных народов Дальнего Востока», пятитомная «История Северо-Восточного Китая». Многие из этих и других книг переведены в соседних странах – Китае, Южной Корее, Японии. В фондах музея археологии и этнографии института хранятся уникальные артефакты, которые выставлялись в крупнейших музеях Восточной Азии (Япония, Южная Корея).

Более 20 лет археологи ежегодно проводят международные экспедиции, вовлекая в исследовательскую работу большие группы российских и иностранных студентов и аспирантов. Примерно такой же срок работает международная археологическая экспедиция в Монголии, которая продолжает своими яркими открытиями высокие международные традиции отечественного монголоведения.

Ввиду своего географического положения институт выполняет важную роль в научной дипломатии и внешней политике, способствуя развитию научных, культурных и гуманитарных связей в Азиатско-Тихоокеанском регионе. ИИАЭ ДВО РАН на долгосрочной основе взаимодействует с научными и образовательными организациями КНР, Японии, Южной Кореи, Монголии, других стран Азии, США, Австралии и Европы, проводит на своей территории международные конференции и семинары. В институте проходят долгосрочное обучение/стажировки иностранные исследователи стран АТР. Сотрудники института осуществляют мониторинг текущего внутри- и внешнеполитического положения в соседних странах: в Северной и Южной Корее, в Северо-Восточном Китае. В нынешней геополитической ситуации эти исследования особенно важны.

В настоящее время в институте разрабатываются шесть тем, которые затрагивают широкий круг проблем изучения различных исторических периодов от эпохи первобытности и средневековья, культур коренных народов, истории освоения и развития региона в составе Российского государства включительно до осмысления трансформации общества и власти в конце XX – начале XXI в., анализа современных проектов евразийской интеграции и новой геополитической ситуации в зоне Азиатско-Тихоокеанского региона.

В настоящее время в институте работают 2 академика РАН, 18 докторов и 48 кандидатов наук. Это мощный научный потенциал. Помимо этого, институт готовит высококвалифицированных специалистов в аспирантуре, в институте имеется диссертационный совет по трем специальностям. Функционируют два образовательных подразделения – кафедра философии ДВО РАН (зав. кафедрой доцент А.В. Поповкин) и кафедра истории, археологии и этнологии (зав. кафедрой профессор Л.М. Медведева).

Помимо проведения научных исследований и подготовки кадров высшей квалификации важнейшими задачами института являются просветительская деятельность совместно с Российским историческим обществом, научно-методическая помощь образовательным учреждениям региона, развитие научных и культурных контактов с научными, музейными и образовательными организациями государств Азиатско-Тихоокеанского региона. Сотрудники института выступают с лекциями перед учителями и школьниками; ежегодно молодые ученые института принимают активное участие в проведении фестивалей «Наука 0+». Регулярно проводятся лекции для школьников в музее археологии и этнографии.

Наш долг способствовать развитию гуманитарного сотрудничества между странами и народами. Это одна из важнейших составляющих установления добрососедских отношений в регионе, преодоления недоверия и вражды. Мы открыты для сотрудничества со всеми и убеждены, что совместными усилиями можем способствовать миру и процветанию.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Messerschmidt D.G. Forschungsreise durch Sibirien. 1720–1727. T. 3. Tagebuchaufzeichnungen. Mai 1724–Februar 1725. Berlin: Akademie-Verlag, 1966. 379 S.
2. Георгиевская Е. А. Становление и развитие Дальневосточного центра востоковедения (1899–1939 гг.): автореф. дис. ... канд. ист. наук. Владивосток, 1994. 30 с.
3. Богатов В. В., Урмина И. А. Академик Комаров и его время. Владивосток: Дальнаука, 2020. 464 с.
4. Кузнецов А. М. Нереализованный шанс дальневосточной науки // Вестн. ДВО РАН. 2019. № 1. С. 126–137.
5. Осипов Ю. Н. 60-летие Отдела истории и археологии ДВФ им. В. Л. Комарова АН СССР // Россия и АТР. 2014. № 2. С. 212–220.
6. Заколотная А. С., Савченко А. Е., Баженова Ж. М. История Института в документах // Россия и АТР. 2021. № 2. С. 5–28.
7. История Дальнего Востока СССР с древнейших времен до XVII века / отв. ред. А. И. Крушанов. М.: Наука, 1989. 376 с.
8. История Дальнего Востока СССР в эпоху феодализма и капитализма (XVII в. – февраль 1917 г.) / отв. ред. А. И. Крушанов. М.: Наука, 1991. 471 с.
9. Галлямова Л. И. Андрей Иванович Крушанов. К 100-летию со дня рождения. Владивосток: Дальнаука, 2021. 78 с.
10. Дальний Восток России в период Революций 1917 г. и Гражданской войны / отв. ред. Б. И. Мухачев. Владивосток: Дальнаука, 2003. Кн. 1. 632 с. (История Дальнего Востока России; Т. 3).
11. Мир после войны: дальневосточное общество в 1945–1950-е годы / отв. ред. А. С. Вашук. Владивосток: Дальнаука, 2009. Кн. 4. 696 с. (История Дальнего Востока России; Т. 3).
12. Ларин В. Л. Институту истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН – 25 лет // Вестн. ДВО РАН. 1996. № 2. С. 7–11.
13. Ларин В. Л. Размышления директора об институте, исторической науке, прошлом и будущем российского Дальнего Востока // Вестн. ДВО РАН. 2001. № 3. С. 10–16.
14. Дальний Восток России в эпоху советской модернизации: 1922 – начало 1941 года / отв. ред. Л. И. Галлямова. Владивосток: Дальнаука, 2018. Кн. 2. 656 с. (История Дальнего Востока России; Т. 3).
15. Общество и власть на Российском Дальнем Востоке в 1960–1991 гг. / отв. ред. А. С. Вашук. Владивосток: Дальнаука, 2018. Кн. 5. 904 с. (История Дальнего Востока России; Т. 3).
16. Дальний Восток СССР: 1941–1945 гг. / отв. ред. Г. А. Ткачева. Владивосток: Дальнаука, 2020. Кн. 3. 944 с. (История Дальнего Востока России; Т. 3).

REFERENCES

1. Messerschmidt D.G. Forschungsreise durch Sibirien. 1720–1727. T. 3. Tagebuchaufzeichnungen. Mai 1724–Februar 1725. Berlin: Akademie-Verlag; 1966. 379 S.
2. Georgievskaya E.A. Stanovleniie i razvitie Dalnevostochnogo tsentra vostokovedeniia (1899–1939 gg.) = [Formation and development of the Far Eastern Center for Oriental Studies (1899–1939)]: Abstract of PhD thesis. Vladivostok; 1994. 30 p. (In Russ.).

3. Bogatov V.V., Urmina I.A. Akademik Komarov i ego vremia = [Academician Komarov and his time]. Vladivostok: Dalnauka; 2020. 464 p. (In Russ.).
4. Kuznetsov A.M. Nerealizovanny shans dalnevostochnoy nauki = [The unrealized chance of Far Eastern science]. *Vestnik of the FEB RAS*. 2019;(1):126–137. (In Russ.).
5. Osipov Yu.N. 60-letie Otdela istorii i arkhologii DVF im. V.L. Komarova AN SSSR = [60th anniversary of the Department of History and Archeology of the V.L. Komarov's Far Eastern Branch of the Academy of Sciences of the USSR]. *Russia and the Pacific*. 2014;(2):212–220. (In Russ.).
6. Zakolodnaia A.S., Savchenko A.E., Bazhenova Zh.M. Istoriia Instituta v dokumentakh = [History of the Institute in the Documents]. *Russia and the Pacific*. 2021;(2):3–25. (In Russ.).
7. Krushanov A.I. (ed.). Istoriia Dalnego Vostoka SSSR s drevneishikh vremen do XVII veka = [History of the Far East of the USSR from ancient times to the XVII century]. Moscow: Nauka; 1989. Vol. 1. 376 p. (In Russ.).
8. Krushanov A.I. (ed.). Istoriia Dalnego Vostoka SSSR v epokhu feodalizma i kapitalizma (XVII v. – fevral 1917 g.) = [History of the Far East of the USSR in the era of feudalism and capitalism (17th century – February 1917)]. Moscow: Nauka; 1991. Vol. 2. 471 p. (In Russ.).
9. Gallyamova L.I. Andrey Ibanovich Krushanov: K 1000-letiiu so dnia rozeniiu = [Andrey Ivanovich Krushanov. To the 100th anniversary of his birth]. Vladivostok: Dalnauka; 2021. 78 p. (In Russ.).
10. Mukhahev B.I. (ed.). Dalniy Vostok Rossii v period Revolyutsiy 1917 g. i Grazhdanskoj voyny = [The Far East of Russia during the Revolutions of 1917 and the Civil War]. Vladivostok: Dalnauka; 2003. Kniga 1. 632 p. (Istoriia Dalnego Vostoka Rossii. T. 3. = [History of the Russian Far East. Vol. 3]). (In Russ.).
11. Vashchuk A.S. (ed.). Mir posle voyny: dalnevostochnoe obshchestvo v 1945–1950-e gody = [The peace after the war: Far Eastern society in the 1945–1950]. Vladivostok: Dalnauka; 2009. Book 4. 696 p. (Istoriia Dalnego Vostoka Rossii. T. 3 = [History of the Russian Far East. Vol. 3]). (In Russ.).
12. Larin V.L. Institutu istorii, arkhologii i etnografii narodov Dalnego Vostoka DVO RAN – 25 let. *Vestnik DVO RAN*. 1996;(2):7–11. (In Russ.).
13. Larin V.L. Razmyshleniia direktora ob institute, istoricheskoy nauke, proshlom i budushchem Rossiiskogo Dalnego Vostoka. *Vestnik DVO RAN*. 2001;(3):10–16. (In Russ.).
14. Gallyamova L.I. (ed.). Dalniy Vostok Rossii v epokhu sovetsoy modernizatsii: 1922 – nachalo 1941 goda = [Russian Far East in the era of Soviet modernization: 1922 – early 1941]. Vladivostok: Dalnauka; 2018. Book 2. 656 p. (Istoriia Dalnego Vostoka Rossii. T. 3 = [History of the Russian Far East. Vol. 3]). (In Russ.).
15. Vashchuk A.S. (ed.). Obshchestvo i vlast' na Rossiiskom Dalnem Vostoke v 1960–1991 gg. = [Society and government in the Russian Far East in 1960–1991]. Vladivostok: Dalnauka; 2018. Book 5. 904 p. (Istoriia Dalnego Vostoka Rossii. T. 3 = [History of the Russian Far East. Vol. 3]). (In Russ.).
16. Tkacheva G.A. (ed.). Dalniy Vostok SSSR: 1941–1945-e gg. = [The Far East of the USSR: 1941–1945]. Vladivostok: Dalnauka; 2020. Book 3. 944 p. (Istoriia Dalnego Vostoka Rossii. T. 3. = [History of the Russian Far East. Vol. 3]). (In Russ.).

Научная статья
УДК 577.1
DOI: 10.31857/S0869769824010022
EDN: lexhkcq

Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН: научные результаты и перспективы исследований

П. С. Дмитренко, К. Л. Борисова✉

Павел Сергеевич Дмитренко
доктор химических наук, директор
Тихоокеанский институт биоорганической химии
им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток, Россия
paveldmt@piboc.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4416-7844>

Ксения Леонидовна Борисова
кандидат химических наук, ученый секретарь
Тихоокеанский институт биоорганической химии
им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток, Россия
science@piboc.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6572-8575>

Аннотация. В 2024 г. Российской академии наук исполняется 300 лет, а Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова Дальневосточного отделения Российской академии наук (ТИБОХ ДВО РАН) отпразднует свое 60-летие. ТИБОХ ДВО РАН является институтом с мировой репутацией в области биоорганической химии, а именно, структурно-химической биологии первичных и вторичных метаболитов из морских и наземных организмов, молекулярной биологии, в том числе изучения функций и биологических активностей и механизмов действия исследуемых природных соединений, молекулярно-генетических исследований. В статье представлены основные результаты работ ведущих лабораторий института по этим перспективным научным направлениям преимущественно за последние пять лет научных исследований.

Ключевые слова: ТИБОХ, научные достижения, научные направления, природные соединения, структуры, биологическая активность

Для цитирования: Дмитренко П. С., Борисова К. Л. Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН: научные результаты и перспективы исследований // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 17–38. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010022>. EDN: lexhkcq

Благодарности. Авторы выражают благодарность заведующим лабораториями Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН за помощь в подготовке статьи.

G. B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry – scientific results and research prospects

P. S. Dmitrenok, K. L. Borisova

Pavel S. Dmitrenok

Doctor of Sciences in Chemistry, Director
G. B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS
paveldmt@piboc.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4416-7844>

Kseniya L. Borisova

Candidate of Sciences in Chemistry, Scientific Secretary
G. B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS
science@piboc.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6572-8575>

Abstract. In 2024, the Russian Academy of Sciences turns 300 years old, and G. B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry (PIBOC FEB RAS) will celebrate 60th anniversary. PIBOC FEB RAS is an institute with a world reputation in the field of bioorganic chemistry, namely, the structural chemical biology of primary and secondary metabolites from marine and terrestrial organisms, molecular biology, including the study of the functions and biological activities and mechanisms of action of the studied natural compounds, molecular genetic research. The article presents the main scientific results of the leading laboratories of the institute in these promising scientific areas, mainly over the past five years.

Keywords: PIBOC, scientific achievements, scientific directions, natural compounds, structures, biological activity

For citation: Dmitrenok P. S., Borisova K. L. G. B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry – scientific results and research prospects. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1):17–38. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010022>. EDN: lexhkk

Acknowledgments. The authors are grateful to the heads of the laboratories of the G. B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry for assistance in preparing the article.

Введение

В 1964 г. был создан Институт биологически активных веществ Дальневосточного филиала СО АН СССР, ныне Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г. Б. Елякова ДВО РАН (ТИБОХ ДВО РАН). Это научное учреждение с прочной репутацией в мировом научном сообществе, интересы его сотрудников лежат в области биоорганической химии, а именно: структурно-химической биологии первичных и вторичных метаболитов из морских и наземных организмов, молекулярной биологии, в том числе изучения функций и биологических активностей и механизмов действия исследуемых природных соединений, молекулярно-генетических исследований. Основная фундаментальная задача, решаемая институтом, заключается в установлении точной химической структуры природных и синтетических низкомолекулярных метаболитов и биополимеров, и эта задача, с большой вероятностью, будет актуальной еще в течение многих лет. ТИБОХ ДВО

РАН является одним из ведущих институтов на территории Тихоокеанской России по результатам как фундаментальных, так и прикладных исследований, нашедших практическое применение.

Институт обладает развитой инфраструктурой, высококлассными специалистами и уникальным опытом в проведении океанских научных экспедиций, создании и эксплуатации опытных производств и морских станций. Им проведено более 60 морских экспедиций на научно-исследовательском судне (НИС) «Академик Опарин», построенном для его исследований по решению Советского правительства, и на других кораблях науки. Такие исследования выполнялись почти во всех морях и океанах мира, включая как воды дальневосточного региона России и Арктики, так и тропические воды Мирового океана. В результате открыты многие сотни природных соединений от токсинов до антибиотиков. Во время морских экспедиций была собрана богатая коллекция морских макроорганизмов, в первую очередь морских беспозвоночных, а также создана и активно поддерживается единственная в нашей стране живая коллекция морских бактерий и грибов (Коллекция морских микроорганизмов, КММ), насчитывающая около 6000 аксенических штаммов микроорганизмов.

Одна из основных целей исследований ТИБОХ – создание фундаментальной и опытно-экспериментальной базы для развития на Дальнем Востоке России наукоемких производств лекарств и биопрепаратов, разработки технологий и выпуска опытных и малосерийных партий новых биопрепаратов. Стратегические задачи поиска новых природных соединений, в том числе биологически активных, создание на их основе новых лекарственных препаратов, установление механизмов их действия, выявления новых источников биологически активных соединений, а также новых возможных практических применений найденных соединений (для медицины, сельского хозяйства, ветеринарии и других областей народного хозяйства), в том числе с учетом потребностей и задач Дальневосточного федерального округа, остаются приоритетными для нашего института. Расположение ТИБОХ на юго-востоке Дальневосточного региона дает уникальные возможности непосредственного доступа к биологическому сырью, а также для установления и развития научных и технологических контактов с научными организациями стран как Азиатско-Тихоокеанского региона, так и других.

В настоящее время в институте работает более 300 человек, из них 132 научных сотрудника, в том числе 42 молодых ученых, 14 аспирантов, 76 кандидатов наук, 29 докторов наук, 2 члена-корреспондента РАН, 2 академика РАН.

Не так давно в журнале «Вестник ДВО РАН» (2019 г., № 5), посвященном нашему институту, было подробно рассказано об истории создания института, о выдающихся ученом, стоявших у его истоков, о главных научных направлениях, наиболее значимых фундаментальных научных и практических достижениях. В настоящей небольшой обзорной статье представлены основные результаты работ ведущих лабораторий института преимущественно за последние пять лет.

Лаборатория химии морских природных соединений

За последние 5 лет сотрудниками изучены структуры и функции более 300 новых морских низкомолекулярных биорегуляторов (природных соединений) различных структурных классов, включая стероиды, терпеноиды, их гликозиды, алкалоиды, липиды и др., исследованы таксономическое распределение этих соединений и некоторые свойства, включая физиологическую активность. Так, исследования тропических и дальневосточных морских звезд и голотурий привели к обнаружению большой серии полярных стероидов, гликозилированных

стероидов и тритерпеновых гликозидов. Выделенные соединения зачастую имеют новые и уникальные структурные фрагменты, а именно новые варианты углеводных цепей и уникальные агликоны, а также проявляют различные биологические активности, в том числе иммуномодулирующее, противоопухолевое и канцерпривентивное действие. В дальневосточной морской губке *Guitarra fimbriata* первые для морских беспозвоночных найдены представители природных 5-азаиндолы и алюминийсодержащих соединений (алюмогитаррин А) [1]. Из морской губки рода *Stelletta*, собранной в водах Вьетнама, были получены уникальные представители новой скелетной системы С19 нортерпеноидов, циклобутастеллеттолиды А и В; ранее соединения с таким скелетом не встречались ни среди природных, ни среди синтетических соединений. Данные вещества показали иммуномодулирующие свойства [2]. В морской губке рода *Haliclona* найдена серия новых полиоксигенированных стероидов, имеющих уникальный характер оксигенации стероидного цикла. Данные соединения показали способность ингибировать экспрессию простатоспецифического антигена в гормонезависимых клетках рака предстательной железы человека. Изучение морской губки *Oceanapia* sp. привело к выделению уникального океаналина В, принадлежащего к редкой группе α , ω -биполярных липидоалкалоидов, проявляющего активность против флуконазол-устойчивых дрожжей *Candida glabrata* [3]. Среди метаболитов губки *Stelodoryx toporoki* обнаружены новые ω -гликозилированные амиды жирных кислот, два из которых являются первыми липидами, содержащими циклопентенильный α , β -ненасыщенный карбонильный фрагмент в полиметиленовых цепях.

Представители новой структурной группы антибиотиков, стрептоцинамиды А и В, были выделены из бактерии *Streptomyces* sp. КММ 9044, изолированной из пробы морских отложений, собранных в северо-западной части Японского моря [4]. Установлено, что эти соединения являются высокохлорированными депсигептапептидами, содержащими беспрецедентные аминокислоты, такие как 3-гидрокси-4-хлорвалин и 4-ацетокси-5-метилпролин, и глицериновую кислоту в макроциклической структуре. Показано, что эти соединения избирательно ингибируют некоторые виды грамположительных бактерий.

Несмотря на то, что исследования морских природных соединений проводятся с середины прошлого столетия, они не теряют своей актуальности. В водах Морского океана обитают тысячи ранее не изученных организмов, которые могут являться продуцентами уникальных природных молекул. Исследования вторичных метаболитов морских организмов будут продолжены, поскольку они приводят к открытию новых структурных вариантов природных молекул, некоторые из которых обладают экстремально высокими биологическими активностями и могут быть перспективными для разработки новых лекарственных средств и биологически активных добавок.

Лаборатория химии природных хиноидных соединений

Экспериментально и методами молекулярного докинга установлена способность хиноидных пигментов морских ежей эхинохрома А, эхинаминов А и В напрямую связываться с поверхностью гликопротеина gD вируса ВПГ-1, конкурируя с клеточными рецепторами за сайты связывания на этом гликопротеине, и подавлять прикрепление и проникновение вируса в клетки. Установлено, что препарат Гистохром® проявляет противовирусную активность в отношении возбудителей клещевого энцефалита (ВКЭ) и герпеса простого 1 типа (ВПГ-1) [5]. Противовирусное действие гистохрома имеет практическое значение, поскольку препарат способен преодолевать гематоэнцефалический барьер.

Ряд новых птерокарпанов и стельбеноидов были выделены из органов растения *Lespedeza bicolor*, а их структуры установлены. Они проявляют антирадикальные и антиоксидантные свойства, ингибируют рост линий раковых клеток человека: трижды-отрицательного рака молочной железы (НТВ-19), рака пищевода (Кузе-30), гепатоцеллюлярной карциномы (НepG-2) – и подавляют рост лекарственно устойчивых клеток рака простаты человека (РС-3) *in vitro* в дозе IC_{50} 2–50 мкМ. За счет эффекта снижения уровня АФК в клетках полифенолы из *Lespedeza bicolor* способны предохранять нейроны от окислительного стресса и действия герпесвирусной инфекции [6].

Для изучения состава хиноноидных пигментов морских ежей, собранных в умеренной (Японское море) и тропической (Южно-Китайское море) климатических зонах Тихого океана разработан и валидирован метод ВЭЖХ в сочетании с диодной матрицей и масс-спектрометрическим детектором (HPLC-DAD-MS) [7].

Лаборатория химии микробных метаболитов

Сотрудниками лаборатории за период с 2019 по 2023 г. детально исследован химический состав метаболитов 16 штаммов морских грибов. В результате выделено 160 индивидуальных соединений, включая 65 ранее не описанных структур.

Новые уникальные по химической структуре антибиотики против *Staphylococcus aureus* астеррипептиды В и С и акруципентины А–F были обнаружены в морских микроскопических грибах *Aspergillus terreus* LM 5.2 [8] и *Asteromyces cruciatus* КММ 4696 [9]. Астеррипептиды содержат уникальный для микромицелиальных грибов остаток коричной кислоты, а акруципентины являются первыми хлорсодержащими моноциклическими циклогексанольными производными. Механизм их действия затрагивает как бактериальный рост, так и образование биопленок – важнейшего компонента патогенеза золотистого стафилококка. Молекулярной мишенью для этих антибиотиков является фермент сортаза А, катализирующий реакцию присоединения к бактериальной стенке белков, отвечающих за формирование биопленок.

Сходное антимикробное действие было обнаружено также для серии антрахиноновых метаболитов из гриба *Asteromyces cruciatus* КММ 4696. Кроме того, показано, что один из новых антрахинонов, акруцихинон С, обладает уникальным 6/6/5 углеродным скелетом.

Из вьетнамского гриба *Aspergillus niveoglaucus* были получены новые производные поликетиды ауроглауцина, а также ряд известных родственных поликетидов и индолдикетопиперазиновых алкалоидов эхиноулинового ряда [10]. Показано, что niveоглауцин В содержит уникальный для природных соединений остаток 3-гидроксиизомаслянной кислоты. Впервые разделена смесь энантиомеров криптоэхинулина В. Показано, что (+)-криптоэхинулин В в концентрации 10 мкМ проявляет значительную нейропротекторную активность в моделях болезни Паркинсона, индуцированной 6-гидроксидофамином, паракватом и ротеноном, тогда как (–)-криптоэхинулин В проявлял активность только в модели с паракватом. При этом оба энантиомера не показали цитотоксичности в концентрациях до 100 мкМ. Впервые выявлено нейропротекторное действие неохинулинов В и С, а также неохинулина. (+)-Криптоэхинулин В может рассматриваться в качестве потенциального антипаркинсонического препарата.

Из гриба *Penicillium antarcticum* КММ 4685 получена серия тетракетид-сесквитерпеновых меротерпеноидов [11]. Три из них, мероантарктины А–С, характеризуются уникальным углеродным скелетом, который стал результатом нескольких перегруппировок. Стереохимия соединения была доказана РСА и сравнением расчетных и экспериментальных спектров КД. Соединения были практически не токсичны для опухолевых клеток, однако в доцетаксел-устойчивых клетках рака

простаты показали заметное ингибирование активности р-гликопротеина, который считается одним из основным факторов лекарственной устойчивости.

Кроме того, сотрудники лаборатории за последние пять лет руководили двумя грантами РФФИ и тремя грантами РНФ, принимают участие в гранте Минобрнауки, выделенном на поддержку биоресурсных коллекций, а также совместно с ДВФУ участвуют в реализации проекта Приоритет-2030.

Перспективными направлениями дельнейшей деятельности лаборатории являются продолжение целенаправленного поиска антибиотиков и цитопротективных метаболитов, разработка методов масштабной наработки целевых соединений, в том числе с использованием молекулярно-генетических подходов, а также широкомасштабные исследования вторичных метаболитов грибов, выделенных из морских беспозвоночных.

Лаборатория химии неинфекционного иммунитета

В лаборатории (ранее – лаборатории химии углеводов) ведутся работы по поиску и выделению новых лектинов, исследованию их свойств, изучению молекулярных механизмов углеводов-белкового взаимодействия и биологических процессов, опосредованных лектинами; изучению иммуномодулирующих свойств полисахаридов; поиску новых перспективных биологически активных соединений среди капсульных полисахаридов и липополисахаридов морских грамтрицательных бактерий.

Выделены и охарактеризованы ряд лектинов из морских беспозвоночных, которые являются паттерн-распознающим рецептором. Показаны бактериостатические свойства лектинов в отношении некоторых микроорганизмов, их способность агглютинировать микроорганизмы и ингибировать образование биопленок.

Выявлена способность лектинов проявлять антипролиферативные свойства в отношении некоторых типов опухолевых клеток и останавливать самопроизвольное образование и рост колоний клеток, ингибировать миграцию и метастазирование за счет повреждения митохондрий, активации некоторых сигнальных путей и аутофагии опухолевых клеток. Различная активность лектинов обусловлена величиной энергии связывания этих лектинов с углеводными лигандами на поверхности клеток. Наши исследования продемонстрировали, что лектины действуют как иммуномодулирующие агенты за счет продукции цитокинов в макрофагах, а также за счет повышения бактерицидной активности макрофагов и индукции толерантности к эндотоксинам в макрофагах.

Таким образом, лектины являются ценным ресурсом для множества исследований биологических эффектов и путей, обладают огромным потенциалом дальнейшего применения в биотехнологии, фармакологии и диагностике.

В результате многолетних исследований сотрудниками лаборатории были установлены структуры капсульных полисахаридов и липополисахаридов из более чем 50 штаммов морских грамтрицательных бактерий, относящихся к родам *Alteromonas*, *Arenibacter*, *Cellulophaga*, *Cobetia*, *Devosia*, *Echinicola*, *Halomonas*, *Idiomarina*, *Kangiella*, *Litorimonas*, *Marinomonas*, *Marinicella*, *Microbulbifer*, *Oceanisphaera*, *Poseidonocella*, *Pseudoalteromonas*, *Pseudomonas*, *Psychrobacter*, *Rheinheimeria*, *Shewanella*, *Simidua*, *Sulfitobacter*, *Vibrio* и др. В их составе было обнаружено множество редких моносахаридных остатков, в том числе ранее не встречавшихся в природе.

Были получены приоритетные сведения о том, что морские микроорганизмы способны продуцировать сульфатированные углеводсодержащие биополимеры, большинство из которых проявляют ярко выраженные антипролиферативные свойства в отношении различных линий опухолевых клеток человека. Активность отдель-

ных полисахаридов была обусловлена остановкой клеточного цикла и индукцией митохондриально-зависимого апоптоза в опухолевых клетках [12, 13].

Изучена способность липополисахаридов из морских грамотрицательных бактерий конкурировать с липополисахаридами из патогенных микроорганизмов за сайты связывания иммунных рецепторов. Уникальные по своей структуре липополисахариды из морских источников являются слабыми индукторами синтеза провоспалительных цитокинов, а также оказывают антагонистическое действие к известным агонистам, таким как липополисахариды из *Escherichia coli* и *Salmonella typhimurium*.

Полученные результаты исследований биополимеров из морских микроорганизмов свидетельствует о перспективности исследований в данном направлении и открывают новые горизонты для терапии различных заболеваний.

Лаборатория молекулярных основ антибактериального иммунитета

Установлена новая структура сульфатированного полисахарида – каррагинана, выделенного из красной водоросли *Mastocarpus pacificus* (Phyllophoraceae). Впервые в экспериментах *in vitro* и *ex vivo* установлено, что каррагинаны (КН) проявляют мукоадгезивные свойства, взаимодействуя с муцином слизистых оболочек тканей посредством водородных и ионных связей. Показана возможность использования КН в качестве средств доставки лекарственной субстанции эхинохром (ЭХ). ЭХ, в комплексе с КН, с высокой эффективностью включается в липосомы и гелевые макросферы. Динамика выхода ЭХ из полисахаридных матриц определяется структурными особенностями КН. КН на разных стадиях герпесвирусной инфекции обладают выраженной способностью защищать клетки от инфицирования. В зависимости от структурных особенностей полисахариды проявляют высокую активность при воздействии непосредственно на вирус или ингибируют прикрепление и проникновение вируса в клетки. Показано высокое антигерпетическое действие комплекса КН/ЭХ. Показано, что КН проявляют ингибирующий эффект на развитие бактериальной инфекции, минимизируя нарушения физиологических и метаболических процессов у экспериментальных животных при интоксикации ЛПС [14].

Изучены стабильность и структурная организация телец включения (ТВ), полученных при экспрессии порина OmpF *Yersinia pseudotuberculosis* в *Escherichia coli*, а также структура рекомбинантного порина (rOmpF). ТВ содержат интермедиат rOmpF с выраженной β -структурой, близкой к нативной, и с элементами третичной структуры, который способен встраиваться в липидный бислой, приобретая функционально активную конформацию. Проведено сравнение электрофизиологических свойств каналов OmpF поринов из *Y. ruckeri*, патогенной для рыб (YrOmpF), и из *E. coli* (EcOmpF). Показано, что, в отличие от поринов других бактерий и классического EcOmpF, у канала YrOmpF аномально высокое значение критического потенциала закрытия. Выявлена основополагающая роль подвижной петли L3 в механизме потенциал-зависимого закрытия пориновых каналов. С помощью биоинформатического анализа определено количественное содержание амилоидогенных участков в аминокислотной последовательности порина YrOmpF. YrOmpF классифицирован как белок с умеренной неупорядоченностью, характерной для мультифункциональных белков. Изучено влияние белка Skp *Y. pseudotuberculosis* на агрегацию IgG человека и его Fc- и Fab-фрагментов в интервале pH 5,0–8,0. Показано, что в кислой среде rSkp показывает наибольшую устойчивость к самоассоциации, максимальную аффинность связывания с человеческим IgG и его фрагментами и наиболее эффективно препятствует их агрегации, выполняя функции шаперона.

Разработан новый способ *in situ* получения селективных сенсоров на основе квантовых точек сульфида кадмия в матрицах природных биополимеров в растворе и на твердотельных подложках. Использование различных образцов порина из *Y. pseudotuberculosis*, а также полисахаридов с различным зарядом позволяет управлять размером и поверхностным состоянием КТ [15].

Лаборатория химии пептидов

Совместно с лабораторией молекулярной фармакологии и биомедицины в 2019–2023 гг. продолжалось исследование структуры и функциональной активности ряда белковых соединений, продуцируемых морскими анемонами, а именно их рекомбинантных аналогов. Так, для ряда ингибиторов сериновых протеиназ Кунитц-типа морских анемон *Heteractis crispa* и *Heteractis magnifica* было показано, что они не только проявляют трипсинингибирующую активность, но и блокируют функциональную активность TRPV1 рецептора и Kv1 ионных каналов, проявляя при этом анальгетическое и противовоспалительное действие. В то же время β -дефензин-подобный пептид из *H. magnifica*, магнификамид, оказался эффективным ингибитором панкреатической α -амилазы млекопитающих, что свидетельствует о возможности его применения в качестве средства для предупреждения развития метаболического синдрома, коррекции нарушений обмена веществ и лечения сахарного диабета второго типа [16].

Было установлено, что несколько высокоомологичных APETx-подобных пептидов ингибируют некоторые подтипы кислоточувствительных ионных (ASIC1, ASIC3) и калиевых (Kvs) каналов и благодаря этому оказывают достоверное анальгетическое и противовоспалительное действие. Так, из актинии *H. crispa* были выделены три новых APETx-подобных пептида, Hcr 1b-2 – Hcr 1b-4, гомологичные двум ингибиторам ASIC3 каналов из актинии *Anthopleura elegantissima*. *In vitro* (электрофизиологическое тестирование) впервые было установлено, что данный тип пептидов морских анемон обратимо ингибирует ASIC1a каналы, характерной особенностью которых считалось взаимодействие только с токсинами пауков и змей. Установлено, что Hcr 1b-4, наиболее активный ингибитор ASIC1a каналов среди пептидов *H. crispa*, является первым известным потенциатором ASIC3 каналов, увеличивающим амплитуду протониндуцируемых токов в два раза. Методами молекулярного моделирования комплексов Hcr 1b-2 и Hcr 1b-4 с ASIC1a подтипом кислоточувствительных каналов впервые установлено, что в основе их ингибирующего действия лежит взаимодействие с «кислотным карманом» ASIC1a в его закрытом состоянии, что изменяет конформацию канала и лишает его возможности активироваться при увеличении концентрации протонов [17].

Из актинии *H. crispa* выделено три нейротоксина II структурного типа, модуляторов потенциал-зависимых натриевых каналов (Navs), для которых установлены аминокислотные последовательности. Впервые обнаружено наличие у анемон уникального двухцепочечного нейротоксина, RTX–VI, который оказался аналогом исследованного ранее нейротоксина RTX–III, в котором отсутствует остаток Arg13, функционально значимый для связывания с мишенями, Navs. Электрофизиологическое исследование показало выраженную селективность модулирующего действия *Heteractis* нейротоксинов по отношению к некоторым подтипам Navs млекопитающих (Nav1.1–1.8) и практически полное ингибирование процесса инактивации каналов у насекомых (BgNav1, VdNav1). *In silico* исследование механизма взаимодействия одного из *Heteractis* нейротоксинов, RpII, с подтипом Nav1.2 выявило функционально значимые для комплексообразования и взаимодействия с мембранными фосфолипидами аминокислотные остатки RpII и Nav1.2. Проведен

сравнительный теоретический анализ *Heteractis* нейротоксинов II структурного типа и всех известных представителей этого семейства токсинов морских анемонов [18].

В рамках *in silico* исследования проведен анализ структурно-функциональных взаимоотношений широкого ряда гликозидов с мишенями, цитоплазматическими мембранами, и механизмов мембранолитического взаимодействия тритерпеновых гликозидов из кукумарии *Eupentacta fraudatrix* с модельной мембраной эритроцита. Методом симуляции полноатомной молекулярной динамики обнаружено наличие двух различных механизмов гемолитического действия гликозидов, реализация которых в значительной степени зависит от структуры агликона, в частности строения боковой цепи. Первый механизм реализуется кукумариозидами A_1 и A_8 через образование мультимолекулярных комплексов со сфингомиелином, фосфолипидами и холестерином в виде асимметричной поры. Вторым механизмом – кукумариозидом A_2 путем образования фосфолипидных и холестериновых кластеров в наружном и внутреннем слоях мембраны соответственно. Выяснилось, что взаимодействие гликозида и фосфолипида энергетически более выгодно по сравнению с его взаимодействием с холестерином. Впервые показано агрегирующее действие гликозида по отношению к молекулам холестерина внутреннего слоя мембраны [19].

Лаборатория химии ферментов

Объектами исследования лаборатории являются ферменты, катализирующие превращения полисахаридов бурых водорослей; субстраты этих ферментов – фукоиданы, ламинараны и альгинаты. Наряду с этим проводятся изучение биологической активности соединений из морских гидробионтов и установление механизмов их противоопухолевого действия.

Применение биоинформационных и разработанных в лаборатории биохимических методов впервые позволило идентифицировать ген, кодирующий фукоидан эндо-сульфатазу морской бактерии *W. fucanilytica* CZ1127^T [20]. Это было первое сообщение о ферментах такого типа. Для полученной рекомбинантной сульфатазы SWF5 (S5) был определен механизм действия и детальная специфичность. Показано, что сульфатаза селективно удаляет 4O-сульфатирование в фукоиданах. Полученный фермент был использован для направленного редактирования профиля сульфатирования различных фукоиданов. Сравнительный анализ *in vitro* противораковой активности фукоиданов и их 4O-десульфатированных производных показал, что 4O-сульфатирование является одним из ключевых факторов противораковой активности фукоиданов.

Также в геноме морской грамотрицательной бактерии *W. fucanilytica* CZ1127^T был выявлен кластер генов, кодирующих фукоиданазы – ферменты, участвующие в деградации фукозосодержащих сульфатированных полисахаридов. Показаны возможности применения полученных ферментов для направленного редактирования структуры фукоиданов из различных бурых водорослей [21].

Проведен анализ содержания и структурного многообразия полисахаридов бурых водорослей семейства Laminariaceae, показан терапевтический потенциал как фукоиданов, так и ламинаранов в качестве противоопухолевых препаратов. С помощью химических модификаций ламинаранов возможно получение производных с более выраженной биологической активностью. Впервые выделено аминированное производное ламинарана из бурой водоросли *Saccharina cichorioides*. Показано, что введение функциональных групп в полимерную цепь полисахарида усиливает его селективное противоопухолевое и радиосенсибилизирующее действие на моделях агрессивной высокоинвазивной, малодифференцированной формы рака молочной железы человека MDA-MB-231 посредством усиления индукции апоптоза. Полу-

ченные данные подтверждают перспективность использования производного ламинарана в сочетании с лучевой терапией для повышения эффективности терапии рака молочной железы [22].

Дальнейшее изучение ферментов, катализирующих превращения полисахаридов бурых водорослей, расширяет возможности их применения как инструментов для определения сложных структур фукоиданов. В свою очередь проведение химических модификаций ламинаранов дает возможность создания новых препаратов. Оба подхода являются важными для получения новых структурных производных полисахаридов с улучшенными биологическими свойствами.

Лаборатория морской биохимии

Методами сравнительной геномики проанализированы 12 геномов представителей рода *Zobellia*. Установлено, что на долю каждого генома приходится более 6% генов, кодирующих углевод-активные ферменты (CAZome). Более детально рассмотрены гены, кодирующие полисахарид-лиазы. Обнаружено, что гены альгинат-лиаз семейства PL7 являются наиболее представленными. Предполагается, что существующее разнообразие генов PL7 создает предпосылки для субфункционализации альгинат-лиаз к разным полисахаридным субстратам. Описан новый вид '*Z. barbeyronii*' КММ 6746^T, на основе генома которого была разработана схема типирования изолятов для изучения межштаммовых различий. В геноме 36-СНАВК-3–33^T предсказан ген, кодирующий редкую эндо-1,3-фуканазу из нового семейства GH168. Исследования геномов расширяют наши знания о способности бактерий рода *Zobellia* разлагать полисахариды морских водорослей, а также позволяют рассматривать эти бактерии как перспективный источник уникальных биокатализаторов [23].

Исследована регуляция главных неспецифических поринов возбудителя дальневосточной скарлатиноподобной лихорадки *Yersinia pseudotuberculosis* 488 в ответ на сублетальные концентрации антибиотиков четырех классов. Показано, что порины участвуют в раннем защитном ответе бактерии на антибиотиковый стресс, который обеспечивается за счет *ompR*- и *marA*-опосредованной регуляции. Обнаружена фенотипическая гетерогенность популяции *Y. pseudotuberculosis*, проявляющаяся в различном уровне экспрессии пориновых генов, при длительном воздействии карбенициллина, что может способствовать формированию адаптивной антибиотикорезистентности у определенной субпопуляции внутри изогенной культуры за счет ее преимуществ в выживании в стрессовых условиях. Эти эффекты являются частью сложной системы регуляции и экспрессии поринов, понимание их может быть в дальнейшем использовано при исследовании возникновения адаптивной антибиотикорезистентности у *Y. pseudotuberculosis*.

Впервые выделен ген PhoD-подобного фермента из морской бактерии *Cobetia amphilecti* КММ 296 и клонирован в *E. coli*. Показано, что этот фермент морского происхождения является новым членом класса бифункциональных PhoD-подобных фосфатаз/фосфодиэстераз с характерной структурой и важными биологическими функциями. Изучено влияние гидролитических ферментов из морских источников на образование и разрушение бактериальных биопленок [24]. Благодаря способности ферментов морских организмов функционировать с высокой скоростью при пониженных температурах изученные гидролитические ферменты могут найти применение, в том числе в медицине, в борьбе с биопленками.

Разработана система видовой идентификации морских бактерий рода *Cobetia*, являющихся перспективными источниками уникальных ферментов и вторичных метаболитов, методом ПЦР. Помимо 16S рРНК, в качестве дополнительных молеку-

лярных маркеров использованы видоспецифичные кодирующие последовательности ферментов каждой функциональной категории и разных структурных семейств.

Проведена эффективная агробактериальная генетическая трансформация на основе растительного бинарного вектора pPZP-RCS2 для производства множественных гетерологичных белков у нитчатого гриба *Thermothelomyces thermophilus*. Описана новая стратегия повышения пищевой ценности микопротеинов за счет сверхэкспрессии запасных белков растений.

Выполнен скрининг хитинолитической активности у бактериальных штаммов из разных регионов Тихого океана, который показал, что высокоактивные представители принадлежат к родам *Microbulbifer*, *Vibrio*, *Aquimarina* и *Pseudoalteromonas*. Изучение хитинолитической активности и полногеномное секвенирование выявили биотехнологический потенциал изученных штаммов и новые функционально активные структуры хитиназ.

Лаборатория органического синтеза природных соединений

Исследования проводились по ряду направлений. Главными из них явились направленный синтез природных (поли)гидрокси-1,4-нафтохинонов, к которым относятся метаболиты морских ежей, лишайников, высших растений, обладающих биологической активностью, и разработка практически приемлемых способов их получения. К этому классу соединений относятся намакохром, пигмент голотурии *Polycheira rufescens*, мезоцентрохинон, метаболит морских ежей *Mesocentrotus nudus* и *Strongylocentrotus intermemedius*, производные изохинолино-1,3,4(2*H*)-триона, аналоги алкалоида мимозамицина, ранее выделенные из губки *Haliclona cribricutis*, бикаверин, метаболит грибов *Gibberella*, *Fusarium* и *Mycogone*, дионкохинон В, метаболит тропической лианы *Triphyophyllum peltatum*, а также родственные ему 1,4-нафтохиноны, такие как малвон А, фитоалексин из *Malva sylvestris*, анцистрохинон С из *Ancistrocladus abbreviatus*, 5-гидрокси-2-метил-3,6-диметокси-1,4-нафтохинон, метаболит растения *Aloe secundiflora* и ряд производных. Были выполнены работы по синтезу гликозидов на основе тетрациклических тритерпеноидов ряда даммарана, в частности гликозидов 20*S*-протопанаксатриола, среди которых чикусетсусапонин-L10, гинзенозид-F1 и гинзенозид-Ia, выделенные ранее из растения *Panax japonicus* и *P. ginseng*, а также их близких структурных аналогов – потенциальных цитостатиков. Впервые осуществлен синтез гинзенозида-Rh8, минорного гликозида из *Panax ginseng*, и синтезированы β-*D*-глюкопиранозиды 3α,20*S*-дигидроксидаммар-24-ен-12-она, близкие структурные аналоги чикусетсусапонины-LT₈ и его просапогенина, гликозидов из *P. japonicus*. Для достижения поставленных целей использовались различные известные методы органического синтеза и собственные разработки лаборатории. К последним прежде всего можно отнести прямую конверсию нафтохинонилбензо[*b*]ксантенидионов в бензо[*b*]ксантентрионы, к которым относится бикаверин, и способ синтеза спинохрома D, одного из метаболитов иглокожих.

Синтезирована библиотека неизвестных ранее водорастворимых хинон-углеводных конъюгатов, в которых хиноидный и углеводный фрагменты связаны между собой через первичную (С-6) спиртовую или тиольную группу углевода. Эти соединения являются потенциальными субстратами инсулиннезависимого глюкозного транспортера GLUT-1, важного фактора для лечения злокачественных новообразований [25].

Были продолжены исследования по синтезу замещенных 1,4-нафтохинонов, в том числе нафтазаринов, активных по отношению к клеткам рака предстательной железы человека. В связи с этим была синтезирована коллекция 2-гидрокси(хлор)

этилтио- и 2-гидрокси(хлор)этилтиометил-1,4-нафтохинонов, среди которых найдены вещества с высокой противоопухолевой активностью *in vitro*, что предполагает их дальнейшее исследование в качестве потенциальных терапевтических средств для лечения рака предстательной железы [26].

Несмотря на большой опыт применения лекарственного препарата Гистохром, до настоящего времени структуры его метаболитов систематически не изучались. Методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения, с использованием дейтериевой метки, установлено, что после введения Гистохрома в почечных экскретах, кроме эхинохрома, т. е. субстанции самого препарата, содержались 2(3)-метоксипроизводные эхинохрома, моноглюкурониды 2(3)-метокси-, 2,3-диметокси-, 2,6-диметокси-, 3,6-диметоксипроизводных эхинохрома, а также конъюгаты эхинохрома и его 2(3)-метоксипроизводных с гидроксимочевинной. Последние продукты метаболизма могут представлять особый интерес для изучения из-за их биологической активности, поскольку сам эхинохром является кардиопротектором, а гидроксимочевина (торговое название гидроксикарбамид) – цитостатик, входит в список важнейших лекарственных препаратов.

Лаборатория биоиспытаний и механизма действия биологически активных веществ

Исследована большая серия низкомолекулярных вторичных метаболитов морских грибов и губок. Выявлены соединения, обладающие выраженным антимикробным действием, ингибирующие активность специфических бактериальных ферментов, подавляющие образование микробных биопленок, нормализующие функционирование клеток кожи и эффективно препятствующие инфекционному поражению кожи, а также обладающие противовоспалительным и антиоксидантным действием. Некоторые вещества проявляют значимые фотопротекторные свойства в модели ультрафиолетового поражения кожи. Для некоторых вторичных метаболитов грибов установлены антипролиферативное действие в отношении клеток рака молочной железы, а также способность тормозить пролиферацию нормальных кератиноцитов и, потенциально, препятствовать образованию кожных бляшек при псориазе. Ряд соединений обладает цитопротективным действием в *in vitro* модели ишемии/реперфузии или хронической гипоксии, обусловленное активацией Nrf2/Keap1 антиоксидантной системы. Это позволяет рассматривать наиболее эффективные метаболиты в качестве перспективных соединений для лечения различных поражений кожи в качестве кардиопротекторов и противоопухолевых агентов.

Среди пептидов морских анемонов Кунитц-типа и синтетических 1,4-нафтохинонов (1,4-НХ) обнаружены соединения-лидеры, способные влиять на P2X7 рецептор-опосредованную пуриnergическую передачу сигналов в нейрональных клетках Neuro-2a или макрофагах RAW 264.7 *in vitro* и демонстрирующие обезболивающую и противовоспалительную активность *in vivo* [27]. Методами SPR и молекулярного докинга показано связывание 1,4-НХ с аллостерическим сайтом ингибиторов P2X7 рецептора. Проведен 3D-QSAR анализ связи химической структуры и их биологическим действием и обнаружены фармакофоры, обеспечивающие биологический эффект. Ряд 1,4-НХ подавляют действие нейротоксинов, защищают клеточные биомембраны от литической деструкции и нормализуют клеточный цикл. Защитное действие этих соединений связано с блокированием P2X7 рецепторов, подавлением оксидативного стресса, снижением образования активных форм кислорода и оксида азота в клетках и нормализацией функции митохондрий, а также восстановлением потенциала митохондриальной мембраны, измененного нейротоксинами. Установлено, что наиболее активные 1,4-НХ препятствуют развитию нейродегенерации

в модели болезни Паркинсона *in vivo*. Изученные вещества могут стать основой для создания новых молекулярных инструментов в изучении функции рецептора P2X7, использоваться для производства новых препаратов с анальгезирующим и нейропротекторным действием.

Изучена гемолитическая и цитотоксическая активность порядка 200 тритерпеновых гликозидов, выделенных из 8 видов голотурий. Обнаружен ряд ранее неизвестных особенностей зависимости мембранолитического действия гликозидов от их строения, включая высокую селективность по отношению к определенным опухолевым линиям. Для некоторых из них отмечена способность блокировать множественную лекарственную устойчивость опухолевых клеток [28]. Тритерпеновые гликозиды голотурий могут быть перспективными для лечения ряда заболеваний, в том числе опухолевой природы.

Разработана и апробирована кардиовазоренальная модель артериальной гипертензии у крыс с целью поиска новых антигипертензивных препаратов. Модель верифицирована изменением эндотелиальной выстилки церебральных артерий методом функциональной МРТ. На фоне бессимптомного функционального статуса у гипертензивных крыс зафиксированы участки повышенного сигнала в подкорковой области головного мозга. В зонах кровоснабжения передних и средних мозговых артерий верифицировано снижение диффузии молекулярной воды. Метод позволяет неинвазивно оценить дисциркуляторные механизмы состояния сосудов и предотвратить дальнейшее развитие патологии.

Методами структурной биоинформатики и молекулярного докинга установлены модели 3D-структуры новой щелочной фосфатазы CamPhoD из морской бактерии, альгинатлиаз семейства PL7 рода *Zobellia*, лектина из моллюска *Glycymeris yessoensis*. Показаны связывание пентациклических гуанидиновых алкалоидов с альфа-гликозидазой, взаимодействие полибромированных дифениловых эфиров, дибензо-р-дигоксинов и алкалоидов из губки с альфа-галактозидазой, предсказана структура комплексов олигофлоритолов с человеческой альфа-N-ацетилгалактозаминидазой. Обнаружено связывание природных соединений (потенциальных противовирусных препаратов, таких как аминированные спинохромы, эхинохром А, каррагинаны, фукаидан) с белками-мишенями вирусов, патогенных для человека. Построены модели структуры наночастиц фукоидана и хитозана с различным соотношением компонентов, выявлено изменение свойств наночастиц, которое коррелирует с экспериментальными данными.

Совместно с ФНЦ агробιοтехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки исследовано содержание рутина в плодах и надземной массе у отечественных и зарубежных сортов гречихи. Изучены генотипы сортов гречихи, полученных с использованием тяжелых металлов *in vitro*, и влияние БАВ на содержание рутина в плодах и надземной массе у некоторых сортов гречихи. В результате выделены перспективные сорта и формы с повышенным содержанием рутина для дальнейшей селекции.

Лаборатория микробиологии

Исследования в области морской микробиологии ведутся в Тихоокеанском институте биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН более 35 лет. В течение этого времени основной базой для академических и прикладных работ сотрудников лаборатории микробиологии и других подразделений института послужила основанная в 1985 г. Коллекция морских микроорганизмов ТИБОХ ДВО РАН. Она является единственной в России, целиком специализирующейся на морских бактериях и микроскопических грибах. Коллекция является членом Всемирной федерации коллекций культур (WFCC), имеет официальный акроним

КММ и получила широкую международную известность. Коллекция представляет собой уникальный объект инфраструктуры науки национальной значимости. Бактерии и грибы собраны из всех регионов Мирового океана, включая Арктику и Антарктику. Штаммы выделены во время экспедиций на борту НИС «Академик Опарин» и других научно-исследовательских судов.

В течение 2019–2023 гг. совместно с сотрудниками других лабораторий института было опубликовано более 70 экспериментальных статей о различных биоактивных соединениях, продуцентами которых послужили бактерии и грибы. Также было валидно описано 5 новых родов и 13 новых видов морских бактерий [29, 30].

В 2021 г. Коллекция морских микроорганизмов получила поддержку Министерства науки и высшего образования РФ по теме «Развитие биоресурсной коллекции “Коллекция морских микроорганизмов ТИБОХ ДВО РАН” для реализации Федеральной программы в области генетических технологий».

В настоящее время работа ведется по следующим направлениям: сохранность, каталогизация, изучение и рациональное использование генетических ресурсов коллекционных материалов – морских бактерий и грибов различных местообитаний; развитие и пополнение биоресурсной коллекции образцами/штаммами и изолятами, собранными в ходе морских и береговых экспедиций, а также переданных путем обмена или покупки у профильных российских или зарубежных коллекций; совершенствование стандартов систематизации сбора и хранения ценных образцов генетических ресурсов морских микроорганизмов; развитие материально-технической базы биоресурсной коллекции; развитие информационной инфраструктуры биоресурсной коллекции для эффективного управления коллекционным материалом и обеспечения доступности, узнаваемости и востребованности коллекции; молекулярно-генетическая идентификация и валидное описание новых и хранящихся штаммов биоресурсной коллекции; проведение фундаментальных исследований в области сравнительной геномики морских микроорганизмов и метагеномики морских сообществ; проведение фундаментальных исследований в области изучения биологически активных метаболитов морских микроорганизмов; молекулярно-генетические и геномные исследования морских микроорганизмов в интересах биофармацевтики и биотехнологии; подготовка кадров в области микробиологии, геномики, биоорганической химии и молекулярной биотехнологии.

Использование практически неисчерпаемых микробных ресурсов Океана – перспективный технологический базис будущего (лекарства, пищевые продукты и т. д.). Микроорганизмы относятся к легко возобновляемому биологическому сырью. Микробные биотехнологии, наряду с информационными технологиями и нанотехнологиями, являются ключевыми элементами для инновационного развития современной экономики.

Лаборатория хемотаксономии растений

Исследование уникальной и своеобразной флоры Дальнего Востока России и практическое использование ее представителей являются актуальными. Потенциал лекарственной флоры российского Дальнего Востока очень велик. Большинство растений Дальневосточного региона близки по химическому составу и терапевтическому действию растениям, признанными официальной медициной. Однако формально использовать такие растения можно, только доказав сходство их фармакологических свойств. Для этого необходимо детальное изучение химического состава растений и их лечебного действия.

Исследована морфолого-анатомическая структура, скульптура поверхности и строение семенной кожуры семян представителей одного из наиболее круп-

ных семейств цветковых растений Asteraceae: *Alfredia*, *Olgaea*, *Gaillardia*, *Synurus*, 52 вида из 31 рода трибы *Heliantheae*, 35 видов из 28 родов, относящихся к четырем трибам: *Arctotideae*, *Cardueae*, *Mutisieae* и *Vernonieae*. Создана классификация *типов и подтипов строения клеток семенной кожуры подсолнечниковых*. Установлено, что морфологическое разнообразие клеток экзотесты связано с формой, размерами, пространственной ориентацией клеток по отношению к оси семени, а также характером утолщений тангентальных и радиальных стенок клеток, а комплекс вышеперечисленных признаков отражает видовую специфику структуры семенной кожуры. Выявлены и описаны признаки, которые могут быть использованы в систематике исследованных триб.

Описан новый для науки вид *Adonis sachalinensis* Gorovoi et Volkova S., произрастающий на о-ве Сахалин (Россия). Показаны отличия от близкого вида *Adonis amurensis* Regel et Radde по морфологическим и цитологическим (кариотипы) признакам.

Выделены и идентифицированы компоненты эфирного масла, изучена их антиоксидантная, антирадикальная и цитотоксическая активность у представителей семейств Asteraceae и Apiaceae: *Turczaninowia* (154 соединения), *Artemisia keiskeana* (125), *Cnidium dahuricum* (81).

Создан новый препарат – фитосбор из 21 лекарственного растения дальневосточной флоры. Он способствует эффективному оздоровлению сердечно-сосудистой системы через подавление тонуса симпатической нервной системы, обладает кардиопротекторным, седативным и гипотензивным действием.

Проведено сравнительное исследование компонентного состава флавоноидов в надземной части *Serratula coronata* L. s.l. (Asteraceae), произрастающей в Сибири (Алтайский край) и Приморском крае. Выделены индивидуальные соединения, установлена их структура. Установлено, что состав флавоноидных гликозидов и распределение их агликонов в сибирских и дальневосточных растениях отличаются, что можно считать хемотаксономическим признаком вида *S. coronata* L. s.l. [31].

Лаборатория молекулярной фармакологии и биомедицины

Разработаны методики биотехнологического получения и изучен фармакологический потенциал около 20 пептидных токсинов морских анемонов.

Обнаружено, что блокатор TRPV1 канала, пептид HCRG21, обладает длительным анальгетическим, мощным противовоспалительным и умеренным гипотермическим эффектом. Подтверждена возможность его использования в качестве активного компонента готовой лекарственной формы обезболивающего и противовоспалительного средства для нужд ветеринарии и медицины. Показано, что лекарственные препараты, содержащие этот пептид, могут вводиться парентерально и/или интраназально. Начаты доклинические испытания пептида.

Показано, что пептидный ингибитор альфа-амилаз человека, магнификамид, найденный в морской анемоне *Heteractis magnifica*, в 8000 раз эффективнее, чем известные лекарственные препараты акарбозы (Precose™ или Glucobay™). Магнификамид может быть использован в качестве лекарственного средства для предупреждения развития метаболического синдрома, коррекции нарушений обмена веществ и в комплексной терапии сахарного диабета 2 типа [32].

Установлено, что APETx-подобные токсины, ингибиторы кислоточувствительных ионных каналов (ASICs), из морской анемоны *Heteractis magnifica* представляют собой новый класс лигандов для никотиновых ацетилхолиновых рецепторов (nAChR): пептид Hmg 1b-2 является специфичным потенциатором нейрональных $\alpha 7$ nAChR [33]. Кроме того, показано, что Hmg1b-2 не является селективным лигандом: для него

было идентифицировано 26 новых мишеней, включая 14 потенциалзависимых калиевых каналов (Kv), 9 потенциалзависимых натриевых каналов (Nav) и 3 потенциалзависимых кальциевых канала (Cav). Hmg 1b-2 является первым пептидом морской анемоны, который взаимодействует с изоформами каналов семейства Kv7 и Cav T-типа. Показано, что пептиды Hmg 1b-2 и Hmg 1b-4 ингибируют человеческий ASIC3-D20 канал и обладают анксиолитическим (противотревожным) действием, превосходящим действие афобазола, а также выраженным и статистически значимым противовоспалительным действием, превосходящим эффект диклофенака.

Обнаружены и изучены пептидные блокаторы потенциалзависимых калиевых каналов, пептиды HCRG1 и HCRG2, взаимодействующие в том числе с важнейшей фармакологической мишенью Kv1.3 и обладающие мощным противовоспалительным действием, связанным со снижением уровня провоспалительного цитокина TNF- α .

Изучена противоопухолевая активность актинопорина, цитолитического токсина морской анемоны *Heteractis crispa*. Показано, что актинопорин эффективно предотвращает индуцированную EGF неопластическую трансформацию клеток JB6 C141, уменьшает образование колоний клеток рака кишечника, молочной железы и меланомы, а также уменьшает пролиферацию и подавляет миграцию клеток колоректальной карциномы. Актинопорин является многообещающим противораковым препаратом с высоким противомиграционным потенциалом.

Впервые исследован фармакологический потенциал пяти видов глубоководных морских анемонов. Показано, что глубоководные морские анемоны являются перспективным источником соединений для открытия новых лекарственных препаратов.

Лаборатория биотехнологии

Продолжена работа по комплексной переработке морского ежа. Разработан способ получения моносодовой соли эхинохрома А (ЭХА), который позволяет получать продукт, хорошо растворимый в воде, без потери функциональных свойств, присущих ЭХА. Моносодовая соль эхинохрома А пригодна для использования в фармакологической и пищевой промышленности в качестве активного ингредиента для производства биологически активных добавок и функциональных пищевых продуктов, предназначенных для профилактики атеросклероза, коронарной болезни сердца, улучшения липидного статуса крови, обеспечения антиоксидантной защиты организма.

В связи с развитием марикультуры морские звезды (*Asterina pectinifera*) в массовом количестве скапливаются возле морских огородов. Ткани морской звезды *Asterina pectinifera* в большом количестве содержат смесь каротиноидов, самым известным из которых является астаксантин. Сотрудниками лаборатории разработана технология комплексной переработки морских звезд *Asterina pectinifera*, которая позволяет получать биологически активные коллагеновые пептиды и обогащенные астаксантином каротиноидные препараты, проявляющие иммуномодулирующую, противовоспалительную и антиоксидантную активность. Они могут быть использованы в качестве сырья для получения новых лекарственных, косметических и пищевых продуктов.

Проведена комплексная оценка биологической активности и возможных молекулярных механизмов терапевтического действия полигидроксифенолов: розмариновой кислоты, лютеолина и сульфатированного производного дисульфата лютеолина из морских трав рода *Zostera*. С помощью индикатора внутриклеточного уровня активных форм кислорода (АФК) была проанализирована способность указанных соединений влиять на редокс-статус опухолевых и иммунных клеток в зависимости

от дозы, а также наличия или отсутствия индукторов АФК, противоопухолевого агента доксорубина и липополисахарида.

Ранее нами было определено, что водорастворимая форма широко известного флавонола лютеолина 7,3>-дисульфат лютеолин из морской травы *Zostera marina* показывает высокий терапевтический потенциал при нарушениях липидного обмена.

Изучение молекулярных механизмов действия и разработка лечебно-профилактических средств на основе лютеолина и его конъюгированных форм представляется вполне современным и перспективным направлением научных исследований [34].

Заключение

ТИБОХ ДВО РАН подходит к празднованию 300-летнего юбилея Российской академии наук, выполняя и перевыполняя государственные задания, активно участвуя в российских и международных морских экспедициях, постоянно обновляя свою приборную базу, гармонично распределяя выделенные средства для развития всех критически важных направлений исследований. Ведутся работы по новым научным направлениям, наиболее перспективными из которых являются получение рекомбинантных пептидов, белков, ферментов с целевыми активностями, разработка новых моделей изучения биологической активности и молекулярных механизмов действия, репозиционирование лекарственных препаратов, поиск новых антибиотиков с заданными свойствами, глубоководные исследования. Значительные усилия вкладываются в развитие опытно-экспериментальной установки ТИБОХ. Особенно нужно отметить проекты, связанные с решением задач развития Дальневосточного федерального округа, включая экологический мониторинг важных территорий и объектов, работы в области биоэкономики, производства лекарственных субстанций и препаратов для медицины и сельского хозяйства.

За 60 лет работы в ТИБОХ сделано немало открытий и находок, которые оставили след в мировой науке. Об этом свидетельствует высокое цитирование его сотрудников, до 3 тыс. в год. Выполненные на хорошем уровне фундаментальные исследования стали основой для разработки многочисленных препаратов института, нашедших применение в медицине, ветеринарии, косметике, пищевых производствах, а также в качестве молекулярных инструментов для научных исследований в области биохимии, биотехнологии, биомедицины. Существенная часть работ опубликована в международных научных изданиях и выполнялась совместно с учеными из других институтов страны (в особенности ИОХ и ИБХ им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Федерального центра биоразнообразия биоты Восточной Азии и Института эпидемиологии и микробиологии им Г.П. Сомова ДВО РАН), а также совместно с зарубежными учеными. Это свидетельствует о том, какую важную роль играет сейчас научное сотрудничество, позволяющее, используя взаимные возможности, выполнять исследования на высоком научном уровне. Мы благодарны всем нашим коллегам за взаимодействие и смотрим в будущее с оптимизмом.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Guzii A. G., Makarieva T. N., Denisenko V. A., Gerasimenko A. V., Udovenko A. A., Popov R. S., Dmitrenok P. S., Golotin V. A., Fedorov S. N., Grebnev B. B., Stonik V. A. Guitarrins A–E and aluminumguitarrin A: 5-azaindoles from the Northwestern Pacific marine sponge *Guitarra fimbriata* // Journal of Natural Products. 2019. Vol. 82, N6. P. 1704–1709. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.9b00334>.
2. Kolesnikova S. A., Lyakhova E. G., Kalinovsky A. I., Berdyshev D. V., Pisyagin E. A., Popov R. S., Grebnev B. B., Makarieva T. N., Minh C. V., Stonik V. A. Cyclobutastellettolides A and B, C19 norterpeneoids

from a *Stelletta* sp. marine sponge // Journal of Natural Products. 2019. Vol. 82, N11. P. 3196–3200. DOI: 10.1021/acs.jnatprod.9b00824.

3. Makarieva T.N., Ivanchina N.V., Dmitrenok P.S., Guzii A.G., Stonik V.A., Dalisay D.S., Molinski T.F. Oceanalin B, a hybrid α , ω -bifunctionalized sphingoid tetrahydroisoquinoline β -glycoside from the marine sponge *Oceanapia* sp. // Marine Drugs. 2021. Vol. 19, N11. Art. 635. <https://doi.org/10.3390/md19110635>.

4. Makarieva T.N., Romanenko L.A., Mineev K.S., Shubina L.K., Guglya E.B., Kalinovskaya N.I., Ivanchina N.V., Guzii A.G., Belozerovaly O.A., Kovalchuk S.I., Popov R.S., Denisenko V.A., Mikhailov V.V., Babenko V.V., Iliina E.N., Malakhova M.V., Terekhov S.S., Kudzhaev A.M., Dmitrenok P.S., Yampolsky I.V., Stonik V.A. Streptocinnamides A and B, depsipeptides from *Streptomyces* sp. KMM 9044 // Organic Letters. 2022. Vol. 24, N27. P. 4892–4895. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c01714>.

5. Mishchenko N.P., Krylova N.V., Iunikhina O.V., Vasileva E.A., Likhatskaya G.N., Pisyagin E.A., Tarbeeva D.V., Dmitrenok P.S., Fedoreyev S.A. Antiviral potential of sea urchin aminated spinochromes against Herpes simplex virus type 1 // Marine Drugs. 2020. Vol. 18, N11. Art. 550. <https://doi.org/10.3390/md18110550>.

6. Tarbeeva D.V., Pisyagin E.A., Menchinskaya E.S., Berdyshev D.V., Kalinovskiy A.I., Grigorochuk V.P., Mishchenko N.P., Aminin D.L., Fedoreyev S.A. Polyphenolic compounds from *Lespedeza bicolor* protect neuronal cells from oxidative stress // Antioxidants. 2022. Vol. 11, N4. Art. 709. <https://doi.org/10.3390/antiox11040709>.

7. Vasileva E.A., Mishchenko N.P., Tran V.T.T., Vo H.M.N., Fedoreyev S.A. Spinochrome identification and quantification in Pacific sea urchin shells, coelomic fluid and eggs using HPLC-DAD-MS // Marine Drugs. 2021. Vol. 19, N1. Art. 21. <https://doi.org/10.3390/md19010021>.

8. Girich E.V., Rasin A.B., Popov R.S., Yurchenko E.A., Chingizova E.A., Trinh P.T.H., Ngoc N.T.D., Pivkin M.V., Zhuravleva O.I., Yurchenko A.N. New tripeptide derivatives asperriptides A–C from Vietnamese mangrove-derived fungus *Aspergillus terreus* LM.5.2 // Marine Drugs. 2022. Vol. 20, N1. Art. 77. <https://doi.org/10.3390/md20010077>.

9. Zhuravleva O.I., Oleinikova G.K., Antonov A.S., Kirichuk N.N., Pelageev D.N., Rasin A.B., Menshov A.S., Popov R.S., Kim N. Yu., Chingizova E.A., Chingizov A.R., Volchkova O.O., von Amsberg G., Dyshlovoy S.A., Yurchenko E.A., Guzhova I.V., Yurchenko A.N. New antibacterial chloro-containing polyketides from the alga-derived fungus *Asteromyces cruciatus* KMM 4696 // Journal of Fungi. 2022. Vol. 8, N5. Art. 454. <https://doi.org/10.3390/jof8050454>.

10. Smetanina O.F., Yurchenko A.N., Ivanets E.V., Trinh P.T.H., Antonov A.S., Dyshlovoy S.A., von Amsberg G., Kim N. Yu., Chingizova E.A., Pisyagin E.A., Menchinskaya E.S., Yurchenko E.A., Van T.T.T., Afiyatulloev S.S. Biologically active echinulin-related indole-diketopiperazines from the marine sediment-derived fungus *Aspergillus niveoglauca* // Molecules. 2020. Vol. 25, N1. Art. 61. <https://doi.org/10.3390/molecules25010061>.

11. Leshchenko E.V., Antonov A.S., Dyshlovoy S.A., Berdyshev D.V., Hauschild J., Zhuravleva O.I., Borkunov G.V., Menshov A.S., Kirichuk N.N., Popov R.S., Gerasimenko A.V., Udovenko A.A., Graefen M., Bokemeyer C., von Amsberg G., Yurchenko A.N. Meroantartines A–C, meroterpenoids with rearranged skeletons from the alga-derived fungus *Penicillium antarcticum* KMM 4685 with potent p-glycoprotein inhibitory activity // Journal of Natural Products. 2022. Vol. 85, N12. P. 2746–2752. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.2c00677>.

12. Kokoulin M.S., Kuzmich A.S., Romanenko L.A., Chikalovets I.V. Sulfated capsular polysaccharide from the marine bacterium *Kangiella japonica* inhibits T-47D cells growth *in vitro* // Carbohydrate Polymers. 2022. Vol. 290. Art. 119477. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119477>.

13. Kokoulin M.S., Sigida E.N., Kuzmich A.S., Ibrahim I.M., Fedonenko Yu.P., Konnova S.A. Structure and antiproliferative activity of the polysaccharide from *Halomonas aquamarina* related to *Cobetia pacifica* // Carbohydrate Polymers. 2022. Vol. 298. Art. 120125. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120125>.

14. Yermak I.M., Gorbach V.I., Glazunov V.P., Kravchenko A.O., Mishchenko N.P., Pimenova E.A., Davydova V.N. Liposomal form of the echinochrome-carrageenan complex // Marine Drugs. 2018. Vol. 16, N9. Art. 324. <https://doi.org/10.3390/md16090324>.

15. Sergeev A.A., Naberezhnykh G.A., Khomenko V.A., Amosov A.V., Nepomnyaschiy A.V., Solov'eva T.F., Chistyulin D.K., Tutov M.V., Kulchin Yu.N., Novikova O.D. *In situ*-synthesized cadmium sulfide quantum dots in pore-forming protein and polysaccharide matrices for optical biosensing applications // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2022. Vol. 217. Art. 112607. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112607>.

16. Sintsova O., Gladkikh I., Kalinovskii A., Zelepuga E., Monastyrnaya M., Kim N., Shevchenko L., Peigneur S., Tytgat J., Kozlovskaya E., Leychenko E. Magnificamide, a β -defensin-like peptide from the mucus of the sea anemone *Heteractis magnifica*, is a strong inhibitor of mammalian α -amylases // Marine Drugs. 2019. Vol. 17, N10. Art. 542. <https://doi.org/10.3390/md17100542>.

17. Kalina R.S., Koshelev S.G., Zelepuga E.A., Kim N. Yu., Kozlov S.A., Kozlovskaya E.P., Monastyrnaya M.M., Gladkikh I.N. APETx-like peptides from the sea anemone *Heteractis crispa*, diverse in their effect on ASIC1a and ASIC3 ion channels // *Toxins*. 2020. Vol. 12, N4. Art. 266. <https://doi.org/10.3390/toxins12040266>.
18. Kalina R.S., Peigneur S., Zelepuga E.A., Dmitrenok P.S., Kvetkina A.N., Kim N.Y., Leychenko E.V., Tytgat J., Kozlovskaya E.P., Monastyrnaya M.M., Gladkikh I.N. New insights into the type II toxins from the sea anemone *Heteractis crispa* // *Toxins*. 2020. Vol. 12, N1. Art. 44. <https://doi.org/10.3390/toxins12010044>.
19. Zelepuga E.A., Silchenko A.S., Avilov S.A., Kalinin V.I. Structure-activity relationships of holothuroid's triterpene glycosides and some in silico insights obtained by molecular dynamics study on the mechanisms of their membranolytic action // *Marine Drugs*. 2021. Vol. 19, N11. Art. 604. <https://doi.org/10.3390/md19110604>.
20. Silchenko A.S., Rasin A.B., Zueva A.O., Kusaykin M.I., Zvyagintseva T.N., Rubtsov N.K., Ermakova S.P. Discovery of a fucoidan endo-4O-sulfatase: Regioselective 4O-desulfation of fucoidans and its effect on anticancer activity *in vitro* // *Carbohydrate Polymers*. 2021. Vol. 271. Art. 118449. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118449>.
21. Zueva A.O., Silchenko A.S., Rasin A.B., Malyarenko O.S., Kusaykin M.I., Kalinovskiy A.I., Ermakova S.P. Production of high- and low-molecular weight fucoidan fragments with defined sulfation patterns and heightened *in vitro* anticancer activity against TNBC cells using novel endo-fucanases of the GH107 family // *Carbohydrate Polymers*. 2023. Vol. 318. Art. 121128. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121128>.
22. Malyarenko O.S., Usoltseva R.V., Silchenko A.S., Ermakova S.P. Aminated laminaran from brown alga *Saccharina cichorioides*: synthesis, structure, anticancer, and radiosensitizing potential *in vitro* // *Carbohydrate Polymers*. 2020. Vol. 250. Art. 117007. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117007>.
23. Chernysheva N., Bystritskaya E., Likhatskaya G., Nedashkovskaya O., Isaeva M. Genome-wide analysis of PL7 alginate lyases in the genus *Zobellia* // *Molecules*. 2021. Vol. 26, N8. Art. 2387. <https://doi.org/10.3390/molecules26082387>.
24. Balabanova L., Shkryl Yu., Slepchenko L., Cheraneva D., Podvolotskaya A., Bakunina I., Nedashkovskaya O., Son O., Tekutyeva L. Genomic features of a food-derived *Pseudomonas aeruginosa* strain PAEM and biofilm-associated gene expression under a marine bacterial α -galactosidase // *International Journal of Molecular Sciences*. 2020. Vol. 21, N20. Art. 7666. <https://doi.org/10.3390/ijms21207666>.
25. Dyshlovoy S.A., Pelageev D.N., Hauschild J., Borisova K.L., Kaune M., Krisp C., Venz S., Sabutskii Yu.E., Khmelevskaya E.A., Busenbender T., Denisenko V.A., Pokhilo N.D., Atopkina L.N., Graefen M., Schluter H., Stonik V.A., Bokemeyer C., Anufriev V. Ph., von Amsberg G. Successful targeting of the Warburg effect in prostate cancer by glucose-conjugated 1,4-naphthoquinones // *Cancers*. 2019. Vol. 11, N11. Art. 1690. <https://doi.org/10.3390/cancers11111690>.
26. Dyshlovoy S.A., Pelageev D.N., Jakob L.S., Borisova K.L., Hauschild J., Busenbender T., Kaune M., Khmelevskaya E.A., Graefen M., Bokemeyer C., Anufriev V. Ph., von Amsberg G. Activity of new synthetic (2-chloroethylthio)-1,4-naphthoquinones in prostate cancer cells // *Pharmaceuticals*. 2021. Vol. 14, N10. Art. 949. <https://doi.org/10.3390/ph14100949>.
27. Menchinskaya E., Chingizova E., Pisyagin E., Likhatskaya G., Sabutskii Yu., Pelageev D., Polonik S., Aminin D. Neuroprotective effect of 1,4-naphthoquinones in an *in vitro* model of paraquat and 6-OHDA-induced neurotoxicity // *International Journal of Molecular Sciences*. 2021. Vol. 22, N18. Art. 9933. <https://doi.org/10.3390/ijms22189933>.
28. Menchinskaya E., Gorpenchenko T., Silchenko A., Avilov S., Aminin D. Modulation of doxorubicin intracellular accumulation and anticancer activity by triterpene glycoside cucumarioside A₂-2 // *Marine Drugs*. 2019. Vol. 17, N11. Art. 597. <https://doi.org/10.3390/md17110597>.
29. Nedashkovskaya O.I., Kim S.-G., Balabanova L.A., Zhukova N.V., Son O.M., Tekutyeva L.A., Mikhailov V.V. Genome-based classification of strain 16-SW-7, a marine bacterium capable of converting B red blood cells, as *Pseudoalteromonas distincta* and proposal to reclassify *Pseudoalteromonas paragorgicola* as a later heterotypic synonym of *Pseudoalteromonas distincta* // *Frontiers in Microbiology*. 2021. Vol. 12. Art. 809431. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.809431>.
30. Romanenko L., Otstavnykh N., Tanaka N., Kurilenko V., Svetashev V., Tekutyeva L., Mikhailov V., Isaeva M. Characterization and genomic analysis of *Ferrelhizobium litorale* gen. nov., sp. nov., isolated from the sandy sediments of the Sea of Japan seashore // *Microorganisms*. 2023. Vol. 11, N10. Art. 2385. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11102385>.
31. Мягчилов А.В., Соколова Л.И., Горовой П.Г., Кечайкин А.А. Особенности состава флавоноидов в серпухе венценосной (*Serratula coronata* L.S.L.) Сибири и Дальнего Востока России // *Химия растительного сырья*. 2020. № 2. С. 171–179. <https://doi.org/10.14258/jcrpm.2020026663>.
32. Sintsova O., Popkova D., Kalinovskii A., Rasin A., Borozdina N., Shaykhutdinova E., Klimovich A., Menshov A., Kim N., Anastyuk S., Kusaykin M., Dyachenko I., Gladkikh I., Leychenko E. Control of postprandial hyperglycemia by oral administration of the sea anemone mucus-derived α -amylase inhibitor

(magnificamide) // *Biomedicine and Pharmacotherapy*. 2023. Vol. 168. Art. 115743. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2023.115743>.

33. Kalina R.S., Kasheverov I.E., Koshelev S.G., Sintsova O.V., Peigneur S., Pinheiro-Junior E.L., Popov R.S., Chausova V.E., Monastyrnaya M.M., Dmitrenok P.S., Isaeva M.P., Tytgat J., Kozlov S.A., Kozlovskaya E.P., Leychenko E.V., Gladkikh I.N. Nicotinic acetylcholine receptors are novel targets of APETx-like toxins from the sea anemone *Heteractis magnifica* // *Toxins*. 2022. Vol. 14, N10. Art. 697. <https://doi.org/10.3390/toxins14100697>.

34. Kozlovskaya E.P., Popov A.M., Styshova O.N., Vakhrushev A.I., Rutckova T.A., Podvolotskaya A.B., Tekutyeva L.A. Comparative study of the pharmacological properties of luteolin and its 7,3'-disulfate // *Marine Drugs*. 2022. Vol. 20, N7. Art. 426. <https://doi.org/10.3390/md20070426>.

REFERENCES

1. Guzii A.G., Makarieva T.N., Denisenko V.A., Gerasimenko A.V., Udovenko A.A., Popov R.S., Dmitrenok P.S., Golotin V.A., Fedorov S.N., Grebnev B.B., Stonik V.A. Guitarrins A–E and aluminumguitarrin A: 5-azaindoles from the Northwestern Pacific marine sponge *Guitarra fimbriata*. *Journal of Natural Products*. 2019;82(6):1704–1709. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.9b00334>.

2. Kolesnikova S.A., Lyakhova E.G., Kalinovskiy A.I., Berdyshev D.V., Pisyagin E.A., Popov R.S., Grebnev B.B., Makarieva T.N., Minh C.V., Stonik V.A. Cyclobutastellettolides A and B, C19 norterpenoids from a *Stelletta* sp. marine sponge. *Journal of Natural Products*. 2019;82(11):3196–3200. DOI: 10.1021/acs.jnatprod.9b00824.

3. Makarieva T.N., Ivanchina N.V., Dmitrenok P.S., Guzii A.G., Stonik V.A., Dalisay D.S., Molinski T.F. Oceanalin B, a hybrid α , ω -bifunctionalized sphingoid tetrahydroisoquinoline β -glycoside from the marine sponge *Oceanapia* sp. *Marine Drugs*. 2021;19(11):635. <https://doi.org/10.3390/md19110635>.

4. Makarieva T.N., Romanenko L.A., Mineev K.S., Shubina L.K., Guglya E.B., Kalinovskaya N.I., Ivanchina N.V., Guzii A.G., Belozerova O.A., Kovalchuk S.I., Popov R.S., Denisenko V.A., Mikhailov V.V., Babenko V.V., Ilina E.N., Malakhova M.V., Terekhov S.S., Kudzhaev A.M., Dmitrenok P.S., Yampolsky I.V., Stonik V.A. Streptocinnamides A and B, depsipeptides from *Streptomyces* sp. KMM 9044. *Organic Letters*. 2022;24(27):4892–4895. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c01714>.

5. Mishchenko N.P., Krylova N.V., Iunikhina O.V., Vasileva E.A., Likhatskaya G.N., Pisyagin E.A., Tarbeeva D.V., Dmitrenok P.S., Fedoreyev S.A. Antiviral potential of sea urchin aminated spinochromes against Herpes simplex virus type 1. *Marine Drugs*. 2020;18(11):550. <https://doi.org/10.3390/md18110550>.

6. Tarbeeva D.V., Pisyagin E.A., Menchinskaya E.S., Berdyshev D.V., Kalinovskiy A.I., Grigorochuk V.P., Mishchenko N.P., Aminin D.L., Fedoreyev S.A. Polyphenolic compounds from *Lespedeza bicolor* protect neuronal cells from oxidative stress. *Antioxidants*. 2022;11(4):709. <https://doi.org/10.3390/antiox11040709>.

7. Vasileva E.A., Mishchenko N.P., Tran V.T.T., Vo H.M.N., Fedoreyev S.A. Spinochrome identification and quantification in Pacific sea urchin shells, coelomic fluid and eggs using HPLC-DAD-MS. *Marine Drugs*. 2021;19(1):21. <https://doi.org/10.3390/md19010021>.

8. Girich E.V., Rasin A.B., Popov R.S., Yurchenko E.A., Chingizova E.A., Trinh P.T.H., Ngoc N.T.D., Pivkin M.V., Zhuravleva O.I., Yurchenko A.N. New tripeptide derivatives asperripeptides A–C from Vietnamese mangrove-derived fungus *Aspergillus terreus* LM.5.2. *Marine Drugs*. 2022;20(1):77. <https://doi.org/10.3390/md20010077>.

9. Zhuravleva O.I., Oleinikova G.K., Antonov A.S., Kirichuk N.N., Pelageev D.N., Rasin A.B., Menshov A.S., Popov R.S., Kim N. Yu., Chingizova E.A., Chingizov A.R., Volchkova O.O., von Amsberg G., Dyshlovoy S.A., Yurchenko E.A., Guzhova I.V., Yurchenko A.N. New antibacterial chloro-containing polyketides from the alga-derived fungus *Asteromyces cruciatus* KMM 4696. *Journal of Fungi*. 2022;8(5):454. <https://doi.org/10.3390/jof8050454>.

10. Smetanina O.F., Yurchenko A.N., Ivanets E.V., Trinh P.T.H., Antonov A.S., Dyshlovoy S.A., von Amsberg G., Kim N. Yu., Chingizova E.A., Pisyagin E.A., Menchinskaya E.S., Yurchenko E.A., Van T.T.T., Afiyatullof S.S. Biologically active echinulin-related indole-diketopiperazines from the marine sediment-derived fungus *Aspergillus niveoglaucus*. *Molecules*. 2020;25(1):61. <https://doi.org/10.3390/molecules25010061>.

11. Leshchenko E.V., Antonov A.S., Dyshlovoy S.A., Berdyshev D.V., Hauschild J., Zhuravleva O.I., Borkunov G.V., Menshov A.S., Kirichuk N.N., Popov R.S., Gerasimenko A.V., Udovenko A.A., Graefen M., Bokemeyer C., von Amsberg G., Yurchenko A.N. Meroantartines A–C, meroterpenoids with rearranged skeletons from the alga-derived fungus *Penicillium antarcticum* KMM 4685 with potent p-glycoprotein inhibitory activity. *Journal of Natural Products*. 2022;85(12):2746–2752. <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.2c00677>.

12. Kokoulin M.S., Kuzmich A.S., Romanenko L.A., Chikalovets I.V. Sulfated capsular polysaccharide from the marine bacterium *Kangiella japonica* inhibits T-47D cells growth *in vitro*. *Carbohydrate Polymers*. 2022; 290:119477. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119477>.
13. Kokoulin M.S., Sigida E.N., Kuzmich A.S., Ibrahim I.M., Fedonenko Yu.P., Konnova S.A. Structure and antiproliferative activity of the polysaccharide from *Halomonas aquamarina* related to *Cobetia pacifica*. *Carbohydrate Polymers*. 2022; 298:120125. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120125>.
14. Yermak I.M., Gorbach V.I., Glazunov V.P., Kravchenko A.O., Mishchenko N.P., Pimenova E.A., Davydova V.N. Liposomal form of the echinochrome-carrageenan complex. *Marine Drugs*. 2018;16(9):324. <https://doi.org/10.3390/md16090324>.
15. Sergeev A.A., Naberezhnykh G.A., Khomenko V.A., Amosov A.V., Nepomnyaschiy A.V., Solov'eva T.F., Chistyulin D.K., Tutov M.V., Kulchin Yu.N., Novikova O.D. *In situ*-synthesized cadmium sulfide quantum dots in pore-forming protein and polysaccharide matrices for optical biosensing applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2022; 217:112607. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112607>.
16. Sintsova O., Gladkikh I., Kalinovskii A., Zelepuga E., Monastyrnaya M., Kim N., Shevchenko L., Peigneur S., Tytgat J., Kozlovskaya E., Leychenko E. Magnificamide, a β -defensin-like peptide from the mucus of the sea anemone *Heteractis magnifica*, is a strong inhibitor of mammalian α -amylases. *Marine Drugs*. 2019;17(10):542. <https://doi.org/10.3390/md17100542>.
17. Kalina R.S., Koshelev S.G., Zelepuga E.A., Kim N. Yu., Kozlov S.A., Kozlovskaya E.P., Monastyrnaya M.M., Gladkikh I.N. APETx-like peptides from the sea anemone *Heteractis crispata*, diverse in their effect on ASIC1a and ASIC3 ion channels. *Toxins*. 2020;12(4):266. <https://doi.org/10.3390/toxins12040266>.
18. Kalina R.S., Peigneur S., Zelepuga E.A., Dmitrenok P.S., Kvetkina A.N., Kim N.Y., Leychenko E.V., Tytgat J., Kozlovskaya E.P., Monastyrnaya M.M., Gladkikh I.N. New insights into the type II toxins from the sea anemone *Heteractis crispata*. *Toxins*. 2020;12(1):44. <https://doi.org/10.3390/toxins12010044>.
19. Zelepuga E.A., Silchenko A.S., Avilov S.A., Kalinin V.I. Structure-activity relationships of holothurid's triterpene glycosides and some *in silico* insights obtained by molecular dynamics study on the mechanisms of their membranolytic action. *Marine Drugs*. 2021;19(11):604. <https://doi.org/10.3390/md19110604>.
20. Silchenko A.S., Rasin A.B., Zueva A.O., Kusaykin M.I., Zvyagintseva T.N., Rubtsov N.K., Ermakova S.P. Discovery of a fucoidan endo-4O-sulfatase: Regioselective 4O-desulfation of fucoidans and its effect on anticancer activity *in vitro*. *Carbohydrate Polymers*. 2021; 271:118449. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118449>.
21. Zueva A.O., Silchenko A.S., Rasin A.B., Malyarenko O.S., Kusaykin M.I., Kalinovskiy A.I., Ermakova S.P. Production of high- and low-molecular weight fucoidan fragments with defined sulfation patterns and heightened *in vitro* anticancer activity against TNBC cells using novel endo-fucanases of the GH107 family. *Carbohydrate Polymers*. 2023; 318:121128. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2023.121128>.
22. Malyarenko O.S., Usoltseva R.V., Silchenko A.S., Ermakova S.P. Aminated laminaran from brown alga *Saccharina cichorioides*: synthesis, structure, anticancer, and radiosensitizing potential *in vitro*. *Carbohydrate Polymers*. 2020; 250:117007. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117007>.
23. Chernysheva N., Bystritskaya E., Likhatskaya G., Nedashkovskaya O., Isaeva M. Genome-wide analysis of PL7 alginate lyases in the genus *Zobellia*. *Molecules*. 2021;26(8):2387. <https://doi.org/10.3390/molecules26082387>.
24. Balabanova L., Shkryl Yu., Slepchenko L., Cheraneva D., Podvolotskaya A., Bakunina I., Nedashkovskaya O., Son O., Tekutyeva L. Genomic features of a food-derived *Pseudomonas aeruginosa* strain PAEM and biofilm-associated gene expression under a marine bacterial α -galactosidase. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020;21(20):7666. <https://doi.org/10.3390/ijms21207666>.
25. Dyshlovoy S.A., Pelageev D.N., Hauschild J., Borisova K.L., Kaune M., Krisp C., Venz S., Sabutskii Yu.E., Khmelevskaya E.A., Busenbender T., Denisenko V.A., Pokhilo N.D., Atopkina L.N., Graefen M., Schluter H., Stonik V.A., Bokemeyer C., Anufriev V. Ph., von Amsberg G. Successful targeting of the Warburg effect in prostate cancer by glucose-conjugated 1,4-naphthoquinones. *Cancers*. 2019;11(11):1690. <https://doi.org/10.3390/cancers11111690>.
26. Dyshlovoy S.A., Pelageev D.N., Jakob L.S., Borisova K.L., Hauschild J., Busenbender T., Kaune M., Khmelevskaya E.A., Graefen M., Bokemeyer C., Anufriev V. Ph., von Amsberg G. Activity of new synthetic (2-chloroethylthio)-1,4-naphthoquinones in prostate cancer cells. *Pharmaceuticals*. 2021;14(10):949. <https://doi.org/10.3390/ph14100949>.
27. Menchinskaya E., Chingizova E., Pisyagin E., Likhatskaya G., Sabutskiy Yu., Pelageev D., Polonik S., Aminin D. Neuroprotective effect of 1,4-naphthoquinones in an *in vitro* model of paraquat and 6-OHDA-induced neurotoxicity. *International Journal of Molecular Sciences*. 2021;22(8):9933. <https://doi.org/10.3390/ijms22189933>.
28. Menchinskaya E., Gorpenchenko T., Silchenko A., Avilov S., Aminin D. Modulation of doxorubicin intracellular accumulation and anticancer activity by triterpene glycoside cucumarioside A₂-2. *Marine Drugs*. 2019;17(11):597. <https://doi.org/10.3390/md17110597>.

29. Nedashkovkaya O.I., Kim S.-G., Balabanova L. A., Zhukova N. V., Son O. M., Tekutyeva L. A., Mikhailov V. V. Genome-based classification of strain 16-SW-7, a marine bacterium capable of converting B red blood cells, as *Pseudoalteromonas distincta* and proposal to reclassify *Pseudoalteromonas paragorgicola* as a later heterotypic synonym of *Pseudoalteromonas distincta*. *Frontiers in Microbiology*. 2021; 12:809431. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.809431>.
30. Romanenko L., Otstavnykh N., Tanaka N., Kurilenko V., Svetashev V., Tekutyeva L., Mikhailov V., Isaeva M. Characterization and genomic analysis of *Ferrihizobium litorale* gen. nov., sp. nov., isolated from the sandy sediments of the Sea of Japan seashore. *Microorganisms*. 2023;11(10):2385. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11102385>.
31. Myagchilov A. V., Sokolova L. I., Gorovoi P. G., Kechaikin A. A. Osobennosti sostava flavonoidov v serpukhe ventsenosnoi (*Serratula coronata* L.S.L.) Sibiri i Dal'nego Vostoka Rossii = [Features of the composition of flavonoids in the crowned saw-wort (*Serratula coronata* L.s.l.) Siberia and the Far east of Russia]. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*. 2020;(2):171–179. (In Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.2020026663>.
32. Sintsova O., Popkova D., Kalinovskii A., Rasin A., Borzdina N., Shaykhutdinova E., Klimovich A., Menshov A., Kim N., Anastyuk S., Kusaykin M., Dyachenko I., Gladkikh I., Leychenko E. Control of postprandial hyperglycemia by oral administration of the sea anemone mucus-derived α -amylase inhibitor (magnificamide). *Biomedicine and Pharmacotherapy*. 2023; 168:115743. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2023.115743>.
33. Kalina R. S., Kasheverov I. E., Koshelev S. G., Sintsova O. V., Peigneur S., Pinheiro-Junior E. L., Popov R. S., Chausova V. E., Monastyrnaya M. M., Dmitrenok P. S., Isaeva M. P., Tytgat J., Kozlov S. A., Kozlovskaya E. P., Leychenko E. V., Gladkikh I. N. Nicotinic acetylcholine receptors are novel targets of APETx-like toxins from the sea anemone *Heteractis magnifica*. *Toxins*. 2022;14(10):697. <https://doi.org/10.3390/toxins14100697>.
34. Kozlovskaya E. P., Popov A. M., Styshova O. N., Vakhrushev A. I., Rutckova T. A., Podvolotskaya A. B., Tekutyeva L. A. Comparative study of the pharmacological properties of luteolin and its 7,3'-disulfate. *Marine Drugs*. 2022;20(7): <https://doi.org/10.3390/toxins14100697426>. <https://doi.org/10.3390/md20070426>.

Научная статья
УДК 616.24
DOI: 10.31857/S0869769824010036
EDN: lerwbe

Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания – флагман медицинской науки на Дальнем Востоке России

В. П. Колосов, Ю. М. Перельман[✉], Е. В. Полянская, Л. Г. Манаков

Виктор Павлович Колосов

академик РАН, доктор медицинских наук, профессор, научный руководитель
Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания,
Благовещенск, Россия
kolosov.53@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8854-4752>

Юлий Михайлович Перельман

член-корреспондент РАН, доктор медицинских наук, профессор,
заместитель директора по научной работе
Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания,
Благовещенск, Россия
jperelman@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9411-7474>

Елена Викторовна Полянская

кандидат экономических наук, директор
Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания,
Благовещенск, Россия
polanska2011@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6260-8693>

Леонид Григорьевич Манаков

доктор медицинских наук, профессор, главный научный сотрудник
Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания,
Благовещенск, Россия
lgmanakov@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6236-5599>

Аннотация. Проанализированы история создания и развития Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания», его вклад в результаты научно-исследовательской работы Российской академии наук и эффективность медицинской деятельности учреждений здравоохранения Дальневосточного региона.

Ключевые слова: научное учреждение, история создания и развития, научно-исследовательская работа, лечебно-профилактическая работа, результативность

Для цитирования: Колосов В.П., Перельман Ю.М., Полянская Е.В., Манаков Л.Г. Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания – флагман медицинской науки на Дальнем Востоке России // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 39–53.
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010036>. EDN: lervbe

Original article

Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration – flagship of medical science in the Russian Far East

V.P. Kolosov, J.M. Perelman, E.V. Polyanskaya, L.G. Manakov

Victor P. Kolosov

Academician of RAS, Doctor of Sciences in Medicine, Professor, Scientific Adviser
Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration,
Blagoveshchensk, Russia
kolosov.53@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8854-4752>

Juliy M. Perelman

Corresponding Member of RAS, Doctor of Sciences in Medicine, Professor,
Deputy Director for Research
Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration,
Blagoveshchensk, Russia
jperelman@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9411-7474>

Elena V. Polyanskaya

Candidate of Sciences in Economics, Director
Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration,
Blagoveshchensk, Russia
polanska2011@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6260-8693>

Leonid G. Manakov

Doctor of Sciences in Medicine, Professor, Chief Researcher
Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration,
Blagoveshchensk, Russia
lgmanakov@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6236-5599>

Abstract. The analysis of the history of creation and development of the Federal State Budgetary Scientific Institution “Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration”, its contribution to the results of research work of the Russian Academy of Sciences and the effectiveness of medical activities of healthcare institutions of the Far East region.

Keywords: scientific institution, history of creation and development, research work, medical and preventive work, effectiveness

For citation: Kolosov V.P., Perelman J.M., Polyanskaya E.V., Manakov L.G. Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration – flagship of medical science in the Russian Far East. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1): 39–53. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010036>. EDN: lervbe

Социально-экономические предпосылки и история создания

В 1981 г. в Благовещенске в соответствии с решением коллегии Государственного комитета СССР по науке и технике постановлением Совета Министров РСФСР и приказом Министерства здравоохранения СССР организуется Научно-исследовательский институт физиологии и патологии дыхания Сибирского отделения Академии медицинских наук СССР. Инициатором его создания и первым директором (1981–2005 гг.) стал профессор Михаил Тимофеевич Луценко.

Появление академического научного учреждения пульмонологического профиля на территории Дальневосточного региона России было обусловлено высоким уровнем заболеваемости населения болезнями органов дыхания в условиях действия неблагоприятных факторов внешней среды, необходимостью прогнозирования патологических процессов и эффективного контроля здоровья населения, а также комплексом социально-экономических и медико-демографических проблем, связанных с освоением и перспективами развития этой обширной территории. Напомним, что с 1974 г. началось строительство Байкало-Амурской железной дороги.

В научном плане институт создавался не на пустом месте. В 1974–1986 гг. работают возглавляемый М. Т. Луценко Координационный совет по вопросам медицинского обслуживания строителей БАМ и межведомственная лаборатория по изучению механизмов адаптации организма человека к факторам окружающей среды в зонах строительства Байкало-Амурской железнодорожной магистрали и освоения новых территорий проживания населения, послужившая основой при формировании будущего НИИ. Под руководством М. Т. Луценко проведены комплексные исследования по изучению структурных и функциональных основ адаптации дыхательной системы к действию экстремальных факторов окружающей среды Дальнего Востока, в частности низкой температуры. Установлены особенности внутрисистемных и межсистемных взаимосвязей эндокринной, кардиальной и респираторной систем при воздействии на человека экстремальных экологических факторов в норме и при заболеваниях легких. Экспериментально и теоретически обоснованы представления об этапах формирования патологических процессов в бронхолегочном аппарате в этих условиях, сформулированы методологические подходы к изучению влияния факторов внешней среды на дыхательную систему человека, определены механизмы влияния экстремальных климатических факторов на дыхательную систему человека.

Под руководством М. Т. Луценко (1930–2017 гг.), доктора медицинских наук, профессора, заслуженного деятеля науки РФ, формировались кадровый потенциал и трудовой коллектив института, материально-техническая база, были определены научные направления исследований, шло создание специализированной пульмонологической клиники, определялись принципы управления учреждением.

Академик РАН М. Т. Луценко – не только успешный руководитель и организатор здравоохранения, но и талантливый педагог и крупный ученый



Академик Российской академии наук М. Т. Луценко

в области общей патологии, морфологии, гистологии и эмбриологии человека, патологической физиологии, основатель известной в стране и за рубежом научной школы морфологов. Под его научным руководством проведены комплексные исследования по изучению структурных и функциональных основ адаптации дыхательной системы к действию низких температур, разработана концепция многоуровневого взаимодействия дыхательной системы с окружающей средой в экстремальных экологических условиях, теоретически обоснованы представления о формировании патологических процессов в бронхолегочном аппарате при воздействии на организм неблагоприятных экологических факторов. Им изучены особенности течения заболеваний органов дыхания у коренных жителей дальневосточного Севера и механизмы адаптации к экологическим условиям приезжего населения.

С 2005 г. научным учреждением руководит ученик и преемник М. Т. Луценко – доктор медицинских наук, профессор, заслуженный врач РФ, заслуженный деятель науки РФ, академик РАН Виктор Павлович Колосов – в должности директора, а с 2019 г. – в должности научного руководителя.



Председатель диссертационного совета академик РАН В. П. Колосов и ученый секретарь совета д. м. н. А. Г. Приходько

Фундаментальные научные исследования академика РАН В. П. Колосова посвящены определению принципов взаимодействия дыхательной системы человека с факторами окружающей среды. При этом наиболее существенным вкладом в отечественную медицинскую науку следует считать созданное им приоритетное направление, которое заключается в системном анализе экзогенных влияний на дыхательную систему человека. Им создана известная в стране Дальневосточная школа пульмонологов, которая занимается вопросами клинического моделирования и прогнозирования течения болезней органов дыхания, изучением проблем измененной реактивности дыхательных путей. В. П. Колосов внес большой вклад в разработку и внедрение специализированной пульмонологической помощи в условиях низкой плотности населения Дальневосточного региона, совершенствование выездных ее форм, диспансеризации больных пульмонологического профиля, а научные изыскания по выявлению закономерностей влияния технологических факторов сельскохозяйственного производства на распространенность болезней органов дыхания легли в основу комплексной технологии профилактики и лечения болезней органов дыхания, широко используемой в практическом здравоохранении.

Следует особо отметить, что в развитие и становление нового научного учреждения на территории Дальневосточного региона, укрепление его материально-технической базы и подготовку квалифицированных научных кадров большой вклад внесли руководители Сибирского отделения АМН СССР (РАМН) академики РАМН Юрий Иванович Бородин и Валерий Алексеевич Труфакин.

Современное состояние и структура

В настоящее время Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания (ДНЦ ФПД) является крупным научным и медицинским учреждением, обладающим значительными экономическими и кадровыми ресурсами. Возглавляет учреждение в должности директора кандидат экономических наук Елена Викторовна Полянская – молодой, целеустремленный и перспективный руководитель, обладающий высоким уровнем профессиональной подготовки в области экономики, управления здравоохранением и ресурсного потенциала социальной сферы.

ДНЦ ФПД находится под методическим руководством Дальневосточного отделения РАН, выполняет функции головного учреждения по пульмонологии на территории Сибири и Дальнего Востока и включает 2 филиала: владивостокский – Научно-исследовательский институт медицинской климатологии и восстановительного лечения (директор – д. м. н., профессор РАН Т. А. Гвозденко; первым директором, до 2010 г., был д. м. н., профессор Евгений Матвеевич Иванов) и хабаровский – Научно-исследовательский институт охраны материнства и детства (директор – д. м. н. О. А. Лебедево; с 1989 по 2015 г. руководителем был чл.-корр. РАН Владимир Кириллович Козлов). Оба филиала имеют славную историю становления в качестве научных учреждений. Присоединение их в ранге филиалов к ДНЦ ФПД (в 1998 г.) придало новый импульс развитию междисциплинарных исследований в фундаментальной и клинической медицине, предопределило их комплексный характер, позволило существенно расширить сферу влияния центра на медицинскую науку и здравоохранение в Дальневосточном регионе.

В составе ДНЦ ФПД имеется клиника, оказывающая специализированную медицинскую помощь населению Дальневосточного региона по профилям: пульмонология, оториноларингология, терапия, педиатрия, акушерство и гинекология.

ДНЦ ФПД включен в Национальный реестр «Ведущие научные организации России» (свидетельство № 10050 от 7.05.2013 г.). Министерство науки и высшего образования РФ присвоило учреждению 1-ю квалификационную категорию, таким образом позволив ему активно включиться в реализацию Национального проекта «Наука и университеты» и существенно обновить приборную базу для исследовательской работы.

Все сферы деятельности ДНЦ ФПД демонстрируют мощную поступательную динамику развития учреждения, это касается и развития кадрового потенциала: в настоящее время в учреждении работают 1 академик РАН, 2 члена-корреспондента РАН, свыше 80% научных сотрудников имеют ученую степень кандидата наук или доктора наук. В ДНЦ ФПД ведется большая работа по вовлечению в научную деятельность практических врачей, ими выполняется 55% запланированных кандидатских и 25% докторских диссертаций.

Большой вклад в разработку и внедрение в практику здравоохранения новых методов диагностики, лечения и профилактики болезней органов дыхания вносят ведущие ученые и специалисты, работающие по различным направлениям респираторной медицины (В. П. Колосов, Ю. М. Перельман, В. К. Козлов, В. П. Самсонов, А. Б. Пирогов, А. В. Леншин, Л. Г. Манаков, А. Г. Приходько, И. А. Андриевская, И. В. Довжикова, Н. А. Ишутина, И. Н. Гориков, Т. А. Гвозденко,



Ведущие ученые и специалисты первого поколения ДНЦ ФПД (2010 г.), слева направо: в первом ряду – акад. РАН М. Т. Луценко, к. м. н. Т. В. Смирнова, акад. РАН В. П. Колосов; во втором ряду – чл.-корр. РАН Ю. М. Перельман, д. м. н. А. Г. Приходько, проф. В. П. Самсонов, проф. А. В. Леншин, проф. Н. Н. Вавилова, проф. Л. Г. Манаков

М. В. Антонюк, Т. П. Новгородцева, О. Ю. Кытикова, О. А. Лебедько, Г. П. Евсеева, Л. В. Веремчук, Т. И. Виткина, О. В. Островская и др.), многие из которых связали свою профессиональную деятельность с нашим научным учреждением с первых лет его создания и продолжают в нем плодотворную деятельность в настоящее время.

При этом новое поколение научных сотрудников и врачей внесло существенные коррективы в систему организации научного поиска, определив в качестве приоритетов молекулярно-биологический уровень научных исследований (Ю. К. Денисенко, Д. Е. Наумов, Д. А. Гассан, Е. Ю. Афанасьева, Е. Г. Шелудько, Е. Н. Супрун и др.). В рамках участия в Национальном проекте «Наука и университеты» в декабре 2019 г. в ДНЦ ФПД создана новая лаборатория молекулярных и трансляционных исследований (руководитель – к. м. н. Д. Е. Наумов), на 75% укомплектованная молодыми кадрами. В лаборатории освоены и широко используются в исследовательской работе современные методы проточной цитометрии, секвенирования генома, полимеразной цепной реакции с обратной транскрипцией, проводятся транскриптомные и метаболомные исследования, направленные на изучение молекулярных механизмов повреждающего действия факторов окружающей среды на дыхательную систему.

Направления научной деятельности и основные результаты научно-исследовательской работы

Исходя из задач, сформулированных при создании научного учреждения, обусловленного, прежде всего, высоким уровнем заболеваний органов дыхания, связанным с действием на организм человека неблагоприятных климатических и социально-экономических факторов региона, основной парадигмой научного поиска в области физиологии и патологии дыхания стало представление о соотношении силы действия факторов окружающей среды и резистентности дыхательной

системы человека. Диапазон направлений научных исследований, реализуемых творческим коллективом ДНЦ ФПД, достаточно широк: от изучения на клеточном уровне строения и функций дыхательной системы до разработки инструментально-программного комплекса для реализации системного подхода в диагностике и лечении болезней органов дыхания с целью прогнозирования патологических процессов и эффективного контроля здоровья населения Дальневосточного региона.

Для решения этих задач под руководством академика М. Т. Луценко проведены комплексные исследования по изучению структурных и функциональных основ адаптации дыхательной системы к действию экстремальных факторов окружающей среды (М. Т. Луценко, Ю. М. Перельман, С. С. Целуйко, А. Б. Пирогов). Сформулированы и реализованы методологические подходы к изучению влияния факторов внешней среды на дыхательную систему человека: биофизический, хронобиологический и популяционный (Ю. М. Перельман).

Предложено *концептуальное представление о ключевой роли изменений бронхиальной реактивности*, опосредующей негативное влияние факторов внешней среды на органы дыхания (В. П. Колосов, Ю. М. Перельман). При этом творческое использование методологии системного анализа с привлечением методов математического моделирования патологических процессов позволило в полной мере учесть разнообразные влияния среды на дыхательную систему, выделить ключевые факторы, проявляющие и сопровождающие патологический процесс (В. П. Колосов).

Под руководством члена-корреспондента РАН Ю. М. Перельмана проведены уникальные исследования температурного и энергетического гомеостаза легких, разработана концепция гиперфункции внешнего дыхания как универсального ответа дыхательной системы на воздействия факторов внешней среды в норме и основного механизма компенсации при патологии органов дыхания. Изучены кондиционирующие возможности дыхательных путей, на этой основе создан комплекс аппаратуры и программного обеспечения (автоматизированная система) для синхронного измерения температуры, дыхательного объема и объемной скорости выдыхаемого и выдыхаемого воздуха, что позволило разработать критерии диагностики нарушений кондиционирующей функции дыхательных путей и методы их прогнозирования (Ю. М. Перельман, А. Г. Приходько, Н. В. Ульянычев).

Разработаны генетические и клинико-функциональные критерии диагностики и прогнозирования измененной реактивности дыхательных путей на основе современных методов моделирования, расшифрованы некоторые молекулярные механизмы действия холода и влажности на бронхиальную секрецию и реактивность бронхов, а в сотрудничестве с Амурским государственным университетом созданы уникальные автоматизированные системы поддержки принятия решений на основе адаптивной нейро-нечеткой сети (В. П. Колосов, Ю. М. Перельман, А. Г. Приходько, Д. Е. Наумов, Н. С. Безруков).

Изучены основные закономерности морфофункциональных нарушений на разных этапах формирования бронхиальной астмы и хронической обструктивной болезни легких (ХОБЛ), разработаны способы их диагностики и прогнозирования. Морфофункциональные, гистохимические и эндоскопические исследования в сочетании с определением гормональных маркеров позволили создать программу длительного динамического наблюдения за состоянием дыхательной системы и выработать эффективные схемы рационального комплексного патогенетического лечения (М. Т. Луценко, В. П. Колосов, А. Н. Одиреев, А. Б. Пирогов).

В результате фундаментального изучения особенностей формирования и функционирования фетоплацентарной системы разработаны: критерии риска развития бронхолегочной патологии у плодов и новорожденных, матери которых перенесли во время беременности гестоз, имели хронические заболевания легких или перенес-

ли острые респираторные вирусные инфекции; способы диагностики и профилактики этих нарушений у беременных; критерии риска поражения органов дыхания новорожденных и детей и методы их профилактики. На основе этих исследований разработана и внедрена программа реабилитации, основанная на коррекции нарушений адаптационно-компенсаторных механизмов оптимизации функционирования системы «мать–плацента–плод», и созданы методы первичной и вторичной профилактики системно-гормональных нарушений у беременных женщин в группе повышенного риска (М. Т. Луценко, И. Н. Гориков, И. А. Андриевская, И. В. Довжикова, Н. А. Иштутина).

На основе оригинальных клинико-экспериментальных исследований по патофизиологии эндотоксикозов дано клинико-патогенетическое обоснование методов дренирования лимфатических протоков с сорбцией лимфы в комплексном лечении гнойно-деструктивных заболеваний легких, которые являются приоритетными для отечественной пульмонологии. Разработаны способы лечения гнойных заболеваний легких и плевры с использованием методов дренирования полостей и ран. Создан набор инструментов, оригинальных устройств и способов дренирования правого лимфатического протока и чрезлимфатической детоксикации организма, защищенных 15 патентами РФ на изобретения (В. П. Самсонов), удостоенных серебряной медали ВДНХ СССР (1989 г.).

Профессором А. В. Леншиным и его учениками разработаны и внедрены в практическое здравоохранение методы рентгенофункциональной диагностики болезней органов дыхания, обоснованы критерии диагностики дисплазий легких, саркоидоза органов дыхания, регионарных вентиляционных нарушений на ранних стадиях хронических заболеваний легких, которые позволили углубить представления о механизме возникновения и развития обструкции дыхательных путей у больных ХОБЛ и бронхиальной астмой. В научно-практическую деятельность медицинских организаций региона внедрены современные высокотехнологичные методы диагностики – компьютерная томография с постпроцессинговой обработкой изображений и построением трехмерных реконструкций.

На основе новых знаний о развитии дыхательной недостаточности и механизмах ее компенсации установлена высокая эффективность циклических аэробных физических тренировок повышенной интенсивности, стимулирующих восстановительные процессы, разработаны оригинальные комплексные технологии, решающие проблему ранней медицинской и социальной реабилитации больных хроническими формами респираторной патологии. Заложены основы функциональной и физической реабилитации, обеспечивающей повышение толерантности организма в экстремальных экологических условиях Дальневосточного региона и адекватную компенсацию нарушенных функций при заболеваниях органов дыхания (Н. Н. Вавилова, Ю. М. Перельман).

Внедрение компьютерных технологий системного анализа для исследования связей и закономерностей функционирования систем и разработки методов поддержки принятия управленческих решений в медицине обеспечило создание и патентование способов диагностики, прогнозирования и коррекции болезней органов дыхания (В. П. Колосов, Н. В. Ульянычев). Разработана и используется в деятельности Центра сетевая версия автоматизированной системы для научных исследований, предоставляющей пользователю мощные компьютерные средства создания продвинутых моделей изучаемых явлений, что дает принципиально новые возможности научного поиска, а перенос разработанной системы на современные сетевые технологии обеспечивает процесс реальным системообразующим инструментом (Н. В. Ульянычев).

Большое внимание в ДНЦ ФПД уделяется инновационной деятельности. Целый ряд инновационных разработок ученых ДНЦ ФПД стали победителями конкурсов стартапов, программ «Старт», Фонда Сколково и получили гранты для проведения опытно-конструкторских работ по запатентованным техническим решениям. Среди них «Автоматизированная система диспансеризации», «Аппаратно-программный комплекс комбинированной диагностики холодовой гиперреактивности дыхательных путей», «Программно-технический комплекс для удаленного беспроводного контроля тонов сердца и процесса дыхания на основе носимого миниатюрного датчика», «Съемное Т-образное дренажное устройство» и др. В рамках государственной программы «Старт» реализуются предложения, подготовленные совместно с органами управления здравоохранением субъектов Дальневосточного федерального округа, в том числе по разработке и внедрению автоматизированной системы диспансеризации, развитию телемедицины, автоматизированной системы управления здравоохранением с функциями мониторинга здоровья и последипломного образования медицинских работников, другие проекты.

Большой вклад в изучение механизмов восстановления кардиальной и респираторной системы и разработку технологий реабилитации вносит коллектив *Владивостокского филиала ДНЦ ФПД – Института медицинской климатологии и восстановительного лечения*. Сотрудники филиала внесли крупный вклад в изучение механизмов регуляции хронического воспаления при обструктивных заболеваниях органов дыхания, обнаружив целый комплекс взаимосвязанных нарушений внутри- и межклеточной сигнализации в иммунной, эндоканнабиноидной, липоксигеназной, нитроксидэргической системах (Т.П. Новгородцева, Т.А. Гвозденко, Ю.К. Денисенко, О.Ю. Кытикова). Всестороннее изучение липидома позволило установить роль дисбаланса в составе жирных кислот мембран митохондрий в развитии митохондриальной дисфункции и формировании клеточной гипоксии у пациентов с хроническими заболеваниями органов дыхания (Т.П. Новгородцева, Ю.К. Денисенко). Сотрудниками филиала осуществляется патогенетическое обоснование и разработка методов профилактики хронических заболеваний органов дыхания, восстановительного лечения с использованием природных лечебных факторов (минеральной воды, лечебных грязей, климата), преформированных физических факторов, биологически активных добавок, рациональной фармакотерапии; изучается ответная реакция на это воздействие на молекулярном, клеточном и системном уровнях (Т.А. Гвозденко, М.В. Антонюк). Проводится всесторонний анализ рекреационного потенциала Дальневосточного региона, разработка технологий его использования для восстановления функционального состояния дыхательной системы у детей и взрослых и профилактики бронхолегочной патологии; разработаны рекомендации по рациональному использованию рекреационных ресурсов курортной зоны Владивостока. Создана оригинальная система экологического мониторинга на популяционном уровне, основанная на современных информационных технологиях, разработаны математические модели и концептуальные схемы реабилитации органов дыхания при воздействии факторов окружающей среды Приморья (Л.В. Веремчук, Т.И. Виткина).

В *Хабаровском филиале ДНЦ ФПД – НИИ охраны материнства и детства* научные разработки посвящены изучению закономерностей влияния экологических факторов Дальневосточного региона на состояние здоровья детей, развитие и особенности клинического течения заболеваний органов дыхания (В.К. Козлов, О.А. Лебедько, С.В. Супрун). Изучена этиологическая структура острых бронхолегочных заболеваний у детей Хабаровского края и клинические особенности пневмоний различной этиологии (Г.Н. Холодок, О.В. Островская). Выявлены морфологические и гистологические особенности патологии бронхов и легких

у больных хроническими респираторными заболеваниями и врожденными пороками развития. Определены региональные особенности фагоцитарного звена иммунитета у детей раннего возраста, обусловленные биогеохимическим своеобразием региона, разработана и внедрена в практику здравоохранения научная система их диспансеризации. Решен важнейший вопрос проблемы иммунной и эндокринной регуляции процессов адаптации у детей коренного и пришлого населения в зависимости от различных эндогенных и экзогенных факторов в зоне Среднего Приамурья (Е. Н. Супрун).

В целом за сравнительно короткое время ДНЦ ФПД стал хорошо известен в нашей стране и за рубежом своими работами в области эпидемиологии респираторных заболеваний и клинико-эпидемиологических особенностей пульмонологической патологии. В Центре получили развитие исследования распространенности основных заболеваний органов дыхания и их факторов риска в различных регионах Дальнего Востока. Их отличительной особенностью является комплексный подход к оценке респираторного здоровья населения с использованием методов государственного статистического мониторинга и социологического скрининга в различных социально-демографических и профессиональных группах населения и климато-географических зонах, стандартизованных подходов и валидных инструментов в рамках крупномасштабных международных программ (GARD).

В результате комплекс клинико-эпидемиологических и социологических исследований респираторного здоровья населения, проведенных ДНЦ ФПД, позволил выявить основные особенности формирования и распространения заболеваний органов дыхания, связанные с климатогеографическими, медико-демографическими и социально-экономическими условиями Дальневосточного региона. При этом впервые на территории Российской Федерации использована методология эпидемиологической оценки распространенности основных проявлений хронических респираторных заболеваний и факторов риска в рамках исследовательского проекта WHO-GARD, позволяющая определить их истинные значения и провести международные сопоставления показателей. Результаты эпидемиологического мониторинга являются основой для создания регистра болезней органов дыхания – базы данных медико-статистической информации, позволяющей изучать динамику эпидемиологических процессов в регионе и формировать прогнозные модели развития клинико-эпидемиологического процесса, осуществлять планирование профилактических и организационно-методических мероприятий и оценку их эффективности.

Организация специализированной пульмонологической помощи населению региона

Большая организационно-методическая и лечебно-профилактическая работа по повышению качества медицинской помощи пациентам с болезнями органов дыхания проводилась с первых дней создания ДНЦ ФПД, в котором была открыта специализированная пульмонологическая клиника и создано региональное консультативно-диагностическое отделение с современным диагностическим центром.

Для обеспечения организационных основ детской пульмонологии и создания системы мер первичной и вторичной профилактики болезней органов дыхания у детей разработана и внедрена в практическое здравоохранение система организации перинатальной профилактики респираторных заболеваний у новорожденных от матерей с осложненным течением беременности. Основным звеном системы явилось создание в клинике ДНЦ ФПД уникального отделения патологии дыхания беременных с дневным стационаром, оснащенного необходимым оборудованием для

ранней диагностики нарушений развития плода у женщин с осложненным течением беременности, – своего рода акушерско-диагностического центра по комплексному динамическому наблюдению беременных женщин с факторами риска патологии органов дыхания у новорожденных, позволившего снизить уровень перинатальной и младенческой смертности по причине болезней органов дыхания в 2,7 раза. Создана детская консультативная поликлиника, превратившаяся в последующем в детский пульмонологический центр, изучающий маршрут здоровья детей, родившихся от матерей с факторами риска респираторной патологии, чтобы оказывать им квалифицированную профилактическую и лечебно-диагностическую помощь.

В целях координации деятельности медицинских организаций и органов управления здравоохранением Дальневосточного региона в борьбе с заболеваниями органов дыхания, оказания консультативно-диагностической и лечебной помощи больным впервые в истории развития российской пульмонологии в 1983 г. на основе научных и клинических подразделений ДНЦ ФПД был создан региональный пульмонологический центр (приказ-постановление № 299/124-П от 19.05.83 г. Министерства здравоохранения РСФСР и Сибирского отделения АМН СССР). С учетом социально-демографических особенностей Дальнего Востока на базе данного центра была разработана и реализована модель пульмонологической помощи в условиях низкой плотности населения, обеспечивающая повышение степени доступности ее специализированных видов различным контингентам населения, значительно удаленным от типовых лечебно-профилактических учреждений (методические рекомендации МЗ РСФСР, 1985 г.). Важной составной частью данной системы являлась подвижная пульмонологическая поликлиника, обеспечивающая организацию активного раннего выявления больных хроническими заболеваниями легких, проведение профилактических осмотров при всеобщей диспансеризации населения и повышение доступности специализированной амбулаторно-поликлинической помощи. Использование подвижной пульмонологической поликлиники с автономным комплексом современных методов исследования (клинико-лабораторных, функциональных, рентгенологических, эндоскопических) дает возможность повысить эффективность выявления больных с ранними стадиями заболеваний органов дыхания и своевременно проводить лечебно-оздоровительные мероприятия.

Результатом внедрения разработанной системы оказания специализированной медицинской помощи сельскому населению явилась диспансеризация жителей одного из сельскохозяйственных муниципальных образований Амурской области – Тамбовского района. Эффективность этой работы, демонстрируемая целым комплексом медицинских и социально-экономических индикаторов, была высоко оценена дипломом и серебряной медалью ВДНХ СССР (1988 г.). Данная система, учитывающая климатогеографические и социально-демографические особенности региона, позволила почти вдвое повысить эффективность специализированной пульмонологической помощи населению. Важным показателем является то, что 46,0% больных с факторами риска хронических респираторных заболеваний было оздоровлено в амбулаторных условиях, а третья часть из них – без отрыва от производства и утраты трудоспособности. С внедрением системы активного динамического наблюдения показатели заболеваемости хроническими респираторными заболеваниями среди жителей экспериментальной территории за 5 лет (1985–1990 гг.) снизились на 76,4%.

Усилия, предпринятые Дальневосточным региональным пульмонологическим центром в течение 1981–1995 гг., позволили существенно изменить ситуацию в организации пульмонологической помощи населению региона. Были созданы его научно-практические филиалы на территориях Бурятской республики, Чукотского автономного

округа, Приморского края, осуществлялась координация организационно-методической, лечебно-консультативной и научно-исследовательской работы в регионе.

В 2000-х годах, сохраняя преемственность научных исследований в сфере оценки региональных особенностей болезней органов дыхания и организации пульмонологической помощи на территории региона, в ДНЦ ФПД разрабатывается и внедряется в сферу научной и практической деятельности программа экспертной оценки состояния респираторного здоровья населения. На основе современной методологии были разработаны предложения по реструктуризации сети учреждений специализированной службы, улучшению организационных технологий и формированию рациональной модели системы медицинской помощи больным пульмонологического профиля на примере Амурской области.

За годы деятельности ДНЦ ФПД накоплен большой опыт внедрения комплекса организационно-методических и профилактических мероприятий, направленных на снижение уровня заболеваемости населения респираторными заболеваниями, с участием органов управления и организаций здравоохранения, Роспотребнадзора, образовательных учреждений. В частности, еще на ранних этапах развития ДНЦ ФПД (1981–1990 гг.) большая часть научно-практического потенциала была направлена на разработку и внедрение программы профилактики болезней органов дыхания у работников сельскохозяйственного производства. Внедрение комплексной системы профилактики в практику здравоохранения способствовало снижению заболеваемости с временной утратой трудоспособности в группе лиц с факторами риска хронических респираторных заболеваний в 1,9 раза, а в группе больных – в 4 раза. Учитывая высокую степень риска возникновения острых респираторных инфекций, особенно среди детей и лиц пожилого возраста, и необходимость организации неотложных противоэпидемических мер на территории Амурской области, был принят и осуществлен комплекс профилактических мероприятий в зонах паводкового затопления территорий проживания в бассейне р. Амур на основе региональной программы (утверждена Министерством здравоохранения Амурской области 23.03.2014 г.). Анализ, подтвержденный результатами эпидемиологического мониторинга, свидетельствует, что уровень заболеваемости и смертности населения от респираторных инфекций на территории области за 5 лет снизился на 39,4%, а среди детей – в 2,6 раза.

Важным аспектом научно-практической деятельности ДНЦ ФПД является активное участие в разработке и реализации федеральных, региональных, отраслевых и межведомственных программ и проектов, научном прогнозировании и проведении экспертиз научно-исследовательских работ. Совместно с НИИ пульмонологии ФМБА России подготовлен проект федеральной целевой программы «Бронхиальная астма», прошедший экспертную оценку (Москва, 2009–2010 гг.) и представленный в комитет по охране здоровья Государственной Думы РФ (2011 г.). На основе концепции ВОЗ, направленной на повышение качества и эффективности охраны респираторного здоровья населения, и методологии программно-целевого планирования разработана региональная целевая программа «Респираторное здоровье Амурской области» (утверждена постановлением Правительства Амурской области 31.03.2017 г., № 151).

Научно-организационная деятельность

С первых лет формирования ДНЦ ФПД и до настоящего времени в концепции его деятельности заложены принципы организационно-методической работы, направленные на подготовку кадров здравоохранения, совершенствование и обеспечение эффективности медицинской помощи в сфере пульмонологии.

гии на территории Дальневосточного региона России. С этой целью для врачей медицинских организаций на территории региона систематически проводится комплекс научно-практических и образовательных мероприятий в форме научно-практических конференций, симпозиумов, циклов семинаров по актуальным проблемам пульмонологии (Южно-Сахалинск, Петропавловск-Камчатский, Тында, Анадырь, Норильск, Улан-Удэ и другие города Сибири и Дальнего Востока). Первое крупное научно-организационное мероприятие – «Первая Дальневосточная конференция морфологов-пульмонологов» состоялась 10–12 сентября 1985 г. в Благовещенске. Уже через год, 10–11 сентября 1986 г., была открыта новая страница в профессиональной жизни учреждения – организация и проведение I Съезда врачей-пульмонологов Сибири и Дальнего Востока, ставшего в последующем традиционным и важным событием в системе профессиональных ценностей пульмонологической науки и практики на территории региона.

Результаты научных исследований ДНЦ ФПД систематически экспонировались на российских и международных выставках в Москве, Новосибирске, Хабаровске, Владивостоке, Харбине (КНР), а первые научные достижения – в павильоне «Здравоохранение» ВДНХ СССР (Москва, 1985, 1987 гг.), где были представлены результаты работы по диспансеризации населения на территории Амурской области, отмеченные серебряными медалями выставки.

Примечательной особенностью ДНЦ ФПД как научного учреждения стало широкое использование экспедиционных форм организации научно-исследовательской работы, особенно в 1980-х и первой половине 1990-х годов, когда было осуществлено более 10 научных экспедиций в различные регионы Сибири и Дальнего Востока, в том числе на Чукотку, Камчатку и Сахалин, в Ангарск (Иркутская область) и Норильск (Красноярский край), Бурятию и Якутию. В 1981–1990 гг. были созданы опорные пункты академической науки в виде филиалов на Чукотке (Анадырь), в Бурятии (Улан-Удэ), Приморском крае (Владивосток), в которых развернута работа по изучению распространенности и характера течения неспецифических заболеваний легких в Дальневосточном регионе. Полученные данные позволили теоретически обосновать представления об этапах формирования патологических процессов в бронхолегочном аппарате при воздействии на организм экстремальных экологических факторов.

Исследованиями были охвачены работники железнодорожного транспорта и сельского хозяйства, угледобывающей, горнорудной и нефтехимической промышленности и ряда других отраслей хозяйства, где в силу производственных условий велик риск возникновения патологии органов дыхания. В этом научном направлении были выполнены фундаментальные исследования по изучению воздействий техногенных факторов на органы дыхания человека. Внедрение новых форм оказания специализированной помощи, а также системы профилактики болезней органов дыхания в ведущих отраслях экономики позволило снизить заболеваемость населения. В частности, в процессе экспедиционной работы уровень экономических потерь на предприятиях железнодорожного транспорта Забайкальской железной дороги уменьшился на 19,8% (1992–1993 гг.), а уровень заболеваемости населения на территории Чукотского автономного округа – на 36% (за весь период).

Выход на уровень молекулярно-биологических технологий в изучении механизмов развития патологических процессов требует тесного взаимодействия с профильными научными учреждениями. В связи с этим в учреждении осуществляются проекты по междисциплинарному научному сотрудничеству в наиболее перспективных направлениях фундаментальных исследований, реализуемых во взаимодействии с признанными лидерами в смежных областях знаний. Прямые научные

связи установлены с учреждениями ДВО РАН, медицинскими вузами региона, рядом дальневосточных университетов.

Высокий уровень полученных учеными ДНЦ ФПД научных знаний и разработанных новых технологий был подтвержден решениями Президиумов СО РАМН, Отделения медико-биологических наук РАМН, научной общественностью, что позволило не только ставить задачу активно интегрироваться в международное научное сообщество, но и предлагать оригинальные проекты для интернационального сотрудничества. Особое внимание уделено научно-практическому взаимодействию с Азиатско-Тихоокеанским респираторным обществом и коллегами из стран СНГ. Успешно развивается научное сотрудничество с Хайнаньским медицинским университетом (КНР) по изучению механизмов повреждающего действия внешней среды на дыхательную систему. Совместные исследования неоднократно были поддержаны грантами РФФИ, РНФ и ГФЕН Китая, включены в межправительственную Программу научно-технического сотрудничества между РФ и КНР.

Чрезвычайно важными следует признать комплексные научно-практические мероприятия в Дальневосточном регионе в рамках международного научного сотрудничества по программе GARD (Глобальный альянс по борьбе с хроническими респираторными заболеваниями), реализуемой под патронажем Всемирной организации здравоохранения.

С 1998 г. в ДНЦ ФПД издается авторитетный научный журнал «Бюллетень физиологии и патологии дыхания», в 2002 г. включенный ВАК Минобразования РФ в перечень периодических научно-технических изданий, рекомендованных для публикации основных результатов диссертаций на соискание ученых степеней доктора наук и кандидата наук. Выпущено более 85 номеров журнала. Ежегодно издаются сборники научных трудов, в которых публикуются материалы съездов врачей-пульмонологов Сибири и Дальнего Востока, научной конференции с международным участием «Системный анализ в медицине» и других научных мероприятий, монографии сотрудников учреждения и учебно-методические пособия.

Эффективность и результативность деятельности

Количественные показатели деятельности учреждения свидетельствуют о растущей эффективности и продуктивности достигнутых результатов. За сравнительно небольшой исторический период коллективом ДНЦ ФПД проделана большая организационная и научная работа: выполнено более 50 тем фундаментальных и прикладных исследований в области пульмонологии. Все они имеют приоритетный характер, а новые методы диагностики и лечения защищены патентами РФ, удостоверяющими мировую новизну технологических решений, основанных на полученных фундаментальных знаниях. Сотрудниками ДНЦ ФПД опубликовано свыше 2 тыс. печатных работ, в том числе более 50 монографий. В практическое здравоохранение внедрены новые методы диагностики, лечения, реабилитации и профилактики заболеваний органов дыхания, изложенные в методических пособиях и рекомендациях. Подготовлено более 20 докторов наук и 50 кандидатов наук.

Концепция единства научно-практической деятельности и региональная политика в области пульмонологии, приоритеты в обеспечении лечебно-профилактической и организационно-методической работы, направленной на повышение качества медицинской помощи пациентам болезнями органов дыхания, заложенные при формировании учреждения, эффективно работают и в современных условиях, что находит свое отражение в динамике показателей респираторного здоровья населения на территории региона. Так, в 2017 г. по сравнению с 2005 г. зафиксиро-

ровано снижение числа случаев болезней органов дыхания на 46,6%, хронических респираторных заболеваний – на 25,3%, пневмонии – в 3,4 раза.

Таким образом, в результате организационно-методической и лечебно-профилактической работы коллектива врачей и научных сотрудников ДНЦ ФПД на территории Дальневосточного региона достигнуты позитивные изменения в показателях заболеваемости и смертности населения от болезней органов дыхания.

Заключение

Исторический анализ формирования и научно-практической деятельности Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания» позволяет оценить его существенный вклад в отечественную медицинскую науку и практику здравоохранения как крупного академического учреждения, интегрирующего и координирующего научные исследования по проблемам пульмонологии на территории Сибири и Дальнего Востока, имеющего высокопрофессиональный коллектив и стабильный экономический потенциал, что служит гарантией его неуклонного поступательного развития. 300-летие Российской академии наук учреждение встречает научными достижениями мирового уровня и эффективной практической деятельностью в сфере совершенствования охраны здоровья населения Дальнего Востока.

Научная статья

УДК 004.896

DOI: 10.31857/S0869769824010044

EDN: leqds

Разработка комплекса методов для автономного выполнения технологических операций манипуляционными подводными аппаратами

А. Ю. Коноплин✉, Н. А. Красавин, А. П. Юрманов, П. А. Пятавин,
В. В. Костенко, А. Ю. Быканова

Александр Юрьевич Коноплин

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник

Институт проблем морских технологий им. академика М. Д. Агеева ДВО РАН,
Владивосток, Россия

kaur-prim@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-7554-1002>

Никита Андреевич Красавин

научный сотрудник

Институт проблем морских технологий им. академика М. Д. Агеева ДВО РАН,
Владивосток, Россия

krasyava061@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-1102-5409>

Александр Павлович Юрманов

научный сотрудник

Институт проблем морских технологий им. академика М. Д. Агеева ДВО РАН,
Владивосток, Россия

yurmanov_a@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6849-3700>

Павел Алексеевич Пятавин

научный сотрудник

Институт проблем морских технологий им. академика М. Д. Агеева ДВО РАН,
Владивосток, Россия

mcmaster988@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-0812-808X>

Владимир Владимирович Костенко

кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник

Институт проблем морских технологий им. академика М. Д. Агеева ДВО РАН,
Владивосток, Россия

kosten.ko@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3821-3787>

Анна Юрьевна Быканова
кандидат технических наук, старший научный сотрудник
Институт проблем морских технологий им. академика М. Д. Агеева ДВО РАН,
Владивосток, Россия
vladianna@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3040-1345>

Аннотация. Описана разработка комплекса методов, предназначенных для решения актуальной задачи повышения эффективности выполнения дорогостоящих манипуляционных технологических операций в глубинах Мирового океана с помощью необитаемых подводных аппаратов (НПА), оснащаемых многозвенными манипуляторами (ММ). На основе предложенных методов синтезированы системы обработки сенсорной информации и распознавания окружающей обстановки, а также формирования программных (целевых) сигналов и динамического управления НПА с ММ. За счет согласованной работы этих систем обеспечивается успешное автономное выполнение контактных манипуляционных операций в режиме зависания НПА над или вблизи морских объектов. Выполнена программно-аппаратная реализация разработанных систем, при этом результаты бассейновых экспериментов и полунатурного моделирования подтвердили работоспособность и высокую эффективность предложенных разработок, расширяющих функциональные возможности НПА.

Ключевые слова: необитаемый подводный аппарат, многозвенный манипулятор, позиционно-силовое управление, контактные операции, система управления, система технического зрения, идентификация объектов, построение траекторий

Для цитирования: Коноплин А. Ю., Красавин Н. А., Юрманов А. П., Пятавин П. А., Костенко В. В., Быканова А. Ю. Разработка комплекса методов для автономного выполнения технологических операций манипуляционными подводными аппаратами // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 54–71. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010044>. EDN: leqds

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–71–10038, <https://rscf.ru/project/23-71-10038/>

Original article

Development of methods for autonomous implementation of technological operations by manipulative underwater vehicles

A. Yu. Konoplin, N. A. Krasavin, A. P. Yurmanov, P. A. Piatavin,
V. V. Kostenko, A. Yu. Bykanova

Alexander Yu. Konoplin
Candidate of Sciences in Technology, Leading Scientific Researcher
Academician M. D. Ageev Institute of Marine Technology Problems, FEB RAS, Vladivostok,
Russia
kayur-prim@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7554-1002>

Nikita A. Krasavin
Scientific Researcher
Academician M. D. Ageev Institute of Marine Technology Problems, FEB RAS, Vladivostok,
Russia
krasyava061@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-1102-5409>

Alexander P. Yurmanov
Scientific Researcher
Academician M.D. Ageev Institute of Marine Technology Problems, FEB RAS, Vladivostok,
Russia
yurmanov_a@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6849-3700>

Pavel A. Piatavin
Scientific Researcher
Academician M.D. Ageev Institute of Marine Technology Problems, FEB RAS, Vladivostok,
Russia
mcmaster988@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-0812-808X>

Vladimir V. Kostenko
Candidate of Sciences in Technology, Leading Scientific Researcher
Academician M.D. Ageev Institute of Marine Technology Problems, FEB RAS, Vladivostok,
Russia
kosten.ko@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3821-3787>

Anna Yu. Bykanova
Candidate of Sciences in Technology, Senior Scientific Researcher
Academician M.D. Ageev Institute of Marine Technology Problems, FEB RAS, Vladivostok,
Russia
vladianna@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3040-1345>

Abstract. The article is devoted to the development of a set of methods designed to solve the urgent task of increasing the efficiency of performing expensive manipulative technological operations in the depths of the World Ocean using unmanned underwater vehicles (UUV) equipped with multilink manipulators (MM). Based on the proposed methods, systems for processing sensory information, recognizing the environment, target (control) signals formation and dynamic control of the UUV with MM are synthesized. Due to the coordinated operation of these systems, successful autonomous execution of contact manipulation operations in the UUV hovering mode above or near marine objects is ensured. The developed systems were implemented in hardware and software. In addition, the results of basin experiments and semi-natural modeling confirmed the operability and high efficiency of the proposed methods that expand the UUV functionality.

Keywords: unmanned underwater vehicle, multilink manipulator, position-force control, contact operations, control system, vision system, object identification, trajectory construction

For citation: Konoplin A. Yu., Krasavin N. A., Yurmanov A. P., Piatavin P. A., Kostenko V. V., Bykanova A. Yu. Development of methods for autonomous implementation of technological operations by manipulative underwater vehicles. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1): 54–71. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010044>. EDN: leqds

Funding. The research was supported by Russian Science Foundation grant № 23-71-10038, <https://rscf.ru/project/23-71-10038/>

Введение

В настоящее время эффективность выполнения многих подводных операций (прокладка, инспекция и ремонт газопроводов, подводное строительство, мониторинг водной среды, отбор проб грунта, охрана подводных акваторий и т. д.) достигается за счет применения подводной робототехники [1–5]. Однако подавляющее большинство манипуляционных операций вблизи поверхности дна или объектов подводной инфраструктуры в заранее неизвестной и непрерывно меняющейся обстановке все еще выполняется в режиме телеуправления с помощью телеуправляемых необитаемых подводных аппаратов (ТНПА) [6, 7], требующих

наличия дорогих судов сопровождения с габаритными лебедками и многочисленным высококвалифицированным персоналом.

Поэтому многие исследователи приступили к созданию новых интеллектуальных подводных робототехнических комплексов, позволяющих хотя бы частично заменить маломаневренные, громоздкие и дорогостоящие ТНПА (особенно для глубоководных работ) более производительными и дешевыми автономными и гибридными НПА, оснащаемыми одним или несколькими многозвенными манипуляторами (ММ). Работа таких аппаратов-роботов не требует использования специализированных обеспечивающих судов, многочисленного обслуживающего персонала, их перемещения не ограничены длиной кабель-троса, и они способны преодолевать десятки километров в поисках целевых объектов [8, 9]. При этом оснащение ММ позволяет значительно расширить функциональные возможности НПА, обеспечивая не только выполнение осмотровых, поисковых и транспортных миссий, но и проведение манипуляционных операций.

В работах [2, 3, 10, 11] приведен детальный анализ исследовательских проектов SWIMMER, ALIVE, SAUVIM, RAUVI, TRIDENT, TRITON, PANDORA, Girona 500 и Aquanaut, которые специализированы для очень специфических и ограниченных операций в основном в оффшорной промышленности. Создаваемые НПА, оснащенные ММ, продемонстрировали возможности выполнения простейших операций захвата целевых объектов в процессе экспериментальных морских испытаний. При этом авторами отмечается, что проведение автономных манипуляционных операций в реальных условиях неопределенности и изменчивости водной среды все еще остается нерешенной научно-практической проблемой.

Отечественными исследователями АО Научно-производственное предприятие подводных технологий «Океанос» при активном участии ФГБОУ ВО СПбГМТУ разработан автономный НПА, оснащенный и электрическим подводным ММ с пятью степенями подвижности. Приведены демонстрации выполнения некоторых операций в супервизорном и автономном режимах в условиях бассейновых испытаний. Однако не удалось найти патентов и открытых научных публикаций, описывающих использованные методы и технологии. Результаты использования этого НПА с ММ в морских условиях также не представлены.

Автономному решению манипуляционных подводных задач способствуют уже созданные системы навигации и управления пространственными перемещениями НПА [1, 10], а также системы технического зрения (СТЗ) различного типа (оптические, лазерные и гидроакустические) [3, 5, 11, 12], необходимые для распознавания окружающей обстановки и формирования программных сигналов управления НПА с ММ. При этом система [13] позволяет оценивать пригодность рельефа дна в зоне работ, подводить НПА к поверхности дна или целевых объектов в удобном для манипулирования положении, а также формировать желаемые траектории ММ по поверхностям с учетом его кинематических особенностей и требований к выполнению конкретных операций.

В случае выполнения технологических операций форма подводного объекта работ известна предварительно, поэтому желаемые пространственные траектории движения рабочего инструмента ММ по поверхности этого объекта могут быть также сформированы заранее. Заданные траектории необходимо спроецировать (наложить) на реальный объект, а для этого требуется точно определить его местоположение и пространственную ориентацию относительно НПА. Для решения этой проблемы в работах [7, 14] применяются сложные алгоритмы обработки видеозображений и используются специальные маркеры, которые заранее закрепляются на подводном объекте и позволяют определить его местоположение и пространственную ориентацию. В работе [14] проведены исследования эффективности

использования эталонных маркеров различного типа (крестообразный, круговой и прямоугольный) для определения их местоположения и ориентации относительно НПА. Кроме того, подход [7] позволяет с помощью стереокамеры, установленной на схвате ММ, определять положение и ориентацию известного объекта с заранее установленным маркером.

Однако очевидно, что необходимость установки маркеров сильно затрудняет практическое использование этих методов и накладывает дополнительные ограничения на выполнение манипуляционных операций в заранее неизвестной обстановке. При этом подводные объекты неизбежно подвергаются обрастаниям, заиливаниям или деформациям в случаях коррозии или механического воздействия, что значительно затрудняет их идентификацию и последующее построение траекторий рабочего инструмента ММ по поверхности этих объектов.

В промышленной робототехнике применяются методы [15], которые для высокоточного определения формы деформированных деталей предлагают использовать облака точек, получаемые от СТЗ, а также заранее построенные трехмерные модели этих деталей, подвергающиеся преобразованиям в облака точек. При этом облака точек объекта не должны содержать пропусков, в противном случае потребуется его повторное сканирование с исходной точки, что зачастую невозможно выполнить ввиду ограниченной точности в позиционировании НПА. К тому же перенос траектории ММ на деформированные участки деталей производится без учета топологии этих деталей, поскольку для оценки деформаций выполняется проецирование на специальную плоскость. При этом в реальных условиях водной среды ввиду однонаправленного характера сканирования бортовых СТЗ необходимо выполнять проверку точности совмещения облаков точек построенной модели и реального сканируемого объекта, на основе проведенной оценки должно приниматься решение о построении на поверхности объекта траектории рабочего инструмента ММ.

Также необходимо учитывать, что технологические операции требуют силового контакта рабочего инструмента подводного ММ с объектами работ. К таким операциям относятся: введение пробоотборников в грунт, очистка поверхностей от обрастаний и заиливаний, установка пробоотборников в контрольные отверстия на подводных манифольдах и др. В настоящее время уже существуют решения задачи обеспечения позиционно-силового управления ММ, установленными на НПА. Для этого используют методы импедансного или параллельного позиционно-силового управления, а также комбинации вышеописанных подходов [4]. При этом многие подходы предлагают применение дорогих многокомпонентных силовых и моментных датчиков для измерения динамических воздействий на НПА и ММ, возникающих при контакте последнего с объектом работ.

Известен способ¹ обеспечения движения рабочего инструмента ММ по желаемой траектории с оказанием заданного силового воздействия на поверхность объекта работ, работоспособность инструмента зависит от точности стабилизации НПА в режиме зависания [1] вблизи этого объекта, а также от точности отработки движителями аппарата желаемых значений входных сигналов, формируемых с учетом нарастающих силовых и моментных воздействий со стороны ММ. Однако в реальных условиях работы при наличии течений требуемая точность стабилизации НПА в режиме зависания в заданной точке пространства с заданной ориентацией при работающем ММ практически недостижима, поскольку НПА являются очень инерционными динамическими объек-

¹ Патент 2799176 Российская Федерация, МПК В 63 G 8/00, G 05 B13/02. Способ позиционно-силового управления автономным необитаемым подводным аппаратом с многостепенным манипулятором: № 2023106449: заявл. 20.03.2023; опублик. 04.07.2023 / Зуев А.В., Филаретов В.Ф., Тимошенко А.А.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИПМТ ДВО РАН. – 22 с.: 1 ил.

тами, а их СТЗ определяют информацию о линейных смещениях НПА с неизбежными временными задержками и ограниченной точностью. При этом даже с использованием эффективных систем управления движители НПА обрабатывают поступающие на их входы сигналы управления с ограниченной точностью. Это обусловлено нелинейностью статических характеристик движителей, постоянными времени этих движителей, а также сложными нелинейными зависимостями создаваемой движителем тяги от частоты вращения винта, направления и скорости набегающего потока жидкости. В результате даже незначительные неизбежные смещения НПА относительно исходного положения в пространстве приведут либо к потере контакта рабочего инструмента ММ с поверхностью объекта работ, либо к соударению рабочего инструмента с объектом и сходу этого инструмента с заданной траектории.

Таким образом, результаты анализа публикаций позволяют сделать вывод, что возможность выполнения манипуляционных задач НПА в автономном режиме активно исследуется научным сообществом, однако по данным открытых источников практически применимых решений пока не существует. Введение в эксплуатацию и практическое использование этих аппаратов до сих пор сдерживаются ограниченными функциональным и интеллектуальным уровнями их систем осязания и управления и, как следствие, недостаточной точностью и малой скоростью проведения работ, что в экстремальных условиях морских глубин препятствует выполнению технологических манипуляционных операций.

Постановка задачи

Обозначенная выше научно-практическая проблема до сих пор не решена, а потребность в быстром и точном выполнении различных подводных манипуляционных операций со временем только увеличивается при расширении области применения НПА. Поэтому для создания и последующей эксплуатации в автономном режиме НПА, оснащенных ММ, необходимо решить задачу разработки методов синтеза согласованно функционирующих систем идентификации целевых объектов с последующим формированием программных (целевых) сигналов управления НПА и рабочего инструмента ММ. При этом распознавание известных объектов работ должно выполняться на основе полученных от СТЗ облаков точек, а траектории движения рабочего инструмента ММ должны строиться с учетом взаимного расположения рабочей зоны ММ и поверхности объекта, которая может быть подвержена заиливанию, обрастаниям и деформации.

Кроме того, для выполнения контактных операций с идентифицированными объектами работ в режиме стабилизируемого зависания НПА с оказанием ММ желаемого силового воздействия на эти объекты необходима разработка нового метода позиционно-силового управления указанными динамическими объектами. Этот метод должен обеспечивать сохранение непрерывного силового контакта рабочего инструмента ММ с поверхностью объекта даже в условиях неизбежных смещений НПА относительно этой поверхности, не требуя при этом использования многокомпонентных силомоментных датчиков.

Метод идентификации целевых объектов и его практическая реализация

На основе подхода [16] разработан и экспериментально исследован метод, позволяющий с высокой точностью идентифицировать объекты, форма которых заранее известна. Чтобы выделить известный объект из облака точек, получаемого от СТЗ НПА, предложено использовать трехмерную модель этого объекта, предва-

рительно обработанную и преобразованную в облако точек, заданное точками K_q ($q = 1, m$) в системе координат (СК) $CX_C Y_C Z_C$, связанной с НПА. Для совмещения этих двух облаков применяется итеративный алгоритм Iterative Closest Point (ICP). Повышение точности совмещения облаков достигается путем их предварительного виртуального сближения на основе информации о местоположении реального объекта, выделяющегося из окружения. Кроме того, после первых итераций алгоритма ICP из облака точек K_q модели объекта удаляются точки, не видимые СТЗ из-за однонаправленного характера сканирования. Затем снова облака совмещаются алгоритмом ICP и определяются вектор $\vec{p}_k \in R^3$ и матрица $M_k \in R^{3 \times 3}$, описывающие линейное смещение и поворот облака точек K_q относительно осей СК $CX_C Y_C Z_C$. В результате удается рассчитать координаты точек D_q совмещенного облака модели объекта:

$$D_q = H_k + M_k \vec{n}_q + \vec{p}_k, \quad (1)$$

где $H_k = \frac{1}{m} \sum_{q=1}^m K_q$ – центр масс облака исходных точек K_q , $\vec{n}_q = (K_q - H_k)$ – вектор, определяющий положение любой точки K_q относительно точки H_k этого облака.

Чтобы проверить достоверность выполненного совмещения предлагается сравнивать две проекции одной проверочной траектории – проекцию на триангуляционную поверхность отсканированного объекта с проекцией этой траектории на триангуляционную поверхность совмещенной модели объекта. Для этого облако точек D_q триангулируется числом w треугольников с вершинами V_{h0}, V_{h1}, V_{h2} ($h = 1, w$). Направление проецирующих лучей задается единичным вектором $o = (H_D - S) / \|H_D - S\|$, соединяющим начало S СК СТЗ с центром масс $H_D = \frac{1}{m} \sum_{q=1}^m D_q$ облака точек модели объекта (рис. 1, а). Проверочная траектория должна лежать в плоскости, перпендикулярной вектору \vec{o} , ее вид может быть выбран в зависимости от известных размеров и формы объекта. На рис. 1, а показан пример траектории, заданной в виде n лежащих на одной прямой точек c_i ($i = 1, n$). Пересечения лучей, выходящих из этих точек в направлении вектора \vec{o} , с обеими триангуляционными поверхностями образуют наборы точек C_i и C'_i (рис. 1, б):

$$C_i = c_i + \frac{((c_i - V_{k0}) \times (V_{k1} - V_{k0})) \cdot (V_{k2} - V_{k0})}{(\vec{o} \times (V_{k2} - V_{k0})) \cdot (V_{k1} - V_{k0})} \vec{o}, \quad (2)$$

$$C'_i = c_i + \frac{((c_i - V_{h0}) \times (V_{h1} - V_{h0})) \cdot (V_{h2} - V_{h0})}{(\vec{o} \times (V_{h2} - V_{h0})) \cdot (V_{h1} - V_{h0})} \vec{o},$$

где (\times) – векторное произведение векторов.

Для проверки правильности выполненного совмещения предложен критерий – среднее квадратичное отклонение координат точек спроецированных траекторий

$$Q = \sqrt{\sum_{i=1}^n \|\vec{E}_i\|^2}, \quad \vec{E}_i = C_i - C'_i,$$

пороговое значение которого подбирается экспериментально и зависит от размеров объекта и разрешающей способности СТЗ.

Когда выполненная проверка показала, что облака точно совмещены, построенная на исходной модели объекта траектория движения рабочего инструмента ММ может быть перенесена на реальный объект. Эта траектория изначально задается или в аналитическом виде, или последовательностью точек X'_j (s – количество точек) с соответ-

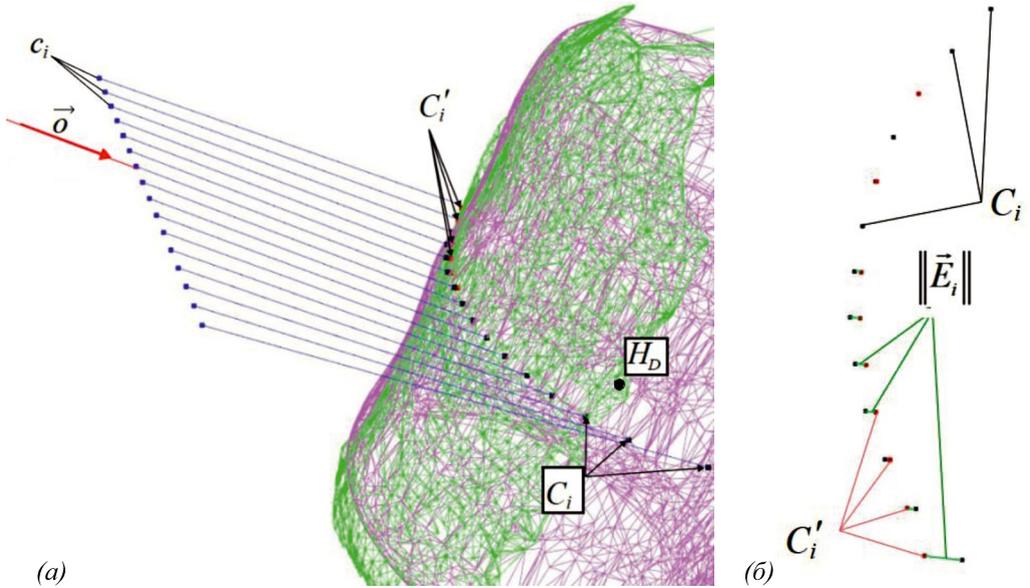


Рис. 1. Совмещение облаков точек C_i и C'_i (а) и точки пересечения проверочной траектории с триангуляционными поверхностями (б)

ствующими единичными векторами ориентации инструмента \vec{a}'_j и \vec{b}'_j . С учетом (1) желаемую траекторию, перенесенную на реальный объект, можно представить в виде:

$$X_j = H_D + M_{r2}M_{r1}(X'_j - H_K), \vec{a}_j = M_{r2}M_{r1}\vec{a}'_j, \vec{b}_j = M_{r2}M_{r1}\vec{b}'_j, \quad (3)$$

где X_j – точки, задающие желаемые положения рабочего инструмента на поверхности объекта с соответствующими векторами ориентации \vec{a}_j и \vec{b}_j , $H_K = \frac{1}{m} \sum_{q=1}^m K_q$ – центр масс облака исходных точек K_q модели объекта.

В случаях, когда точная форма объекта не может быть известна заранее или велика вероятность его деформации, обрастания или заиливания, желаемая траектория ММ (3) может быть дополнительно спроецирована на построенную с помощью СТЗ триангуляционную поверхность этого объекта. Для этого аналогично (2) выполняется прецирование точек X_j в положительном и отрицательном направлениях вектора o , поскольку эти точки могут находиться как снаружи, так и внутри триангуляционной поверхности объекта. В результате формируется последовательность точек T_j , которые будут лежать на поверхности реального объекта. Для плавного движения ММ по траектории последовательности точек X_j или T_j сглаживаются параметрическими В-сплайнами третьего порядка.

Проверка работоспособности метода выполнялась с использованием СТЗ, разработанной в ИПМТ ДВО РАН. Аппаратная часть этой СТЗ состоит из стереоскопической камеры Stereolabs Zed 2 с вычислительным модулем NVIDIA Jetson TX2 и дополнительными блоками освещения. Для функционирования в водной среде все элементы установлены в герметичный бокс. Система обработки сенсорной информации, идентификации и формирования траекторий ММ была реализована на языке программирования C++. Калибровка СТЗ в водной среде выполнена с использованием общедоступного метода на основе библиотеки OpenCV. В результате созданная СТЗ позволяет сканировать и распознавать подводные объекты на расстоянии от 30 см до 10 м, а низкая энергозатратность дает возможность использовать эту СТЗ на автономных НПА.

В ходе эксперимента на основе облаков точек сканируемой сцены (рис. 2, *a*), включающей различные объекты, успешно идентифицировался целевой объект – морская звезда (рис. 2, *б*). Для проверки правильности выполненного совмещения на объект проецировалась проверочная траектория в форме окружности, показанная на рис. 2, *б*. При этом ошибка определения расположения объекта не превышала 5 мм на расстоянии 1 м от СТЗ. Также успешно проведен эксперимент по идентификации в водной среде бочки (рис. 3, *a*) с последующим наложением на ее поверхность различных траекторий (рис. 3, *б*).

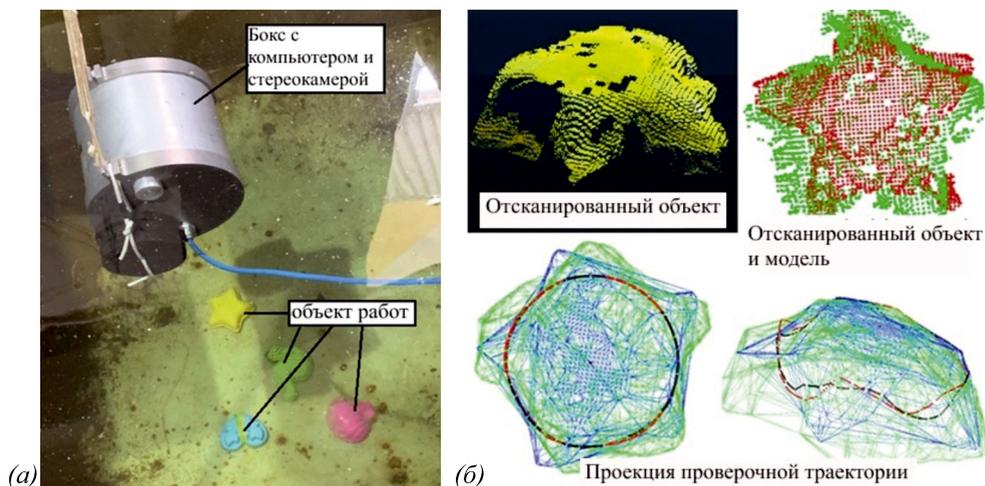


Рис. 2. Экспериментальная установка (*a*) и полученные с ее помощью результаты (*б*)

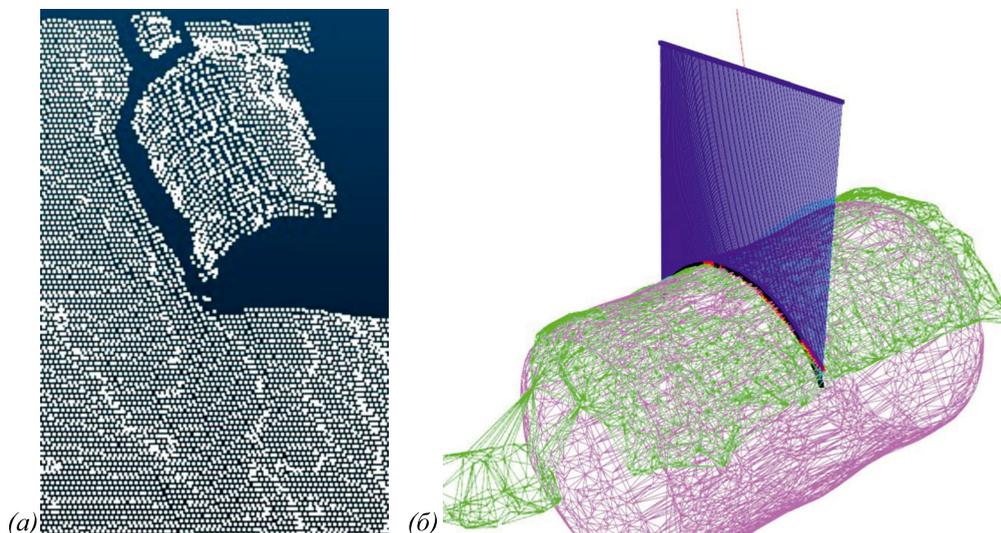


Рис. 3. Облако точек объекта (*a*), наложенная траектория (*б*)

Метод позиционно-силового управления НПА с ММ

Для выполнения в режиме стабилизируемого зависания НПА контактных операций с оказанием ММ желаемого силового воздействия на объект на основе подхода [17] разработан метод позиционно-силового управления, не требующий

использования многокомпонентных сило-моментных датчиков. Этот метод² состоит из трех этапов, реализуемых одновременно в реальном масштабе времени.

На первом этапе в процессе плавного сближения рабочего инструмента ММ с поверхностью объекта работ и далее при контактном движении по этой поверхности выполняется определение внешних моментов, действующих на выходные валы приводов во всех степенях подвижности ММ в результате указанного силового контакта. На основе вычисленных величин внешних моментов для конкретной кинематической схемы ММ рассчитываются величина и направление вектора силы, оказываемой инструментом ММ на объект работ в процессе выполнения контактной операции.

На втором этапе на приводы всех степеней подвижности ММ на основе информации о желаемом и реальном векторах силового воздействия подаются сигналы управления, реализующие дополнительные перемещения рабочего инструмента в направлении, обеспечивающем достижение желаемой величины силового воздействия этого инструмента на поверхность объекта работ. При появлении нежелательных линейных и угловых смещений НПА от исходного положения конфигурация ММ корректируется [16] таким образом, чтобы сохранялись заданные положение и ориентация рабочего инструмента относительно поверхности неподвижного объекта. В результате указанная двойная коррекция обеспечивает непрерывный контакт движущегося инструмента с поверхностью объекта даже в условиях неизбежных задержек в получении информации о линейных смещениях НПА относительно целевого объекта, а также ограниченной точности подсистемы стабилизации аппарата, замкнутой по его положению.

На третьем этапе на входы соответствующих движителей НПА подаются сигналы управления, компенсирующие динамические воздействия на этот аппарат со стороны ММ, перемещающегося в вязкой среде и оказывающего силовое воздействие на объект работ. Причем сигналы управления движителями НПА формируются в реальном масштабе времени на основе аналитических выражений, определяющих силу и момент, с которыми этот ММ действует на НПА. Для этого учитываются вычисляемые величина и направление вектора силы, оказываемой рабочим инструментом ММ на объект работ, эффекты взаимовлияния между всеми степенями подвижности ММ, а также гидростатические и гидродинамические силы сопротивления его движению, включая вязкие трения и присоединенные массы окружающей жидкости [18, 19]. В результате обеспечивается высокоточная стабилизация НПА в режиме его зависания вблизи или над объектом работ в процессе работы ММ. При этом создается необходимый упор в точке крепления ММ к НПА, позволяющий рабочему инструменту этого ММ оказывать желаемые силовые воздействия на поверхность объекта работ.

Необходимо отметить, что при выполнении наиболее ответственных операций движение рабочего инструмента по траектории должно начинаться после того, как будет достигнуто желаемое силовое воздействие этим инструментом на объект работ в начальной точке траектории.

Предложенный метод реализуется следующим образом. Чтобы стабилизироваться в желаемом пространственном положении над или вблизи объекта работ, НПА должен иметь схему компоновки движителей, обеспечивающую управление перемещениями аппарата по шести степеням свободы за счет создаваемых этими движителями тяг. Пример такой схемы компоновки движителей НПА, оснащен-

² Патент 2789510 Российская Федерация, МПК G 05 B 13/02, B 25 J 13/00, B 63 G 8/00. Способ позиционно-силового управления подводным аппаратом с многозвенным манипулятором для выполнения контактных манипуляционных операций с подводными объектами: № 2022128925: заявл. 09.11.2022; опубл. 06.02.2023 / Коноплин А. Ю., Красавин Н. А., Юрманов А. П., Пятавин П. А.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИПМТ ДВО РАН. 13 с.: 1 ил.

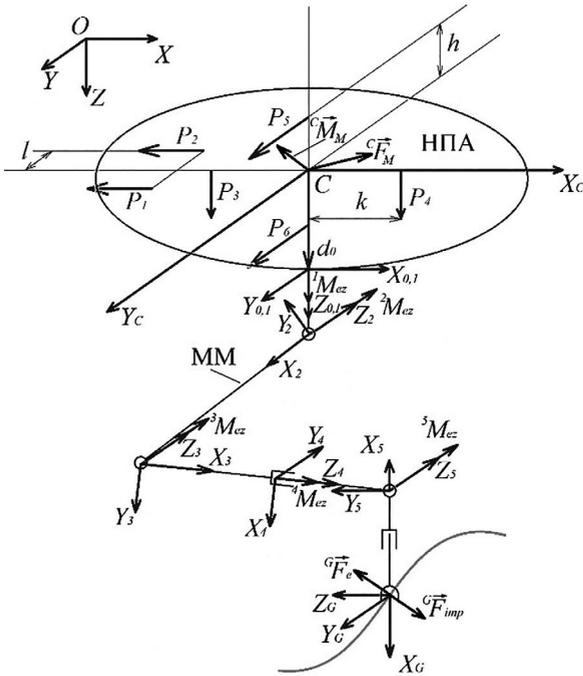


Рис. 4. НПА, выполняющий контактную операцию; направления воздействия векторов сил и моментов при контакте рабочего инструмента с поверхностью объекта работ

ствует внешний момент ${}^i M_{dz}$, направленный вдоль оси шарнира i . ${}^i M_{dz} = {}^i M_{wz} + {}^i M_{ez}$. Здесь ${}^i M_{wz}$ – момент, обусловленный эффектами взаимовлияния между всеми степенями подвижности ММ, а также гидростатическими и гидродинамическими силами сопротивления его движению, включая вязкие трения и присоединенные массы окружающей жидкости, ${}^i M_{ez}$ – момент, обусловленный влиянием силы реакции опоры поверхности объекта работ ${}^G \vec{F}_e \in R^3$, которая равна по величине и противоположна по направлению силе ${}^G \vec{F}_{imp} \in R^3$ воздействия рабочего инструмента на этот объект. На рис. 4 показаны перечисленные векторы сил и моментов, а также векторы силового ${}^C \vec{F}_M \in R^3$ и моментного ${}^C \vec{M}_M \in R^3$ воздействия на НПА со стороны работающего ММ; индексом G отмечены векторы, заданные в СК $X_G Y_G Z_G$, связанной с рабочим инструментом ММ; $OXYZ$ – абсолютная СК; $CX_C Y_C Z_C$ – связанная с НПА СК; $X_0 Y_0 Z_0$ – СК, связанная с основанием ММ; $X_{1...5} Y_{1...5} Z_{1...5}$ – СК, связанные с началами соответствующих звеньев ММ; $X_G Y_G Z_G$ – СК, связанная с инструментом ММ; $P_{1...6}$ – тяги, создаваемые двигателями НПА; h, l, k – геометрические параметры компоновки двигателей НПА; $d_0 \in R^3$ – вектор, определяющий положение основания ММ в СК $X_C Y_C Z_C$.

Как уже было отмечено выше, с каждым звеном ММ жестко связана правая СК с осями $X_i Y_i Z_i$. Величина ${}^i M_{dz}$ измеряется с помощью относительно простого однокомпонентного датчика или наблюдателя момента нагрузки привода [15]. При этом величины моментов ${}^i M_{wz}$ вычисляются с помощью алгоритма решения обратной задачи динамики (ОЗД) для подводного ММ [1]. Величина момента ${}^i M_{ez}$ вычисляется с помощью выражения ${}^i M_{ez} = {}^i M_{dz} - {}^i M_{wz}$.

Далее для конкретной кинематической схемы ММ на основе вычисленных величин внешних моментов ${}^i M_{ez}$, действующих на выходные валы приводов во всех

ного ММ, изображен на рис. 4. Чтобы обеспечить перемещение рабочего инструмента с заданной ориентацией в пределах рабочей зоны, ММ должен иметь не менее 6 степеней подвижности. В качестве примера рассмотрим изображенную на рис. 4 кинематическую схему ММ PUMA с 6 степенями подвижности, который закреплен под центром водоизмещения аппарата, что позволяет минимизировать динамические воздействия на НПА в процессе работы этого многозвенника. Однако для выполнения манипуляций с вертикальными конструкциями ММ может крепиться в стороне от вертикальной оси аппарата.

При движении рабочего инструмента подводного ММ по поверхности объекта работ на выходной вал редуктора привода i -й степени подвижности ММ ($i = 1, n, n$ – количество степеней подвижности ММ) дей-

степенях подвижности в результате силового контакта рабочего инструмента этого ММ с поверхностью объекта работ, определяются элементы действующего на инструмент ММ вектора силы ${}^G\vec{F}_e$. При этом для упрощения описания предлагаемого метода достаточно рассмотреть первые 4 степени подвижности (3 переносные и 1 ориентирующую) ММ типа PUMA (рис. 4).

Для принятой кинематической схемы подводного ММ с учетом его текущей конфигурации (рис. 4) вычисление упомянутого вектора осуществляется следующим образом. Очевидно, что при ${}^G\vec{F}_e \neq 0$ в шарнире четвертой степени подвижности ММ возникает дополнительный момент силы, вычисляемый с помощью рекуррентных соотношений [1]:

$${}^4\vec{M}_e = \vec{p}_4 \times \left({}^4{}_G A {}^G\vec{F}_e \right), \quad (4)$$

где $\vec{p}_i \in R^3$ – вектор, направленный вдоль продольной оси звена i и определяющий положение СК, связанной со звеном $i + 1$ в СК i -го звена; ${}^i A \in R^{3 \times 3}$ – матрица поворота векторов из СК, связанной со звеном $i + 1$, в СК, связанную с основанием i -го звена.

На выходной вал редуктора привода четвертой степени подвижности ММ будет воздействовать составляющая ${}^4M_{ez}$ момента ${}^4\vec{M}_e$, направленная вдоль оси вращения сочленения. Поэтому из выражения (4) нетрудно выразить составляющую ${}^G F_{ez}$ силы ${}^G\vec{F}_e$, направленную вдоль оси Z_G .

Действующие на рабочий инструмент ММ составляющие ${}^G F_{ex}$, ${}^G F_{ey}$ вектора ${}^G\vec{F}_e$ определяются аналогично на основе измеряемых значений моментов ${}^3M_{ez}$ и ${}^1M_{ez}$, возникающих в приводах третьей и первой степеней подвижности соответственно и обусловленных воздействием вектора ${}^G\vec{F}_e$ на упомянутый рабочий инструмент.

В результате для используемой кинематической схемы ММ вектор ${}^G\vec{F}_e$ с учетом направления осей СК, расположенных в степенях подвижности ММ, будет иметь вид:

$${}^G\vec{F}_e = \begin{bmatrix} {}^G F_{ex} \\ {}^G F_{ey} \\ {}^G F_{ez} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left({}^3M_{ez} - \frac{{}^4M_{ez}}{P_{4x}} (p_{3x}c_4 + p_{4x}) \right) / p_{3x}s_4 \\ {}^1M_{ez} / (p_{4x}c_{234} + p_{3x}c_{23} + p_{2x}c_2) \\ {}^4M_{ez} / p_{4x} \end{bmatrix}, \quad (5)$$

где $c_{234} = \cos(q_2 + q_3 + q_4)$, $c_4 = \cos(q_4)$, $c_2 = \cos(q_2)$, $c_{23} = \cos(q_2 + q_3)$, $s_4 = \sin(q_4)$, $q_{2,3,4}$ – обобщенные координаты ММ.

Чтобы рабочий инструмент ММ воздействовал на поверхность объекта работ с желаемым усилием ${}^G\vec{F}_{imp}^* \in R^3$, необходимо подавать дополнительные управляющие сигналы на приводы его степеней подвижности, которые будут обеспечивать перемещение инструмента в направлении вектора ${}^G\vec{F}_f = {}^G\vec{F}_{imp}^* - {}^G\vec{F}_{imp}$, причем ${}^G\vec{F}_{imp} = -{}^G\vec{F}_e$. При этом величина k указанного дополнительного перемещения рабочего инструмента формируется ПИД-регулятором пропорционально длине (модулю) вектора ${}^G\vec{F}_f$ с учетом его направления. В зависимости от знака полученной разницы $\|{}^G\vec{F}_{imp}^*\| - \|{}^G\vec{F}_{imp}\|$ формируется величина k дополнительного смещения рабочего инструмента пропорционально величине полученной разницы либо в направлении к поверхности объекта, либо от нее. Таким образом обеспечивается непрерывное оказание заданного силового воздействия рабочим инструментом ММ на поверхность объекта.

Чтобы создать необходимый упор в точке крепления ММ к НПА, позволяющий рабочему инструменту этого ММ оказывать желаемые силовые воздействия на поверхность объекта работ, на входы соответствующих движителей НПА должны подаваться сигналы, которые будут компенсировать оказываемые на этот НПА со стороны ММ силовые и моментные воздействия.

Для создания в реальном масштабе времени дополнительных сигналов управления движителями НПА рассчитываются векторы силы ${}^C\vec{F}_M$ и момента ${}^C\vec{M}_M$, с которыми ММ воздействует на центр величины (водоизмещения) НПА (рис. 4). Эти векторы обусловлены величиной и направлением вектора силы ${}^G\vec{F}_e$ (5), оказываемой на рабочий инструмент ММ объектом работ, эффектами взаимовлияния между всеми степенями подвижности ММ, а также гидростатическими и гидродинамическими силами сопротивления движению звеньев, включая вязкие трения и присоединенные массы окружающей жидкости – векторы ${}^C\vec{F}_D \in R^3$ и ${}^C\vec{M}_D \in R^3$ соответственно. Расчет упомянутых динамических воздействий ${}^C\vec{F}_M$ и ${}^C\vec{M}_M$ с учетом вычисляемой величины ${}^G\vec{F}_e$ (5) осуществляется с помощью аналитических выражений, описывающих решение ОЗД подводного ММ [1]:

$${}^C\vec{F}_M = {}^C\vec{F}_D + {}^C_G A {}^G\vec{F}_e, \quad {}^C\vec{M}_M = {}^C\vec{M}_D + {}^C\vec{M}_e,$$

где ${}^C\vec{M}_e \in R^3$ – момент, вызванный действием силы ${}^G\vec{F}_e$; ${}^C_G A \in R^{3 \times 3}$ – матрица вращения СК, связанной с инструментом ММ, вокруг СК НПА.

Вычисленные воздействия компенсируются соответствующими тягами движителей НПА с помощью разомкнутого контура системы стабилизации [1]. В результате чего обеспечивается стабилизация НПА в режиме его зависания вблизи или над объектом работ в процессе работы установленного на нем ММ, при этом создается необходимый упор в точке крепления ММ к НПА, позволяющий рабочему инструменту этого ММ оказывать желаемые силовые воздействия на поверхность объекта работ.

При выполнении силовых операций даже с использованием системы стабилизации неизбежно возникновение небольших смещений НПА относительно объекта. В связи с этим траектория и ориентация инструмента ММ должны корректироваться [16] в режиме реального времени с учетом текущих линейных и угловых отклонений НПА от точки стабилизации. Скорректированные векторы положения ${}^O\vec{P}^* \in R^3$ и ориентации ${}^O\vec{X}_G^*$, ${}^O\vec{Y}_G^* \in R^3$ рабочего инструмента ММ в СК $CX_C Y_C Z_C$ имеют вид:

$${}^C\vec{P}^* = R^T ({}^O\vec{P}^* - \vec{r}), \quad {}^C\vec{X}_G^* = R^T {}^O\vec{X}_G^*, \quad {}^C\vec{Y}_G^* = R^T {}^O\vec{Y}_G^*,$$

где $R \in R^{3 \times 3}$ – матрица поворота СК $CX_C Y_C Z_C$ относительно СК $OXYZ$, $\vec{r} \in R^3$ – вектор линейного смещения НПА в СК $OXYZ$.

Результаты исследования особенностей функционирования системы, синтезированной на основе предложенных методов, и их обсуждение

Был проведен эксперимент по идентификации в водной среде бочки (рис. 3, б) с последующим наложением на ее поверхность двух траекторий, лежащих вдоль ее продольной и поперечной осей, имитирующих операцию очистки. После распознавания объекта на его реальную триангуляционную поверхность проецировалась траектория движения рабочего инструмента ММ. Сформированная траектория отправлялась в Matlab/Simulink для отработки динамической моделью ММ, установленного на НПА. При моделировании использовалась хорошо апроби-

рованная математическая модель НПА [1] с установленным ММ кинематической схемы PUMA, имеющей 6 степеней подвижности (3 переносные и 3 ориентирующие).

Параметры модели НПА и его ММ детально описаны в работах [16, 17]. Для этой модели была синтезирована система управления для автономного выполнения манипуляционных операций в режиме стабилизируемого зависания НПА [16], включающая в себя комбинированную систему стабилизации НПА [1], систему коррекции программных траекторий и ориентации рабочего инструмента ММ, а также разработанную систему позиционно-силового управления. Чтобы визуализировать движение ММ по поверхности объекта работ, получаемые в процессе моделирования данные от динамической модели НПА с ММ отправлялись из Matlab/Simulink в CoppeliaSim через протокол UDP. К этим данным относятся изменения реальных обобщенных координат ММ, а также линейные и угловые смещения НПА относительно исходной точки его стабилизации. Также в CoppeliaSim отправлялись данные от системы обработки сенсорной информации и формирования траекторий ММ, за счет чего достигалась наглядная визуализация выполнения технологической манипуляционной операции 3D моделью НПА с ММ (рис. 5, а).

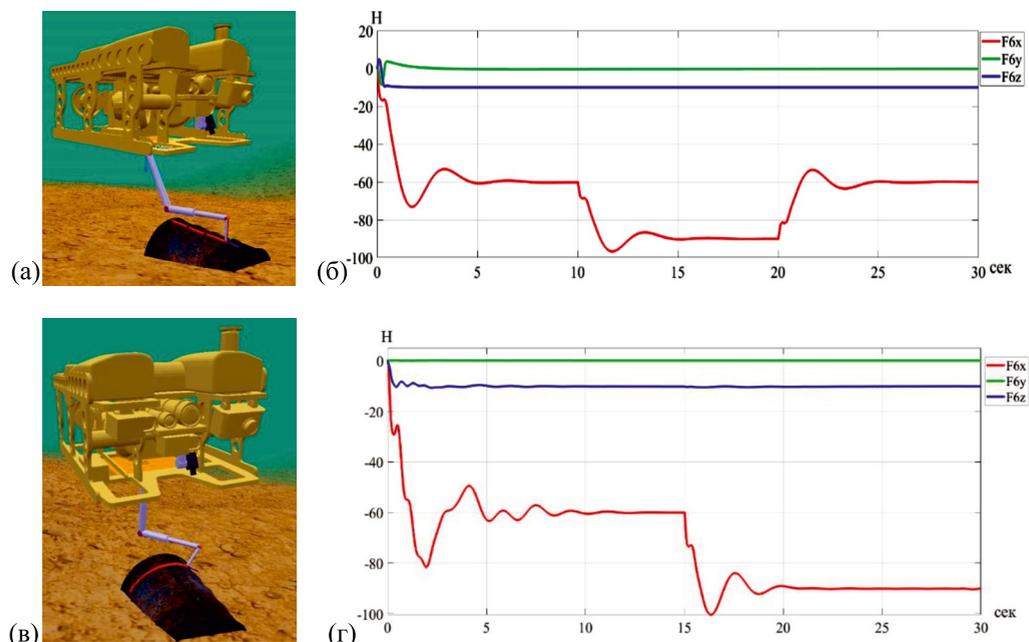


Рис. 5. ММ, выполняющий очистку объекта в продольной (а) и поперечной (в) плоскостях, и составляющие силы вектора, действующего на инструмент в процессе движения по прямой (б) и по окружности (г)

В первом случае при движении инструмента вдоль продольной оси отсканированного объекта (рис. 5, а) траектория движения включала три участка, на которых на поверхность объекта работ перпендикулярно траектории оказывалось заданное силовое воздействие в 60, 90 и 60 Н соответственно (рис. 5, б). Во втором случае при движении инструмента вдоль траектории, лежащей в поперечной плоскости (рис. 5, в), на объект работ оказывалось воздействие в 60 и 90 Н (рис. 5, г). В обоих случаях рабочий инструмента ММ двигался со скоростью 2 см/с вдоль сформированных траекторий, сохраняя заданную ориентацию перпендикулярно обрабатываемой поверхности. Отклонение инструмента от желаемых траекторий не превышало 3 мм.

Из графиков, представленных на рис. 5, б, з, видно, что после завершения переходных процессов рабочий инструмент ММ воздействовал на поверхность объекта с заданными усилиями (рис. 5, б, з, красная кривая) на протяжении всей траектории движения. При этом на движущийся инструмент воздействовало также тангенциальное усилие (рис. 5, б, з, синяя кривая), характеризующееся силой трения, возникающей между инструментом и поверхностью объекта работ, и действующее против направления движения инструмента.

Результаты проведенных экспериментов по идентификации подводных объектов позволяют сделать выводы, что разработанные СТЗ и метод обработки сенсорной информации позволяют определять местоположение подводных объектов с погрешностью до 1% расстояния от СТЗ до целевого объекта. За счет дополнительных итераций алгоритма идентификации и проецирования проверочных траекторий удалось с высокой точностью определять деформированные участки сканируемого объекта. Кроме того, созданная СТЗ показала высокую эффективность использования стереокамеры для получения облаков точек в водной среде без существенных трудностей в ее реализации.

Также необходимо отметить, что исследования предложенного метода позиционно-силового управления НПА с ММ подтвердили возможность воздействия манипулятором на объекты работ с заданной величиной и направлением вектора силы в режиме стабилизируемого зависания НПА. Несмотря на то, что исследования проводились с использованием типовой кинематической схемы ММ типа PUMA, разработанный метод применим для любых других кинематических схем ММ. Влияние силы трения, вызванного движением рабочего инструмента по поверхностям объекта, компенсируется адаптивными корректирующими устройствами приводов ММ. В результате обеспечивается требуемая точность движения инструмента по заданным траекториям, что было продемонстрировано в процессе численного моделирования.

Поддерживание непрерывного контакта (исключение биений) рабочего инструмента ММ с поверхностями объектов работ достигалось благодаря предложенной двойной коррекции положения и ориентации этого инструмента. При этом компенсировались ошибки формирования траекторий ММ по поверхностям подводных объектов, обусловленные ограниченной точностью калибровки СТЗ и изменяющимися параметрами водной среды. Указанная коррекция реализована с учетом информации о текущих линейных и угловых смещениях НПА от исходного положения, а также информации о текущих величине и направлении вектора силового воздействия, оказываемого рабочим инструментом на объект.

Заключение

На основе разработанных методов синтезированы системы управления НПА, позволяющие точно идентифицировать подводные объекты и выполнять с ними манипуляционные работы в автоматическом режиме. Для упрощения внедрения в реальные образцы НПА предложенные системы были реализованы в виде программно-аппаратных средств. Работоспособность и высокое качество работы отдельных элементов этих систем были подтверждены результатами численного и полунатурного моделирования, а также натурных морских испытаний. Ожидается, что использование созданных разработок позволит не только добиться качественного решения существующих на сегодняшний день манипуляционных задач в автономном режиме, но и значительно расширить круг работ, выполняемых НПА. Эти разработки легли в основу создания в ИПМТ ДВО РАН экспериментальных образцов подводного ММ [20] и СТЗ, которыми



Рис. 6. НПА ММТ-3500, оснащенный ММ

оснащается автономный НПА ММТ-3500 [21] (см. рис. 6). Дальнейшие исследования будут направлены на проведение полномасштабных морских экспериментов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Филаретов В. Ф., Юхимец Д. А. Особенности синтеза высокоточных систем управления скоростным движением и стабилизацией подводных аппаратов в пространстве. Владивосток: Дальнаука, 2016. 400 с.
2. Manley J. E., Halpin S., Radford N., Ondler M. Aquanaut: A new tool for subsea inspection and intervention // OCEANS2018 MTS/IEEE Charleston. Charleston, SC, USA, 2018. P. 1–4. DOI: 10.1109/OCEANS.2018.8604508.
3. Marani G., Choi S. K., Yuh J. Underwater autonomous manipulation for intervention missions AUVs // Ocean Engineering. 2009. Vol. 36, N1. P. 15–23. DOI: 10.1016/j.oceaneng.2008.08.007.
4. Cao H., Chen X., He Y., Zhao X. Dynamic adaptive hybrid impedance control for dynamic contact force tracking in uncertain environments // IEEE Access. 2019. Vol. 7. P. 83162–83174. DOI: 10.1109/ACCESS.2019.2924696.
5. Cieslak P., Ridao P., Giergiel M. Autonomous underwater panel operation by GIRONA500 UVMS: A practical approach to autonomous underwater manipulation // 2015 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA). Seattle, WA, USA. 2015. P. 529–536. DOI: 10.1109/ICRA.2015.7139230.
6. Казанин А. Г., Казанин Г. С., Иванов Г. И., Саркисян М. В. Инновационные технологии при выполнении инженерно-геологических работ на арктическом шельфе России // Научный журнал российского газового общества. 2016. № 4. С. 25–30.
7. Sivčev S., Rossi M., Coleman J., Dooly G., Omerdić E., Toal D. Fully automatic visual servoing control for work-class marine intervention ROVs // Control Engineering Practice. 2018. Vol. 74. P. 153–167. DOI: 10.1016/j.conengprac.2018.03.005.
8. Youakim D., Dornbush A., Likhachev M., Ridao P. Motion planning for an underwater mobile manipulator by exploiting loose coupling // 2018 IEEE/RSJ International conference on intelligent robots and systems (IROS). Madrid, Spain, 2018. P. 7164–7171. DOI: 10.1109/IROS.2018.8593604.
9. Yu L., Yang E., Ren P. et al. Inspection robots in oil and gas industry: A review of current solutions and future trends // 2019 25th International Conference on Automation and Computing (ICAC). Lancaster, United Kingdom, 2019. P. 1–6. DOI: 10.23919/IconAC.2019.8895089.
10. Antonelli G. Underwater robots. 3rd ed. Switzerland: Springer international publishing, 2014. 279 p. DOI: 10.1007/978-3-319-02877-4. (Springer tracts in advanced robotics; Vol. 96).

11. Penalver A., Perez J., Fernandez J.J., Sales J., Sanz P.J., Garcia J.C., Fornas D., Marin R. Visually-guided manipulation techniques for robotic autonomous underwater panel interventions // *Annual Reviews in Control*. 2015. Vol. 40. P. 201–211. DOI: 10.1016/j.arcontrol.2015.09.012.
12. Guerneve T., Subr K., Petillot Y. Three-dimensional reconstruction of underwater objects using wide-aperture imaging SONAR // *Journal of Field Robotics*. 2018. Vol. 35, N. 6. P. 890–905. DOI: doi.org/10.1002/rob.21783.
13. Филаретов В. Ф., Коноплин А. Ю., Коноплин Н. Ю. Система для автоматического выполнения манипуляционных операций с помощью подводного робота // *Мехатроника, автоматизация, управление*. 2017. № 8. С. 543–549. DOI: 10.17587/mau.18.543–549.
14. Борейко А. А., Воронцов А. В., Кушнерик А. А., Щербатюк А. Ф. Алгоритмы обработки видеоизображений для решения некоторых задач управления и навигации автономных необитаемых подводных аппаратов // *Подводные исследования и робототехника*. 2010. № 1. С. 29–39.
15. Филаретов В. Ф., Зуев А. В., Губанков А. С. Управление манипуляторами при выполнении различных технологических операций. М.: Наука, 2018. 232 с.
16. Коноплин А. Ю., Юрманов А. П., Красавин Н. А., Пятавин П. А. Разработка, программная реализация и исследование системы управления многозвенными манипуляторами необитаемых подводных аппаратов при динамическом позиционировании над морскими объектами // *Подводные исследования и робототехника*. 2021. № 3. С. 4–15. DOI: 10.37102/1992-4429_2021_37_03_01.
17. Коноплин А. Ю., Красавин Н. А., Юрманов А. П., Пятавин П. А., Кацурун А. А. Система позиционно-силового управления подводными аппаратами с многозвенными манипуляторами для выполнения контактных манипуляционных операций // *Подводные исследования и робототехника*. 2022. № 4. С. 40–52. DOI: 10.37102/1992-4429_2022_42_04_04.
18. Leabourne K.N., Rock S.M. Model development of an underwater manipulator for coordinated arm-vehicle control // *OCEANS'98 Conference Proceedings*. Vol. 2. Nice, France. 1998. P. 941–946. DOI: 10.1109/OCEANS.1998.724376.
19. McLain T.W., Rock S.M., Lee M.J. Experiments in the coordinated control of an underwater arm/vehicle system // *Autonomous Robots*. 1996. Vol. 3, N2/3. P. 213–232. DOI: 10.1007/BF00141156.
20. Kostenko V.V., Bykanova A. Yu., Tolstogonov A. Yu. Developing the multilink manipulator system for an autonomous underwater vehicle // *2022 International conference on ocean studies (ICOS)*. Vladivostok, Russian Federation, 2022. P. 45–50. DOI: 10.1109/ICOS55803.2022.10033371.
21. Бабаев Р. А., Боровик А. И., Ваулин Ю. В., Елисеенко Г. Д., Михайлов Д. Н., Найденко Н. А. Применение АНПА ММТ-3500 для научных исследований в Атлантическом секторе Антарктики // *Подводные исследования и робототехника*. 2022. № 3. С. 15–32. DOI: 10.37102/1992-4429_2022_41_03_02.

REFERENCES

1. Filaretov V.F., Yuhimec D.A. Osobennosti sinteza vysokotochnykh sistem upravleniya skorostnym dvizheniem i stabilizatsiei podvodnykh apparatov v prostranstve = [Features of synthesis of high-precision control systems for high-speed movement and stabilization of underwater vehicles in space]. Vladivostok: Dal'nauka; 2016. 400 p. (In Russ.).
2. Manley J.E., Halpin S., Radford N., Oндler M. Aquanaut: A new tool for subsea inspection and intervention. In: *OCEANS2018 MTS/IEEE Charleston*. Charleston, SC, USA; 2018. P. 1–4. DOI: 10.1109/OCEANS.2018.8604508.
3. Marani G., Choi S.K., Yuh J. Underwater autonomous manipulation for intervention missions AUVs. *Ocean Engineering*. 2009;36(1):15–23. DOI: 10.1016/j.oceaneng.2008.08.007.
4. Cao H., Chen X., He Y., Zhao X. Dynamic Adaptive Hybrid Impedance Control for Dynamic Contact Force Tracking in Uncertain Environments. *IEEE Access*. 2019; 7:83162–83174. DOI: 10.1109/ACCESS.2019.2924696.
5. Cieslak P., Ridao P., Giergiel M. Autonomous Underwater Panel Operation by GIRONA500 UVMS: A Practical Approach to Autonomous Underwater Manipulation. In: *2015 IEEE International Conference on Robotics and Automation (ICRA)*. Seattle, WA, USA; 2015. P. 529–536. DOI: 10.1109/ICRA.2015.7139230.
6. Kazanin A.G., Kazanin G.S., Ivanov G.I., Sarkisyan M.V. Innovatsionnye tekhnologii pri vypolnenii inzhenerno-geologicheskikh rabot na arkticheskom shel'fe Rossii = [Innovative technologies in the performance of engineering and geological works on the Arctic shelf of Russia]. *Nauchnyi zhurnal rossiiskogo gazovogo obshchestva*. 2016;(4):25–30. (In Russ.).
7. Sivčev S., Rossi M., Coleman J., Dooly G., Omerdić E., Toal D. Fully automatic visual servoing control for work-class marine intervention ROVs. *Control Engineering Practice*. 2018; 74:153–167. DOI: 10.1016/j.conengprac.2018.03.005.

8. Youakim D., Dornbush A., Likhachev M., Ridao P. Motion planning for an underwater mobile manipulator by exploiting loose coupling. In: *2018 IEEE/RSJ International conference on intelligent robots and systems (IROS)*. Madrid, Spain; 2018. P. 7164–7171. DOI: 10.1109/IROS.2018.8593604.
9. Yu L., Yang E., Ren P. et al. Inspection robots in oil and gas industry: a review of current solutions and future trends. In: *2019 25th International Conference on Automation and Computing (ICAC)*. Lancaster, United Kingdom; 2019. P. 1–6. DOI: 10.23919/IconAC.2019.8895089.
10. Antonelli G. Underwater robots. 3rd ed. In: *Springer tracts in advanced robotics*. Vol. 96. Switzerland: Springer International Publishing; 2014. 279 p. DOI: 10.1007/978-3-319-02877-4.
11. Penalver A., Perez J., Fernandez J.J., Sales J., Sanz P.J., Garcia J.C., Fornas D., Marin R. Visually-guided manipulation techniques for robotic autonomous underwater panel interventions. *Annual Reviews in Control*. 2015; 40:201–211. DOI: 10.1016/j.arcontrol.2015.09.012.
12. Guerneve T., Subr K., Petillot Y. Three-dimensional reconstruction of underwater objects using wide-aperture imaging SONAR. *Journal of Field Robotics*. 2018;35(6):890–905. DOI: doi.org/10.1002/rob.21783.
13. Filaretov V.F., Konoplin A. Yu., Konoplin N. Yu. Sistema dlya avtomaticheskogo vypolneniya manipulyatsionnykh operatsii s pomoshch'yu podvodnogo robota = [A system for automatic manipulation operations with the help of an underwater robot]. *Mekhatronika, avtomatizatsiya, upravlenie*. 2017;(8):543–549. (In Russ.). DOI: 10.17587/mau.18.543-549.
14. Boreyko A.A., Vorontsov A.V., Kushnerik A.A., Shcherbatyuk A.F. Algoritmy obrabotki videoizobrazhenii dlya resheniya nekotorykh zadach upravleniya i navigatsii avtonomnykh neobitaemykh podvodnykh apparatov = [Video image processing algorithms for solving some control and navigation tasks of autonomous uninhabited underwater vehicles]. *Underwater investigations and robotics*. 2010;(1):29–39. (In Russ.).
15. Filaretov V.F., Zuev A.V., Gubankov A.S. Upravlenie manipulyatorami pri vypolnenii razlichnykh tekhnologicheskikh operatsii = [Manipulator control when performing various technological operations]. Moscow: Nauka; 2018. 232 p. (In Russ.).
16. Konoplin A. Yu., Yurmanov A.P., Krasavin N.A., Piatavin P.A. Razrabotka, programmnaya realizatsiya i issledovanie sistemy upravleniya mnogozvennymi manipulyatorami neobitaemykh podvodnykh apparatov pri dinamicheskom pozitsionirovanii nad morskimi ob"ektami = [Development, software implementation, and research of multilink manipulator control system for UUV in dynamic positioning mode above underwater objects]. *Underwater investigations and robotics*. 2021;(3):4–15. (In Russ.). DOI: 10.37102/1992-4429_2021_37_03_01.
17. Konoplin A. Yu., Yurmanov A.P., Krasavin N.A., Piatavin P.A., Katsurin A.A. Sistema pozitsionno-silovogo upravleniya podvodnymi apparatami s mnogozvennymi manipulyatorami dlya vypolneniya kontaktnykh manipulyatsionnykh operatsii = [System of position/force control of underwater vehicles with multi-link manipulators for performing contact manipulation operations]. *Underwater investigations and robotics*. 2022;(4):40–52. (In Russ.). DOI: 10.37102/1992-4429_2022_42_04_04.
18. Leabourne K.N., Rock S.M. Model development of an underwater manipulator for coordinated arm-vehicle control. In: *OCEANS '98 Conference Proceedings. Vol. 2*. Nice, France; 1998. P. 941–946. DOI: 10.1109/OCEANS.1998.724376.
19. McLain T.W., Rock S.M., Lee M.J. Experiments in the coordinated control of an underwater arm/vehicle system. *Autonomous Robots*. 1996;3(2–3):213–232. DOI:10.1007/BF00141156.
20. Kostenko V.V., Bykanova A. Yu., Tolstonogov A. Yu. Developing the multilink manipulator system for an autonomous underwater vehicle. In: *2022 International Conference on Ocean Studies (ICOS)*. Vladivostok, Russian Federation; 2022. P. 45–50. DOI: 10.1109/ICOS55803.2022.10033371.
21. Babaev R. A., Borovik A. I., Vaulin Yu.V., Eliseenko G. D., Mikhailov D. N., Naidenko N. A. Primenenie ANPA MMT-3500 dlya nauchnykh issledovaniy v Atlanticheskoy sektore Antarktiki = [Application of AUV MMT-3500 for scientific research in the Atlantic sector of Antarctica]. *Underwater investigations and robotics*. 2022;(3):15–32. (In Russ.). DOI: 10.37102/1992-4429_2022_41_03_02.

Научная статья

УДК 001(571.6)+574.5

DOI: 10.31857/S0869769824010054

EDN: lepqqf

ННЦМБ ДВО РАН – уникальный научно-исследовательский центр морской биологии России

И. Ю. Долматов

Игорь Юрьевич Долматов

член-корреспондент РАН, доктор биологических наук, директор

Национальный научный центр морской биологии им. А. В. Жирмунского ДВО РАН,
Владивосток, Россия

idelmatov@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3923-8131>

Аннотация. Институт биологии моря, а в дальнейшем Национальный научный центр морской биологии ДВО РАН (ННЦМБ ДВО РАН), был создан более 50 лет назад для изучения биологического разнообразия дальневосточных морей России. За годы своего существования благодаря усилиям академиков А. В. Жирмунского, В. Л. Касьянова, О. Г. Кусакина и многих других выдающихся ученых он превратился в современный научный центр международного уровня. В ННЦМБ ДВО РАН исследуется биота обширных акваторий Мирового океана от Арктики до Антарктики. Проводятся различные экспериментальные работы на уникальном оборудовании. Большую роль в этих исследованиях играет филиал ННЦМБ ДВО РАН – Приморский океанариум. Сотрудники ННЦМБ ДВО РАН вовлечены в большую научно-просветительскую и популяризаторскую работу для повышения интереса школьников к науке. ННЦМБ ДВО РАН сегодня является уникальным научно-исследовательским комплексом, имеющим большой авторитет в России и за рубежом и занимающийся актуальными проблемами в области биологического разнообразия и экологии, молекулярной и клеточной биологии, биохимии, генетики, биологии развития, фармакологии, медицины на всех уровнях организации живой материи.

Ключевые слова: морская биология, биоразнообразие, Приморский океанариум

Для цитирования: Долматов И. Ю. ННЦМБ ДВО РАН – уникальный научно-исследовательский центр морской биологии России // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 72–82.
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010054>. EDN: lepqqf

NSCMB FEB RAS – Russia’s unique research center for marine biology

I. Yu. Dolmatov

Igor Yu. Dolmatov

Corresponding Member of RAS, Doctor of Sciences in Biology, Director
A. V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology, FEB RAS,
Vladivostok, Russia
idolmatov@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3923-8131>

Abstract. The A. V. Zhirmunsky Institute of Marine Biology, subsequently reorganized into the A. V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences (NSCMB FEB RAS), was founded more than 50 years ago to explore the biological diversity in the Far Eastern seas of Russia. Over the years of its activity, it has turned into a modern, world-class scientific center thanks to efforts undertaken by the academicians A. V. Zhirmunsky, V. L. Kasyanov, O. G. Kussakin and many other outstanding researchers. The NSCMB FEB RAS conducts studies of biota in vast areas of the world’s oceans, from the Arctic to the Antarctic, with a variety of experiments set up using unique equipment. The Primorsky Aquarium, a branch of the NSCMB FEB RAS, plays a major role in these studies. The staff of the NSCMB FEB RAS carry out extensive scientific, educational, and popularization activities in order to increase schoolchildren’s interest in science. Today, the NSCMB FEB RAS is a unique research facility that has gained great authority in Russia and abroad. It addresses a vast range of topics including biological diversity and ecology, molecular and cell biology, biochemistry, genetics, developmental biology, pharmacology, and medicine on all levels of living matter organization.

Keywords: marine biology, biodiversity, Primorsky Aquarium

For citation: Dolmatov I. Yu. NSCMB FEB RAS – Russia’s unique research center for marine biology. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1): 72–82. (In Russ.).
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010054>. EDN: lepqfq

Институт биологии моря Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИБМ ДВО РАН), а в дальнейшем Национальный научный центр морской биологии ДВО РАН (ННЦМБ ДВО РАН), был создан 1 января 1970 г. по инициативе Алексея Викторовича Жирмунского, ставшего его директором-организатором. Свою убежденность в необходимости развития морской биологии на Дальнем Востоке он начал реализовывать еще в 1965 г., направив соответствующее обращение в адрес Президиума Дальневосточного филиала Сибирского отделения Академии наук СССР (ДВФ СО АН СССР). О перспективах развития морской биологии Алексей Викторович неоднократно выступал с докладами на собраниях Отделения общей биологии АН СССР, на заседаниях Объединенного ученого совета по биологии ДВФ СО АН СССР и Президиума СО АН СССР. Под руководством А. В. Жирмунского в 1967 г. был создан Отдел биологии моря ДВФ СО АН СССР, который состоял из двух лабораторий – экспериментальной экологии (заведующий А. В. Жирмунский) и систематики и морской гидробиологии (заведующий О. Г. Кусакин). Позднее решением коллегии Государственного комитета Совета Министров СССР по науке и технике от 25 сентября 1969 г. № 55 и постановлением Президиума АН СССР от 16 июля 1970 г. № 637 Отдел был преобразован в Институт биологии моря



Рис. 1. Здание Национального научного центра морской биологии им. А. В. Жирмунского ДВО РАН.
Фото Матвея Носарева

Дальневосточного научного центра АН СССР (ИБМ ДВНЦ АН СССР). В 2005 г. постановлением Президиума Российской академии наук (РАН) от 20 сентября 2005 г. № 212. ИБМ ДВО РАН получил имя своего основателя. В 2016 г. институт был переименован в Национальный научный центр морской биологии им. А. В. Жирмунского Дальневосточного отделения Российской академии наук (рис. 1).

Основными задачами в деятельности ННЦМБ ДВО РАН являются выполнение фундаментальных, поисковых и прикладных научных исследований в области морской биологии, биотехнологии и смежных наук; осуществление гидрометеорологического и экологического мониторинга морской среды, в том числе с использованием водолазных научно-технических работ и подводных аппаратов; формирование экологической культуры, создание, сохранение и содержание научно-образовательных и эколого-просветительских экспозиций с использованием имеющихся в ННЦМБ ДВО РАН научных коллекций; подготовка научных кадров высшей квалификации.

Научная работа в ННЦМБ ДВО РАН проводится в нескольких направлениях. Одним из них является изучение фауны и флоры, экологии и продуктивности биоты Мирового океана. Начиная с первых лет существования в ННЦМБ ДВО РАН проводятся экспедиции по комплексному изучению различных морских акваторий. Здесь можно отметить многолетние не имеющие аналогов по охвату экспедиции под руководством академика О. Г. Кусакина, в ходе которых впервые было проведено масштабное исследование литорали российских морей от Восточной Арктики и побережья Чукотки до Корейского полуострова. Всего же с 1967 г. было выполнено более 80 экспедиций в различные районы Мирового океана, от Арктики до Антарктики. Были собраны богатейшие научные коллекции, описаны уникальные морские экосистемы и сотни новых для науки видов морских организмов.

Среди важнейших результатов многочисленных гидробиологических экспедиций следует отметить открытие в 1976 г. интереснейшей морской экосистемы бухты Кратерная (о-в Янкича, Курильские острова). Здесь, в затопленном морской водой

кратере влк. Ушишир, в единой экосистеме сформировались богатейшие сообщества разнообразных гидробионтов, существующие за счет как фотосинтеза в высокопродуктивных поверхностных водах, так и бактериального хемосинтеза в условиях гидротермальной активности вулкана. На долгие годы эта уникальная экосистема, открытая экспедицией В.Г. Тарасова, стала модельным полигоном для мультидисциплинарных исследований многих научных организаций нашей страны.

Важной частью экспедиционных исследований является масштабная инвентаризация биоты дальневосточных морей России и прилегающих акваторий Тихого океана. Ведущими гидробиологами ННЦМБ ДВО РАН О.Г. Кусакиным, Е.И. Шорниковым, В.Г. Чавтуром, А.И. Кафановым, В.Г. Тарасовым, В.И. Фадеевым, Г.В. Коноваловой и возглавляемыми ими научными группами были выполнены классические исследования по многим таксонам морских организмов, проведено биогеографическое районирование, предложены объяснения путей формирования мелководной и глубоководной биоты этих районов Мирового океана.

В последние годы в рамках этого направления в ННЦМБ ДВО РАН большое внимание уделяется глубоководным исследованиям Мирового океана. В настоящее время ННЦМБ ДВО РАН является единственной гражданской организацией России, имеющей в своем распоряжении комплекс подводных робототехнических средств, позволяющих выполнять работы на глубине до 6000 м, в том числе проводить сбор образцов грунта и донной биоты. Важно отметить, что ННЦМБ ДВО РАН также обеспечивает уникальным биологическим материалом десятки других научных организаций нашей страны, выполняющих различные исследования на глубоководных организмах.

Значительный вклад в изучение биоразнообразия глубоководных экосистем северо-западной части Тихого океана внесла серия экспедиций, организованных ННЦМБ ДВО РАН совместно с несколькими научными центрами Германии. За период 2010–2016 гг. в рамках четырех комплексных экспедиций была выполнена оценка биоразнообразия в наиболее глубоководной части Японского моря (SoJaBio, 2010 г.; до 3660 м), в районе тихоокеанского абиссального плато, примыкающего к Курило-Камчатскому желобу (KuramBio I, 2012 г.; до 6000 м), в глубоководной Курильской котловине Охотского моря и глубоководье у Курильских островов со стороны Курило-Камчатского желоба (SokhoBio, 2015 г.; до 4700 м), в самом Курило-Камчатском желобе (KuramBio II, 2016 г.; до 9500 м). Было выявлено высокое биологическое разнообразие на абиссальных и ультраабиссальных глубинах, собраны тысячи видов глубоководных организмов, многие из которых оказались новыми для науки.

Следует отметить и серию экспедиций ННЦМБ ДВО РАН в 2011–2021 гг. по изучению уникальных глубоководных экосистем северной части Тихого океана, связанных с гидротермальной активностью, залежами газогидратов, просачиваниями углеводородов и запасами минерального сырья. В 2011 и 2013 гг. на НИС «Академик Лаврентьев» с помощью телеуправляемого необитаемого подводного аппарата «Команч» (рабочая глубина до 6000 м) выполнены работы по видеопрофилированию морского дна и описанию донных экосистем в районе Баритовых гор во впадине Дерюгина в Охотском море. В 2016 и 2018 гг. осуществлено вертикальное зонирование и описание экосистем вулкана Пийпа в массиве Вулканологов в Беринговом море. Были исследованы сообщества в районе метановых сипов на Корякском склоне Берингова моря (2018 и 2021 гг.). В 2020 и 2021 гг. выполнены комплексные исследования в Гамовском каньоне в Японском море. В ходе двух отдельных экспедиций в 2018 и 2021 гг. проведены комплексные исследования глубоководных экосистем гор и гайотов Императорского хребта в сопредельных водах северо-западной части Тихого океана. Были подробно описаны глубоководные экосистемы и донные

ландшафты, изучен состав и особенности пространственного распределения глубоководной биоты, на глубинах от 400 до 4000 м, собран богатейший материал для генетических, молекулярно-биологических, биохимических и фармакологических исследований.

Анализ международной библиографической базы Web of Science по тематике исследований в абиссали (т.е. на глубинах от 4 км и ниже) показывает, что за период с 2015 г. публикации ННЦМБ ДВО РАН по теме цитирования «marine biology» / «Биология моря» составили почти половину всех научных статей России (48%) по этому направлению. Это отвечает задаче вхождения России в пятерку мировых лидеров в условиях неуклонного роста внимания мировых держав к исследованиям глубоководных минеральных и биологических ресурсов океана.

Активное изучение биологического разнообразия привело к необходимости каталогизации полученных сведений и составлению аннотированных списков видов и определителей. Под редакцией О.Г. Кусакина в 1997 г. был опубликован «Список видов животных, растений и грибов литорали дальневосточных морей России», затем, в 1998 г., – таксономический каталог биоты зал. Петра Великого Японского моря. К этому времени каталог уже содержал аннотированный список из 3700 видов животных, растений и грибов, населяющих эту богатейшую с точки зрения биологического разнообразия акваторию России. В 2004 г. в изданной ИБМ ДВО РАН двухтомной монографии «Дальневосточный морской биосферный заповедник», посвященной биоразнообразию входящего в состав института Морского заповедника, аннотированный список биоты только для этой локальной особо охраняемой природной территории в зал. Петра Великого Японского моря уже содержал 5000 видов живых организмов. В настоящее время благодаря сериям глубоководных экспедиций ННЦМБ ДВО РАН в 2011–2021 гг. наши представления о реальном биологическом разнообразии в дальневосточных морях России и прилегающих водах северо-западной части Тихого океана существенно дополняются и пересматриваются.

По инициативе О.Г. Кусакина и В.Л. Касьянова с 1998 г. начали издаваться определители в виде серийного многотомного издания «Биота российских вод Японского моря». Серия не имеет аналогов в мировой литературе, она охватывает все морское биологическое разнообразие от бактерий до позвоночных животных. В настоящее время опубликовано 11 томов, посвященных прокариотам, динофлагеллятам, форонидам, брахиоподам, турбелляриям-поликладидам, олигохетам, пиявкам, эхиуридам, морским паукам, нескольким группам ракообразных и рептилиям. Ведется работа над текстом последующих томов, посвященных губкам и отдельным группам рыб. Подготовка каждого тома предполагает не только обобщение уже опубликованных данных, но и обработку новых материалов, в ходе которой неизбежно выявляются новые для региона и для науки виды.

Большое внимание в ННЦМБ ДВО РАН уделялось и уделяется изучению различных аспектов биологии лососевых рыб. Основателями и первыми исследователями в этом направлении были Ю.П. Алтухов, М.К. Глубоковский и А.А. Максимович. Под руководством Ю.П. Алтухова в лаборатории генетики начаты интенсивные исследования по филогеографии, эволюционной и популяционной генетике беспозвоночных и рыб. Были изучены популяционно-генетическая структура и филогеография у дальневосточных лососевых, тресковых (минтай, навага), корюшковых, дальневосточных красноперок. Выявлены особенности популяционно-генетической структуры и филогеографии у некоторых видов экологически и экономически важных морских беспозвоночных (иглокожие, моллюски).

Заметный вклад в популяционную биологию лососевых рыб внес М.К. Глубоковский. Им была разработана методическая схема изучения филогенетики

и систематики этой группы. На основе объединения данных по морфологической, кариологической и молекулярной дифференциации предложены новые филогенетические схемы и системы высших таксонов лососевых рыб, а также тихоокеанских лососей и гольцов. Определены главные направления и факторы внутривидовой дифференциации лососевых. На основании анализа большого объема полученных данных М. К. Глубоковским предложена гипотеза «флюктуирующих стад» горбуши. Были разработаны алгоритмы и модели для расчетов нерестовых подходов отдельных популяций дальневосточных лососевых. Под руководством А. А. Максимовича был описан комплекс адаптивных изменений, происходящих в процессе миграции молоди тихоокеанских лососей в море.

Проводятся исследования физиологии зрения у рыб. ННЦМБ ДВО РАН осуществляет масштабную программу по штрихкодированию рыб Северной Пацифики и является головной организацией по этому направлению в России.

Биология развития морских организмов в ННЦМБ ДВО РАН является направлением, в формировании которого важную роль сыграл академик В. Л. Касьянов. Под его руководством и при непосредственном участии изучались репродуктивные стратегии, жизненные циклы, сроки размножения, гаметогенез, эмбриональное и личиночное развитие и метаморфоз массовых и хозяйственно важных видов двустворчатых моллюсков, иглокожих, десятиногих и корнеголовых ракообразных, нематод, немертин, круглых и многощетинковых червей Японского моря. Сейчас эти работы продолжают в созданной им лаборатории эмбриологии, а также ряде других. В центре внимания ученых находятся, в частности, клеточные и молекулярные механизмы нейрогенеза у моллюсков, крабов и рыб. Исследуются особенности личиночного развития и метаморфоза у хозяйственно важных беспозвоночных, таких как дальневосточный трепанг, японский гребешок, камчатский и мохнато-рукий крабы.

Среди российских научных организаций только в ННЦМБ ДВО РАН в настоящее время исследуются клеточные и молекулярные механизмы регенерации у иглокожих. Было изучено более двух десятков видов морских лилий, морских звезд, офиур и голотурий. Описаны клеточные и молекулярные механизмы восстановления утраченных органов. У морских лилий и голотурий впервые для иглокожих выявлен феномен трансдифференцировки и установлена его роль в регенерации. Обнаружено 13 видов голотурий, способных к бесполому размножению. Впервые в мире секвенирован транскриптом особей голотурий, находящихся в процессе бесполого размножения.

В последние годы в ННЦМБ ДВО РАН активно развиваются молекулярно-генетические исследования. Получены транскриптомы различных видов иглокожих, моллюсков, ракообразных. Установлены митохондриальные геномы нескольких видов рыб и беспозвоночных, геномы ряда бактерий и вирусов. Результаты ННЦМБ ДВО РАН в области изучения транскриптомов и геномов ценных морских организмов вошли в перечень важнейших научных достижений Российской академии наук.

Ведущую роль в организации биохимических исследований в ННЦМБ ДВО РАН сыграл В. Е. Васьковский, основатель лаборатории сравнительной биохимии, работы которой в области липидомии морских организмов имеют мировое признание. Сотрудниками лаборатории, которую позднее возглавил А. Б. Имбс, установлена структура липидов и жирных кислот у различных видов морских организмов, включая бактерий, простейших, водоросли и беспозвоночных. Итогом этих работ стали понимание закономерностей распределения жирных кислот в морских гидробионтах и определение путей их биосинтеза. Полученные данные используются для решения вопросов филогении, эволюции и экологии морских организмов. Совокупность научных положений, сформулированных сотрудниками лаборато-

рии биохимии ННЦМБ ДВО РАН, является ценным вкладом в познание морских организмов как источника разнообразных и незаменимых веществ липидной природы. Одним из важнейших результатов является доказательство способности жирных кислот передаваться по пищевым цепям и служить биомаркерами в трофических исследованиях. Это позволило установить трофические взаимодействия гидробионтов в морских прибрежных и глубоководных экосистемах, отдельных бентосных сообществах и симбиотических ассоциациях с микроорганизмами. Открыто новое биологическое явление – множественный симбиоз голожаберных моллюсков с филогенетически различными, но физиологически сходными бактериями. Результаты научных исследований липидов, наряду со значимостью для фундаментальной биологии, могут быть использованы при решении прикладных задач, связанных с восстановлением биоресурсов прибрежных районов Дальнего Востока и развитием аквакультуры.

Большой блок исследований ННЦМБ ДВО РАН, имеющих практическую направленность, связан с разработкой научных основ охраны, воспроизводства и рационального использования морских биологических ресурсов шельфа, а также технологий обеспечения биологической безопасности морских акваторий и продуктов морского происхождения. С помощью подводной робототехники впервые для российских особо охраняемых природных территорий проведено картирование донных ландшафтов и составлены описания подводных экосистем Дальневосточного морского биосферного государственного природного заповедника, созданного в 1978 г. по инициативе А. В. Жирмунского и до 2021 г. входившего в состав ННЦМБ ДВО РАН. Благодаря такому взаимодействию морской заповедник является наиболее изученной в плане инвентаризации биоразнообразия ООПТ Российской Федерации. В рамках проводимого ННЦМБ ДВО РАН мониторинга состояния водной среды изучается воздействие различных поллютантов, в частности тяжелых металлов, на морские организмы, выясняются механизмы адаптации к высоким концентрациям загрязнителей и способы их выведения из организма.

ННЦМБ ДВО РАН является единственной научной организацией на Дальнем Востоке России, осуществляющей контроль токсикологической безопасности дальневосточных акваторий и продукции морского происхождения, в том числе мониторинг токсичных микроводорослей. В частности, при ведущей роли лаборатории морской микробиоты было исследовано масштабное явление «вредоносного цветения водорослей» (ВЦВ), произошедшее осенью 2020 г. у берегов Камчатки и сопровождавшееся массовой гибелью гидробионтов и отравлениями людей. При помощи световой и сканирующей электронной микроскопии, а также рамановской спектроскопии показано, что возбудителями ВЦВ были одноклеточные водоросли динофлагелляты рода *Karenia*. Масштабы цветения, которое продолжалось более двух месяцев и охватывало обширную акваторию юго-восточного и юго-западного побережья п-ова Камчатка, оценивали с помощью дистанционных методов, в том числе спутниковых данных. Согласно молекулярно-генетическим данным доминировал вид *K. selliformis*, принадлежащий к холодноводной группе I. Этот же вид вызвал масштабное ВЦВ в октябре 2021 г. у берегов Хоккайдо в Японии, сопровождавшееся катастрофической гибелью морских ежей и лососей, выращиваемых на морских фермах.

Для обеспечения этих исследований в ННЦМБ ДВО РАН функционирует Центр культивирования морских микроводорослей, где выделяются чистые культуры, необходимые для точной диагностики видов и клонов этих организмов, а также получения спектральных характеристик для дистанционного мониторинга ВЦВ на акваториях дальневосточных морей России. ННЦМБ ДВО РАН предоставляет чистые культуры для специализированных научных центров, разрабатывающих

тест-системы и отечественные стандарты для диагностики токсинов морских микроводорослей. С использованием световой и электронной микроскопии, а также молекулярно-генетических методов в настоящее время Центр проводит масштабную паспортизацию видов фитопланктона дальневосточных морей России.

В рамках работ по обеспечению экологической безопасности дальневосточных морей России в ННЦМБ ДВО РАН функционирует Центр мониторинга биологических инвазий, включающий обширную базу данных о видах-вселенцах, в том числе опасных представителях морской биоты. По соглашениям с портовыми администрациями осуществляется контроль за балластными водами судов, разработаны практические рекомендации по проведению контрольных мероприятий, широко используемые на практике. Ведется многолетний мониторинг организмов – обростателей гидротехнических сооружений.

Среди других работ ННЦМБ ДВО РАН, имеющих практическое значение, необходимо отметить поиск и изучение биологически активных веществ (БАВ) из морских обитателей, исследования болезней ценных морских организмов, разработку новых генетических методов для аквакультуры (в том числе работы с генами гормона роста рыб), исследования молекулярных маркеров для оценки физиологического состояния морских животных, генетические исследования природных популяций промысловых гидробионтов.

В ННЦМБ ДВО РАН организованы и функционируют два научно-производственных участка. Один из них, Центр аквакультуры и прибрежных биоресурсов, специализируется на разработке технологий воспроизводства и культивирования ценных гидробионтов. На этой площадке были отработаны технические условия содержания личинок дальневосточного трепанга, приморского гребешка, камчатского и мохнаторукого крабов. Сотрудниками Центра аквакультуры и прибрежных биоресурсов впервые в России предложена технология выращивания молоди крабов для выпуска их в естественную среду обитания. Это особенно важно сейчас, поскольку ввиду истощения запасов камчатского краба был введен запрет на его добычу. Выпуск молоди позволит в более короткие сроки восстановить численность популяции краба и сократить срок запрета на вылов на 1–3 года, что даст большой экономический эффект. Другой участок, экспериментально-технологический, занимается технологиями выделения БАВ из морских гидробионтов и доклиническими исследованиями БАВ с целью создания адаптогенных препаратов. Было получено и апробировано несколько высокоэффективных БАВ, в частности липидомарин, нейролипид, олевейта, получивших хорошую оценку со стороны практической медицины.

На базе ННЦМБ ДВО РАН функционирует единственный в России центр коллективного пользования (ЦКП) Ресурсная коллекция «Морской биобанк». Он сочетает в себе возможности роботизированного криохранилища биоматериала, передовых технологий анализа и обработки данных и средств контроля и доступа. Целью ЦКП РК «Морской биобанк» является обеспечение проведения научных исследований с использованием имеющихся коллекций и оборудования в соответствии с международными протоколами сбора, каталогизации, поддержания и хранения биологических образцов морского происхождения. Он обеспечивает сохранность уникального биологического материала для последующих биохимических, молекулярно-биологических и генетических исследований. ЦКП РК «Морской биобанк» предоставляет условия для такой работы всем исследователям в России. На сегодняшний день в нем имеется широкий спектр биологических проб, а также проб морских отложений, собранных в том числе в ходе проведения глубоководных экспедиций ННЦМБ ДВО РАН. Коллекция биобанка содержит клоны и штаммы морских микроводорослей и цианобактерий, включая виды, вызывающие ВЦВ



Рис. 2. Приморский океанариум. Фото пресс-службы Приморского океанариума

и продуцирующие фикотоксины. В ней также представлены биоматериалы животных из Приморского океанариума.

В ННЦМБ ДВО РАН организован и функционирует ЦКП Дальневосточный центр электронной микроскопии. Он имеет широкий набор электронных микроскопов, позволяющих исследовать ультраструктурные особенности различных биологических объектов. Ресурсами этого ЦКП активно пользуются не только сотрудники ННЦМБ ДВО РАН, но и ученые из многих научных организаций из различных регионов Российской Федерации.

В ННЦМБ ДВО РАН созданы и функционируют четыре биологические станции: «Радуга» (Камчатка), «Сокол» (Сахалин), морские биологические станции «Восток» и «Запад» (побережье Приморского края). На них выполняют научные исследования не только сотрудники Центра, но и исследователи из других регионов России и зарубежных стран.

Как морская научная организация ННЦМБ ДВО РАН имеет в своем составе высокопрофессиональную водолазную службу, способную выполнять весь комплекс подводных работ, связанных с регулярным обеспечением подразделений ННЦМБ ДВО РАН живым биологическим материалом, постановкой подводных экспериментов, монтажом подводного научного оборудования, сопровождением работы специальных робототехнических средств. Профессиональные водолазы ННЦМБ ДВО РАН регулярно участвуют в морских экспедициях ДВО РАН, обеспечивая работу мультидисциплинарных команд исследователей. Кроме того, в составе ННЦМБ ДВО РАН имеется специальный Отдел глубоководного оборудования, в ведении которого находится парк подводной робототехники, а также свой маломерный флот для исследований в пределах зал. Петра Великого.

Для круглогодичной экспериментальной работы в 1987 г. была создана и продолжает успешно функционировать Аквариальная. В главном здании, а также на биостанциях «Восток» и «Запад» установлены аквариумы емкостью от 10 до 1000 л и комплект приборов, обеспечивающих автоматическое регулирование условий существования морских организмов.

Филиал ННЦМБ ДВО РАН, научно-образовательный комплекс Приморский океанариум, представляет собой уникальную мегаустановку в области морской биологии (рис. 2). Это крупнейшая в нашей стране живая коллекция морских организмов

из самых разных районов Мирового океана. Приморский океанариум функционирует в режиме ЦКП, обеспечивая исследования на живых биологических объектах в области репродуктивной биологии, клеточной биологии, молекулярной биологии, биохимии и фармакологии. Важной частью исследований на площадке Приморского океанариума является разработка научных основ и современных технологий содержания и разведения редких и исчезающих видов морских организмов; исследования в области физиологии, нейрофизиологии, высшей нервной деятельности морских млекопитающих; изучение поведения морских животных; разработка технологий ранней диагностики и лечения заболеваний морских организмов.

На базе Приморского океанариума развернут биотехнологический полигон для неинвазивных исследований на крупных морских млекопитающих, в том числе в интересах Тихоокеанского флота, а также рыбодобывающей отрасли (например, управление скоплениями рыб при помощи акустических сигналов морских животных). Разработаны уникальные технологии воспроизводства ценных гидробионтов в условиях аквариальных систем океанариума. Проводятся наблюдения за образом жизни, пищевыми предпочтениями, поведением различных гидробионтов в разных условиях аквариальных систем. Среди результатов такой работы можно отметить выведение жизнеспособного потомства из яиц зебровидных акул, удвоение поголовья пингвинов, регулярное воспроизводство многих видов рыб. Впервые в мире в условиях океанариума получено здоровое потомство у белух и проведен перевод питания детеныша с материнского молока на рыбную диету. Результатами данной работы является возможность восполнения собственных коллекций без привлечения дополнительного финансирования, а также сохранения и увеличения поголовья ряда редких гидробионтов. Кроме того, поддержание животных в хорошем состоянии и их размножение в условиях Приморского океанариума позволяет проводить обмен и реализацию некоторых ценных видов животных, например пингвинов, рыб, морских млекопитающих, в другие океанариумы и зоопарки.

Приморский океанариум является не только научной, но и уникальной образовательной и эколого-просветительской площадкой. Со времени открытия в сентябре 2016 г. его экспозиции уже посетили более 3 млн человек. На его базе реализуется цикл регулярных мероприятий, направленных на популяризацию передовых научных знаний, продвижение современного имиджа научной, предпринимательской, природоохранной, культурно-образовательной деятельности в региональном образовательном пространстве. Приморский океанариум ведет 15 различных проектов, в том числе: «Растем в океанариуме» для детей от 6 до 17 лет, «Доступный океанариум» для детей с ограниченными возможностями, «Просветительская среда» для организованных групп школьников. В рамках этих проектов проводятся мастер-классы, лабораторные занятия, экскурсии, квесты, практические занятия и лекции в аудиториях и непосредственно в экспозициях океанариума. Участниками проекта Приморского океанариума «Просветительская среда» уже стали более 35 тыс. школьников. Этот проект признан победителем конкурса «Национальная экологическая премия им. В.И. Вернадского» в номинации «Просвещение как путь к устойчивому развитию». Занятия в экспозициях для каждого ученика Приморья – профильные занятия в рамках общеобразовательной школьной программы – стали финалистами VIII Всероссийской премии «За верность науке», учрежденной Минобрнауки России, РАН, Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова и Курчатовским институтом.

В ННЦМБ ДВО РАН с 1994 г. функционирует Научный музей, являющийся крупнейшим на Дальнем Востоке России собранием материалов по морской биоте Мирового океана. Коллекции музея – это рабочий материал для последующих таксономических исследований и воспроизводства научных знаний (коллекции ваучер-

ных и типовых образцов). В музейных фондах, занимающих около 400 м², хранится более 150 тыс. объектов из разных районов и глубин Мирового океана. Материалы Музея используются для фундаментальных и прикладных исследований, а также для просветительских и учебных целей. Музей также вносит значительный вклад в популяризацию дальневосточной науки и экологическое воспитание подрастающего поколения. На базе музея успешно функционируют образовательные программы «Город у моря» и «Школа по морской биологии для старшеклассников». Для семейных групп с 2016 г. успешно работают проекты «Наука в путешествии. ПриМорье», направленный на вовлечение жителей города и края в исследование и сохранение морского биоразнообразия, а также «Человек и другие» – подкаст, созданный для семейной аудитории и вместе с ней, ставший победителем Всероссийского конкурса детских музейных программ 2023 г. в номинации «Культура участия».

Еще одной формой работы с подрастающим поколением является созданная в 1978 г. по инициативе А. В. Жирмунского Малая академия морской биологии (МАМБ), объединившая школьников региона, интересующихся морской биологией и мотивированных к научным занятиям под руководством ученых института. В уникальной в масштабах страны образовательной программе МАМБ важную роль играет проведение полевых практик и научно-исследовательских работ на базе МБС «Восток». Ценность образовательной программы МАМБ состоит в возможности глубокого погружения школьников в деятельность научно-исследовательской организации, реального их участия в полевых исследованиях, неформального общения с учеными, приезжающими на биостанцию из различных регионов мира. За время существования МАМБ было подготовлено почти 400 выпускников, не менее 350 из них поступили на профильные специальности вузов страны и в зарубежные университеты. Из числа выпускников МАМБ около 70 человек уже получили ученые степени кандидатов и докторов наук (в том числе степени PhD зарубежных университетов и институтов).

По результатам исследований сотрудниками ННЦМБ ДВО РАН опубликовано 400 монографий и более 5000 научных статей в российских и зарубежных научных журналах. ННЦМБ ДВО РАН удерживает ведущую позицию по числу публикаций по профильному направлению «Биология моря и пресных вод». По данным международной библиографической базы Web of Science (WoS), в этом направлении ННЦМБ ДВО РАН занимает 38-е место в мире и третье в России по количеству опубликованных научных статей. Всего с 1972 г. в WoS проиндексировано 4346 публикаций ННЦМБ ДВО РАН, которые процитированы в 26 808 статьях более 40 000 раз. В журналах первого квартиля за пять последних лет удвоилось число статей с аффилиацией ННЦМБ ДВО РАН и почти в два раза увеличился список сотрудников, публикующихся в таких изданиях. Очевидным подтверждением заслуг сотрудников ННЦМБ ДВО РАН является тот факт, что более 200 видов и родов различных морских организмов, бактерий, растений и животных были названы в их честь. Безусловным лидером здесь является один из основателей института – академик О. Г. Кусакин, в честь которого благодарные коллеги и ученики назвали 31 вид живых организмов.

ННЦМБ ДВО РАН сегодня является уникальным научно-исследовательским комплексом, имеющим большой авторитет в России и за рубежом и занимающийся актуальными проблемами в области биологического разнообразия и экологии, молекулярной и клеточной биологии, биохимии, генетики, биологии развития, фармакологии, медицины на всех уровнях организации живой материи.

Научная статья
УДК 001:63(571.6)
DOI: 10.31857/S0869769824010061
EDN: lenyic

Научные достижения Федерального научного центра агробιοтехнологий Дальнего Востока им. А. К. Чайки

А. Н. Емельянов✉, О. В. Мохань, Т. А. Потенко

Алексей Николаевич Емельянов

кандидат сельскохозяйственных наук, директор
Федеральный научный центр агробιοтехнологий Дальнего Востока
им. А. К. Чайки, Уссурийск, пос. Тимирязевский, Россия
emelyanov.prim@yandex.ru
<http://orcid.org/0000-0002-7112-7855>

Оксана Викторовна Мохань

кандидат сельскохозяйственных наук, заместитель директора по научной работе
Федеральный научный центр агробιοтехнологий Дальнего Востока
им. А. К. Чайки,
Уссурийск, пос. Тимирязевский, Россия
oksana.mohan@yandex.ru
<http://orcid.org/0000-0002-7660-3348>

Татьяна Александровна Потенко

кандидат экономических наук, ведущий научный сотрудник
Федеральный научный центр агробιοтехнологий Дальнего Востока
им. А. К. Чайки, Уссурийск, пос. Тимирязевский, Россия
econom_nti@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0001-8438-7342>

Аннотация. В статье рассматриваются основные результаты научной деятельности ФНЦ агробιοтехнологий Дальнего Востока в области селекции, кормопроизводства, пчеловодства, земледелия, биотехнологии и экономики. Раскрываются исторические аспекты становления научного учреждения от опытного поля до федерального научного центра. За годы деятельности учреждения учеными были созданы десятки новых сортов по 26 культурам: зерновым, кормовым, сое, картофелю, плодово-ягодным и др.

Ключевые слова: Дальний Восток, научные достижения, селекция, семеноводство, сорта сельскохозяйственных культур

Для цитирования: Емельянов А. Н., Мохань О. В., Потенко Т. А. Научные достижения Федерального научного центра агробιοтехнологий Дальнего Востока им. А. К. Чайки // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 83–91. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010061>. EDN: lenyic

Scientific achievements of Federal Scientific Center of Agrobiotechnology of the Far East named after A. K. Chaika

A. N. Emel'yanov, O. V. Mokhan', T. A. Potenko

Aleksei N. Emel'yanov

Candidate of Sciences in Agriculture, Director
Federal Scientific Center of Agrobiotechnology of the Far East named
after A. K. Chaika, Ussuriysk, Timiryazevsky stl., Russia
emelyanov.prim@yandex.ru
<http://orcid.org/0000-0002-7112-7855>

Oksana V. Mokhan'

Candidate of Sciences in Agriculture, Deputy Director for Science
Federal Scientific Center of Agrobiotechnology of the Far East named after
A. K. Chaika,
Ussuriysk, Timiryazevsky stl., Russia
oksana.moxan@yandex.ru
<http://orcid.org/0000-0002-7660-3348>

Tat'yana A. Potenko

Candidate of Sciences in Economics, Leading Researcher
Federal Scientific Center of Agrobiotechnology of the Far East named
after A. K. Chaika,
Ussuriysk, Timiryazevsky stl., Russia
econom_nti@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0001-8438-7342>

Abstract. The paper reviews the main results of the scientific work conducted by the Federal Scientific Center in the fields of breeding, forage production, apiculture, agronomy, biotechnology, and economy. The history of the Institution is described from the establishment as an experimental field to the reorganization into a federal scientific center. Over the years, the scientists of the Institution have created dozens of new varieties of twenty-six agricultural crops: grain, forage, and fruit and berry crops, soybean, potato, etc.

Keywords: Russian Far East, scientific achievements, breeding, seed production, varieties of agricultural crops.

For citation: Emel'yanov A.N., Mokhan' O.V., Potenko T.A. Scientific achievements of Federal Scientific Center of Agrobiotechnology of the Far East named after A.K. Chaika. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1): 83–91. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010061>. EDN: lenyic.

Федеральный научный центр агробiotехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки осуществляет научное обеспечение отраслей агропромышленного комплекса Дальневосточного федерального округа, в том числе Приморского края. Центр проводит широкий спектр исследований в области селекции, растениеводства, животноводства, природопользования и природообустройства, экономики сельского хозяйства, биотехнологии и защиты растений.

От опытного поля до научного центра

Развитие научного учреждения началось с организации в 1908 г. Никольск-Уссурийского опытного поля, созданного по указанию Департамента земледелия Главного управления землеустройства и земледелия России [1].

В 1924 г. на базе опытного поля была организована Приморская сельскохозяйственная опытная станция. В 1956 г. она получила статус государственной. Основной задачей опытной станции того времени являлось сравнительное испытание лучших сортов пшеницы, овса, кукурузы, риса, сои и других культур из Китая, Кореи, Японии, США, Финляндии и др. В дальнейшем менялись направления ее работы, расширялся их перечень. На основании Приказа Министерства сельского хозяйства РСФСР от 3 марта 1976 г. № 316 станция была переименована в Приморский научно-исследовательский институт сельского хозяйства. В задачи, поставленные перед институтом, входило содействие развитию сельскохозяйственной отрасли края, внедрение в нее новых технологий.

В целях повышения эффективности и качества фундаментальных и поисковых исследовательских работ, усиления роли аграрной науки в экономическом развитии Дальнего Востока в 2018 г., после присоединения Дальневосточного регионального аграрного научного центра, Приморской плодово-ягодной опытной станции и Приморской научно-исследовательской опытной станции риса к головному научному учреждению – Приморскому научно-исследовательскому институту сельского хозяйства, был образован Федеральный научный центр агробιοтехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки. В декабре 2019 г. в состав Центра вошел Дальневосточный научно-исследовательский институт защиты растений.

Результаты селекции сельскохозяйственных культур

В Центре агробιοтехнологий проводится многолетняя селекционная работа по созданию новых сортов ряда сельскохозяйственных культур. Сформированная система селекции и семеноводства обеспечивает сельское хозяйство Приморского края высокопродуктивными сортами и качественными семенами [2–5]. Она позволила создать высокоурожайные сорта и гибриды. Потенциальная урожайность созданных сортов риса составляет 3,2–4,0 т/га, пшеницы – 4,5–5,5 т/га, сои – 3,5–4,5 т/га, картофеля – до 50 т/га.

В Государственный реестр селекционных достижений, допущенных к использованию, внесено 68 сортов сельскохозяйственных культур селекции центра.

Эффективность селекционного процесса повышают современные технологии молекулярного маркирования, с помощью которых можно выявлять доноры агрономически важных признаков, маркировать гены устойчивости к болезням и другим биотическим и абиотическим факторам, идентифицировать сорта и др. [6].

Традиционной культурой на Дальнем Востоке является картофель. Учеными центра ведется работа по повышению устойчивости сортов к различным заболеваниям, улучшению качественных параметров, росту урожайности, выведению новых сортов, например с различной окраской клубней [7]. Проводятся исследования по оценке сортов картофеля на выявление генов устойчивости к вирусам X и Y, нематодам (золотистая и цистообразующая) с использованием ПЦР анализа. Изучается наличие механизмов устойчивости у сортов картофеля к картофельной коровке *Henosepilachna vigintioctomaculata* Motsch, грибным заболеваниям и бактериозам.

Разработан научно обоснованный регламент производства оригинального семенного картофеля. Урожайность перспективных сортов картофеля достигает 50 т/га.

В рамках национального проекта «Наука и университеты» создан Селекционно-семеноводческий центр по картофелю. Основной целью его деятельности является

создание и внедрение в сельскохозяйственное производство на Дальнем Востоке современных адаптированных, комплексно устойчивых сортов картофеля многоцелевого назначения на основе собственных разработок. В настоящее время ведется безвирусное семеноводство перспективных сортовобразцов.

Приморский край – один из старейших регионов рисосеяния в России. Здесь выявлено более 100 тыс. га рисопригодных земель. Учеными центра выведены адаптированные к местным условиям сорта риса с коротким вегетационным периодом, разработана зональная технология возделывания, энергосберегающая агротехника [8]. Проводятся исследования по молекулярно-генетическому маркированию хозяйственно ценных признаков дальневосточных сортов риса с помощью ПЦР анализа. В числе высокопродуктивных такие сорта риса селекции Центра агробιοтехнологии, как Луговой, Рассвет, Долинный, Каскад, характеризующиеся высокой потенциальной урожайностью (5,5–7,0 т/га), устойчивые к полеганию, осыпанию, имеющие эффективные технологические показатели качества крупы. С помощью методов гаплоидии, маркер-ориентированной селекции создается исходный материал риса, устойчивый к пирикулярриозу [9]. С 2010 г. функционирует рисовая оросительная система, где проводятся исследования по селекции и технологии возделывания риса с учетом сортовых особенностей.

Значительные исследования развернуты по сое, посеvy которой ежегодно увеличиваются на Дальнем Востоке. В связи с этим актуальной задачей селекции на современном этапе является создание сортов, наиболее полно реализующих почвенно-климатический потенциал региона и отвечающих требованиям сельскохозяйственного производства – повышенное содержание белка, более короткий вегетационный период, высокая устойчивость к полеганию [10, 11]. Успешно реализована регенерация растений сои двумя путями – из тканей семядольного узла (органогенез) и из тканей семядолей незрелых зародышей (соматический эмбриогенез). Методом биотехнологии создан первый в РФ сорт сои Приморская 81, районированный в Приморском крае с 2004 г. Сорта сои Приморская 86, Муссон, Сфера, Бриз и другие наряду с высокой и стабильной урожайностью отличаются разнообразием по срокам созревания, типу использования и иным признакам. В результате сотрудничества с селекционерами Республики Корея был создан сорт овощного направления Намуль.

Стратегическая задача селекции гречихи состоит в создании сортов с повышенным содержанием флавоноидов (рутина).

На территории Дальнего Востока селекция гречихи ведется только в Федеральном научном центре агробιοтехнологий [12]. Новый сорт Уссурочка отличается достаточно высокой семенной продуктивностью и высоким содержанием флавоноидов. Сейчас проводятся исследования в направлении экспрессии генов, участвующих в синтезе рутина [13].

Селекция пшеницы направлена на создание сортов, характеризующихся высокой урожайностью и качеством зерна. Основное внимание при создании новых сортов обращают на устойчивость к климатическим факторам, которые отрицательно влияют на стабильность урожайности. В Дальневосточном регионе сорта мягкой яровой пшеницы Приморская 39, Приморская 40, Приморская 50, Никольская имеют среднюю продуктивность 3,5–4,3 т/га. В благоприятные годы максимальная урожайность составляет 5,2 т/га.

Яровой ячмень на Дальнем Востоке является одной из главных фуражных культур. Селекционная работа с ячменем ведется по различным направлениям: скороспелость, продуктивность, повышенная озерненность главного колоса, устойчивость к полеганию, выносливость к поражению пыльной головней и листовыми болезнями.

Научные исследования в области садоводства и питомниководства нацелены на совершенствование существующих и разработку новых технологий селекционного процесса [14]. Значительное место в селекции и сортоизучении плодово-ягодных культур занимает выделение новых сортов с комплексом хозяйственно ценных признаков.

Главные среди них – адаптивность к окружающей среде, устойчивость к биотическим факторам, продуктивность и потребительские качества плодов.

Достижения селекционеров способствовали обогащению промышленного сорта сливы: Антонина, Надежда Приморья, Приморочка, Шаровая. Новый сорт сливы

Приморочка устойчив к вредителям и болезням, отличается декоративностью – его листья имеют пурпурный цвет.

Дальний Восток – уникальный регион России по потенциальным возможностям производства сырья лекарственных и нетрадиционных ягодных и плодовых растений, таких как калина, актинидия, лимонник, жимолость. Здесь произрастает 1100 видов лекарственных растений, причем 600 из них не встречаются в других зонах страны и обладают неповторимым биохимическим составом. В настоящее время в Российской Федерации культивируется для медицинских целей около 40 видов, в числе которых из флоры Дальнего Востока практически нет ни одного. При этом все виды редких и охраняемых дикорастущих пищевых и лекарственных растений Приморья требуют искусственного возобновления запасов.

В Центре агробиотехнологий проводятся исследования по интродукции лекарственных растений, совершенствованию агротехники, селекции, защите от вредителей. Выделены и размножаются адаптированные к местным условиям сорта и популяции эхинацеи, мильнянки, девясила, мяты и др. [15]. Созданы сорта лекарственных культур: девясил высокий Маяк, мильнянка лекарственная Зорька, эхинацея Приморская пурпурная.

Исследования по кормопроизводству

Особое внимание уделяется исследованиям в области разработки эффективных, экологически безопасных, низкозатратных способов заготовки кормов – способов, в результате применения которых при высокой сохранности энергетической и протеиновой питательности растительного сырья обеспечивается максимальная трансформация полезных веществ кормовых средств в полноценную продукцию животноводства.

Основные вопросы исследований: разработка агротехники многолетних трав, использование их в качестве предшественников, совместный посев трав со злаковыми культурами, усиление селекционной работы, расширение семеноводства перспективных видов и сортов трав. Проводятся исследования по подбору сортов на зимостойкость, продуктивность, использование на кормовые цели, а также фундаментальные и поисковые научные исследования, направленные на разработку новых более эффективных систем кормления всех видов сельскохозяйственных животных, обеспечивающих условия для максимальной реализации генетического потенциала продуктивности и сохранения здоровья животных.

За годы исследовательской работы созданы сорта кормовых культур: клевер луговой Приморский 28, Приморский 14, Командор, овсяница луговая Восточная, кострец безостый Первомайский, лисохвост луговой Раис, полевица гигантская Заря, донник белый Диомид. Сформирована система лугопастбищного и полевого кормопроизводства Приморского края, отработаны технологии возделывания различных видов однолетних и многолетних трав, изучены особенности формирования зеленого конвейера в условиях края, усовершенствованы приемы семеноводства кормовых культур.

Исследования по пчеловодству

Выполнены научные исследования хозяйственно полезных признаков и физиологических изменений при использовании растительных препаратов в подкормке пчел. Установлена экономическая эффективность применения фабричного

препарата экстракта свободнойягодника (элеутерококк колючий) и настоя его листьев. Добавление данных препаратов в подкормки увеличивает продуктивность пчел, способствует улучшению зимовки и весеннему развитию пчелиных семей. Разработана программа создания медоносного конвейера для улучшения кормовой базы пчеловодства. В данный конвейер включены такие культуры, как донник белый и желтый, медовая продуктивность которых составляет в среднем 200–300 кг/га, козлятник восточный, гречиха и фацелия. Их видовой состав обеспечивает беспрерывное поступление нектароносного сырья в течение всего летнего периода. Это позволяет получать не только медовую продукцию, но и семена медоносных культур для дальнейшего распространения их в регионе.

Итогом многолетних исследований явилось создание породы пчелы медоносной Дальневосточная, зарегистрированной в Госреестре охраняемых селекционных достижений в 2018 г. Предложена технология содержания пчелиных семей в пенополиуретановых ульях в условиях Приморского края.

Приоритетным направлением в селекционной работе является снижение ройливости пчел, усовершенствование хозяйственно полезных признаков новой породы пчел, улучшение восковой и медовой продуктивности, повышение зимостойкости [16].

Исследования по земледелию

За последние годы разработаны и предложены для внедрения в хозяйствах Приморского края различные схемы севооборотов с короткой ротацией, модели адаптивно-ландшафтных систем земледелия для хозяйств различной специализации и форм собственности, выявлены пути оптимального использования почвенных и гидротермических ресурсов агроландшафтов, усовершенствованы и предложены технологии выращивания основных культур, обеспечивающие при сокращении затрат на 15–20% формирование урожайности зерновых культур на уровне 30–35 ц/га и сои 22–25 ц/га. Разработана улучшенная технология создания мощного пахотного слоя почвы на основе глубокого рыхления подпахотного горизонта и применения дефеката в условиях Приморского края. Впервые выявлены особенности формирования величины и качества урожая семян сои у сортов разных групп спелости в зависимости от применяемых десикантов. Работа ведется в направлении совершенствования технологий выращивания новых сортов сельскохозяйственных культур и воспроизводства плодородия почв при применении разных систем удобрений, изыскания путей сокращения затрат материальных и трудовых ресурсов при проведении основной обработки почв, дифференциации применения мер борьбы с сорной растительностью, оптимизации норм органических и минеральных удобрений при разных уровнях обеспеченности почвы элементами питания.

Для изучения системы удобрений в 1941 г. был заложен многолетний стационарный 9-польный севооборот, что позволило получать объективную информацию по многим вопросам применения удобрений в севообороте [17]. В настоящее время ведутся работы по вопросам общего земледелия. На основании многолетних исследований учеными дана комплексная оценка влияния различных систем удобрения на плодородие лугово-бурой отбеленной почвы и урожайность сельскохозяйственных культур.

Исследования по экономике

В 1980-е годы проблема повышения эффективности общественного труда находилась в центре внимания целого ряда направлений экономического анализа, включая экономику отраслей АПК. В тот период активно развивались процессы межхозяйственной кооперации в сельском хозяйстве. В дальнейшем научная про-

блематика расширялась, особенно это касалось вопросов хозрасчетных отношений, создания кооперативных и агропромышленных объединений. В последующем, в переходный период развития экономики страны, исследования проводились в рамках эволюции отношений собственности в условиях экономической реформы, формирования и развития организационно-экономического механизма агропромышленного комплекса. В течение последних десяти лет научной деятельности ученые занимаются исследованием приоритетных направлений по проблемам эффективности сельскохозяйственного производства [18]. Обоснованы механизмы организационного построения и экономические отношения в хозяйствующих субъектах аграрного предпринимательства при разных формах межотраслевого взаимодействия, дана экономическая оценка новых технологий возделывания сельскохозяйственных культур.

Исследования по защите растений

Многие из современных разработок в области защиты растений сосредоточены в Дальневосточном научно-исследовательском институте защиты растений – филиале Федерального центра агробиотехнологий, созданном на базе Приморского филиала Всесоюзного научно-исследовательского института фитопатологии, основанного в 1959 г., и Дальневосточной станции защиты растений. Ученые проводят исследования по комплексной защите посевов важнейших сельскохозяйственных культур от вредных организмов, в том числе от высоковредоносных карантинных объектов, представляющих повышенную опасность для растениеводства Дальнего Востока в условиях изменяющегося климата; изучают уровень экологической безопасности применения гербицидов нового поколения в посевах риса, кукурузы на зерно и сои. Выявлены значительные отличия в чувствительности сортов сельскохозяйственных культур к гербицидам, в том числе в разные фазы развития культуры. Разработано 45 технологий (регламентов) применения гербицидов и фунгицидов. Проведена оценка более 6,0 тыс. сортообразцов сельскохозяйственных культур на устойчивость к болезням и вредителям, даны соответствующие рекомендации селекционерам.

Важное место занимает создание системы биологической защиты на основе энтомофагов, позволяющих исключить использование химических препаратов и получать экологически чистую сельскохозяйственную продукцию. Из местной фауны выявлены и рекомендованы для широкого применения 26 видов энтомофагов вредителей кукурузы, картофеля и овощных культур открытого и защищенного грунта. Разработано 3 методики, 1 регламент, 2 методических указания по их сохранению, производству и применению.

За годы деятельности учреждения получено 48 патентов на сорта по 26 культурам, 1 патент на породу пчелы медоносной Дальневосточная, 31 патент на изобретения, 3 патента на полезные модели, 1 свидетельство на товарный знак.

В центре внимания ученых Центра, как и прежде, остаются вопросы селекции и семеноводства, импортозамещения семенами отечественной селекции. Приоритеты отдаются также созданию научно обоснованных передовых технологий развития сельскохозяйственного производства, развитию материально-технической базы.

На современном этапе традиционная селекция дополнена методами биотехнологии и генетики. Новые сорта и гибриды – это результат творческого союза селекционеров с генетиками, биотехнологами, фитопатологами, физиологами, экологами и другими учеными.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Клыков А. Г. Краткий исторический очерк развития аграрной науки на Дальнем Востоке России // Вестн. ДВО РАН. 2023. № 3 (229). С. 5–11.
2. Емельянов А. Н., Мохань О. В. Перспективы развития Приморского НИИСХ в новых условиях // Кормопроизводство. 2016. № 10. С. 3–7.
3. Приморский НИИСХ. Результаты интеллектуальной деятельности. 1908–2018 годы / сост. В. Н. Красковский и др. Арсеньев: Изд-во ЗАО «Полицентр», 2019. 112 с.
4. Чайка А. К. Достижения сельскохозяйственной науки на Дальнем Востоке – стратегия развития АПК в регионе // Дальневост. агр. вестн. 2014. № 3 (31). С. 5–15.
5. Богдан П. М., Клыков А. Г., Коновалова И. В. и др. Адаптивный потенциал яровой твердой пшеницы (*Triticum durum* Desf.) в условиях Приморского края // Тр. по прикладн. ботанике, генетике и селекции. 2023. Т. 184, № 1. С. 90–101.
6. Клыков А. Г., Муругова Г. А., Богдан П. М. и др. Использование молекулярных маркеров для оценки сортов яровой мягкой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) дальневосточной селекции // Эколого-биологическое благополучие растительного и животного мира: тез. докл. международ. науч.-практ. конф. Благовещенск, 2022. С. 17.
7. Ким И. В., Волков Д. И., Клыков А. Г. Особенности формирования продуктивности сортов картофеля в условиях муссонного климата // Рос. с.-х. наука. 2021. № 4. С. 33–37.
8. Гученко С. С., Анищенко М. В., Суницкая Т. В. Урожайность сортообразцов риса в зависимости от минерального питания и норм высева семян в условиях Приморского края // Дальневост. агр. вестн. 2020. № 4 (56). С. 17–21.
9. Илюшко М. В., Ромашова М. В., Гученко С. С. Оценка частоты внутрикалусной изменчивости андрогенных удвоенных гаплоидов риса (*Oryza sativa* L.) по генам устойчивости к пирикулярриозу // С.-х. биология. 2023. Т. 58, № 3. С. 554–566.
10. Бутовец Е. С., Лукьянчук Л. М., Васина Е. А. и др. Влияние погодно-климатических условий на формирование белка и масла в семенах сои в Приморском крае // Вестн. КрасГАУ. 2023. № 2 (191). С. 88–97.
11. Ващенко А. П., Мудрик Н. В., Хасбиуллина О. И. Селекция сои в Приморском НИИСХ // Достижения науки и техники АПК. 2008. № 6. С. 6–8.
12. Моисеенко Л. М., Клыков А. Г., Педоченко В. Ф., Тимошинов Р. В. Селекция гречихи в Приморском НИИСХ // Достижения науки и техники АПК. 2008. № 6. С. 10–13.
13. Клыков А. Г., Барсукова Е. Н., Чайкина Е. Л. и др. Перспективы и результаты селекции *Fagopyrum esculentum* Moench на повышенное содержание флавоноидов // Вестн. ДВО РАН. 2019. № 3. С. 5–16.
14. Живчикова Р. И., Яковлева В. В. Изучение подвоев для новых сортов сливы в условиях Приморья // Агр. вестн. Приморья. 2018. № 1 (9). С. 14–18.
15. Живчикова Р. И., Живчиков А. И., Волошина Т. А. Состояние и перспективы селекции лекарственных растений на Дальнем Востоке // 90 лет – от растения до лекарственного препарата: достижения и перспективы: сб. материалов юбилейной международ. науч. конф. М., 2021. С. 136–145.
16. Шаров М. А. Особенности технологии репродукции пчелиных маток породы Дальневосточная в условиях Приморского края // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 3 (223). С. 93–100.
17. Тимошинов Р. В., Кушаева Е. Ж., Дубков А. А. и др. Результаты сверхдлительного стационарного опыта с различными системами удобрения в условиях Приморского края // Материалы Международной научной конференции, посвященной 90-летию ФГБНУ «ВНИИ агрохимии» и 80-летию Географической сети опытов с удобрениями: тез. докл. М., 2022. С. 181–192.
18. Потенко Т. А., Емельянов А. Н. Экспортный потенциал сельского хозяйства Дальнего Востока России // Дальневост. агр. вестн. 2018. № 1 (45). С. 125–133.

REFERENCES

1. Klykov A. G. Brief history of agricultural science in the Russian far East. *Vestnik of the FEB RUS*. 2023(3):5–11. (In Russ.).
2. Emel'yanov A. N., Mokhan' O. V. Perspektivy razvitiya Primorskogo NIISKH v novykh usloviyakh. *Kormoproizvodstvo*. 2016;(10):3–7. (In Russ.).
3. Kraskovskii V. N. i dr. (sost.). Primorskii NIISKH. Rezul'taty intellektual'noi deyatel'nosti. 1908–2018 gody. Arsen'ev: Izd-vo ZAO «Politsentr»; 2019. 112 s. (In Russ.).
4. Chaika A. K. Dostizheniya sel'skokhozyaistvennoi nauki na Dal'nem Vostoke – strategiya razvitiya APK v regione. *Dal'nevostochnyi Agrarnyi Vestnik*. 2014;3(31):5–15. (In Russ.).

5. Bogdan P.M., Klykov A. G., Konovalova I. V. i dr. Adaptivnyi potentsial yarovoi tvrdoi pshenitsy (*Triticum Durum* Desf.) v usloviyakh Primorskogo kraja. *Trudy po Prikladnoi Botanike, Genetike i Selekcii*. 2023;184(1):90–101. (In Russ.).
6. Klykov A. G., Murugova G. A., Bogdan P.M. i dr. Ispol'zovanie molekulyarnykh markerov dlya otsenki sortov yarovoi myagkoi pshenitsy (*Triticum aestivum* L.) dal'nevostochnoi selekcii. Ekhologo-biologicheskoe blagopoluchie rastitel'nogo i zhivotnogo mira: Tezisy dokladov mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii. Blagoveshchensk; 2022. S. 17. (In Russ.).
7. Kim I.V., Volkov D.I., Klykov A. G. Osobennosti formirovaniya produktivnosti sortov kartofelya v usloviyakh mussonogo klimata. *Rossiiskaya Sel'skokhozyaistvennaya Nauka*. 2021;(4):33–37. (In Russ.).
8. Guchenko S.S., Anishchenko M. V., Sunitskaya T. V. Urozhainost' sortoobraztsov risa v zavisimosti ot mineral'nogo pitaniya i norm vyseva semyan v usloviyakh Primorskogo kraja. *Dal'nevostochnyi Agrarnyi Vestnik*. 2020;56(4):17–21. (In Russ.).
9. Ilyushko M. V., Romashova M. V., Guchenko S.S. Otsenka chastoty vnutrikallusnoi izmenchivosti androgennykh udvoennykh gaploidov risa (*Oryza sativa* L.) po genam ustoychivosti k pirikulyariozu. *Sel'skokhozyaistvennaya Biologiya*. 2023;58(3):554–566. (In Russ.).
10. Butovets E.S., Luk'yanchuk L.M., Vasina E. A. i dr. Vliyanie pogodno-klimaticheskikh usloviy na formirovanie belka i masla v semenakh soi v Primorskom krae. *Vestnik KraSGAU*. 2023;191(2):88–97. (In Russ.).
11. Vashchenko A. P., Mudrik N. V., Khasbiullina O. I. Seleksiya soi v Primorskom NIISKH. *Dostizheniya Nauki i Tekhniki APK*. 2008;(6):6–8. (In Russ.).
12. Moiseenko L. M., Klykov A. G., Pedochenko V.F., Timoshinov R. V. Seleksiya grechikhi v Primorskom NIISKH. *Dostizheniya Nauki i Tekhniki APK*. 2008;(6):10–13. (In Russ.).
13. Klykov A. G., Barsukova E.N., Chaikina E. L. i dr. Prospects and results of selection of *Fagopyrum esculentum* Moench for increased flavonoid content. *Vestnik of the FEB RAS*. 2019;(3):5–16. (In Russ.).
14. Zhivchikova R. I., Yakovleva V. V. Izuchenie podvoev dlya novykh sortov slivy v usloviyakh Primor'ya. *Agrarnyi Vestnik Primor'ya*. 2018;9(1):14–18. (In Russ.).
15. Zhivchikova R. I., Zhivchikov A. I., Voloshina T. A. Sostoyanie i perspektivy selekcii lekarstvennykh rastenii na Dal'nem Vostoke. *90 let – ot rasteniy do lekarstvennogo preparata: dostizheniya i perspektivy: Sbornik materialov yubileinoi mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii*. Moskva; 2021. S. 136–145. (In Russ.).
16. Sharov M. A. Specific features of a technology for the reproduction of queen bees of the Far-Eastern breed under the conditions of Primorye Territory. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(3):93–100. (In Russ.).
17. Timoshinov R. V., Kushaeva E. Zh., Dubkov A. A. i dr. Rezul'taty sverkhdlitel'nogo statsionarnogo opyta s razlichnymi sistemami udobreniya v usloviyakh Primorskogo kraja. *Materialy Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii, posvyashchennoi 90-letiyu FGBNU "VNII Agrokhimii" i 80-letiyu Geograficheskoi seti opytov s udobreniyami: Tezisy dokladov*. Moskva; 2022. S. 181–192. (In Russ.).
18. Potenko T. A., Emel'yanov A. N. Ekhksportnyi potentsial sel'skogo khozyaistva Dal'nego Vostoka Rossii. *Dal'nevostochnyi agrarnyi vestnik*. 2018;45(1):125–133. (In Russ.).

Научная статья
УДК 548.735:541.49:546.791.6–381'161
DOI: 10.31857/S0869769824010072
EDN: lejjudv

Структурная химия разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила (обзор)

Р.Л. Давидович

Рувен Лейзерович Давидович

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

Аннотация. Систематизированы и обсуждены кристаллические структуры разнолигандных сульфато-, селенато-, фосфато-, арсенато- и хроматофторидных комплексных соединений уранила, изученных монокристалльным методом рентгеноструктурного анализа. Определены кристаллохимические особенности строения разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила: координационный полиэдр шестивалентного атома урана в структурах разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила имеет пентагонально-бипирамидальную структуру. Атомы кислорода уранильной группы сосредоточены на вертикальной оси пентагональной бипирамиды, перпендикулярно экваториальной плоскости, в которой расположены пять атомов координированных лигандов. В структурах димерных и цепочечных разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила мостиковые связи образуют фторидные атомы. Неорганические лиганды объединяют димеры и полимерные цепи в слои и трехмерное образование.

Ключевые слова: уранил, фторид, разнолигандный, рентгеновский дифракционный метод, пентагональная бипирамида, структура

Для цитирования: Давидович Р.Л. Структурная химия разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила (обзор) // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 92–112. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010072>. EDN: lejjudv

Structural chemistry of mixed-ligand inorganic fluoride complexes of uranyl (review)

R.L. Davidovich

Ruven L. Davidovich

Doctor of Sciences in Chemistry, Professor, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
davidovich@ich.dvo.ru, ruven.davidovich@gmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-8473-3580>

Abstract. The crystal structures of mixed-ligand sulfato-, selenato-, phosphato-, arsenato-, and chromato-fluoride complexes of uranyl studied by the single-crystal X-ray diffraction method have been systematized and discussed. The crystal chemical features of the structures of the mixed-ligand inorganic fluoride complexes of uranyl were determined: the coordination polyhedron of the hexavalent uranium atom in the structures of the mixed-ligand inorganic fluoride complexes of uranyl has a pentagonal-bipyramidal structure: the oxygen atoms of the uranyl group are located on the vertical axis of the pentagonal bipyramid, perpendicular to the equatorial plane in which five atoms are located. In the crystal structures of dimeric and polymeric chain mixed-ligand inorganic fluoride complexes of uranyl the fluoride bridges form fluoride atoms. Inorganic ligands combine dimers and polymeric chains into layers and three-dimensional formation.

Keywords: uranyl, fluoride, mixed-ligand, X-ray diffraction method, pentagonal bipyramid, structure

For citation: Davidovich R.L. Structural chemistry of mixed-ligand inorganic fluoride complexes of uranyl (review). *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1): 92–112. (In Russ.).
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010072>. EDN: lejdv

Введение

В работе [1] систематизированы и обсуждены кристаллические структуры комплексных фторидов уранила с катионами одно- и двухвалентных металлов, с протонированными катионами органических оснований, изученных монокристалльным дифракционным методом, и установлены кристаллохимические особенности этого класса соединений. Координационный полиэдр атома шестивалентного урана имеет пентагонально-бипирамидальное строение. Атомы кислорода уранильной группы лежат на вертикальной оси бипирамиды, перпендикулярно экваториальной плоскости, в которой располагаются пять атомов координированных лигандов. Во всех изученных структурах комплексных фторидов уранила, за исключением UO_2F_2 , реализуется пентагонально-бипирамидальная конфигурация полиэдра центрального атома.

В структурах комплексных фторидов уранила при отношении $\text{F} : \text{UO}_2^{2+} < 5$ происходит объединение комплексов $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$ посредством общих вершин и общих ребер в димеры, полимерные цепи, слои и трехмерную сеть.

Представляли интерес анализ и обсуждение исследованных кристаллических структур разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила, установление особенностей строения этого класса соединений и сравнение их с особенностями строения комплексных фторидов уранила.

В статье рассмотрены кристаллические структуры разнолигандных фторидных комплексных соединений уранила с неорганическими лигандами, включающими сульфато-, селенато-, фосфато-, арсенато- и хроматолиганды.

1. Сульфатофторидные комплексные соединения

Структурно исследованные разнолигандные сульфатофторидные комплексные соединения уранила в зависимости от отношения F: SO₄ в координационной сфере атома урана делятся на две группы: соединения с отношением F: SO₄ 2:1 и соединения с отношением 1:1. Исследованная кристаллическая структура сульфатофторидного комплексного соединения уранила K₂[UO₂F₂(SO₄)]·H₂O [2] кратко рассмотрена в [1].

1.1. K₂[UO₂F₂(SO₄)]·H₂O

Кристаллическая структура K₂[UO₂F₂(SO₄)]·H₂O (моноклинная симметрия, пространственная группа (далее пр. гр.) *P2₁/c*) имеет цепочечное строение [2]. В окружении семикоординированных атомов U, имеющих пентагонально-бипирамидальную геометрию, содержатся атомы O уранильной группы, занимающие аксиальные позиции, три атома F, два из которых мостиковые, и два атома O мостиковых сульфатогрупп, образующих экваториальную плоскость пентагональной бипирамиды. В структуре атомы U связаны между собой в бесконечные цепи альтернативно повторяющимися двойными фторидными и сульфатными мостиковыми связями.

Длины фторидных мостиковых связей U–F равны 2,349(8) и 2,354(7) Å, а расстояния от атома U до атомов O мостиковых сульфатогрупп составляют 2,345(2) и 2,401(8) Å. Терминальный атом F отстоит от атома U на 2,204(7) Å.

В отличие от K₂[UO₂F₂(SO₄)]·H₂O сульфатофторидные комплексные соединения уранила с катионами Rb⁺ и NH₄⁺ относятся к типу F: SO₄ 1:1.

1.2. Rb[UO₂(SO₄)F]

В кристаллической структуре Rb[UO₂(SO₄)F] содержатся три кристаллографических сорта атомов U, Rb, S и F [3]. Координационными полиэдрами атомов U в структуре являются пентагональные бипирамиды UO₅F₂. Атомы кислорода уранильных групп локализованы в аксиальных позициях бипирамид и ориентированы по нормали к экваториальным плоскостям. Длины связей U=O в уранильных группах лежат в интервале 1,60(7)–1,82(4) Å, а углы связей ∠ O=U=O (174,3(32)–175,4(19)°) несколько отличаются от линейности.

В экваториальных плоскостях бипирамид расположены по три атома кислорода трех различных мостиковых сульфатогрупп и по два мостиковых атома F, лежащих в транс-позиции по отношению к атому урана. Мостиковые атомы F объединяют ионы UO₂²⁺ в бесконечные цепи состава [UO₂F]_∞⁺, простирающиеся вдоль оси *a*. Координационные полиэдры атомов S представляют собой SO₄ тетраэдры, являющиеся тридентатными мостиковыми лигандами по отношению к ионам уранила.

В структуре Rb[UO₂(SO₄)F] длины мостиковых связей U–F лежат в интервале 2,26(3)–2,38(6) Å, а расстояния от атома U до мостиковых атомов O сульфатогрупп варьируют от 2,28(6) до 2,47(5) Å. Атомы Rb локализованы между слоями [UO₂(SO₄)F]_∞⁻, объединяя их в трехмерный каркас.

1.3. NH₄[UO₂(SO₄)F]

Кристаллическая структура NH₄[UO₂(SO₄)F] [4] сходна со структурой Rb[UO₂(SO₄)F], однако эти соединения не изоструктурны. Соединение NH₄[UO₂(SO₄)F], как и Rb[UO₂(SO₄)F], кристаллизуется в пр. гр. *Pb2₁a*.

Как в структуре $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$, координационным полиэдром атома U в структуре $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$ является пентагональная бипирамида. Атомы кислорода уранильной группы локализованы в аксиальных позициях бипирамиды с длинами связей $\text{U}=\text{O}$ 1,79(2) и 1,87(2) Å и углом связи $\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ 179°. В экваториальной плоскости бипирамиды расположены три атома кислорода трех различных сульфатогрупп, играющих роль тридентатных мостиковых лигандов, и два мостиковых атома F, находящихся в транс-положении относительно атома U. Как в структуре $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$, мостиковые атомы F объединяют ионы UO_2^{2+} в бесконечные цепи состава $[\text{UO}_2\text{F}]_n^+$, простирающиеся вдоль периода *a*. Сульфатогруппы соединяют соседние полимерные цепи в слое $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]_n^-$, перпендикулярные оси *b*.

В структуре $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$ длины связей U–F равны 2,29(2) и 2,34(2) Å, а длины мостиковых связей U–O несколько больше – 2,37(2)–2,52(2) Å. Ионы аммония расположены между слоями и объединяют их водородными связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ в трехмерное образование.

1.4. $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{14}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2$ (USFO-1)

Разнолигандное сульфатофторидное комплексное соединение уранила с протонированным катионом молекулы 1,4-диаминобутана $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{14}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2$ (USFO-1) [5] имеет такую же структуру, как и рассмотренные выше соединения $\text{M}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$ (*M* – Rb, NH_4). В структуре $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{14}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2$ содержится один кристаллографический центр урана(VI). Атомы U, координированные двумя оксидными лигандами в аксиальных позициях пентагональной бипирамиды, образуют группы UO_2^{2+} с практически равными длинами связей $\text{U}=\text{O}$ (1,785(8) и 1,786(7) Å) и углом связи $\angle \text{O}=\text{U}=\text{O}$ 179,2(4)°.

В экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды уранильная группа координирована тремя оксидными лигандами сульфатогрупп и двумя фторидными лигандами. Длины связей U–F равны 2,289(7) и 2,315(7) Å, а средняя длина трех связей U–O составляет 2,375(13) Å. Посредством мостиковых фторидных связей U–F–U соседние полиэдры урана, соединяясь, образуют цепи вдоль [010] направления. В свою очередь, цепи, связанные совместно в [100] направлении мостиковыми сульфатогруппами, образуют слои в *ab* плоскости (рис. 1). Эти слои распространены вдоль [001] направления вместе с протонированными молекулами 1,4-диаминобутана, $[\text{dabH}_2]^{2+}$, расположенными в межслоевом пространстве. Катионы $[\text{dabH}_2]^{2+}$ компенсируют отрицательный заряд полимерных слоев и образуют с ними водородные связи $\text{N}(1)-\text{H}(5)\cdots\text{O}(6)$ и $\text{N}(1)-\text{H}(6)\cdots\text{O}(6)$, длины которых составляют 2,836(15) и 2,871(15) Å соответственно.

В [6] описан гидротермальный синтез шести сульфатофторидных комплексных соединений уранила с протонированными катионами органических оснований и их кристаллические структуры. Эти соединения обозначены USFO-2–USFO-7 (USFO = урана сульфатофториды из Оксфорда). Каждое соединение имеет различную неорганическую архитектуру, включающую одну цепочечную и пять слоистых структур.

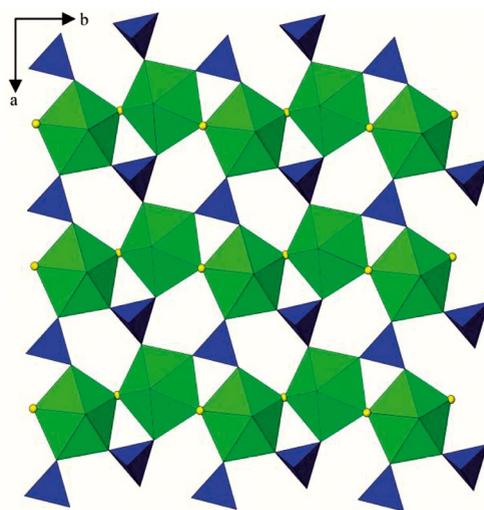


Рис. 1. Фрагмент бесконечного слоя в структуре $[\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_{14}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2$ (USFO-1) [5]

1.5. $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{16}][\text{UO}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)]$ (USFO-2)

В структуре $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{16}][\text{UO}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)]$ (USFO-2) атомы урана кристаллографически эквивалентные [6]. Три из пяти экваториальных координационных позиций в пентагональной бипирамиде атома урана заняты фторидными лигандами, оставшиеся две позиции – оксидными. В структуре USFO-2 содержатся два типа фторидных лигандов – терминальные и мостиковые. Мостиковые атомы F связывают соседние полиэдры атомов U посредством общего ребра F–F в димеры, которые, в свою очередь, альтернативно связаны двойными мостиковыми сульфатогруппами с образованием бесконечных цепей $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}\text{F}_{1/1}(\text{SO}_4)_{2/2}]_{\infty}^{2-}$, простирающихся в направлении [010] (рис. 2).

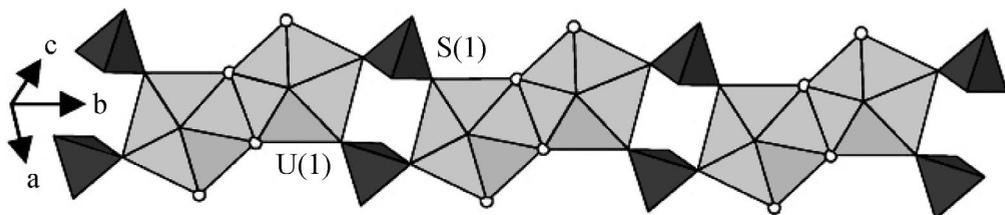


Рис. 2. Фрагмент бесконечной цепи $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}\text{F}_{1/1}(\text{SO}_4)_{2/2}]_{\infty}^{2-}$ в структуре $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{16}][\text{UO}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)]$ [6]

Уранильная группа UO_2^{2+} в полиэдре атома урана ориентирована приблизительно перпендикулярно к экваториальной плоскости бипирамиды, но не строго линейно ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ $175,94(18)^\circ$), длины связей $\text{U}=\text{O}$ равны $1,779(4)$ и $1,782(4)$ Å. Длина терминальной связи $\text{U}-\text{F}$ $2,230(3)$ Å существенно короче длины мостиковых связей $\text{U}-\text{F}$ $2,349(3)$ и $2,416(3)$ Å, а длины связей $\text{U}-\text{O}$ с атомами O мостиковых SO_4 -групп практически одинаковые и составляют $2,360(3)$ и $2,361(3)$ Å.

Авторы [6] считают, что установленная ими бесконечная цепь в структуре USFO-2 является беспрецедентной в химии урана. Между тем такая же по строению бесконечная цепь присутствует в структуре $\text{K}_2[\text{UO}_2\text{F}_2(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2], в которой содержатся одинаковые по составу сульфатофторидные комплексы.

1.6. $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{16}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2$ (USFO-3)

В структуре (USFO-3) содержится один сорт атомов U [6]. Пять координационных позиций в экваториальной плоскости пентагонально-бипирамидального полиэдра атома U заняты двумя фторидными и тремя оксидными лигандами. Фторидные лиганды соединяют соседние атомы урана посредством мостиковых связей $\text{U}-\text{F}-\text{U}$ с образованием реберно-связанных димеров. Оксидные лиганды, связанные с атомом S, образуют тетраэдры SO_4 . Последние посредством мостиковых оксидных лигандов связывают три полиэдра атомов U в направлении [100] и [010] с образованием бесконечных слоев $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{SO}_4)_{3/3}]_{\infty}^{-}$ (рис. 3), которые распространены вдоль [010] направления вместе с *транс*-1,4-диаминоциклогексана (dachH_2) $^{2+}$ катионами в межслоевом пространстве.

1.7. $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{12}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (USFO-4)

В кристаллической структуре $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{12}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (USFO-4), как в структурах (USFO-2) и (USFO-3), содержится один кристаллографически эквивалентный сорт атомов U [6]. Фторидные и оксидные лиганды занимают в экваториальной плоскости координационного полиэдра атома U две и три координационные позиции соответственно. Фторидные лиганды, мостиково расположенные между атомами U, связывают полиэдры UO_5F_2 , образуя цепи вдоль [001] направления. Эти цепи,

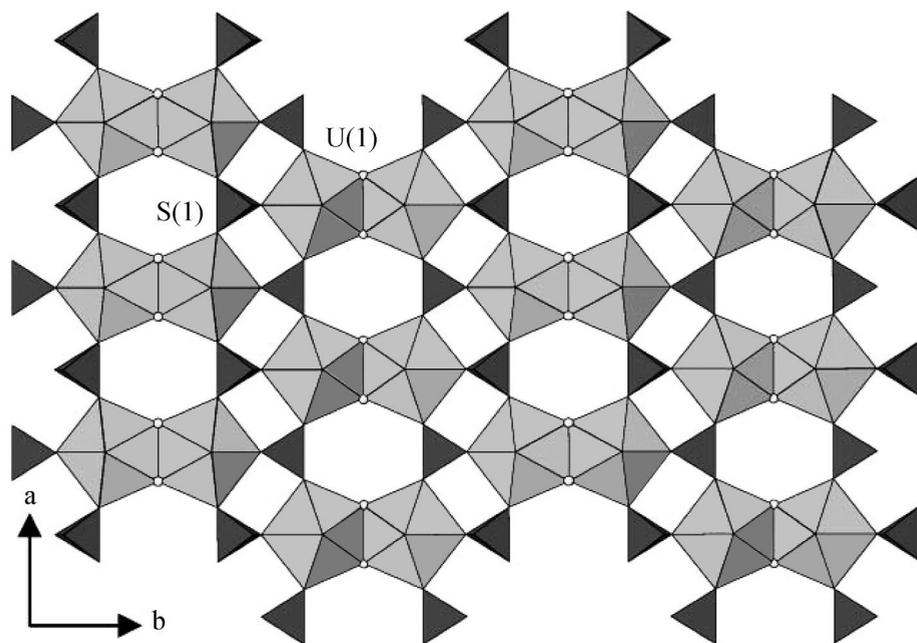


Рис. 3. Фрагмент бесконечного слоя $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{SO}_4)_{3/3}]_{\infty}^{-}$ в структуре $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{16}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)_2]$ (USFO-3) [6]

связанные совместно тридентатно-мостиковыми SO_4 -группами в направлении $[100]$, образуют бесконечные слои $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{SO}_4)_{3/3}]_{\infty}^{-}$, сложенные в направлении $[010]$ вместе с катионами диаминопропана $(\text{dapH}_2)^{2+}$ и кристаллизационными молекулами H_2O , занимающими межслоевое пространство.

В структуре (USFO-4) группа UO_2^{2+} практически линейна ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ $178,7(3)^\circ$) и ориентирована перпендикулярно к экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды. Длины связей $\text{U}=\text{O}(1)$ и $\text{U}=\text{O}(2)$ равны соответственно $1,765(5)$ и $1,778(5)$ Å. Длины мостиковых связей $\text{U}-\text{F}$ ($2,312(4)$, $2,322(4)$ Å) и $\text{U}-\text{O}$ ($2,358(5)$ – $2,397(5)$ Å) примерно такие же, как соответствующие длины связей в структуре (USFO-3).

1.8. $[\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{14}][\text{UO}_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2]$ (USFO-5)

В кристаллической структуре $[\text{N}_2\text{C}_5\text{H}_{14}][\text{UO}_2\text{F}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2]$ (USFO-5) [6] содержатся два уникальных сорта атомов U с одинаковой локальной координационной геометрией. Пять экваториальных позиций в координационном полиэдре атома U заняты двумя фторидными и двумя оксидным лигандами и координированной молекулой H_2O . Фторидные лиганды, расположенные по отношению к атому U в транспозициях, связывают соседние полиэдры UO_5F_2 в зигзагообразные цепи в направлении $[100]$. Сульфатные группы, мостиково расположенные между двумя полиэдрами урана, посредством общих вершин связывают соседние цепи с образованием в плоскости (001) бесконечных слоев $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_{2/2}]_{\infty}^{-}$. Слои упакованы вдоль направления $[001]$ вместе с катионами 3-метилпиперазина $(\text{mripH}_2)^{2+}$, расположенными между слоями.

В практически линейных группах UO_2^{2+} координационных полиэдров атомов U(1) и U(2) ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ $178,6(4)$ и $\text{O}(6)=\text{U}=\text{O}(7)$ $179,2(4)^\circ$) длины связей $\text{U}=\text{O}$ лежат в интервале $1,754(7)$ – $1,768(7)$ Å. В полиэдрах атомов U расстояния $\text{U}-\text{F}$ одинаковые ($2,311(5) \times 2$ Å), а длины мостиковых связей $\text{U}-\text{O}$ изменяются в интервале от $2,351(7)$ до $2,405(7)$ Å. Расстояния от атомов U до координированных молекул H_2O составляют соответственно $2,420(7)$ и $2,432(7)$ Å.

1.9. $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{18}]_2[\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (USFO-6)

В кристаллической структуре $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{18}]_2[\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (USFO-6) содержится четыре индивидуальных кристаллографических центра U [6]. Каждый из них координирован в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды тремя оксидными и двумя фторидными лигандами. Каждый фторидный лиганд является мостиком между двумя центрами урана, обобществляя вершины полиэдров. Четыре центра урана, связанные совместно, образуют тетрамеры.

Каждая сульфатогруппа является мостиком между тремя полиэдрами атомов U, два из которых принадлежат к данному тетрамеру, а третий относится к соседнему тетрамеру. В результате образуются слои состава $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{SO}_4)_{3/3}]_{\infty}^-$ (рис. 4).

В полиэдрах атомов U(1)–U(4) группы UO_2^{2+} незначительно отличаются от линейности ($\angle \text{O}=\text{U}=\text{O}$ $177,7(4)$ – $179,2(3)^\circ$), длины связей $\text{U}=\text{O}$ лежат в интервале $1,767(6)$ – $1,795(6)$ Å. Мостиковые атомы F удалены от атомов U на расстояние $2,256(5)$ – $2,348(6)$ Å, а длины мостиковых связей $\text{U}-\text{O}$ изменяются от $2,349(7)$ до $2,499(6)$ Å.

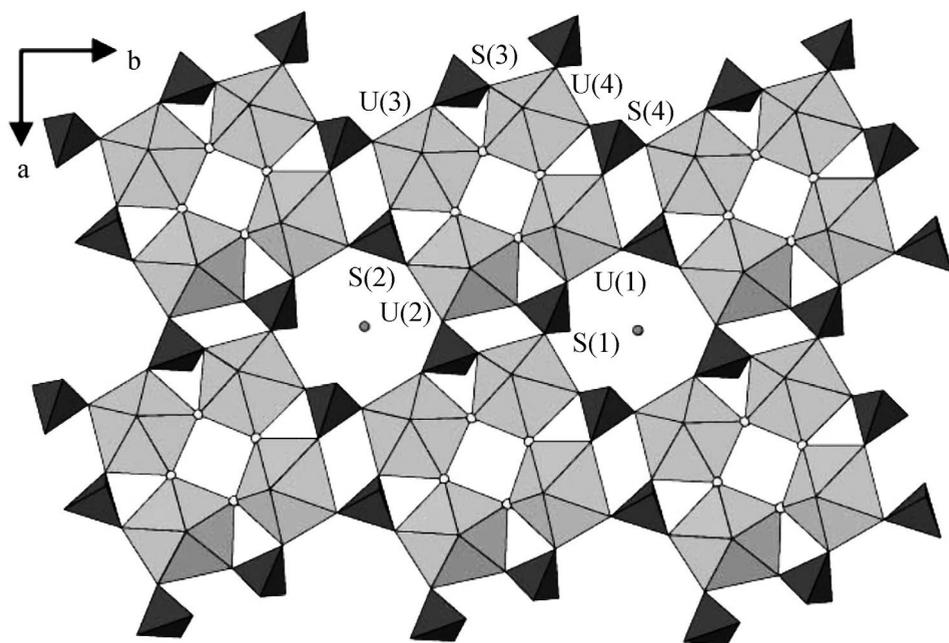


Рис. 4. Фрагмент бесконечного слоя $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{SO}_4)_{3/3}]_{\infty}^-$ в структуре $[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{18}]_2[\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (USFO-6) [6]

1.10. $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{12}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (USFO-7)

В структуре (USFO-7) содержится два кристаллографических сорта атомов U, имеющих одинаковую координационную геометрию и образующих независимые бесконечные слои одинаковой топологии [6]. Каждый слой содержит уникальные атомы U, которые координированы двумя фторидными и тремя оксидными лигандами в экваториальной плоскости пентагональных бипирамид. Фторидные лиганды связывают соседние полиэдры UO_5F_2 в цепи, которые мостиковыми SO_4 -группами связаны в бесконечные слои $[\text{UO}_2\text{F}_{2/2}(\text{SO}_4)_{3/3}]_{\infty}^-$. Катионы 1,3-диаминопропана ($1,3\text{-dapH}_2$)²⁺ и молекулы кристаллизационной воды расположены между слоями.

В полиэдрах атомов U(1) и U(2) группы UO_2^{2+} линейны ($\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(2)$ $179,0(4)^\circ$ и $\text{O}(7)=\text{U}(2)=\text{O}(8)$ $179,2(3)^\circ$), длины связей $\text{U}=\text{O}$ лежат в интервале $1,755(10)$ – $1,795(6)$ Å. Длины мостиковых связей $\text{U}-\text{F}$ в обоих полиэдрах атомов U одинаковые и равны $2,320(6) \times 2$ Å, а длины мостиковых связей $\text{U}-\text{O}$ варьируют от $2,350(8)$ до $2,393(7)$ Å.

2. Селенатофторидные комплексные соединения

Исследованы кристаллические структуры двух разнолигандных селенатофторидных комплексных соединений уранила: $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) [7] и $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II) [8]. Соединения I и II изоструктурны и образуют одинаковые по топологии структуры, в связи с чем они рассмотрены совместно.

Координационными полиэдрами атомов U в I и II являются слегка искаженные пентагональные бипирамиды с уранильными атомами кислорода, занимающими апикальные позиции. В экваториальной плоскости пентагональных бипирамид размещены три атома O, принадлежащих трем мостиковым ионам SeO_4^{2-} , и два мостиковых фторидных лиганда, расположенных в транспозициях по отношению к атому U. Мостиковые фторидные лиганды объединяют соседние группы UO_2^{2+} в бесконечные цепи $[\text{UO}_2\text{F}]_\infty^+$, направленные вдоль [100]. Тридентатные мостиковые селенатогруппы объединяют соседние цепи в слои $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}]_\infty^-$, ориентированные параллельно [010]. В бесконечном слое каждый ион UO_2^{2+} , координированный тремя селенатными и двумя фторидными ионами, связан с пятью соседними атомами U. В структурах I и II кристаллизационные молекулы H_2O , расположенные в зеркальных плоскостях между слоями $[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}]_\infty^-$, образуют с селенатными атомами кислорода, координированными атомами U, водородные связи, объединяющие слои в трехмерный каркас.

Длины мостиковых связей U–F в I и II практически одинаковые и составляют 2,28 и 2,30 Å, а расстояния от атомов U до атомов O селенатогрупп изменяются от 2,35(3) до 2,399(4) Å.

В структуре I атомы Rb(1) и Rb(2), связанные с атомами кислорода ионов UO_2^{2+} , SeO_4^{2-} и кристаллизационных молекул H_2O , образуют полиэдры Rb(1) O_8 и Rb(2) O_9 , с длинами связей Rb–O, лежащими в интервале от 2,90 до 3,29 Å. Разнолигандные селенатофторидные комплексные соединения уранила I и II сходны по строению с сульфатофторидным комплексным соединением уранила $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$ [4].

3. Фосфатофторидные комплексные соединения

Среди разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила наиболее полно структурно исследованы фосфатофторидные комплексные соединения с катионами щелочных металлов, с двухвалентным катионом Ba^{2+} , а также с протонированными катионами органических оснований.

В [9] сообщено о синтезе гидротермальным методом, исследовании кристаллической структуры трех фосфатофторидных комплексных соединений уранила: $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}]$ и $\text{K}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, обозначенных LUPF-1, LUPF-2 и LUPF-3 соответственно (LUPF – слоистый урана фосфорный фторид). Исследованные соединения имеют слоистую структуру различной топологии.

3.1. $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (LUPF-1)

Фосфатофторидное соединение $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (LUPF-1) имеет слоистую структуру, состоящую из семикоординированных UO_5F_2 и четырехкоординированных $\text{PO}_3(\text{OH})$ -групп, соединенных P–O–U и U–F–U связями [9]. В структуре LUPF-1 содержатся два кристаллографических уникальных сорта атомов U, связанных пятью атомами O и двумя атомами F, образующих слегка искаженные пентагонально-бипирамидальные координационные полиэдры. В почти линейных группах UO_2^{2+} координационных полиэдров атомов U(1) и U(2) ($\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(2)$ 179,34° и $\text{O}(6)=\text{U}(2)=\text{O}(7)$ 177,29°) длины связей U=O в ионах UO_2^{2+} лежат в интервале 1,781(14)–1,801(15) Å. Длины связей U–F в экваториальных плоскостях

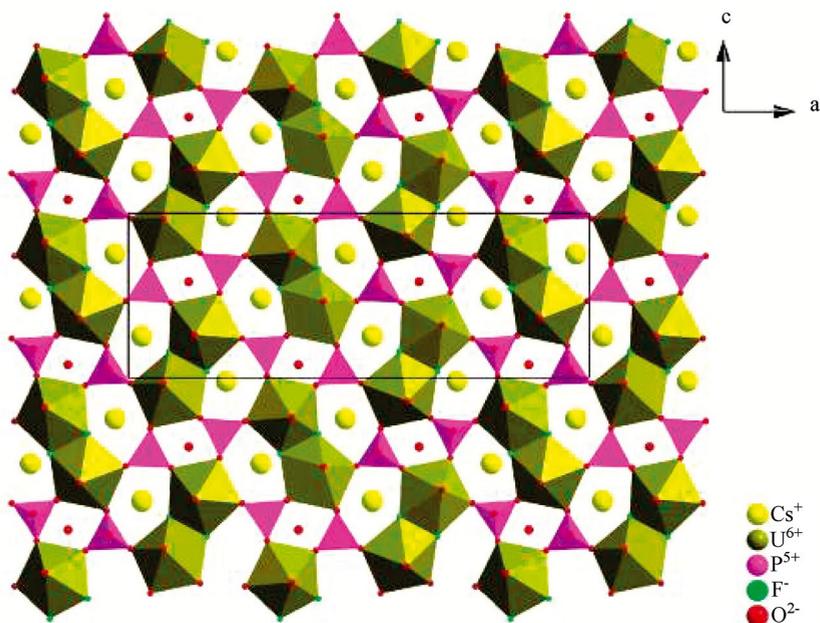


Рис. 5. Фрагмент слоя фосфата уранила в структуре $\text{Cs}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (LUPF-1) [9]

полиэдров изменяются в диапазоне от 2,334(13) до 2,391(14) Å, а длины связей U–O изменяются от 2,318(13) до 2,55(13) Å.

Два уникальных иона P^{5+} , окруженные каждый четырьмя атомами O, один из которых входит в состав группы OH, образуют четырехкоординированные асимметричные тетраэдрические $\text{PO}_3(\text{OH})$ -группы. Два катиона UO_2^{2+} , деля общее ребро посредством атомов F(1) и F(2), образуют димеры $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]_2\text{F}_2$, которые в слое, связанные тетраэдрами $\text{PO}_3(\text{OH})$, генерируют четырех- и пятичленные кольца (рис. 5). Анионные слои в структуре LUPF-1 разделены катионами Cs^+ и кристаллизационными молекулами H_2O .

3.2. $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}]$ (LUPF-2)

Кристаллы $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}]$ (LUPF-2) имеют двумерную слоистую структуру, образованную полиэдрами UO_5F_2 , связанными атомами O асимметричных тетраэдров HPO_4 [9]. Каждый атом U в структуре LUPF-2 связан с пятью атомами O и двумя атомами F в искаженном пентагонально-бипирамидальном окружении. В полиэдре атома U группа UO_2^{2+} имеет почти линейное строение ($\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(2)$ 178,45°) с длинами связей $\text{U}=\text{O}$ 1,667(17) и 1,873(18) Å. В экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды длины связей U–F практически одинаковые (2,348(9) и 2,357(11) Å), а расстояния от атома U до мостиковых атомов O групп HPO_4 изменяются от 2,279(15) до 2,363(17) Å.

Одно из аксиальных расстояний $\text{U}=\text{O}$ в группе UO_2^{2+} в структуре LUPF-2 (1,873(18) Å) значительно длиннее таковых в структурах разнолигандных фторидных комплексных соединений уранила, рассмотренных выше. Удлинение указанной связи $\text{U}=\text{O}(1)$ обусловлено участием атома O(1) уранильной группы в образовании водородной связи с атомом O(6) группы HPO_4 (2,808 Å). Аналогично LUPF-1 один из атомов O, связанных с ионом P^{5+} в LUPF-2, входит в состав группы OH.

Два полиэдра UO_5F_2 , деля общее ребро посредством атомов F, образуют димеры $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]_2\text{F}_2$, аналогичные димерам в структуре LUPF-1. Однако в отличие от структуры LUPF-1 в структуре LUPF-2 связанность димеров $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]_2\text{F}_2$ с те-

траэдрами HPO_4 в слое генерирует четырех- и шестичленные кольца вдоль [001] направления. Катионы Rb^+ , нейтрализующие заряд анионов, расположены между бесконечными слоями.

3.3. $\text{K}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LUPF-3)

Фосфатофторидное комплексное соединение уранила $\text{K}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (LUPF-3), так же как LUPF-1 и LUPF-2, имеет двумерную слоистую кристаллическую структуру, состоящую из пентагональных бипирамидальных UO_5F_2 , связанных атомами O тетраэдров HPO_4 [9]. В пентагонально-бипирамидальном полиэдре атома U длины связей $\text{U}=\text{O}$ с аксиальными атомами O группы UO_2^{2+} , которая почти линейна ($\angle \text{O}(4)=\text{U}=\text{O}(5)$ $177,26^\circ$), равны $1,775(7)$ и $1,783(7)$ Å. Экваториальные расстояния $\text{U}-\text{F}$ изменяются от $2,365(6)$ до $2,382(5)$ Å, а длины связей $\text{U}-\text{O}$ лежат в интервале $2,308(6)$ – $2,360(7)$ Å.

В то время как в LUPF-1 и LUPF-2 пентагонально-бипирамидальные полиэдры UO_5F_2 делят свои экваториальные ребра посредством атомов F с образованием димеров $[(\text{UO}_2)_3\text{F}_2]$, пентагональные бипирамиды UO_5F_2 в LUPF-3 делят свои вершины посредством атомов F с образованием бесконечных цепей вдоль направления [010]. Связанные атомами кислорода тетраэдров HPO_4 , бесконечные цепи объединяются в слои, содержащие трех- и пятичленные кольца. Сходные по топологии бесконечные слои содержатся в структурах соединений $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8] и $[\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{12}][\text{UO}_2\text{F}(\text{SO}_4)]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6].

Между слоями расположены катионы K^+ и кристаллизационные молекулы H_2O . В структуре LUPF-3 установлено образование сильной водородной связи между группой $\text{O}(6)-\text{H}(6)$ тетраэдра HPO_4 и атомом $\text{O}(7)$ молекулы воды ($\text{O}(6)-\text{H}(6) \cdots \text{O}(7)$ $2,655(17)$ Å).

3.4. $\text{BaUO}_2(\text{PO}_4)\text{F}$

В структуре $\text{BaUO}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ [10] присутствует один уникальный кристаллографический центр U(VI), образующий координационный полиэдр пентагонально-бипирамидального строения. В аксиальных позициях бипирамиды локализованы атомы O почти линейной группы UO_2^{2+} ($\angle \text{O}(1)=\text{U}(1)=\text{O}(2)$ $175,1(3)^\circ$) с длинами связи $\text{U}=\text{O}$ $1,774(5)$ и $1,780(6)$ Å. Катион UO_2^{2+} координирован в экваториальной плоскости полиэдра тремя атомами O и двумя атомами F, образуя координационный полиэдр UO_5F_2 . В полиэдре экваториальные длины связей $\text{U}-\text{F}$ равны $2,376(4)$ и $2,394(5)$ Å, а расстояния $\text{U}-\text{O}$ изменяются от $2,317(5)$ до $2,398(5)$ Å. Атомы P и Ba занимают в структуре по одной кристаллографической позиции. Атомы P координированы четырьмя атомами O в тетраэдрической геометрии. Девятикоординированные атомы Ba связаны с восемью атомами O и одним атомом F с длинами связей $\text{Ba}-\text{O}$ от $2,644(6)$ до $3,183(6)$ Å и длиной связи $\text{Ba}-\text{F}$ $2,791(5)$ Å. В структуре $\text{BaUO}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ полиэдры UO_5F_2 связаны совместно посредством двух вершино-связанных атомов F с образованием цепей, простирающихся вдоль оси *b*. Тридентатные мостиковые фосфатные анионы связывают цепи в слои $[\text{UO}_2\text{F}(\text{PO}_4)]^{2-}$ в *ab* плоскости. Анионные слои направлены вдоль оси *c* вместе с катионами Ba^{2+} , занимающими межслоевое пространство. Слои в структуре $\text{BaUO}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ сходны по топологии с анионными слоями в структуре $\text{K}[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9].

3.5. $\text{Ba}_3[(\text{UO}_2)_4(\text{CH}_2(\text{PO}_3)_2)_2\text{F}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ba-2)

В [11] сообщено о синтезе и исследовании кристаллической структуры двух фосфатофторидных комплексных соединений уранила $\text{Ba}_3[(\text{UO}_2)_4(\text{CH}_2(\text{PO}_3)_2)_2\text{F}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ba-2), $\text{Ba}_2[(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_2(\text{PO}_3)_2)_2\text{F}_4] \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ (Ba-3).

Структура Ba-2 содержит два уникальных кристаллографических центра U(1) и U(2) и одну уникальную группу $(\text{CH}_2(\text{PO}_3)_2)$, обозначенную C1P2. Оба атома U

имеют пентагонально-бипирамидальную геометрию, образуя UO_5F_2 координационные полиэдры. Полиэдрами атомов U(1) являются мономеры, простирающиеся вдоль оси *c*. Атомы U(2), реберно-связанные атомами F, образуют димеры, направленные вдоль плоскости *ac*. Оба U(1) и U(2) центра координированы группами C1P2 не только мостиково, но и хелатно посредством PO_3 -групп. Четыре C1P2-группы связаны с каждым U(2) димером. Две из них мостиково связывают димеры с образованием цепей, остальные две C1P2-группы связаны хелатно с атомами U(2). Две группы C1P2, которые связаны хелатно с димерами U(2), хелатируют также мономеры атомов U(1) вдоль оси *b*, образуя зигзагообразные цепи. Эти группы C1P2 хелатируют и вторые димеры U(2) и U(1) центры, что приводит к образованию двумерных зигзагообразных слоев вдоль [010], направленных перпендикулярно оси *c*. Катионы Ba^{2+} локализованы между слоями.

Расстояния U–F в полиэдре атома U(1) равны 2,3187(10) и 2,3385(10) Å, а длины связей U–F в полиэдре атома U(2) составляют 2,3521(10) и 2,3939(10) Å. Расстояния U–O в полиэдрах атомов U(1) и U(2) лежат в интервале 2,3518(10)–2,4263(10) Å и 2,3155(10)–2,3397(10) Å соответственно.

В структуре Ва-2 содержатся два уникальных кристаллографических катиона Ba^{2+} , образующие контакты с атомами групп C1P2, атомами кислорода уранильных групп и атомами F. Атомы Ва(1) образуют 10 контактов, изменяющихся от 2,632(5) до 3,191(5) Å, с двумя атомами O уранильной группы, тремя анионами F^- , четырьмя фосфатными атомами O и атомом кислорода молекулы H_2O . Катионы $Ba(2)^{2+}$ образуют 8 контактов с двумя фосфатными атомами O и шестью атомами F, лежащих в интервале 2,569(4)–2,824(4) Å.

3.6. $Ba_2[(UO_2)_2(CH_2(PO_3)_2)_2F_4] \cdot 5,75H_2O$ (Ва-3)

Кристаллическая структура $Ba_2[(UO_2)_2(CH_2(PO_3)_2)_2F_4] \cdot 5,75H_2O$ (Ва-3) содержит пентагонально-бипирамидальные мономерные координационные полиэдры UO_5F_2 , связанные совместно посредством метилендифосфонатных (C1P2) групп с образованием одномерных уранилоксофторидных лент, простирающихся вдоль оси *c* [11]. Пентагонально-бипирамидальные полиэдры образованы из ионов UO_2^{2+} , экваториально связанных с двумя атомами F и тремя атомами O от двух C1P2-групп.

Структура Ва-3 содержит два кристаллографических уникальных центра U(VI) и одну уникальную группу C1P2. Каждая C1P2-группа связана с четырьмя атомами U, действуя как хелатный и мостиковый агент. Группа C1P2 связана бидентатным образом с атомами U(1) и U(2) посредством четырех атомов O. Дополнительно группа C1P2 связана с центрами U(1) и U(2) монодентатным образом оставшимися двумя фосфатными атомами O в плоскости *ac*.

В практически линейных ($\angle O(4)=U(1)=O(6)$ 178,9(2)° и $O(9)=U(2)=O(10)$ 177,5(2)°) группах UO_2^{2+} полиэдров атомов U(1) и U(2) длины связей U=O составляют 1,771(5) и 1,791(5), 1,776(5) и 1,781(5) Å соответственно. Атомы U связаны в экваториальной плоскости полиэдров с атомами O групп C1P2 с длинами связи U(1)–O от 2,324(4) до 2,396(4) Å и с расстояниями связей U(2)–O от 2,316(4) до 2,441(4) Å. Пентагональная геометрия экваториальной плоскости атомов U дополнена ионами F^- с расстояниями U(1)–F 2,275(4) и 2,289(4) Å и U(2)–F 2,253(4) и 2,417(4) Å.

Оба катиона Ba^{2+} образуют по 9 контактов с атомами O групп C1P2, уранильными атомами O, ионами F^- и атомами O кристаллизационных молекул H_2O с расстояниями от 2,546(5) до 3,035(6) Å и от 2,532(5) до 3,039(6) Å соответственно для атомов Ва(1) и Ва(2).

3.7. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2][(\text{UO}_2)_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2]$ ($(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{18})[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}]_2$) (LUPF-4)

Слоистая структура, сходная со структурой $\text{BaUO}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ [10], установлена в соединении $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2][(\text{UO}_2)_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2]$ ($(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{18})[\text{UO}_2(\text{HPO}_4)\text{F}]_2$), обозначенном (LUPF-4) [12].

Кристаллическая структура (LUPF-4) состоит из семикоординированных пентагонально-бипирамидальных полиэдров UO_5F_2 и четырехкоординированных HPO_4 тетраэдров, соединенных U–F–U и P–O–U связями. В структуре (LUPF-4) содержится уникальный катион U^{6+} , связанный пятью атомами кислорода и двумя атомами F, образующий пентагонально-бипирамидальное окружение. Две аксиальные U=O связи в полиэдре UO_5F_2 равны 1,770(3) и 1,780(3) Å. Экваториальные U–F расстояния изменяются от 2,305(3) до 2,341(3) Å, а длины экваториальных U–O связей варьируют от 2,358(3) до 2,408(3) Å. Катион P^{5+} , связанный четырьмя атомами O, образует тетраэдрическое окружение. В то время как длины трех мостиковых P–O связей изменяются от 1,511(3) до 1,535(3) Å, одна из P–O связей равна 1,593(3) Å. Атом O(5) более длинной связи P–O является частью OH-группы, образующей внутрислоевую водородную связь с соседним мостиковым атомом кислорода с длиной O(5)⋯O(3) 2,92(3) Å. В структуре (LUPF-4) присутствует также водородная связь между группой N(1)–H(4) и мостиковым атомом O(6) тетраэдра HPO_4 с длиной связи N(1)⋯O(6) 2,765 Å. Из-за водородной связи расстояние U–O(6) 2,408(3) длиннее остальных связей U–O в полиэдре.

Атомы F, расположенные в транспозиции по отношению к атому U, объединяют полиэдры в бесконечные цепи вдоль *c* направления. Эти цепи связаны тридентатными мостиковыми $\text{PO}_3(\text{OH})$ тетраэдрами, генерирующими слои в плоскости *bc*. Внутри слоя связанность полиэдров UO_5F_2 и тетраэдрических групп HPO_4 генерирует трех-, четырех- и шестичленные кольца. Катионы $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^{2+}$, расположенные между слоями, балансируют их заряд.

3.8. $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)\text{F}]_2$

Соединение $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)\text{F}]_2$, наряду с двумя фосфитными комплексами U^{4+} , получено в процессе гидротермального синтеза фосфитов урана [13]. Слоистая структура $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{UO}_2(\text{HPO}_3)\text{F}]_2$ образована пентагонально-бипирамидальными координационными полиэдрами атомов урана UO_5F_2 , тетраэдрическими группами HPO_3 и протонированными катионами пиперазина. Атомы F посредством общего ребра мостиково связывают центры U с образованием димеров $[(\text{UO}_2)_2\text{O}_3]_2\text{F}_2$, которые своими вершинами связаны с группами HPO_3 , формируя слоистую структуру с четырех- и шестичленными каналами. Протонированные катионы пиперазина расположены в межслоевом пространстве.

В координационном полиэдре UO_5F_2 группа UO_2^{2+} незначительно отличается от линейной ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ 176,3(4)°), длины связей U=O равны 1,772(9) и 1,773(9) Å. Экваториальные длины связей атомов F, образующих димер, составляют 2,388(6) и 2,405(6) Å, а расстояния от атома U до мостиковых атомов O групп HPO_3 изменяются от 2,288(8) до 2,354(8) Å.

В [14] сообщено о синтезе гидротермальным методом и исследовании кристаллической структуры четырех метил-, фенил- и бензилфосфонатов урана, обозначенных (UPNO-1)–(UPNO-4) соответственно. Два из них, (UPNO-1) и (UPNO-3), содержат группу UO_2^{2+} , остальные два являются соединениями U^{4+} . (UPNO-1) содержит метилфосфонатную группу, а (UPNO-3) – фенилфосфонатную группу.

3.9. $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{UO}_2(\text{PO}_3\text{CH}_3)\text{F}]_2$ (UPNO-1)

Атомы U в $(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12})[\text{UO}_2(\text{PO}_3\text{CH}_3)\text{F}]_2$ (UPNO-1) семикоординированные, образующие координационные полиэдры UO_5F_2 в форме пентагональной бипирамиды.

В полиэдрах UO_3F_2 группы UO_2^{2+} практически линейны ($\angle O(1)=U=O(2)$ 178,5(5)°), длины связей $U=O$ составляют 1,78(1) и 1,79(1) Å. Пять экваториальных координационных позиций в полиэдре атома U заняты двумя фторидными и тремя оксидными лигандами. Длины связей $U-F$ в экваториальной плоскости полиэдра составляют 2,322(9) и 2,413(8) Å, а расстояния $U-O$ изменяются от 2,32(1) до 2,39(1) Å. В (UPNO-1) содержится одна позиция атомов P, окруженная тремя оксидными лигандами и метильной группой.

Как в рассмотренных выше структурах, атомы F в координационном полиэдре структуры (UPNO-1) расположены в транспозиции по отношению к центральному атому U. Мостиковыми связями $U-F-U$ фторидные лиганды объединяют соседние полиэдры U в одномерные цепи, которые, связанные тридентатными мостиковыми группами $[PO_3CH_3]^{2-}$, образуют слои в плоскости *ab*. Катионы пиперазина(2+) расположены в межслоевом пространстве и балансируют отрицательный заряд анионов. Группы N(1)–H(4)(H5) катионов образуют с атомами O слоев водородные связи $2N(1)–H(4) \cdots O(5)$ 2,720(16) Å и $2N(1)–H(5) \cdots O(3)$ 2,748(16) Å, стабилизирующие структуру.

3.10. $[C_4N_2H_{12}][[(U_2O_4F_3)(UO_2F(H_2O))(PO_3C_6H_5)_2] \cdot 2H_2O$ (UPNO-3)

Кристаллы $[C_4N_2H_{12}][[(U_2O_4F_3)(UO_2F(H_2O))(PO_3C_6H_5)_2] \cdot 2H_2O$ (UPNO-3) содержат две кристаллографические позиции атомов U (U(1) и U(2)) [14]. Оба сорта атомов U семикоординированные, образующие полиэдры в форме пентагональных бипирамид. Пять экваториальных координационных позиций вокруг атома U(1) заняты двумя оксидными лигандами, которые являются частью $[PO_3Ph]^{2-}$ тетраэдров, и тремя фторидными лигандами. Два из фторидных лигандов делят общее ребро с соседним атомом U(1), образуя димер. Пять экваториальных координационных позиций вокруг атома U(2) заняты двумя фторидными и тремя оксидными лигандами, два из которых принадлежат $[PO_3Ph]^{2-}$ тетраэдрам, а третий – координированной молекуле H_2O . Фторидные лиганды полиэдров атомов U(2), являясь общими с димерами атомов U(1), формируют бесконечные цепи, составленные из димеров атомов U(1), соединенных фторидными мостиковыми связями полиэдров атомов U(2). Тетраэдры $[PO_3Ph]^{2-}$, расположенные между бесконечными цепями, связывают мостиковыми атомами O три соседних полиэдра атомов U, с формированием бесконечных слоев, лежащих в плоскости *ac*. Катионы пиперазина(2+) и кристаллизационные молекулы H_2O расположены в межслоевом пространстве.

3.11. $[H_3O]_4\{(UO_2)_4[C_6H_4(PO_3)_2]_2F_4\} \cdot H_2O$ (Ubbp-2)

В кристаллической структуре $[H_3O]_4\{(UO_2)_4[C_6H_4(PO_3)_2]_2F_4\} \cdot H_2O$ (Ubbp-2) содержится один кристаллографический уникальный центр U(VI), образующий пентагонально-бипирамидальные координационные полиэдры UO_5F_2 [15]. В окружении атома U находятся два атома O, занимающие аксиальные позиции в полиэдре и принадлежащие группе UO_2^{2+} , три атома O от PO_3 фосфонатной группы и два мостиковых атома F, образующие экваториальную плоскость пентагональной бипирамиды. Соединение (Ubbp-2) образует слоистую структуру. Посредством мостиковых фосфонатных групп полиэдры атомов U составляют одномерные цепи, которые фенильными фрагментами фосфонатных групп объединяются в столбчатую структуру (рис. 6). Два полиэдра UO_5F_2 , деля общее экваториальное фторидное ребро, образуют димеры $[(UO_2O_3)_2]F_2$, связанные в слои посредством PO_3 фрагментов фосфонатных групп. Катионы $(H_3O)^+$, нейтрализующие отрицательный заряд анионов $\{(UO_2)_4[C_6H_4(PO_3)_2]_2F_4\}^{4-}$, и кристаллизационные молекулы H_2O расположены между слоями.

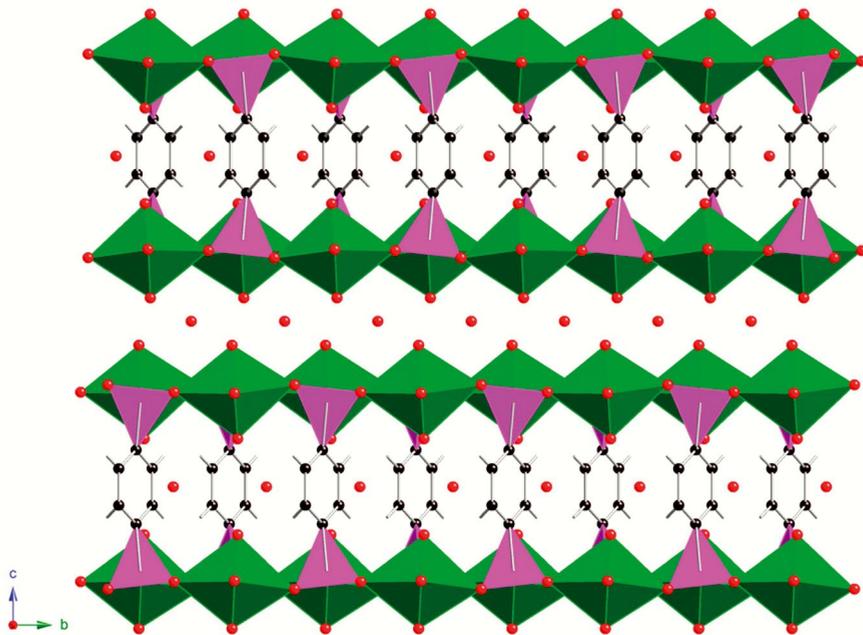


Рис. 6. Фрагмент слоя в структуре $[\text{H}_3\text{O}]_4\{(\text{UO}_2)_4[\text{C}_6\text{H}_4(\text{PO}_3)_2]_2\text{F}_4\} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ubbp-2) вдоль оси a [15]

В незначительно отличающейся от линейности группе UO_2^{2+} в координационном полиэдре атома U ($\angle \text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ $176,99(16)^\circ$) длины связей $\text{U}=\text{O}$ составляют $1,776(4)$ и $1,790(4)$ Å. Расстояния $\text{U}-\text{O}$ в экваториальной плоскости ($2,280(3)$, $2,314(3)$ и $2,334(3)$ Å) несколько короче длин связей $\text{U}-\text{F}$ ($2,362(19)$ и $2,364(2)$ Å).

В структуре (Ubbp-2) катионы $(\text{H}_3\text{O})^+$ образуют с мостиковыми атомами F сравнительно прочные водородные связи с расстояниями $\text{O} \cdots \text{F}(1)$ $2,713(7)$ Å, $\text{O} \cdots \text{F}(2)$ $2,732(7)$ Å и значительно менее прочную водородную связь с атомом O(1) группы уранила с расстоянием $\text{O} \cdots \text{O}(1)$ $2,941(5)$ Å. Водородные связи, образованные кристаллизационными молекулами H_2O , более $3,0$ Å.

В [16] сообщено о синтезе серии гидроксифосфонатных комплексных соединений уранила с катионами щелочных металлов и органическими производными катиона аммония и исследовании их кристаллической структуры, имеющей слоистое и каркасное строение. Три из полученных соединений являются разнолигандными фторидными комплексными соединениями уранила.

3.12. $\text{K}[(\text{UO}_2)_2\text{F}_2\{\text{H}_{0,5}\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{PO}_3\text{H}_{0,5}\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)

Кристаллическая структура $\text{K}[(\text{UO}_2)_2\text{F}_2\{\text{H}_{0,5}\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{PO}_3\text{H}_{0,5}\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) составлена из UO_5F_2 пентагональных бипирамид, связанных жесткими фенильными фрагментами гидроксифосфонатных групп в трехмерную структуру [16]. Мономеры, деля атомы F их экваториальных вершин, образуют цепи, простирающиеся вдоль направления $[001]$. Структура содержит пустоты, заполненные разупорядоченными катионами K^+ и молекулами H_2O . Каналы имеют размеры $6,8 \times 8,9$ Å.

Атомы U координированы двумя аксиальными атомами O со средней длиной связи $\text{U}=\text{O}$ $1,783(4)$ Å. В экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды три координационные позиции заняты атомами O гидроксифосфонатных групп с длинами связи $\text{U}-\text{O}$, изменяющимися от $2,308(3)$ до $2,376(3)$ Å. Оставшиеся две координационные позиции в экваториальной плоскости полиэдра принадлежат атомам F с длинами связи $\text{U}-\text{F}$ $2,341(3)$ и $2,362(3)$ Å.

3.13. $[(C_2H_5)_4N][UO_2F \dots [(C_2H_5)_4N][UO_2F \{HO_3PC_6H_2(OH)_2PO_3H\}]$ (4),
 $[(C_2H_5)_2N(CH_3)_2][UO_2F \{HO_3PC_6H_2(OH)_2PO_3H\}]$ (5)

Разнолигандные фосфонатнофторидные соединения уранила $[Et_4N][UO_2F \{HO_3PC_6H_2(OH)_2PO_3H\}]$ (4) и $[Et_2N(Me)_2][UO_2F \{HO_3PC_6H_2(OH)_2PO_3H\}]$ (5) изотипны. Они отличаются лишь геометрией длин и углов связей и внешнесферными катионами, входящими в состав соединений [16]. Независимая часть элементарных ячеек соединений 4 и 5 содержит катион UO_2^{2+} , образующий координационный полиэдр UO_5F_2 пентагонально-бипирамидальной конфигурации, две кристаллографические уникальные половины гидроксифосфонатной молекулы и один органический производный катиона аммония (4-тетраэтиламмония, 5-диэтилдиметиламмония).

Вдоль направления [001] в структурах 4 и 5 содержатся бесконечные цепи полиэдров уранила, связанных трансрасположенными по отношению к атому U фторидными мостиковыми атомами. Гидроксифосфонатные группы связывают эти цепи в трехмерный каркас. Структуры содержат большие эллиптические каналы, которые заняты двумя органическими производными катиона аммония. Каналы распространяются параллельно [010] с внутренними порами примерного размера в 13,2 и 7,2 Å между кислородными атомами уранила и группами $-PO_3$.

В практически линейных группах UO_2^{2+} полиэдров атомов U в структурах 4 и 5 ($\angle O(1)=U(1)=O(2)$ 178,87(10)° (4) и $O(1)=U(1)=O(2)$ 179,7(3)° (5)) средняя длина связей U=O составляет 1,768(2) Å для 4 и 1,763(7) Å для 5. Два атома F координированы каждым атомом U(VI) в экваториальной плоскости пентагональных бипирамид с длинами связей U–F, лежащими в интервале 2,302(5)–2,328(17) Å. Экваториальные плоскости бипирамид дополнены тремя атомами O от двух координированных атомом U групп $-PO_3$ с длинами связей U–O, варьирующими от 2,327(6) до 2,432(2) Å. Каждая фосфонатная группа в структурах 4 и 5 содержит связи P–OH с длинами 1,566(2) Å и 1,579(7) Å соответственно, которые длиннее связей P–O, изменяющихся от 1,502(2) до 1,516(2) Å.

3.14. $[(UO_2)_2F(H_3nmp)(H_2O)] \cdot 4H_2O$

Гидротермальным методом взаимодействия нитрата уранила и нитрилотрис (метилфосфоновой) кислоты $[H_6nmp, N(CH_2PO_3H_2)_3]$ синтезировано соединение $[(UO_2)_2F(H_3nmp)(H_2O)] \cdot 4H_2O$ [17]. Независимая часть элементарной ячейки соединения состоит из остатка нитрилотрис (метилфосфоновой) кислоты (H_3nmp^{3-}), двух кристаллографически независимых центров уранила, координированной молекулы H_2O , координированного F лиганда и четырех решеточных молекул H_2O , распределенных по 10 кристаллографическим позициям с соответствующими факторами занятости.

Два кристаллографически независимых центра U имеют пентагонально-бипирамидальную геометрию с атомами O катионов UO_2^{2+} , занимающими аксиальные позиции в бипирамидах. Экваториальные позиции в координационном полиэдре атома U(1) заняты координированной молекулой H_2O и четырьмя атомами O групп PO_3 органического лиганда. В незначительно отличающейся от линейности группе $U(1) O_2^{2+}$ ($\angle O(10)=U(1)=O(11)$ 177,74(19)°) длины связей $U(1)=O$ равны 1,764(4) и 1,769(4) Å. В экваториальной плоскости расстояния от атома U(1) до фосфонатных атомов O лиганда изменяются в интервале 2,323(4)–2,368(4) Å, а координированная молекула H_2O удалена от центрального атома на расстояние 2,510(4) Å.

Координационное окружение вокруг атомов U(2) представляет собой пентагональные бипирамиды, связанные в экваториальной плоскости двумя мостиковыми кристаллографически эквивалентными фторидными анионами в димер. Расстояния $U(2)=O$ в линейных уранильных группах $U(2) O_2^{2+}$ димера составляют 1,767(4) и 1,770(4) Å. В экваториальной плоскости полиэдров длины связей $U(2)-F$ со-

ставляют 2,351(3) Å и 2,336(3) Å, а расстояния U(2)–O с фосфонатными атомами кислорода лежат между 2,307(3) и 2,355(4) Å.

В структуре $[(\text{UO}_2)_2\text{F}(\text{H}_3\text{nmp})(\text{H}_2\text{O})]$ органический остаток $(\text{H}_3\text{nmp}^{3-})$ координирован к шести урановым центрам: с одной фосфонатной группой координирован как тридентатный мостиковый μ_3 -O, O', O'' лиганд и двумя PO_3 -H-группами как бидентатный мостиковый μ_2 -O, O' лиганд.

3.15. $[\text{Etpy}][\text{UO}_2(1,3\text{-pbpH}_2)\text{F}]$

Независимая часть элементарной ячейки соединения $[\text{Etpy}][\text{UO}_2(1,3\text{-pbpH}_2)\text{F}]$ содержит катион UO_2^{2+} , один 1,3-pbpH₂ лиганд, атом F и один N-этилпиридиновый катион с половиной занятой позицией [18]. Группа UO_2^{2+} имеет пентагонально-бипирамидальную геометрию, образуя полиэдр с пятью позициями в экваториальной плоскости, занятыми атомами O трех C–PO₃ тетраэдров от трех 1,3-pbpH₂ лигандов, и двумя атомами F. Полиэдры UO_5F_2 путем двух реберно-связанных атомов F образуют димеры, которые мостиковыми 1,3-pbpH₂ лигандами объединяются далее вдоль осей *a* и *b*, формируя отрицательно заряженную слоистую структуру (рис. 7). N-этилпиридиновые катионы, расположенные между слоями, посредством образования водородных связей формируют трехмерную структуру.

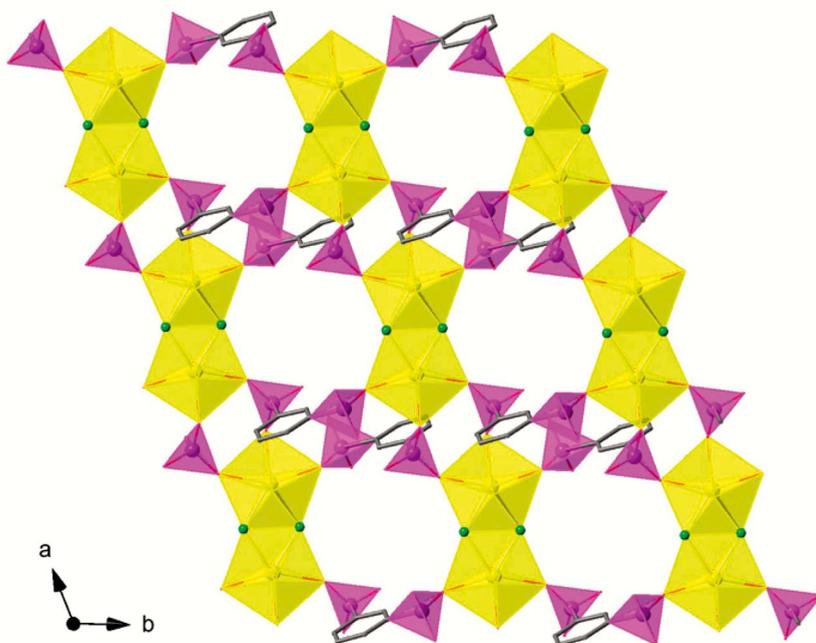


Рис. 7. Двумерная структура соединения $[\text{Etpy}][\text{UO}_2(1,3\text{-pbpH}_2)\text{F}]$ вдоль оси *c* [18]

Длины мостиковых связей U–F в экваториальной плоскости бипирамиды равны 2,336(12) Å и 2,342(11) Å, а мостиковые связи U–O с атомами кислорода C–PO₃ тетраэдров лежат в интервале 2,318(12)–2,373(14) Å. Расстояния связей P–O(3) и P–O(6) равны 1,559(14) Å и 1,554(15) Å соответственно, что указывает на протонированное состояние атомов O(3) и O(6). В группе C–PO₃ длины связей P–O с непротонированными атомами O лежат в интервале 1,515(15)–1,533(16) Å. Протонированные группы O(3)–H(3) и O(6)–H(6) образуют сравнительно прочные водородные связи со свободным атомом O(5) тетраэдрической группы C(3)–P(2) O(4) O(5) O(6)–H(6) лиганда O(3)–H(3)···O(5) 2,593 Å и O(6)–H(6)···O(5) 2,543 Å.

4. Арсенатофторидные комплексные соединения

Исследованы кристаллические структуры трех арсенатофторидных комплексных соединений уранила $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$, $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2$ и $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$, обозначенных **2**, **2a** и **2b** соответственно, имеющих двумерное строение.

4.1. $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$ (**2**)

Структура $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$ включает группу UO_2^{2+} , анион AsO_4^{2-} , катион eH_2^{2+} и 4 решеточные молекулы H_2O [19]. Атомы U, связанные с пятью атомами O и двумя атомами F, образуют пентагонально-бипирамидальные координационные полиэдры UO_5F_2 . Длины аксиальных связей $U=O$ почти линейной группы UO_2^{2+} ($\angle O(1)=U(1)=O(2)$ $178,4(2)^\circ$) равны $1,777(5)$ и $1,778(5)$ Å. Средние значения длин экваториальных связей $U-F$ и $U-O$ составляют $2,336(4)$ Å и $2,372(3)$ Å. Расстояния $As(1)-O$ характеризуются средним значением $1,686$ Å, а связь $As(1)-O(6)$ с длиной $1,722(5)$ Å является $As-OH$ связью.

Структура (**2**) состоит из сети полиэдрических групп UO_5F_2 и AsO_4 . Посредством экваториальных фторидных вершин полиэдры UO_5F_2 связаны друг с другом, образуя одномерные цепи, которые далее группами AsO_4 связаны в плоскости bc в слои, содержащие трех-, четырех- и шестичленные кольца. Молекулы H_2O и катионы eH_2^{2+} занимают пространство между слоями, образуя водородные связи $O-H \cdots O$ и $N-H \cdots O$.

Строение и расположение слоев в структуре $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$ сходно с таковыми в структурах $[(CH_3)_2NH(CH_2)_2NH(CH_3)_2][[(UO_2)_2F_2(HPO_4)_2]$ [12], $[N_2C_3H_{12}][[UO_2F(SO_4)]_2 \cdot H_2O$ [6] и $NH_4[UO_2(SeO_4)F] \cdot H_2O$ [8].

4.2. $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2$ (**2a**)

С целью установления влияния удаления молекул H_2O из **2** на строение слоя структуры авторы [19] провели исследование превращения монокристалла соединения **2** в монокристалл обезвоженной фазы $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2$ *in situ* при 125 °C (398 K). Было предположено, что при дегидратации соединения **2** его монокристаллическая природа сохраняется, что позволило определить структуру обезвоженной фазы при высокой температуре прямыми методами.

Соединение $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2$ (**2a**) [19] кристаллизуется в моноклинной сингонии в той же пространственной группе, что и **2**, с кристаллографическими параметрами, близкими соответствующим кристаллографическим параметрам **2**. Независимая часть элементарной ячейки соединения **2a**, как и соединения **2**, включает кристаллографически независимые атомы U и As. Подобно **2**, в структуре **2a** атом U связан с пятью атомами O и двумя атомами F, образуя пентагонально-бипирамидальное окружение.

В обезвоженном соединении полиэдры UO_5F_2 посредством трансрасположенных экваториальных фторидных вершин связаны друг с другом, образуя одномерные цепи, которые далее группами AsO_4 связаны в плоскости bc в слои, геометрические параметры которых незначительно отличаются от соответствующих параметров гидратированного соединения **2**.

4.3. $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$ (**2b**)

Соединение $[C_2N_2H_{10}][[(UO_2)F(AsO_4)]_2 \cdot 4H_2O$ (**2b**), полученное перекристаллизацией соединения **2** из воды, имеет такой же состав, строение и такие же кристаллографические параметры, как и исходное соединение **2** [19]. Некоторое отличие в структуре **2b**, по сравнению со структурой **2**, главным образом состоит в величинах длин связей $U=O$ в группах UO_2^{2+} . Практически близкие значения имеют и длины

связей U–F и U–O в экваториальных плоскостях пентагонально-бипирамидальных полиэдров UO_5F_2 структур **2** и **2b**.

5. Хроматофоридные комплексные соединения

В [20] сообщено о синтезе и исследовании кристаллической структуры четырех разнолигандных фторидохроматоуранилатов(VI) щелочных металлов: $K[UO_2(CrO_4)F] \cdot 1,5H_2O$ (i), $Rb[UO_2(CrO_4)F] \cdot 1,5H_2O$ (ii), $Rb[UO_2(CrO_4)F] \cdot 0,5H_2O$ (iii) и $Cs[UO_2(CrO_4)F] \cdot 0,5H_2O$ (iv), обозначенных (i)–(iv) соответственно. Соединения (i) и (ii), (iii) и (iv) попарно изоструктурны.

Соединения (i) и (ii) содержат два кристаллографических типа атомов U и Cr, а соединения (iii) и (iv) – четыре типа. В структурах (i)–(iv) атомы U образуют пентагонально-бипирамидальные координационные полиэдры UO_5F_2 с атомами кислорода групп UO_2^{2+} в аксиальных позициях бипирамид. Экваториальные плоскости бипирамид образованы тремя атомами O трех различных групп CrO_4 , каждая из которых является тридентатным лигандом по отношению к атому U. Две другие экваториальные позиции заняты атомами F в цисположении по отношению к центральному атому U. Деля общее экваториальное ребро между соседними полиэдрами, мостиковые атомы F образуют димеры, которые мостиковыми CrO_4 -группами объединяются в слои, параллельные плоскости [100]. Плоскости разделены ионами щелочных металлов, имеющими координационные числа от 7 до 10, с длинами связей M–O, лежащими в интервале 2,77–3,33 Å, и M–F от 2,88 до 3,11 Å, а также кристаллизационными молекулами H_2O . Посредством электростатического взаимодействия и водородных связей анионные уранильные слои объединяются в трехмерное образование.

В структурах (i)–(iv) группы UO_2^{2+} почти линейны (ср. $\angle O=U=O$ равняется 178,5(6)°). Длины связей U=O лежат в интервале 1,763(7)–1,790(3) Å. Средние значения длин экваториальных связей U–F и U–O в полиэдрах UO_5F_2 составляют 2,35 и 2,43 Å соответственно. Координационный полиэдр атома Cr является тетраэдром CrO_4 , в котором длина терминальной связи Cr–O несколько короче (ср. 1,60(1) Å) длин мостиковых связей Cr–O (1,66(1) Å).

Заключение

В исследованных кристаллических структурах разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила атомы U(VI), как в структурах фторидных комплексных соединений уранила [1], имеют пентагонально-бипирамидальную координационную геометрию. Структурными единицами разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила являются группы $UO_2F_nO_{5-n}$ ($n = 1-4$).

В структурах разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила группы $UO_2F_nO_{5-n}$ посредством общих фторидных вершин и/или общих F–F ребер связываются в димеры и полимерные цепи, которые сопутствующими неорганическими лигандами объединяются в бесконечные слои.

Бесконечные цепи, образованные объединением групп UO_2^{2+} двойными альтернативно повторяющимися фторидными F–F и оксидными O–S–O мостиковыми связями, установлены в структурах $K_2[UO_2F_2(SO_4)] \cdot H_2O$ [2] и $[N_2C_6H_{16}][UO_2F_2(SO_4)]$ (USFO-2) [6].

В структурах разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила строение бесконечных слоев зависит от транс- или цисположения мостиковых атомов F по отношению к центральному атому U в полиэдре. В разно-

лигандных фторидных комплексных соединениях уранила с трансрасположением мостиковых связей F–U–F атомы F связывают группы UO_2^{2+} в зигзагообразные бесконечные цепи, которые, в свою очередь, мостиковыми тетраэдрическими группами объединяются в бесконечные слои. При цисрасположении мостиковых атомов F по отношению к атому U в полиэдре атомы F связывают группы UO_2^{2+} в димеры, объединение которых в бесконечные слои осуществляется мостиковыми тетраэдрическими группами. Детально на большом числе разнолигандных комплексов уранила различного состава влияние транс- или цисположения мостиковых атомов F по отношению к центральному атому U в полиэдре на строение бесконечных слоев в структуре рассмотрена в [20].

В структурно исследованных разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединениях уранила группы UO_2^{2+} практически линейные и симметричные и ориентированы перпендикулярно к экваториальной плоскости координационного полиэдра, в котором локализованы донорные атомы пяти лигандов. Валентные углы $\text{O}(1)=\text{U}=\text{O}(2)$ в уранильных группах незначительно отличаются от 180° и лежат в интервале $174\text{--}180^\circ$. Длины связей $\text{U}=\text{O}$ в группах UO_2^{2+} практически такие же, как и в структурах комплексных фторидов уранила [1], и характеризуются значениями, изменяющимися от 1,67(2) до 1,87(2) Å.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Davidovich R. L., Goreshnik E. A. Structural chemistry of fluoride complexes of uranyl // *Struct. Chem.* 2023. Vol. 34, N1. P. 265–284. <http://doi.org/10.1007/s11224-022-02095-8>.
2. Alcock N. W., Roberts M. M., Chakravorti M. C. Structure of Potassium catena-Di- μ -fluoro-difluorotetraoxo-di- μ -sulphato-diuranate(VI) Hydrate // *Acta Crystallogr.* 1980. Vol. B36. P. 687–690. <https://doi.org/10.1107/S0567740880004141>.
3. Михайлов Ю. Н., Горбунова Ю. Е., Митьковская Е. В., Сerezкина Л. Б., Сerezкин В. Н. Кристаллическая структура $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$ // *Радиохимия.* 2002. Т. 44. С. 290–292. <https://doi.org/10.1023/A:1020652306275>.
4. Сerezкин В. Н., Солдаткина М. А. Кристаллическая структура $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$ // *Коорд. химия.* 1985. Т. 11, № 1. С. 103–105.
5. Doran M. B., Cockbain B. E., Norquist A. J., O'Hare D. The effects of hydrofluoric acid addition on the hydrothermal synthesis of templated uranium sulfates // *Dalton Trans.* 2004. Iss. 22. P. 3810–3814. <https://doi.org/10.1039/B413062F>.
6. Doran M. B., Cockbain B. E., O'Hare D. Structural variation in organically templated uranium sulfate fluorides // *Dalton Trans.* 2005. Iss. 10. P. 1774–1780. <https://doi.org/10.1039/B504457J>.
7. Сerezкина Л. Б., Вологжанина А. В., Веревкин А. Г., Сerezкин В. Н. Рентгенографическое исследование $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 4. С. 301–303.
8. Блатов В. А., Сerezкина Л. Б., Сerezкин В. Н., Трунов В. К. Кристаллическая структура $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорг. химии.* 1989. Т. 34. С. 162–164.
9. Ok K. M., Baek J., Halasyamani P. S., O'Hare D. New layered uranium phosphate fluorides: Syntheses, structures, characterizations, and ion-exchange properties of $\text{A}(\text{UO}_2)\text{F}(\text{HPO}_4)\text{F}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+$; $x = 0\text{--}1$) // *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 45. P. 10207–10214. <https://doi.org/10.1021/ic061420d>.
10. Ling J., Wu S., Chen F., Simonetti A., Shafer J. T., Albrecht-Schmitt T. E. Does iodate incorporate into layered uranyl phosphates under hydrothermal conditions? // *Inorg. Chem.* 2009. Vol. 48. P. 10995–11001. DOI: 10.1021/ic9011247.
11. Nelson A. -G. D., Alekseev E. V., Ewing R. C., Albrecht-Schmitt T. E. Barium uranyl diphosphonates // *J. Solid State Chem.* 2012. Vol. 192. P. 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.04.002>.
12. Ok K. M., Doran M. B., O'Hare D. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2][(\text{UO}_2)_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2]$: a new organically templated layered uranium phosphate fluoride – synthesis, structure, characterization, and ion-exchange reaction // *Dalton Trans.* 2007. P. 3325–3329. DOI: 10.1039/b705759h.
13. Mandal S., Chandra M., Natarajan S. Synthesis, structure, and upconversion studies on organically templated uranium phosphites // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. P. 7935–7943. DOI: 10.1021/ic700866f.
14. Doran M. B., Norquist A. J., O'Hare D. Reactant-mediated diversity in uranyl phosphonates // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 1449–1455. <https://doi.org/10.1021/cm021711u>.
15. Adelani P. O., Albrecht-Schmitt T. E. Pillared and open-framework uranyl diphosphonates // *J. Solid State Chem.* 2011. Vol. 184. P. 2368–2373. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.06.039>.

16. Adelani P.O., Martinez N.A., Cook N.D., Burns P.C. Uranyl-organic hybrids designed from hydroxyphosphonate // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 2015, N2. P. 340–347. DOI: 10.1002/ejic.201402764.
17. Monteiro B., Fernandes J.A., Pereira C.C.L., Vilela S.M.F., Tomé J.P.C., Marçalo J., Almeida Paz F.A. Metal-organic frameworks based on uranyl and phosphonate ligands // *Acta Crystallogr.* 2014. Vol. B70. P. 28–36. DOI: 10.1107/S2052520613034781.
18. Zheng T., Gao Y., Chen L., Liu Z., Diwu J., Chai Z., Albrecht-Schmitt T.E., Wang S. A new chiral uranyl phosphonate framework consisting of achiral building units generated from ionothermal reaction: structure and spectroscopy characterizations // *Dalton Trans.* 2015. P. 18158–18166. DOI: 10.1039/c5dt02667a.
19. Rao V.K., Bharathi K., Prabhu K., Chandra M., Natarajan S. Two- and three-dimensional open-framework uranium arsenates: Synthesis, structure, and characterization // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. P. 2931–2947. <https://doi.org/10.1021/ic902472h>.
20. Serezhkin V.N., Peresypkina E.V., Novikov S.A., Virovets A.V., Serezhkina L.B. New fluorochromatouranylates of alkali metals: Synthesis and structure // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59. P. 788–797. <https://doi.org/10.1134/S003602361408018X>.

REFERENCES

1. Davidovich R.L., R.L., Goreshnik E.A. Structural chemistry of fluoride complexes of uranyl. *Structural Chemistry*. 2023;34(1):265–284. <http://doi.org/10.1007/s11224-022-02095-8>.
2. Alcock N.W., Roberts M.M., Chakravorti M.C. Structure of Potassium catena-Di- μ -fluoro-difluorotetraoxo-di- μ -sulphato-diuranate(VI) Hydrate. *Acta Crystallographica*. 1980; B36:687–690. <https://doi.org/10.1107/S0567740880004141>.
3. Mikhailov Yu.N., Gorbunova Yu.E., Mit'kovskaya E.V., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. Kristallicheska ya struktura $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}] = [\text{Crystal structure Rb}[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$. *Radiochemistry*. 2002; 44:290–292. (In Russ.). <https://doi.org/10.1023/A:1020652306275>.
4. Serezhkin V.N., Soldatkina M.A. Kristallicheskaya struktura $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}] = [\text{The crystal structure NH}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)\text{F}]$. *Koordinacionnaya khimiya*. 1985;11(1):103–105. (In Russ.).
5. Doran M.B., Cockbain B.E., Norquist A.J., O'Hare D. The effects of hydrofluoric acid addition on the hydrothermal synthesis of templated uranium sulfates. *Dalton Transactions*. 2004; 22:3810–3814. <https://doi.org/10.1039/B413062F>.
6. Doran M.B., Cockbain B.E., O'Hare D. Structural variation in organically templated uranium sulfate fluorides. *Dalton Transactions*. 2005; 10:1774–1780. <https://doi.org/10.1039/B504457J>.
7. Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., Verevkin A.G., Serezhkin V.N. Rentgenograficheskoe issledovanie $\text{Rb}[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{An X-ray diffraction study of Rb}[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}]$. *Radiokhimiya*. 2011; 53:301–301. (In Russ.).
8. Blatov V.A., Serezhkina L.B., Serezhkin V.N., Trunov V.K. Kristallicheskaya struktura $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{The crystal structure NH}_4[\text{UO}_2(\text{SeO}_4)\text{F}] \cdot \text{H}_2\text{O}]$. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1989; 34:162–164. (In Russ.).
9. Ok K.M., Baek J., Halasyamani P.S., O'Hare D. New layered uranium phosphate fluorides: Syntheses, structures, characterizations, and ion-exchange properties of $\text{A}(\text{UO}_2)_2\text{F}(\text{HPO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+$; $x = 0-1$). *Inorganic Chemistry*. 2005; 45:10207–10214. <https://doi.org/10.1021/ic061420d>.
10. Ling J., Wu S., Chen F., Simonetti A., Shafer J.T., Albrecht-Schmitt T.E. Does Iodate Incorporate into Layered Uranyl Phosphates Under Hydrothermal Conditions? *Inorganic Chemistry*. 2009; 48:10995–11001. DOI: 10.1021/ic9011247.
11. Nelson A.-G.D., Alekseev E.V., Ewing R.C., Albrecht-Schmitt T.E. Barium uranyl diphosphonates. *Journal Solid State Chemistry*. 2012; 192:153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.04.002>.
12. Ok K.M., Doran M.B., O'Hare D. $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2][(\text{UO}_2)_2\text{F}_2(\text{HPO}_4)_2]$: a new organically templated layered uranium phosphate fluoride – synthesis, structure, characterization, and ion-exchange reaction. *Dalton Transactions*. 2007:3325–3329. DOI: 10.1039/b705759h.
13. Mandal S., Chandra M., Natarajan S. Synthesis, structure, and upconversion studies on organically templated uranium phosphites. *Inorganic Chemistry*. 2007; 46:7935–7943. DOI: 10.1021/ic700866f.
14. Doran M.B., Norquist A.J., O'Hare D. Reactant-mediated diversity in uranyl phosphonates. *Chemistry of Materials*. 2003; 15:1449–1455. <https://doi.org/10.1021/cm021711u>.
15. Adelani P.O., Albrecht-Schmitt T.E. Pillared and open-framework uranyl diphosphonates. *Journal Solid State Chemistry*. 2011; 184:2368–2373. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.06.039>.
16. Adelani P.O., Martinez N.A., Cook N.D., Burns P.C. Uranyl-organic hybrids designed from hydroxyphosphonate. *European Journal Inorganic Chemistry*. 2015;2015(2):340–347. DOI: 10.1002/ejic.201402764.

17. Monteiro B., Fernandes J. A., Pereira C. C. L., Vilela S. M. F., Tomé J. P. C., Marçalo J., Almeida Paz F. A. Metal-organic frameworks based on uranyl and phosphonate ligands. *Acta Crystallographica*. 2014; B70:28–36. DOI: 10.1107/S2052520613034781.
18. Zheng T., Gao Y., Chen L., Liu Z., Diwu J., Chai Z., Albrecht-Schmitt T. E., Wang S. A new chiral uranyl phosphonate framework consisting of achiral building units generated from ionothermal reaction: structure and spectroscopy characterizations. *Dalton Transactions*. 2015:18158–18166. DOI: 10.1039/c5dt02667a.
19. Rao V. K., Bharathi K., Prabhu K., Chandra M., Natarajan S. Two- and three-dimensional open-framework uranium arsenates: Synthesis, structure, and characterization. *Inorganic Chemistry*. 2010; 49:2931–2947. <https://doi.org/10.1021/ic902472h>.
20. Serezhkin V. N., Peresyphkina E. V., Novikov S. A., Virovets A. V., Serezhkina L. B. New fluorochromatouranylates of alkali metals: Synthesis and structure. *Russian Journal Inorganic Chemistry*. 2014; 59:788–797. <https://doi.org/10.1134/S003602361408018X>.

Научная статья

УДК 544.631.1:621.793

DOI: 10.31857/S0869769824010087

EDN: legujg

Синтезированный в плазме наноккомпозит $\text{CoF}_2/\text{C}/\text{CF}/\text{PTFE}$, полученный из него нанодисперсный Co_3O_4 и их магнитные свойства

В. Г. Курявый✉, И. А. Ткаченко, Г. А. Зверев, А. Ю. Устинов

Валерий Георгиевич Курявый

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

kvg@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Иван Анатольевич Ткаченко

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

tkachenko@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1770-1546>

Григорий Александрович Зверев

кандидат химических наук, научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

zverev@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3945-9121>

Александр Юрьевич Устинов

доктор физико-математических наук, профессор

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

all_vl@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>

Аннотация. В плазме импульсного высоковольтного разряда синтезирован наноккомпозит $\text{CoF}_2/\text{C}/\text{CF}/\text{PTFE}$. Наночастицы CoF_2 распределены в двух размерных диапазонах $\sim 20\text{--}100$ нм и $\sim 3\text{--}10$ нм. После прокаливании композита получен нанодисперсный порошок, состоящий из наночастиц Co_3O_4 , с таким же распределением частиц по их размерам. Методом СКВИД магнитометрии изучены температурные и полевые зависимости намагниченности образцов в диапазоне $300\text{--}2$ К. На графиках температурных зависимостей для обоих типов образцов при двух различных температурах происходят пикообразные изменения, отнесенные к переходам наночастиц CoF_2 или Co_3O_4 при понижении температуры в антиферромагнитное состояние. По максимумам пиков оценивалась температура перехода T_N . Существование двух температур перехода объясняется размерными эффектами, с учетом распределения размеров частиц в двух различных диапазонах. При температурах ниже T_N обнаружено смещение петель магнитного гистерезиса в область отрицательных полей, обусловленное

АФМ/ФМ взаимодействием ядра и оболочки наночастиц. Для обоих типов образцов имеет место гистерезис температурных зависимостей FC и ZFC. Проявление гистерезиса может быть объяснено в общем случае наличием метастабильного состояния, формирующегося во внешнем магнитном поле при взаимодействии магнитных моментов наночастиц, в данном случае возникающих из-за нескомпенсированности спинов на их поверхности. Сделан вывод, что влияние размеров частиц на величину сдвига температуры перехода в АФМ состояние более значительно в наночастицах CoF_2 , чем в наночастицах Co_3O_4 .

Ключевые слова: плазмохимия, ПТФЭ, наночастицы, CoF_2 , Co_3O_4 , намагниченность, фазовые переходы

Для цитирования: Курявый В. Г., Ткаченко И. А., Зверев Г. А., Устинов А. Ю. Синтезированный в плазме наноккомпозит $\text{CoF}_2/\text{C}/\text{CF}/\text{PTFE}$, полученный из него нанодисперсный Co_3O_4 и их магнитные свойства // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 113–125.
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010087>. EDN: legujg

Благодарности. В определении химического состава использовалось оборудование ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН. Данные ПЭМ получены в отделе электронной микроскопии ННЦМБ ДВО РАН.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2022-0003.

Original article

$\text{CoF}_2/\text{C}/\text{CF}/\text{PTFE}$ nanocomposite synthesized in plasma, nanodispersed Co_3O_4 obtained from it and their magnetic properties

V. G. Kuryavyi, I. A. Tkachenko, G. A. Zverev, A. Yu. Ustinov

Valeriy G. Kuryavyi

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
kvg@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Ivan I. Tkachenko

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
tkachenko@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1770-1546>

Grigoriy A. Zverev

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
zverev@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3945-9121>

Aleksandr Yu. Ustinov

Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, Professor
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
all_vl@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>

Abstract. The CoF₂/C/CF/PTFE nanocomposite was synthesized in the plasma of a pulsed high-voltage discharge. CoF₂ nanoparticles are distributed in two size ranges ~20–100 nm and ~3–10 nm. After calcining the composite, the nanodispersed powder was obtained consisting of Co₃O₄ nanoparticles with the same particle size distribution. SQUID magnetometry was used to study the temperature and field dependences of the magnetization of the samples in the range of 300–2 K. On the graphs of temperature dependences, for both types of samples, at two different temperatures, peak-like changes occur, attributed to the transitions of CoF₂ or Co₃O₄ nanoparticles, with decreasing temperature, in antiferromagnetic state. The transition temperature T_N was estimated from the peak maxima. The existence of two transition temperatures is explained by size effects, taking into account the distribution of particle sizes in two different ranges. At temperatures below T_N, a shift of the magnetic hysteresis loops to the region of negative fields was found, which is due to the AFM/FM interaction between the core and shell of nanoparticles. For both types of samples, there is a hysteresis in the temperature dependences of FC and ZFC. The manifestation of hysteresis can be explained in the general case by the presence of the metastable state formed in an external magnetic field during the interaction of the magnetic moments of nanoparticles, in this case, arising due to the uncompensated spins on their surface. It is concluded that the effect of particle size on the shift of the transition temperature to the AFM state is more significant in CoF₂ nanoparticles than in Co₃O₄ nanoparticles.

Keywords: plasma chemistry, PTFE, nanoparticles, CoF₂, Co₃O₄, magnetization, phase transitions

For citation: Kuryaviy V.G., Tkachenko I.A., Zverev G.A., Ustinov A. Yu. CoF₂/C/CF/PTFE nanocomposite synthesized in plasma, nanodispersed Co₃O₄ obtained from it and their magnetic properties. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1): 113–125. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010087>. EDN: legujg

Acknowledgments. In determining the chemical composition, the equipment of the Center for Collective Use of the Far Eastern Center for Contemporary Art of the Institute of Chemical Engineering of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences was used. The TEM data were obtained at the Department of Electron Microscopy of the National Scientific Center of Marine Biology, FEB RAS.

Funding. The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, topic N0205-2022-0003.

Введение

В Институте химии ДВО РАН разработан метод синтеза нанокомпозитов, содержащих наночастицы фторидов, оксифторидов, оксидов различных металлов либо наночастицы благородных металлов, рассеянные в нанодисперсной углерод-фторуглеродной матрице¹ [1]. Метод использует совместную деструкцию металлических электродов и материала ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда. Для ряда полученных образцов выявлены особые магнитные, электрохимические, каталитические свойства, связанные с наноразмерами частиц [2–5], показывающие перспективность дальнейших исследований строения, состава и свойств, получаемых данным плазмохимическим методом нанокомпозитов. В настоящей работе такие исследования продолжены для композита, полученного при совместной деструкции в плазме импульсного высоковольтного разряда ПТФЭ и кобальтовых электродов, а также вещества, образовавшегося после его прокаливания. В основной состав рассматриваемого нанокомпозита входят нанокристаллы CoF₂, после его прокаливания CoF₂ преобразуется в Co₃O₄. Для нанокристаллов CoF₂ и Co₃O₄ рядом исследователей при применении разных методов синтеза были выявлены особенности их строения и магнитных свойств (по сравнению с монолитными

¹ Способ получения нанодисперсного фторорганического материала: пат. 2341536С1 РФ / Курявый В.Г., Бузник В.М.; заяв. № 2007129178, приор. 30.07.2007; опубли. 20.12.2008; решение о выдаче патента 15.05. 2008.

образцами), такие как зависимость T_N от размера частиц, наличие в наночастицах обменного ФМ/АФМ взаимодействия и др. [6–10]. В данной работе исследовались особенности магнитных свойств нанокристаллов CoF_2 и Co_3O_4 , полученных нами плазмохимическим методом.

Экспериментальное оборудование

Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S5500 (Япония) и на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Libra 120FE (Карл Цейс, Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с использованием банка порошковых данных PDF-2. Магнитные характеристики образцов измеряли на СКВИД-магнитометре MPMS-XL-5 фирмы “Quantum Design” (США). Рентгеноэлектронную спектроскопию (РФЭС) осуществляли с помощью комплекса исследования поверхности фирмы SPECS (Bruker, Германия). Спектроскопия комбинационного рассеяния проводилась на рамановском микроскопе WiTec alpha500 (Германия) с длиной волны лазера 535,5 нм; инфракрасная спектроскопия – на ИК-фурье спектрометре марки EQUINOX 55/S (Bruker, Германия).

Синтез образцов

Образец 1 синтезировали в плазме по методу, описанному в патенте² и [1]. К электродам, расположенным на расстоянии 5 мм, от генератора импульсного высоковольтного напряжения подводилось высоковольтное импульсное напряжение. Между электродами возникал плазменный шнур. В воздушную плазму помещался один из ПТФЭ стержней, в его зоне образовывалась плазма голубого цвета. Затем в эту плазму вводился торец другого фторопластового стержня, оба стержня начинали гореть красным пламенем с выделением густого черного дыма. Материал дыма осаждался на кварцевой подложке в виде рыхлого порошка, который и являлся исследуемым образцом.

Образец 2 получали отжигом образца 1 в воздушной атмосфере в платиновом тигле, при температуре 500°C в течение 1 часа.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Образец 1

По данным электронной сканирующей микроскопии (ЭСМ) образец 1 содержит нанокристаллы размерами 20–100 нм (рис. 1, а), в других местах образца 1 на ЭСМ просматриваются расплывчатые удлиненные блочные структуры шириной около 50 нм (рис. 1, б). По показаниям просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в менее плотных, т.е. лучше просвечиваемых электронным лучом, блочных структурах рассеяны более плотные наночастицы размерами 3–10 нм (рис. 1, в).

Основная часть спектра РФА образца 1 отвечает спектру CoF_2 (рис. 2). Кроме этого, по результатам РФА в образце 1 содержится небольшое количество ПТФЭ.

Из сопоставления результатов ЭСМ и РФА следует вывод, что образец 1 содержит нанокристаллы CoF_2 , размеры которых располагаются в интервале 20–100 нм. С учетом данных РФА и ПЭМ реально полагать, что темные вкрапления в хорошо просвечиваемых электронным пучком блочных структурах – это тоже частицы CoF_2 ,

² Способ получения нанодисперсного фторорганического материала: пат. 2341536С1 РФ / Курявый В.Г., Бузник В.М.; заяв. № 2007129178, приор. 30.07.2007; опубли. 20.12.2008; решение о выдаче патента 15.05. 2008.

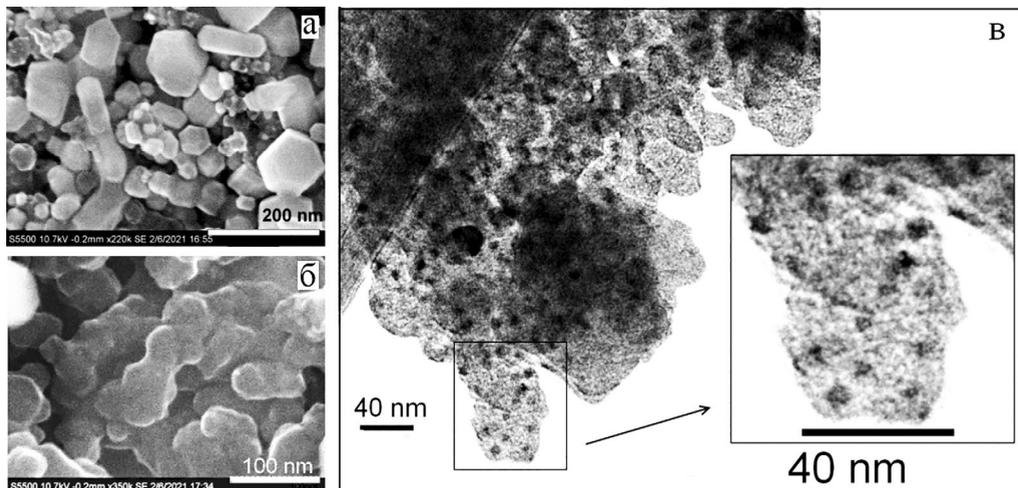


Рис. 1. ЭСМ (а, б) и ПЭМ (в) изображения образца 1

но распределенные по своим размерам в другом интервале – 3–10 нм.

Данные РФЭС (см. таблицу) подтверждают данные РФА о наличии в образце 1 CoF_2 , согласуются с данными РФА о наличии в нем ПТФЭ (CF_3 и CF_2 – фрагменты молекул ПТФЭ) и дополнительно показывают присутствие фторуглеродной компоненты, включающей связи C–F, а также углеродной составляющей, включающей связи C–C или C=C.

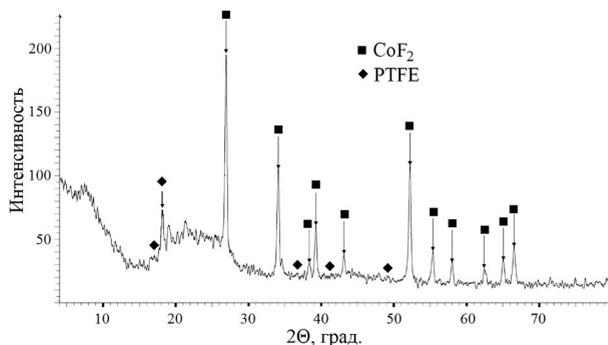


Рис. 2. РФА спектр образца 1

Энергии связи ($E_{\text{св}}$) и относительные содержания элементов для образца 1 и образца 2

Образец N	вид данных	Co		F			O	C					
		(2p3/2)		(1s)	(1s)	(1s)	(1s)						
1	at.% $E_{\text{св}}$	1,3	–	17,6	28,4	2,7	2,5	2,3	5,4	3,8	8,9	12,9	16,7
	эВ	784,5	–	690,0	688,2	687,0	533,0	293,8	291,9	289,9	288,0	286,5	285,0
2	at.% $E_{\text{св}}$	–	34,3	1,7	–	–	42,3	–	–	–	1,6	4,1	16,0
	эВ	–	781,0	68,8	–	–	530,8	–	–	–	288,6	286,6	285,0
Соединение		CoF_2	Co_2O_3	CF_x	CoF_2		Co_2O_3	CF_3	CF_2	CF	O–C–O, C=C, C–C, CH		

Примечание. Прочерк означает отсутствие в образце соединения, указанного в нижней строке.

ИК спектр образца 1 (рис. 3, а) имеет многокомпонентный вид. Он содержит интенсивную полосу при 417 см^{-1} , которая находится в диапазоне частот валентных колебаний фторидов металлов и может быть отнесена к CoF_2 [11]. Кроме этого, в ИК спектре образца 1 наблюдается широкая полоса в диапазоне $1300\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$,

с максимумом при 1468 см^{-1} , где могут быть локализованы частоты валентных колебаний связей С–С и С–О в алифатическом углероде, а также частоты валентных колебаний С–F связи во фторированных формах углерода [12]. В спектре регистрируются индивидуальные пики при 1221 и 1156 см^{-1} , присущие валентным колебаниям CF_2 групп в ПТФЭ [13], а также присутствует широкая полоса с максимумом при 726 см^{-1} , которая может соответствовать деформационным колебаниям случайных молекулярных цепочек в аморфной фазе дефектного ПТФЭ [14]. Малоинтенсивные полосы при 1372 см^{-1} и 1335 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям концевой группы с двойной связью $\text{CF}=\text{CF}_2$, полоса при 1287 см^{-1} соответствует полосе растяжения связи С–F [14]. В спектре наблюдается полоса с максимумом при 1659 см^{-1} , которая относится к колебаниям молекул воды, адсорбированных матрицей КВг или самим образцом. На фоне этой полосы просматривается пик с максимумом при 1589 см^{-1} , соответствующий колебаниям двойных связей гексагональных групп в плоскости атомарных слоев графита [15]. Данные ИК спектроскопии согласуются с данными РФА и РФЭС о наличии в образце 1 ПТФЭ фторированного углерода и CoF_2 и указывают на присутствие в веществе образца графитизированных областей.

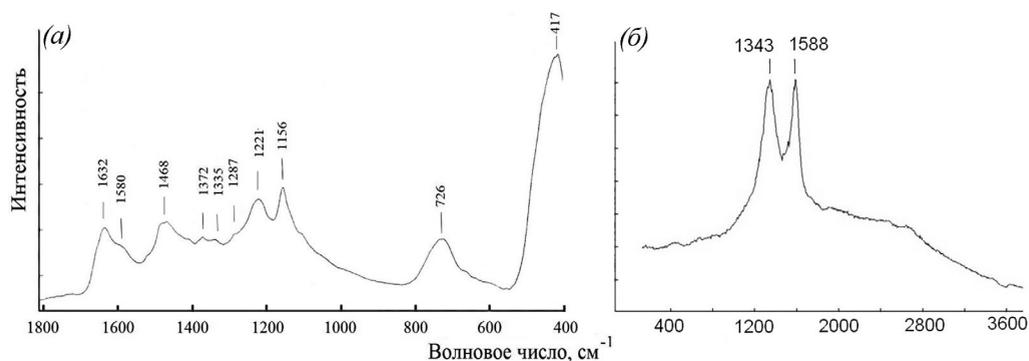


Рис. 3. ИК (а) и КР (б) спектры образца 1

КР спектр образца 1 (рис. 3, б) содержит характерные G и D линии, которые отвечают наличию в образце графитизированных областей с разупорядочением структуры [16]. По приблизительной оценке, проведенной нами по формуле F. Tuinstra и J. Koenig [17] $L \approx 4,4 (I_G / I_D)$, где L – размеры области, I_G и I_D – интенсивности пиков G и D, линейные размеры этих областей равны $\sim 4,4$ нм, т.е. области являются наноразмерными.

Выводы по строению и составу образца 1. При использовании кобальтовых электродов и фторопласта в плазме импульсного высоковольтного разряда получен образец 1 в виде нанокompозита, содержащего нанокристаллы CoF_2 , распределенные по своим размерам в двух интервалах 20–100 нм и 3–10 нм. Другими компонентами композита являются наноразмерные разупорядоченные графитизированные области, фторированный углерод и ПТФЭ.

Магнитные свойства образца 1. Магнитные свойства образца 1 изучались методами СКВИД магнитометрии. Получены температурные $M(T)$ и полевые $M(H)$ зависимости намагниченности. Зависимости $M(T)$ образца 1 снимались в двух стандартных режимах при нагревании в нулевом магнитном поле (режим ZFC) и после приложения магнитного поля при охлаждении (режим FC) (рис. 4). Известно, что зависимости $M(T)$ позволяют определять температуры магнитных фазовых переходов, исходя из положения максимума характерного пика на этих зависимостях, в том числе температуру перехода CoF_2 в антиферромагнитную фазу (АФМ) [6]. На зависимостях и FC, и ZFC образца 1 присутствуют два пика (рис. 4, б, в). Каждый

из них свидетельствует о фазовом переходе. Один из пиков указывает на фазовый переход, происходящий при разных температурах: при нагревании образца – $T_{N1}^+ = 38,2$ К и при его охлаждении – $T_{N1}^- = 37,3$ К (рис. 4, б). Другой пик обозначает еще один фазовый переход – при $T_{N2} = 2,84$ К, положение этого пика одинаково и при охлаждении, и нагревании образца 1 (рис. 4, в). Температуры T_{N1}^+ и T_{N1}^- 38,2 К и 37,3 К близки к значению температуры перехода из антиферромагнитной фазы в парамагнитную фазу (АФМ) фазу $T_N = 37,7$ К для макроскопических образцов CoF_2 , и, очевидно, отвечают переходу в АФМ фазу (37,3 К) и обратно (38,2 К) нанокристаллов CoF_2 , содержащихся в образце 1. Различие между температурами T_{N1}^+ и T_{N1}^- может быть связано с тем, что они соответствуют фазовому переходу первого рода. Пик при температуре $T_{N2} = 2,84$ К тоже можно отнести к фазовому переходу нанокристаллов CoF_2 в АФМ состояние и обратно, учитывая известное влияние на температуру перехода в АФМ фазу наноразмеров кристаллов [6–10] и тот факт, что наночастицы CoF_2 в образце 1 распределены по своим размерам в двух различных интервалах – 20–100 нм и 3–10 нм. При этом, надо полагать, что более крупные нанокристаллы CoF_2 , имеющие размеры в интервале 20–100 нм, слабо проявляют наноразмерные особенности по отношению к сдвигу температуры T_{N2} и их температура фазового перехода в АФМ фазу T_{N1} близка к температуре перехода в макроскопических кристаллах, в то время как в намного более мелких нанокристаллах CoF_2 , имеющих размеры из интервала 3–10 нм, фазовый переход в АФМ фазу происходит при значительно более низкой температуре.

Еще один результат наблюдения $M(T)$ указывает на расхождение зависимостей FC и ZFC – их температурный гистерезис (рис. 4). В общем случае проявление такого гистерезиса может быть объяснено наличием метастабильного состояния, формирующегося во внешнем магнитном поле при взаимодействии магнитных

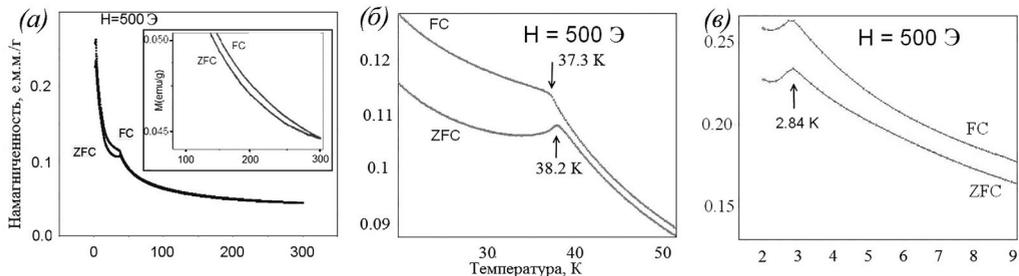


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности образца 1 (а), б, в – увеличенные участки зависимости а

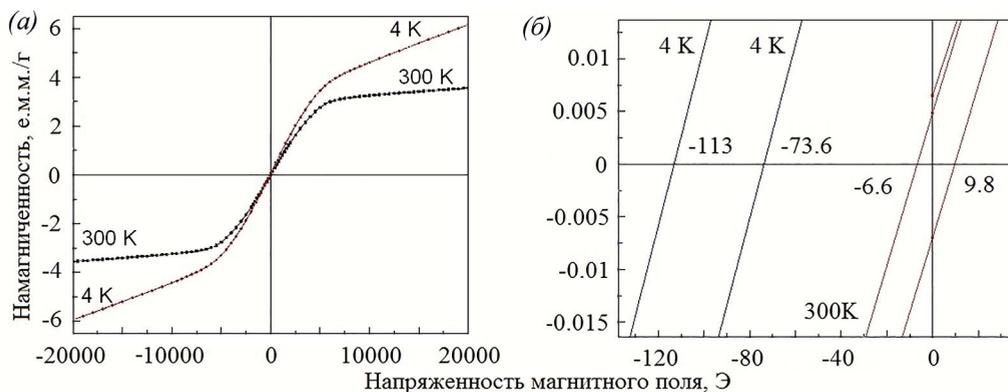


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности образца 1 (а), б – увеличенные участки зависимости а

моментов наночастиц, в данном случае возникающих из-за нескомпенсированности спинов на их поверхности. Расхождение кривых FC и ZFC характерно для состояний спинового стекла или однодоменных частиц, переходящих в состояние с блокировкой магнитного момента. Конкретный механизм такого расхождения, отмеченный для образца 1, требует дополнительных экспериментов.

На рис. 5 приведены полевые зависимости намагниченности образца 1. Видно, что при $T = 4$ К наблюдается петля магнитного гистерезиса, которая сдвинута в область отрицательных магнитных полей ($H_c^- = -113$ Э, $H_c^+ = -73,6$ Э, величина гистерезиса $\Delta H = 39,4$ Э). Существование петли гистерезиса может быть объяснено наличием на поверхности наночастиц CoF_2 нескомпенсированных спинов, формирующих ферромагнитное состояние (ФМ). Ядро наночастиц находится ниже T_N в АФМ состоянии. В результате между ядром и оболочкой возникает смещающее обменное взаимодействие АФМ/ФМ (AFM/FM) [18], приводящее к сдвигу петли гистерезиса.

Следует отметить, что при $T = 300$ К тоже наблюдается, хотя и малый по величине, магнитный гистерезис зависимости $M(H)$ ($\Delta H = 3,2$ Э). Для макроскопического CoF_2 это неожиданное явление, так как известно, что CoF_2 при $T = 300$ К находится в парамагнитном состоянии [6]. Возможно, в образце 1 при 300 К существуют достаточно малые по размеру наночастицы CoF_2 , в которых из-за размерных эффектов уже при $T = 300$ К формируется ФМ состояние.

Выводы по фазовому переходу и магнитному состоянию образца 1. В образце 1 наноразмерные особенности нанокристаллов CoF_2 проявляются в существовании ниже T_N смещающего обменного взаимодействия между АФМ ядром и ФМ оболочкой кристаллов и в сдвиге температуры Нееля в область более низких значений по сравнению с T_N в макрокристаллах. Сдвиг существенно различен для нанокристаллов размерами в единицы нанометров и размерами в десятки нанометров. Во внешнем магнитном поле при взаимодействии магнитных моментов различных наночастиц CoF_2 в образце 1 формируется метастабильное состояние.

Образец 2 получен после прокаливания образца 1 на воздухе, при 500°C в течение 1 ч. Так же, как и образец 1, он представлен в виде рыхлого порошка. Из данных ЭСМ следует, что образец 2 составляют нанокристаллы размерами 20–100 нм (рис. 6, а). Из данных ПЭМ видно, что на фоне нанокристаллов таких размеров рассеяны более мелкие частицы размерами менее 10 нм (рис. 6, б). Спектр РФА образца 2 отвечает спектру Co_3O_4 (рис. 7). Из совместного рассмотрения данных ЭСМ, ПЭМ и РФА следует вывод, что после прокаливания образца 1 нанокристаллы CoF_2 переходят в нанокристаллы Co_3O_4 , сохраняя свои размеры и распределение по размерам в двух различных интервалах.

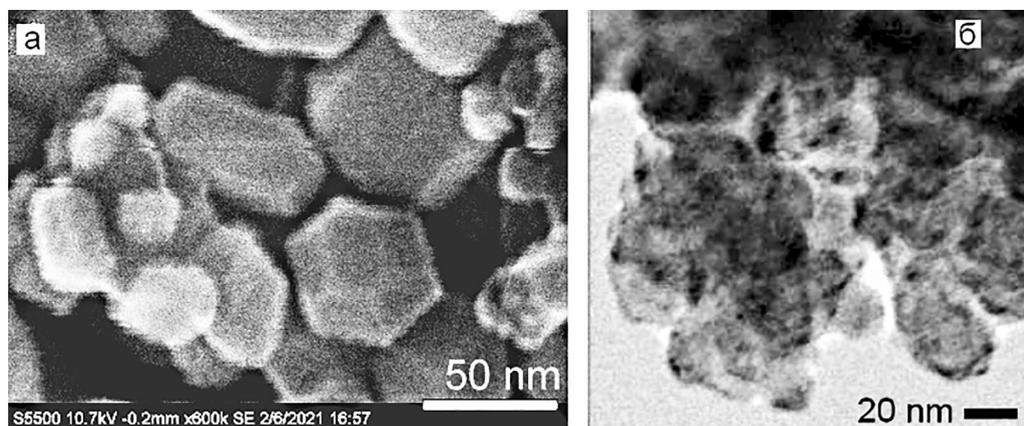


Рис. 6. ЭСМ (а) и ПЭМ (б) изображения образца 2

ИК спектр образца 2 отвечает спектру Co_3O_4 – полосы при 659 см^{-1} и 558 см^{-1} [19] (рис. 8, *a*) и подтверждает данные РФА. РФЭС данные указывают, что в поверхностном слое образца 2 кроме Co_3O_4 присутствует углерод (см. таблицу). Вероятно, он локализуется на поверхности нанокристаллов в виде пленки, имеющей нанометровую толщину, поэтому ИК спектрометру не хватает чувствительности для ее обнаружения. Метод же РФЭС обнаруживает углерод, так как известная глубина РФЭС анализа менее 10 нм.

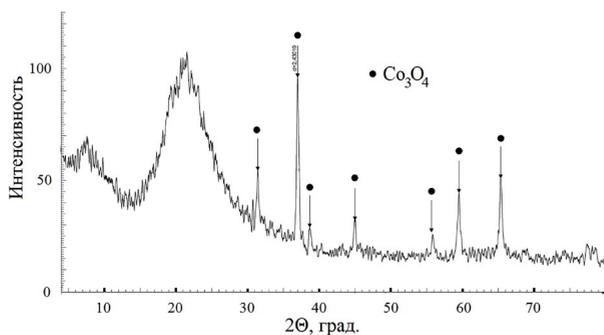


Рис. 7. РФА спектр образца 2

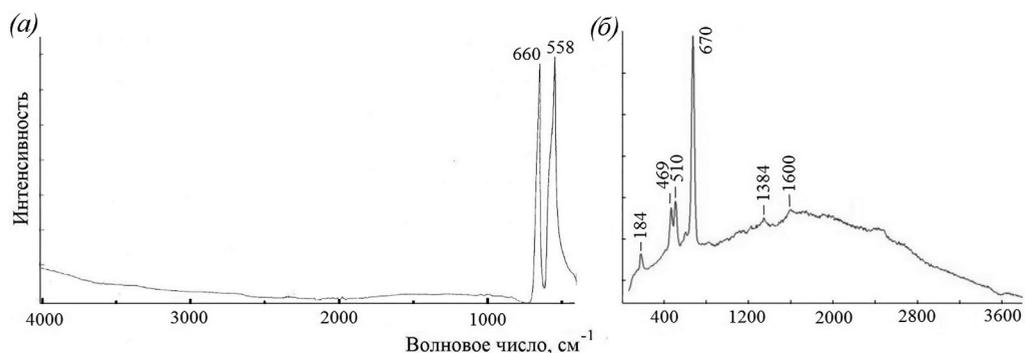


Рис. 8. ИК (*a*) и КР (*б*) спектры образца 2

КР спектр образца 2 содержит интенсивный спектр Co_3O_4 – полосы при 184 см^{-1} , 469 , 510 , 670 см^{-1} (рис. 8, *б*) [20], кроме этого, в спектре просматриваются малоинтенсивные полосы от разупорядоченных графитизированных областей при 1348 и 1600 см^{-1} [16]. С учетом КР данных можно сделать вывод, что предполагаемая выше углеродная пленка, находящаяся на поверхности нанокристаллов, графитизирована.

Выводы по строению и составу образца 2. Образец 2 представлен в виде нанодисперсного порошка, состоящего из нанокристаллов Co_3O_4 . Нанокристаллы распределены по своим размерам в двух интервалах – $20\text{--}100\text{ нм}$ и 10 нм и менее. В состав образца входит графитизированная углеродная составляющая, которая представлена в виде тонкой пленки, вероятно, покрывающей поверхность нанокристаллов.

Магнитные свойства образца 2. Так же, как и в образце 1, на полевых зависимостях намагниченности образца 2, записанных при $T = 4\text{ К}$, наблюдается петля магнитного гистерезиса (рис. 9, *a, б*), которая сдвинута в область отрицательных магнитных полей ($H_c^- = -316\text{ Э}$, $H_c^+ = -81\text{ Э}$, величина гистерезиса $\Delta H = 245\text{ Э}$). Сдвиг петли гистерезиса объясняется смещающим магнитным взаимодействием между АФМ ядром и ФМ оболочкой нанокристаллов Co_3O_4 .

На зависимостях FC и ZFC образца 2, так же, как и в образце 1, присутствуют пики в области перехода из парамагнитной фазы в фазу с антиферромагнитным упорядочением (пик на FC) и обратно (пик на ZFC) [7–10] (рис. 10). Особенностью образца 2 является наличие в каждом случае как минимум двух перекрывающихся пиков, которые проявляются на зависимости FC при $T_1 = 35,4\text{ К}$ и $T_2 = 27,4\text{ К}$

(рис. 10, б) и на зависимости ZFC при $T_3 = 33,8$ К и $T_4 = 37,5$ К (рис. 10, в). Реально предположить, что такая двухпиковость связана с различными температурами фазовых переходов в наночастицах Co_3O_4 , имеющих разные размеры, укладываемые в двух разных интервалах – в интервале 20–100 нм и в интервале, содержащем частицы размерами менее 10 нм. В пользу этого говорят значения температур T_1 и T_2 , не сильно отличающиеся от T_N , известных из литературы для наночастиц Co_3O_4 , имеющих размеры, близкие к размерам частиц Co_3O_4 образца 2, принадлежащих к двум разным вышеупомянутым интервалам. Так, для наночастиц размерами ~30 нм T_N равно 37 К [9], для частиц размерами менее 2 нм – около 25 К [7], и эти значения сравнимы по величине соответственно с T_1 и T_2 . Следует отметить, что сравнимое по величине раздвоение пика на $M(T)$ и положение пиков, отвечающих переходу Co_3O_4 в АФМ фазу, возможно и по другой причине, если в наночастицах формируется АФМ (AFM) ядро, покрытое двумерной оболочкой, находящейся в состоянии разбавленного антиферромагнетика (2dDAFF) [10]. При этом ядро и оболочка испытывают независимые фазовые превращения при разных температурах. Такой механизм раздвоения фазового перехода при температурах, близких к T_1 и T_2 , ожидается для наночастиц Co_3O_4 размерами менее 8 нм [10]. В образце 2 есть частицы таких размеров. Возможно, раздвоения пиков, происходящие по обсужденным выше двум причинам, накладываются друг на друга.

Температуры переходов нанокристаллов Co_3O_4 образца 2 при всех рассмотренных выше условиях сдвинуты в область более низких значений относительно температуры перехода в антиферромагнитную фазу макроскопических кристаллов Co_3O_4 , равной $T_N = 40,2$ К [8, 9].

Так же, как и в образце 1, в образце 2 наблюдается температурный гистерезис зависимостей FC и ZFC (рис. 10, а), указывающий на формирование во внешнем

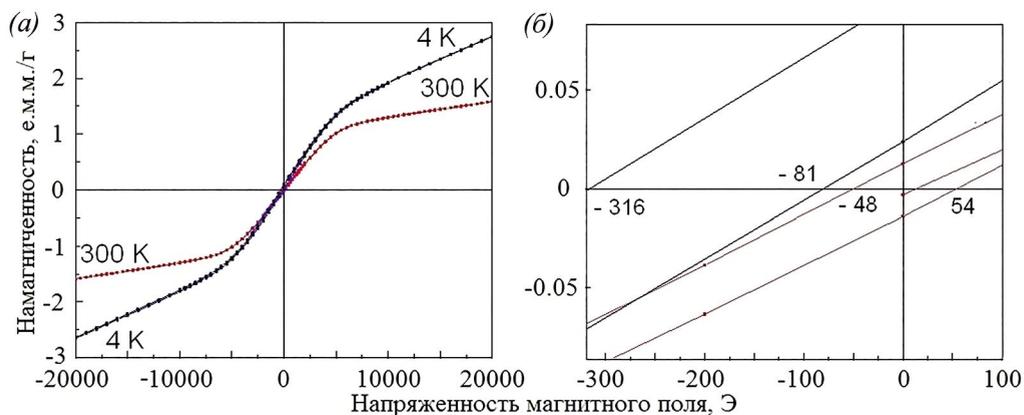


Рис. 9. Полевые зависимости намагниченности образца 2 (а), б – увеличенные участки зависимости а

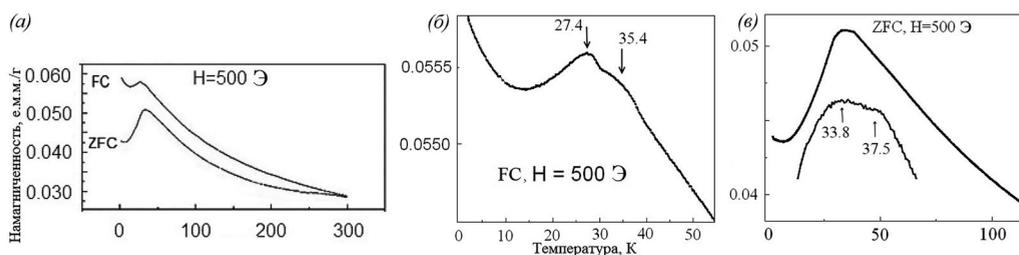


Рис. 10. Температурная зависимость намагниченности образца 2 (а), б, в – увеличенные участки зависимости а. Показана увеличенная вершина пика (в)

магнитном поле магнитного метастабильного состояния. Конкретный механизм возникновения этого состояния требует дополнительных экспериментов.

Выводы по фазовому переходу и магнитному состоянию образца 2. Переход образца 2 в состояние с АФМ фазой и обратно происходит при двух различных температурах, меньших по величине, чем температура Нееля для макрокристаллов Co_3O_4 . Наноразмерные особенности нанокристаллов Co_3O_4 с размерами в интервале 2–100 нм проявляются в существовании ниже T_N смещающего обменного взаимодействия между АФМ ядром и ФМ оболочкой. Кристаллы, имеющие размеры менее 8 нм, могут иметь АФМ ядро, покрытое оболочкой, находящейся в состоянии двумерного разбавленного антиферромагнетика. Во внешнем магнитном поле при взаимодействии магнитных моментов различных наночастиц Co_3O_4 в образце 2 формируется метастабильное состояние.

Заключение

В плазме импульсного высоковольтного разряда синтезирован порошковый наноккомпозит $\text{CoF}_2/\text{CF}/\text{C}/\text{PTFE}$, содержащий нанокристаллы CoF_2 , распределенные по размерам в двух интервалах –20–100 нм и 3–10 нм. После прокаливания наноккомпозит переходит в нанодисперсный порошок, состоящий из нанокристаллов Co_3O_4 , распределенных по размерам в таких же интервалах. Полученные нанокристаллы CoF_2 и Co_3O_4 ниже T_N находятся в состоянии с АФМ ядром и ФМ оболочкой. В нанокристаллах Co_3O_4 размерами менее 8 нм, возможно, формируется АФМ ядро с оболочкой, находящейся в состоянии двумерного разбавленного антиферромагнетика. Температуры переходов в АФМ фазу полученных нанокристаллов сдвинуты в область низких температур и имеют два значения. Сдвиг температуры перехода в АФМ состояние для нанокристаллов меньших 10 нм намного больше в CoF_2 , чем в Co_3O_4 (соответственно 39,4 К и 12,8 К). Во внешнем магнитном поле в полученных образцах формируется метастабильное магнитное состояние.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Kuryavyi V.G., Buznik V.M., Ustinov A. Yu., Sukhoverkhov S.A., Pavlov A.D., Slobodyuk A.B., Tkachenko I.A., Kvach A.A., Kaidalova T.A. Nanocomposite Synthesized in Plasma of Pulse High-Voltage Discharge Initiated between Copper Electrodes in the Presence of Fluoroplast // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. Vol. 10, N1. P. 184–194.
2. Kuryavyi V.G., Zverev G.A., Tkachenko I.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Ustinov A. Yu., Bouznik V.M. Nanocomposite Obtained in the Plasma of a Pulsed High Voltage Discharge Using Nickel Electrodes and PTFE // *Adv. Nano Res.* 2021. Vol. 1, iss. 1. P. 10–26.
3. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sokolov A.A., Kuryavyi V.G., Ustinov A. Yu., Kaidalova T.A., Sinebryukhov S.L. Nanostructured composite $\text{FeOF}-\text{FeF}_3$ as anode material for Li-ion battery: the original method of pulsed high-voltage discharge // *Solid State Phenomena.* 2016. Vol. 245. P. 109–115.
4. Курявый В.Г., Бузник В.М., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В., Павлов А.Д. Нанодисперсный Pt/C катализатор и наноразмерный ПТФЭ, полученные после обработки ПТФЭ Ф4 в плазме импульсного высоковольтного разряда // *Вестн. ДВО РАН.* 2016. № 6. С. 41–47.
5. Курявый В.Г., Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Слободюк А.Б., Зверев Г.А., Бузник В.М. Преобразования фторопластового вещества при обработке фторопласта в плазме импульсного высоковольтного разряда и при последующем прокаливании // *Вестн. ДВО РАН.* 2022. № 6. С. 66–76.
6. Astrov D.N., Borovik-Romanov A.S., Orlova M.P. Magnetic properties of cobalt fluoride in the antiferromagnetic state // *J. Exp. Theor. Phys.* 1957. Vol. 33. P. 812–815.
7. Salah A. Makhlof. Magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles // *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2002. Vol. 246. P. 184–190.
8. Roth W.L. The magnetic structure of Co_3O_4 // *J. Phys. Chem. Solids.* 1964. Vol. 25, iss. 1. P. 1–10.
9. Zhu H.T., Luo J., Liang J.K., Rao G.H., Li J.B., Zhang J.Y., Du Z.M. Synthesis and magnetic properties of antiferromagnetic Co_3O_4 nanoparticles // *Physica B: Condensed Matter.* 2008. Vol. 403, iss. 18. P. 3141–3145.

10. Benitez M.J., Petracic O., Tuysuz H., Schuth F., Zabel H. Decoupling of magnetic core and shell contributions in antiferromagnetic Co₃O₄ nanostructures // *EPL*. 2009. Vol. 88. 27004.
11. Vilakazi B.M. A thermogravimetric investigation into the synthesis of cobalt fluoride. Pretoria, 2018. 105 p.
12. Mitkin V.N. Types of inorganic fluorocarbon polymer materials and structure–property correlation problems // *J. Struct. Chem.* 2003. Vol. 44, N1. P. 82–115.
13. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. Металлополимерные композиты: получение, свойства, применение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с.
14. Андреев М.Н., Ребров А.К., Сафонов А.И., Тимошенко Н.И. Исследование процессов осаждения тонких тефлоновых пленок газоструйным методом // *Вестн. НГУ. Серия: Физика*. 2007. Т. 2, вып. 4. С. 65–62.
15. Setton R., Bernier P., Lefrant S. Carbon molecules and materials. L.; N.Y.: Taylor and Francis, 2002. 489 p.
16. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid State Comm.* 2007. Vol. 143, iss. 1/2. P. 47–57.
17. Tuinstra F., Koenig J. Raman spectrum of graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53, N3. P. 1126–1130.
18. Meiklejohn W.H., Bean C.P. New magnetic anisotropy // *Phys. Rev.* 1956. Vol. 102. P. 1413–1414.
19. Tang C.W., Wang C.B., Chien S.H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR // *Raman, TPR and TG-MS*. 2008. Vol. 473, iss. 1/2. P. 68–73.
20. Diallo A., Beye A.C., Doyle T.B., Park E., Maaza M. Green synthesis of Co₃O₄ nanoparticles via *Aspalathus linearis*: Physical properties // *Green Chem. Lett. Rev.* 2015. Vol. 8, N3/4. P. 30–36.

REFERENCES

1. Kuryavyi V.G., Buznik V.M., Ustinov A. Yu., Sukhoverkhov S.A., Pavlov A.D., Slobodyuk A.B., Tkachenko I.A., Kvach A.A., Kaidalova T.A. Nanocomposite Synthesized in Plasma of Pulse High-Voltage Discharge Initiated between Copper Electrodes in the Presence of Fluoroplast. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019;10(1):184–194.
2. Kuryavyi V.G., Zverev G.A., Tkachenko I.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Ustinov A. Yu., Bouzник V.M. Nanocomposite Obtained in the Plasma of a Pulsed High Voltage Discharge Using Nickel Electrodes and PTFE. *Advanced Nano Research*. 2021;1(1):10–26.
3. Opra D.P., Gnednikov S.V., Sokolov A.A., Kuryavyi V.G., Ustinov A. Yu., Kaidalova T.A., Sinebryukhov S.L. Nanostructured composite FeOF–FeF₃ as anode material for Li-ion battery: the original method of pulsed high-voltage discharge. *Solid State Phenomena*. 2016; 245:109–115.
4. Kuryavyi V.G., Bouzник V.M., Ustinov A. Yu., Lukiyanchuk I.V., Pavlov A.D. Nanodispersed Pt/C catalyst and nanosized polytetrafluoroethylene fabricated after treatment of PTFE F4 in pulse high-voltage discharge plasma *Vestnik of the FEB RAS*. 2016;(6):41–47. (In Russ.).
5. Kuryavyi V.G., Pavlov A.D., Suhoverhov S.V., Slobodyuk A.B., Zverev G.A., Bouzник V.M. Transformations of a fluoroplastics substance during the processing of fluoroplast in a plasma of the pulsed high-voltage discharge and subsequent calcination. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6):66–76. (In Russ.).
6. Astrov D.N., Borovik-Romanov A.S., Orlova M.P. Magnetic properties of cobalt fluoride in the antiferromagnetic state. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1957; 33:812–815.
7. Salah A. Makhlof. Magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002; 246:184–190.
8. Roth W.L. The magnetic structure of Co₃O₄. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1964;25(1):1–10.
9. Zhu H.T., Luo J., Liang J.K., Rao G.H., Li J.B., Zhang J.Y., Du Z.M. Synthesis and magnetic properties of antiferromagnetic Co₃O₄ nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*. 2008;403(18):3141–3145.
10. Benitez M.J., Petracic O., Tuysuz H., Schuth F., Zabel H. Decoupling of magnetic core and shell contributions in antiferromagnetic Co₃O₄ nanostructures. *EPL*. 2009;88. 27004.
11. Vilakazi B.M. A thermogravimetric investigation into the synthesis of cobalt fluoride. Pretoria; 2018. 105 p.
12. Mitkin V.N. Types of inorganic fluorocarbon polymer materials and structure–property correlation problems. *Journal of Structural Chemistry*. 2003;44(1):82–115.
13. Bouzник V.M., Fomin V.M., Alchimov A.P. et al. Metallopolimernye kompozity: poluchenie, svoistva, primeneniye = [Metal-polymer composites: obtaining, properties, application]. Novosibirsk: SB RAS; 2005. 260 s. (In Russ.).
14. Andreev M.N., Rebrov A.K., Safonov A.I., Timoshenko N.I. Issledovanie processov osazhdeniya tonkih teflonovykh plenok gazostrujnym metodom. *Vestnik NGU, Seriya: Fizika*. 2007;2(4):65–62. (In Russ.).
15. Setton R., Bernier P., Lefrant S. Carbon molecules and materials. L.-N.Y.: Taylor and Francis; 2002. 489 p.

16. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*. 2007;143(1/2):47–57.
17. Tuinstra F., Koenig J. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*. 1970;53(3):1126–1130.
18. Meiklejohn W.H., Bean C.P. New magnetic anisotropy. *Physical Review*. 1956; 102:1413–1414.
19. Tang C.W., Wang C.B., Chien S.H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR. *Raman, TPR and TG-MS*. 2008;473(1/2):68–73.
20. Diallo A., Beye A.C., Doyle T.B., Park E., Maaza M. Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via *Aspalathus linearis*: Physical properties. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2015;8(3/4):30–36.

Научная статья
УДК 537.635+538.915+548.4
DOI: 10.31857/S0869769824010099
EDN: leevvq

Электронный парамагнитный резонанс на примесных ионах меди в трититанате натрия с иерархической двухуровневой архитектурой

Д. А. Сарицкий, А. М. Зиатдинов[✉], В. В. Железнов,
Д. П. Опра, С. В. Гнеденков

Денис Алексеевич Сарицкий
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
denissaricki@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0006-2195-1042>

Альберт Муктасимович Зиатдинов
доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
ziatdinov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7917-9207>

Вениамин Викторович Железнов
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
zhvv53@mail.ru

Денис Павлович Опра
кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
заведующий лабораторией
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
dp.opra@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

Сергей Васильевич Гнеденков
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, директор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
svg21@hotmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. Представлены результаты исследований электронного парамагнитного резонанса на примесных ионах меди в трититанате натрия ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) с иерархической двухуровневой архитектурой, потенциально пригодного для использования в качестве отрицательных элек-

тродов натрий-ионных аккумуляторов. Основной акцент в работе был сделан на выявление магнитно-неэквивалентных центров примесного иона меди, установление позиций этих центров в кристаллической решетке, определение характера их распределений в объеме образца, а также на выяснение механизмов зарядовой компенсации при алиовалентных замещениях. Для ионов Cu^{2+} в позициях замещения Ti^{4+} была оценена делокализация спиновой плотности с нижней атомной орбитали $d_{x^2-y^2}$ на σ -орбитали ближайших экваториальных ионов кислорода.

Ключевые слова: электронный парамагнитный резонанс, трититанат натрия, Cu^{2+} , зарядовая компенсация, молекулярные орбитали

Для цитирования: Саритский Д. А., Зиятдинов А. М., Железнов В. В., Опра Д. П., Гнеденков С. В. Электронный парамагнитный резонанс на примесных ионах меди в трититанате натрия с иерархической двухуровневой архитектурой // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 126–143. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010099>. EDN: leevvq

Благодарности. Авторы признательны Н. С. Саенко (Институт химии ДВО РАН) за помощь при записи спектров.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственных заданий Института химии ДВО РАН (проект FWFN(0205)-2022-0003).

Original article

Electron paramagnetic resonance on impurity copper ions in sodium trititanate with a hierarchical two-level architecture

D. A. Saritsky, A. M. Ziatdinov, V. V. Zheleznov, D. P. Opra, S. V. Gnedenkov

Denis A. Saritsky

Junior Researcher

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

denissaricki@mail.ru

<https://orcid.org/0009-0006-2195-1042>

Albert M. Ziatdinov

Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, Chief Researcher,

Head of the Laboratory

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

ziatdinov@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-7917-9207>

Veniamin V. Zheleznov

Doctor of Sciences in Chemistry, Leading Researcher

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

zhvv53@mail.ru

Denis P. Opra

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher,

Head of the Laboratory

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

dp.opra@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

Sergey V. Gnedenkov

Corresponding Member of the RAS, Doctor of Sciences in Chemistry,

Professor, Director

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

svg21@hotmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. The results of studies of electron paramagnetic resonance on impurity copper ions in sodium trititanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) with a hierarchical two-level architecture, potentially suitable for use as negative electrodes of sodium-ion batteries, are presented. The main emphasis in the work was placed on the identification of magnetically different centers of the impurity copper ion, establishing the positions of these centers in the crystal lattice, determining the nature of their distributions in the volume of the sample, and elucidating the charge compensation mechanism for aliovalent substitutions. For Cu^{2+} ions in positions of Ti^{4+} substitution, the degree of a spin density delocalization from the bottom $d_{x^2-y^2}$ orbital to the σ -orbitals of the nearest equatorial oxygen ions was estimated.

Keywords: electron paramagnetic resonance, sodium trititanate, Cu^{2+} , charge compensation, molecular orbitals

For citation: Saritsky D. A., Ziatdinov A. M., Zheleznov V. V., Opra D. P., Gnedenkov S. V. Electron paramagnetic resonance on impurity copper ions in sodium trititanate with a hierarchical two-level architecture. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1): 126–143. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010099>. EDN: leevvq

Acknowledgment. The authors are grateful to N.S. Saenko (Institute of Chemistry, FEB RAS) for help in recording the spectra.

Funding. The work was carried out within the framework of state assignments to the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Science (projects: No. FWFN(0205)-2022-0003).

Введение

Для решения проблем экологии и поддержания экономического роста современного общества актуален поиск новых эффективных материалов и технологий для хранения энергии. На сегодняшний день одним из основных способов хранения энергии является электрохимический. Во многих работах было продемонстрировано [1–5], что в этом направлении перспективно использование материалов с иерархической структурной организацией благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам.

Некоторые координационные соединения четырехвалентного титана, электрохимическую активность в которых обеспечивает редокс-пара $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, потенциально пригодны для использования в качестве отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов [4–8]. К этим соединениям относятся и различные модификации трититаната натрия (химическая формула: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), в том числе имеющие иерархическую двухуровневую (микро/нано) архитектуру, составленную из тонкостенных нанотрубок [4, 5]. Недостаток $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ – большая ширина запрещенной зоны, которая, согласно литературным данным [9–16], находится в интервале от 3,37 до 3,85 эВ. Следствием этого является низкая электронная проводимость трититаната натрия, что препятствует непосредственному его применению в качестве электродного материала. Существуют разные способы влияния на ширину запрещенной зоны полупроводника, приводящие к изменению связанных с ней электрофизических характеристик образца. Одним из них является так называемое легирование – преднамеренное введение в полупроводник примесей [17–21]. Основной причиной изменения ширины запрещенной зоны полупроводника при легировании является изменение при этом характеристик его кристаллической

решетки, которые в некоторых случаях приводят к появлению примесной зоны, перекрывающейся с валентной зоной или с зоной проводимости.

Разработке реалистичных моделей влияния конкретного примесного иона на ширину запрещенной зоны и электрофизические характеристики полупроводника, очевидно, должны предшествовать работы по определению его валентных и спиновых состояний в образце, типов центров данного валентного и/или спинового состояния и характера их распределения в объеме образца, а также механизмов зарядовой компенсации при алиовалентных замещениях. Настоящая работа посвящена исследованию методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов трититаната натрия, легированных ионами меди, с акцентом на получение знаний по всем вышеперечисленным аспектам строения легированных материалов.

Объекты и методы исследований

Нелегированные порошки трититаната натрия были синтезированы методом однореакторной гидротермальной синтетической процедуры. Синтез порошков трититаната натрия, легированных различным количеством меди, был выполнен этим же способом. В начале указанного синтеза TiCl_4 (1 мл) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (35, 45, 60, 65, 100 и 130 мг) смешивали в среде 10 М раствора NaOH (75 мл) в присутствии 36% H_2O_2 . Полученные смеси помещали в реактор-автоклав объемом 100 мл и выдерживали при температуре 180°C в течение 18 ч. Затем реакционную смесь отфильтровывали с помощью бумажного фильтра. Осадок промывали 8–10 раз по 50 мл деионизированной водой (~17,4 МОм·см) до нейтральной реакции и сушили на воздухе при 120 °С в течение 2 ч. Финальную термообработку продукта проводили при 500 °С на протяжении 2 ч. Далее в тексте продукты синтеза, с учетом концентрации допирующего прекурсора x , обозначены как НТО-Сu- x , где $x = 35, 45, 60, 65, 100$ и 130 мг.

Согласно данным рентгеновского фазового анализа, в образцах трититаната натрия, синтезированных методом гидротермальной технологии, доминирует кристаллическая фаза трититаната натрия, относящаяся к моноклинной пространственной группе $P2_1/m$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 9,3987 \text{ \AA}$, $b = 3,7566 \text{ \AA}$, $c = 11,0272 \text{ \AA}$, $\beta = 101,6^\circ$. На микроскопических изображениях частицы образцов выглядят как «микроцветки», составленные из наночастиц трубчатой и листообразной формы. Внешний диаметр большинства нанотрубок равен 30–40 нм, толщина стенок составляет 2–3 нм, длина достигает нескольких сотен нанометров. Толщина нанолистов составляет несколько нанометров.

Производные поглощения энергии микроволнового поля по магнитному полю (спектры ЭПР) порошков трититаната натрия, легированных различным количеством ионов меди, были записаны на приборе JES-X330 (фирма JEOL, Япония) в X-диапазоне рабочей частоты. Мощность микроволнового поля при записи спектров была 1,00 мВт, магнитное поле (B) разворачивалось в диапазонах 0–500 мТл и модулировалось с частотой 100 кГц. Температурно-зависящие измерения проводили в непрерывном потоке газообразного азота, используя стандартный блок переменной температуры ES-13060 DVT5 (фирма JEOL, Япония).

Компьютерный анализ спектров выполнили с помощью программного пакета EasySpin, написанного на языке MATLAB.

Экспериментальные результаты

На рис. 1, dI представлены первые производные поглощения энергии микроволнового поля по постоянному магнитному полю порошков $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, легированных различным количеством меди и кальцинированных при 500°C. На рис. 2, dI

показано влияние температуры на спектр ЭПР образца с наименьшим содержанием меди ($x = 35$ мг). Все представленные на этих рисунках спектры содержат интенсивную широкую асимметричную резонансную полосу. Волнистость контура этой полосы, наиболее выраженная в спектрах образцов с малым содержанием примеси (рис. 2, *d1*), указывает на наличие у нее структуры. Для разрешения перекрывающихся резонансов были записаны вторые производные поглощения микроволнового поля. Их контуры (рис. 1, *d2* и рис. 2, *d2*) подтверждают предположение о многокомпонентности спектров ЭПР исследуемых образцов. Независимо от содержания примеси в образце и температуры, при которой проводились измерения, характерные особенности производных поглощения микроволнового поля имеют место при одних и тех же значениях внешнего постоянного магнитного поля (рис. 1 и 2).

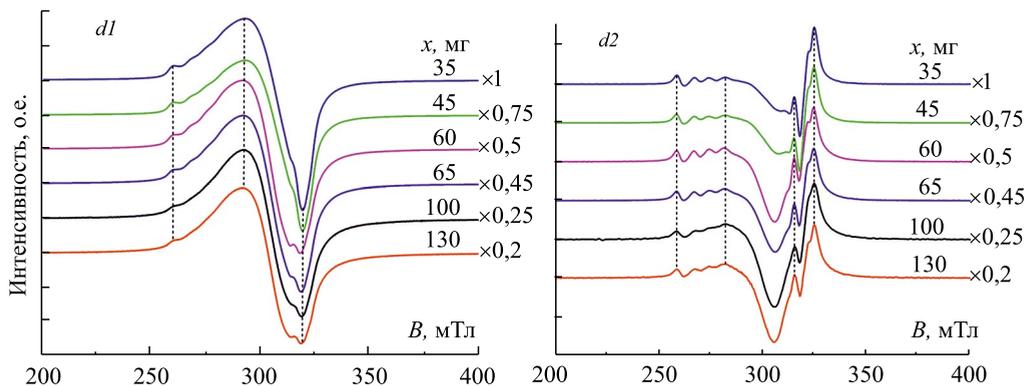


Рис. 1. Контурсы первой (*d1*) и второй (*d2*) производной поглощения энергии микроволнового поля по внешнему магнитному полю порошками NTO-Cu- x ($x = 35, 45, 60, 65, 100$ и 130) при -160°C

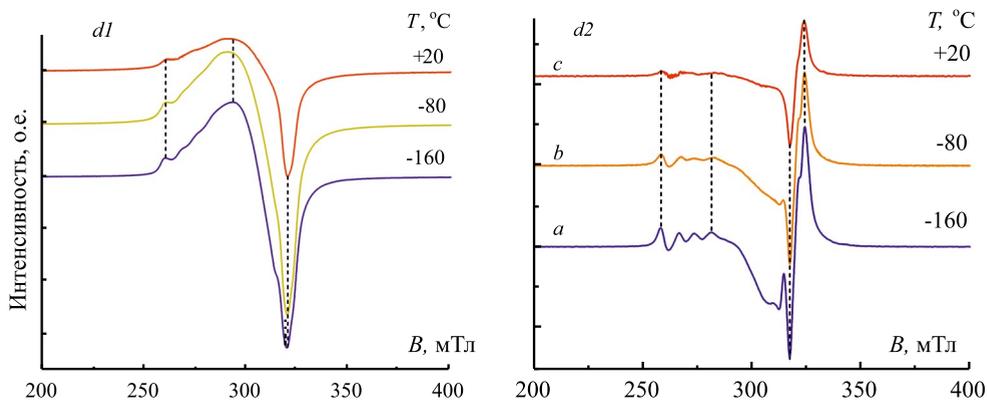


Рис. 2. Контурсы первой (*d1*) и второй (*d2*) производной поглощения микроволнового поля по внешнему магнитному полю порошком NTO-Cu-35 при разных температурах

В изученных образцах при всех температурах исследований качественные виды контуров производных поглощения микроволнового поля характерны для соответствующих контуров порошков трехмерно-разупорядоченных кристаллических частиц, содержащих ионы с электронным спином $S = 1/2$ и ядерным спином $I = 3/2$ в кристаллическом поле с доминирующим осевым искажением [22, 23]. Это позволяет интерпретировать их как контуры спектров ЭПР примесных ионов Cu^{2+} ($3d^9$, $S = 1/2$, $I = 3/2$), находящихся в соответствующем кристаллическом поле. Большую размытость и худшее разрешение экстремумов контуров производных поглощения в образцах с большим содержанием примеси, а в данном образце при более высоких

температурах, особенно заметные в контурах вторых производных поглощения (рис. 1, $d2$ и 2, $d2$), можно объяснить увеличением ширины резонансов на частицах порошка, соответственно вследствие усиления спин-спиновых взаимодействий между примесными ионами и увеличения скорости спин-решеточной релаксации.

Квартет малоинтенсивных экстремумов контуров производных поглощения микроволнового поля на их низкополювом крыле, называемый в профильной литературе «параллельным» спектром (рис. 1 и 2), формируют резонансы на частицах порошка, у которых оси аксиальной (или квазиаксиальной) симметрии кристаллического поля на ионах Cu^{2+} параллельны внешнему магнитному полю либо незначительно от него отклонены [22, 23]. Разреженность квартетной структуры этого спектра (рис. 1, $d2$ и 2, $d2$) свидетельствует о его принадлежности к множеству хорошо диспергированных ионов Cu^{2+} . Увеличение вместе с магнитным полем ширины компонент «параллельного» спектра при одновременном уменьшении их интенсивностей (рис. 1 и 2) наводит на мысль о наличии некоего дополнительного фактора, участвующего в его формировании, иными словами, он не является результатом только суммирования одинаковых резонансов на одинаково ориентированных относительно внешнего магнитного поля частицах порошка. Отметим, что выявленная особенность «параллельного» спектра иона Cu^{2+} в титанате натрия наблюдалась ранее в соответствующих спектрах порошков и некоторых других оксидов, легированных медью (например, в «параллельных» спектрах Cu^{2+} в порошках ZrO_2 [24], SiO_2 [25] и TiO_2 [26]), но ее происхождение не было объяснено.

Интенсивную многокомпонентную структуру в высокополюевой части контуров вторых производных поглощения микроволнового поля, называемую в профильной научной литературе «перпендикулярным» спектром (рис. 1 и 2), формируют резонансы на частицах порошка, у которых аксиальная (или квазиаксиальная) ось кристаллического поля на ионах Cu^{2+} находится в плоскости или вблизи плоскости, перпендикулярной к внешнему магнитному полю [22, 23, 27]. При такой взаимной ориентации магнитного поля и аксиальной (или квазиаксиальной) оси кристаллического поля энергия взаимодействия электронного и ядерного спинов Cu^{2+} и энергия взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра Cu^{2+} с градиентом напряженности электрического поля в области ядра (так называемого квадрупольного взаимодействия) имеют сопоставимые значения [22, 27]. Квадрупольное взаимодействие существенно влияет на структуру спиновых уровней энергии Cu^{2+} в тех частицах порошка, которые формируют «перпендикулярный» спектр. По этой причине путем только качественного анализа этого спектра невозможно установить наличие или отсутствие у кристаллического поля на ионах Cu^{2+} слабой неосевой (ромбической) составляющей.

Анализ экспериментальных результатов

С учетом изложенных в предыдущем разделе результатов качественного анализа спектров ЭПР порошков трититаната натрия, легированных различным количеством меди, их количественный анализ был выполнен в допущении, что спектр ЭПР отдельной частицы порошка описывается стандартным спиновым гамильтонианом вида:

$$\widehat{H} = \sum_{i=x,y,z} \left(\beta \cdot g_i B_i \hat{S}_i + A_i \hat{S}_i \hat{I}_i + P_i \hat{I}_i^2 \right), \quad (1)$$

где β – магнетон Бора, g_i ($i = x, y, z$) – главные (диагональные) компоненты тензора спектроскопического расщепления, B_i ($i = x, y, z$), \hat{S}_i ($i = x, y, z$) и \hat{I}_i ($i = x, y, z$) – проекции вектора напряженности магнитного поля, векторных операторов спинового

момента импульса электрона и ядра на оси координат соответственно, A_i ($i = x, y, z$) и P_i ($i = x, y, z$) – константы, характеризующие соответственно взаимодействие электронного и ядерного спинов и электрического квадрупольного момента ядра Cu^{2+} с градиентом напряженности электрического поля в области ядра при ориентации внешнего магнитного поля вдоль i -ой оси координат. Поскольку $P_x + P_y + P_z = 0$, то последний член в выражении (1) можно привести к виду:

$$\sum_{i=x,y,z} P_i \hat{I}_i^2 = P_{\parallel} \left[\hat{I}_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] + \frac{1}{3} \eta (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2),$$

где $P_{\parallel} = \frac{3}{2} P_z$ и $\eta = \frac{P_x - P_y}{P_z}$ (параметр асимметрии, описывающий отклонение градиента электрического поля от аксиальной симметрии относительно оси z). Отметим также, что $P_{\parallel} = \frac{3(eQ) \cdot (eq)}{4I(2I-1)}$, где e – заряд электрона, I – спин ядра, eQ – электрический квадрупольный момент ядра (величина, характеризующая отклонение распределения электрического заряда в атомном ядре от сферически симметричного, для 63-го и 65-го изотопов меди Q равен соответственно $-0,211 \cdot 10^{-24}$ и $-0,195 \cdot 10^{-24}$ см² [27]), eq – градиент электрического поля в области ядра. Поскольку в изученных образцах спектры ЭПР изотопов $^{63}\text{Cu}^{2+}$ и $^{65}\text{Cu}^{2+}$ не разрешаются, то найденные из экспериментов значения A_i ($i = x, y, z$) и P_{\parallel} следует понимать как: $A_i = {}^{63}k \cdot {}^{63}A_i + {}^{65}k \cdot {}^{65}A_i$ ($i = x, y, z$) и $P_{\parallel} = {}^{63}k \cdot {}^{63}P_{\parallel} + {}^{65}k \cdot {}^{65}P_{\parallel}$, где ${}^n A_i$ и ${}^n P_{\parallel}$ ($n = 63, 65$) – значения соответствующих параметров n -го изотопа меди, а коэффициенты ${}^{63}k = 0,6917$ и ${}^{65}k = 0,3083$ отражают их процентное содержание в природе [27].

Таблица 1

Параметры спинового гамильтониана 1, ширины лоренцевой и гауссовой составляющих фойгтовских контуров резонансов и доли вкладов разных типов центров Cu^{2+} в интегральную интенсивность теоретического спектра, представленного на рис. 3

Тип центра	g_i	A_i , мТл	P_{\parallel}/h , МГц (η)	$eq \cdot 10^{21}$, В/м ²	ΔB_L , мТл	ΔB_G , мТл	Доля вклада, %
I	$g_x = 2,089$	$A_x = 4,41$	53,7 (0,08)	43,1	0,67	$\Delta B_{G_x} = 3,79$	15,3
	$g_y = 2,071$	$A_y = 3,40$				$\Delta B_{G_y} = 2,51$	
	$g_z = 2,419$	$A_z = 9,37$				$\Delta B_{G_z} = 3,96$	
II	$g_x = 2,148$	$A_x = 4,05$	33,9 (0,28)	27,3	2,07	$\Delta B_{G_x} = 6,96$	84,7
	$g_y = 2,054$	$A_y = 1,68$				$\Delta B_{G_y} = 3,37$	
	$g_z = 2,398$	$A_z = 9,90$				$\Delta B_{G_z} = 7,06$	

Расчет теоретических контуров производных поглощения микроволнового поля порошками трехмерно-разупорядоченных кристаллических частиц тританата натрия, содержащих примесные ионы Cu^{2+} , проводили путем усреднения теоретического спектра отдельной частицы по всем возможным ее ориентациям в пространстве. При этом форма отдельной компоненты сверхтонкой структуры (СТС) спектра предполагалась фойгтовской, т. е. считали, что она представляет собой свертку лоренцевой (L) и гауссовой (G) форм линий с различными межпиковыми ширинами ΔB_L и ΔB_G соответственно. Дополнительно полагали, что гауссова составляющая ширины линии имеет ориентационную зависимость.

На первом (пробном) этапе вычислений, нацеленном на объяснение левой зависимости ширин и интенсивностей компонент «параллельного» спектра, расчеты контуров были выполнены в допущении, что частицы порошка содержат два типа центров Cu^{2+} с близкими значениями g_z и A_z . Из рис. 3, где

Параметры спинового гамильтониана 1, ширины лоренцевой и гауссовой составляющих фойгтовских контуров резонансов и доли вкладов разных типов центров Cu^{2+} в интегральную интенсивность теоретического спектра, представленного на рис. 4

Тип центра	g_i	A_i , мТл	P_{\parallel}/h , МГц (η)	$eq \cdot 10^{21}$, В/м ²	$\Delta B_{L'}$, мТл	$\Delta B_{G'}$, мТл	Доля вклада, %
I	$g_x = 2,087$	$A_x = 3,95$	45,5 (0,21)	36,54	0,48	$\Delta B_{G_x} = 3,08$	6,5
	$g_y = 2,070$	$A_y = 3,59$				$\Delta B_{G_y} = 2,30$	
	$g_z = 2,419$	$A_z = 9,36$				$\Delta B_{G_z} = 3,54$	
II	$g_x = 2,091$	$A_x = 3,29$	41,9 (0,32)	33,6	2,41	$\Delta B_{G_x} = 5,52$	30,3
	$g_y = 2,057$	$A_y = 1,59$				$\Delta B_{G_y} = 3,48$	
	$g_z = 2,393$	$A_z = 10,35$				$\Delta B_{G_z} = 5,45$	
III	$g_x = 2,143$	$A_x = 2,32$	0	0	11,75	$\Delta B_{G_x} = 2,58$	63,2
	$g_y = 2,143$	$A_y = 2,32$				$\Delta B_{G_y} = 2,58$	
	$g_z = 2,261$	$A_z = 9,04$				$\Delta B_{G_z} = 2,94$	

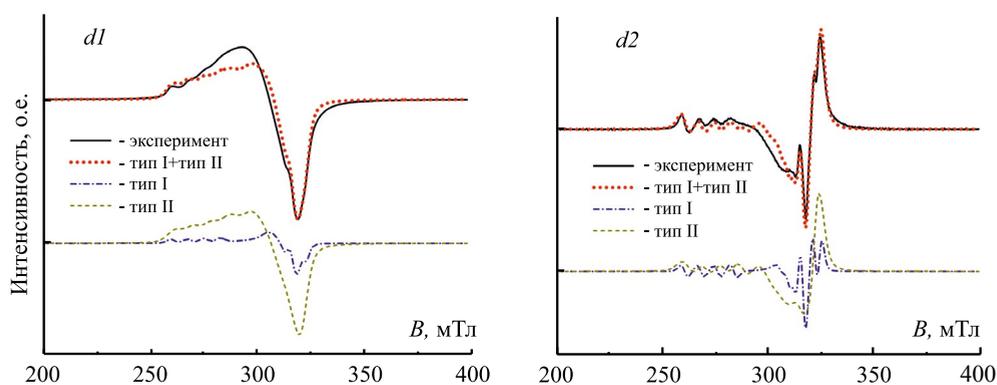


Рис. 3. Экспериментальный и теоретический контуры первой ($d1$) и второй ($d2$) производной поглощения микроволнового поля по внешнему магнитному полю порошком NTO-Cu-35 при -160°C . Контуры спектров центров Cu^{2+} типа I и II были рассчитаны с помощью спинового гамильтониана 1 с соответствующими параметрами из табл. 1

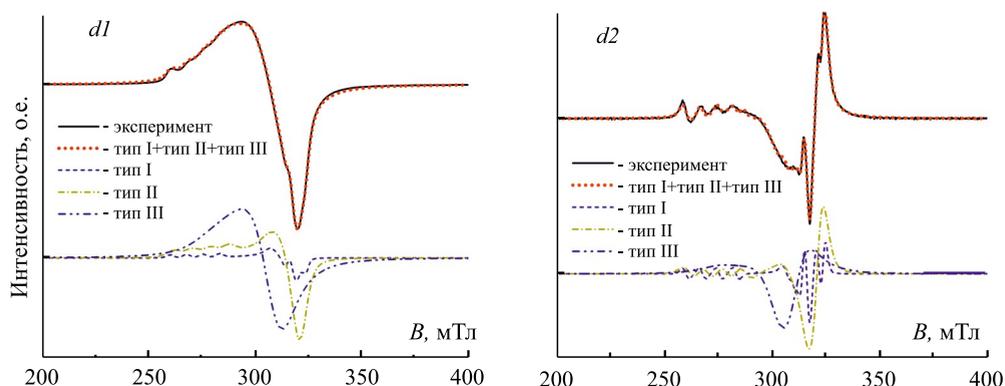


Рис. 4. Экспериментальный и теоретический контуры первой ($d1$) и второй ($d2$) производной поглощения микроволнового поля по внешнему магнитному полю порошком NTO-Cu-35 при -160°C . Контуры спектров центров Cu^{2+} типа I, II и III были рассчитаны с помощью спинового гамильтониана 1 с соответствующими параметрами из табл. 2

представлены результаты таких расчетов для образца с наименьшим содержанием меди, видно, что теоретический спектр, представляющий собой сумму спектров двух типов центров меди со значениями параметров спинового гамильтониана (1) из табл. 1, качественно приемлемо описывает «краевые» спектры, в том числе полевую зависимость параметров компонент «параллельного» спектра, но плохо аппроксимирует экспериментальные данные между ними (рис. 3, d_2). Поскольку в спектре исходного (нелегированного) образца при значениях магнитного поля между «краевыми» спектрами легированного медью образца нет резонансного поглощения, то указанное расхождение следует рассматривать как свидетельство присутствия в частицах порошка центров Cu^{2+} , резонансы на которых не были учтены в пробных расчетах. Действительно, учет при компьютерном моделировании экспериментального спектра резонансного поглощения на центрах Cu^{2+} , значение g -фактора которого находится между значениями соответствующего параметра «параллельного» и «перпендикулярного» спектров (табл. 2), позволяет существенно улучшить аппроксимацию (рис. 4).

Обсуждение

Компьютерный анализ спектров ЭПР порошков трититаната натрия, легированных различным количеством ионов меди (рис. 3 и 4), свидетельствует о присутствии в частицах порошка трех типов парамагнитных центров Cu^{2+} (табл. 2). У центров меди типа I и II значения главных компонент g -фактора (табл. 2) и соотношения между ними характерны для ионов Cu^{2+} в октаэдрическом кислородном окружении с доминирующим осевым и малым ромбическим искажениями [24, 26, 28]. Следовательно, они находятся в позициях замещения матричных ионов Ti^{4+} . Из табл. 2 видно, что компоненты g -факторов этих центров удовлетворяют неравенствам $g_z > g_x$, $(g_y) > g_e$ ($g_e = 2,0023$ – фактор спектроскопического расщепления свободного электрона) и $(g_x - g_y) < (g_z - g_x) < 1$. Согласно литературным данным [29–31], выполнение этих неравенств свидетельствует о нахождении ионов Cu^{2+} в кристаллическом поле аксиально-вытянутого октаэдра. В таком поле неспаренная дырка иона меди находится преимущественно на атомной орбитали $d_{x^2-y^2}$ [31, 32]. Небольшое отличие искажений октаэдрического кислородного окружения центров меди типов I и II можно объяснить тем, что они находятся в различных областях частицы. Логично предположить, что центры меди типа I, которым отвечает спектр ЭПР с меньшей интегральной интенсивностью (табл. 2), распределены в объеме частицы, а центры меди типа II, которым отвечает спектр ЭПР примерно в пять раз бóльшей интегральной интенсивности (табл. 2), сконцентрированы у ее поверхности.

Дисбаланс заряда, возникающий в $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ при замещении матричных ионов Ti^{4+} примесными ионами Cu^{2+} , может компенсироваться за счет: 1) увеличения числа вакансий кислорода, 2) замещения ионами Cu^{2+} некоторых ионов Na^+ и 3) внедрения ионов Cu^{2+} в межузельные (нерешеточные) позиции. В спектрах ЭПР всех изученных образцов (рис. 1 и 2) отсутствует узкий резонанс с $g \sim 2,003$, характерный для электронов, захваченных кислородными вакансиями [33–35]. Этот факт свидетельствует не в пользу достижения зарядовой компенсации в образце за счет увеличения концентрации кислородных вакансий. С другой стороны, слоистое строение $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [36, 37] благоприятствует внедрению ионов Cu^{2+} в межслоевые пространства [11, 38]. Причем внедренные ионы могут находиться там как в позициях замещения решеточных ионов Na^+ [11, 39], так и между ними, т.е. занимать межузельные (нерешеточные) позиции [39]. Очевидно, что в первом случае зарядовая компенсация будет достигнута тогда, когда число ионов Cu^{2+} в межслоевых пространствах станет в два раза больше числа этих ионов в позициях замещения

ионов Ti^{4+} . Во втором случае для достижения зарядовой компенсации достаточно, чтобы числа ионов Cu^{2+} в межслоевых пространствах и в позициях замещения ионов Ti^{4+} были равны. В изученных нами образцах интегральная интенсивность спектра ЭПР центров Cu^{2+} третьего типа в $\sim 1,7$ раза больше суммы интегральных интенсивностей спектров ЭПР двух других типов центров Cu^{2+} (табл. 2). Из этого следует, что в межслоевых пространствах титаната натрия $\sim 90\%$ примесных ионов Cu^{2+} находятся в позициях замещения решеточных ионов Na^+ , а остальные $\sim 10\%$ этих ионов занимают межузельные позиции (находятся между ионами Na^+).

Ширины индивидуальных резонансов на различных типах центров Cu^{2+} существенно отличаются друг от друга (табл. 2). Это является признаком слабого взаимодействия спинов разных типов центров меди. Очевидно, такое возможно, если они сконцентрированы в разных областях частицы порошка, т.е. пространственно разнесены.

Спин-спиновые взаимодействия обратно пропорциональны кубу расстояния между парамагнитными ионами [22, 27]. Поэтому в случае, когда их вклады в ширину спинового резонанса являются доминирующими, при сравнении ширины резонансов на магнитно-неэквивалентных центрах меди можно сделать качественные заключения о характере различия средних расстояний между парамагнитными ионами в сосредоточениях разных типов центров меди. В изученных нами образцах ширины резонансов увеличиваются с I-го к III-му типу центров меди (табл. 2). Это означает, что средние расстояния между парамагнитными ионами в группах рассматриваемых центров меди увеличиваются в обратном порядке. Очевидной причиной этого является отличие концентраций центров меди разного типа в областях их преимущественного сосредоточения. Отметим, что увеличение интегральных интенсивностей спектров ЭПР с I-го к III-му типу центров меди (табл. 2) хорошо согласуется с таким объяснением.

Анализ данных ЭПР примесных ионов Cu^{2+} в трититанате натрия методами теории молекулярных орбиталей

В этом разделе, используя представления и методы теории молекулярных орбиталей – линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО), оценим степень делокализации дырки с основной атомной орбитали иона Cu^{2+} , находящегося в позиции замещения Ti^{4+} , на σ -орбитали ближайших экваториальных ионов кислорода. Согласно рентгеноструктурным данным [36, 37], кристаллы $Na_2Ti_3O_7$ относятся к моноклинной пространственной группе симметрии $P2_1/m$, а симметрия кристаллического поля, воздействующего на ионы Ti^{4+} , ниже ромбической. Надо полагать, симметрия октаэдрического кислородного окружения примесных ионов Cu^{2+} , находящихся в позициях замещения Ti^{4+} , также ниже ромбической. Тем не менее, с учетом небольших отклонений углов $O-Ti-O$ от 90° [36, 37], в дальнейшем мы будем считать, что примесные ионы Cu^{2+} находятся в кристаллическом поле более высокой ромбической симметрии D_{2h} . Такой выбор симметрии кристаллического поля позволяет учитывать основные эффекты низкой симметрии: вклад d_z^2 -орбитали в основное состояние $d_{x^2-y^2}$, а также смешивание $3d$ - и $4s$ -орбиталей.

В поле симметрии D_{2h} у иона с $3d^9$ -электронной конфигурацией нижний орбитальный дублет 2E_g кубического случая расщепляется на синглеты ${}^2A'_{1g}$ и ${}^2A_{1g}$, причем последний из них имеет меньшую энергию (рис. 5) [22, 27]. Одновременно верхний орбитальный триплет ${}^2T_{2g}$ кубического случая расщепляется на синглеты ${}^2B_{1g}$, ${}^2B_{2g}$ и ${}^2B_{3g}$ (рис. 5) [22, 27]. Учитывая это, антисвязывающие молекулярные орбитали иона Cu^{2+} в октаэдрическом кристаллическом поле симметрии D_{2h} можно записать в виде [40, 41]:

$$\Psi\left({}^2A_{1g}\right) = \alpha\left(ad_{x^2-y^2} + bd_{z^2} + c_s s\right) - \alpha' L_1,$$

$$\Psi\left({}^2A'_{1g}\right) = \alpha_1\left(ad_{z^2} + bd_{x^2-y^2} + c'_s s\right) - \alpha'_1 L_2, \quad \Psi\left({}^2B_{1g}\right) = \beta_1 d_{xy} - \beta'_1 L_3,$$

$$\Psi\left({}^2B_{2g}\right) = \beta_2 d_{xy} - \beta'_2 L_4, \quad \Psi\left({}^2B_{3g}\right) = \beta_3 d_{yz} - \beta'_3 L_5,$$

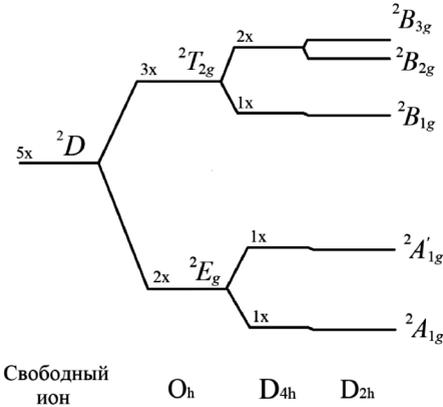


Рис. 5. Орбитальные уровни энергии и состояния иона с конфигурацией d^9 в кристаллическом поле октаэдрической симметрии (O_h), а также при наличии тетрагонального (D_{4h}) и ромбического (D_{2h}) искажений этой симметрии

где $\Psi({}^2A_{1g})$ – основная молекулярная орбиталь системы, L_i ($i = 1-5$) – линейные комбинации σ -орбиталей лигандов, участвующих в образовании связи с орбиталями центрального иона меди. Для коэффициентов a , b и c_s основного состояния выполняется условие нормировки $a^2 + b^2 + c_s^2 = 1$, а для параметров α и α' этого же состояния справедливо выражение $\alpha^2 + \alpha'^2 - 2\alpha\alpha'J = 1$, где J – интеграл перекрытия орбитали $d_{x^2-y^2}$ с σ -орбиталями четырех ближайших экваториальных ионов кислорода. Основываясь на типичном расстоянии медь–кислород, равном 1,9 Å, Д. Кивельсон и Р. Нейман [42] нашли, что $J = 0,076$. Аналогичные соотношения существуют между коэффициентами и других антисвязывающих молекулярных орбиталей иона Cu^{2+} , но значения входящих в них интегралов перекрытия

с σ -орбиталями ионов кислорода столь малы, что ими обычно пренебрегают. Отметим, что квадраты коэффициентов при волновых функциях имеют смысл вероятности нахождения квантовой системы в состоянии, описываемом этой волновой функцией.

Расчеты, выполненные во втором порядке теории возмущений, показывают, что в основном состоянии $\Psi({}^2A_{1g})$ значения главных (диагональных) компонент g и A тензоров определяются следующими выражениями [40, 41]:

$$\Delta g_x = -2\alpha^2\beta_1^2\left(a + \sqrt{3}b\right)^2 \frac{\lambda}{E_{yz}}, \quad \Delta g_y = -2\alpha^2\beta_1^2\left(a + \sqrt{b}\right)^2 \frac{\lambda}{E_{xz}}, \quad (2)$$

$$\Delta g_z = -8\alpha^2\beta_3^2 a^2 \frac{\lambda}{E_{xy}};$$

$$A_x = \alpha^2 c_s^2 A_{4s} + K \left[\begin{array}{l} \alpha^2 \kappa + \Delta g_x + \frac{2}{7} \alpha^2 \times (a^2 + b^2 - 2\sqrt{3}ab) - \\ - \frac{\sqrt{3}b}{14a} \Delta g_z - \frac{1}{14} \frac{3a + \sqrt{3}b}{a - \sqrt{3}b} \Delta g_y \end{array} \right],$$

$$A_y = \alpha^2 c_s^2 A_{4s} + K \left[\begin{array}{l} \alpha^2 \kappa + \Delta g_y + \frac{2}{7} \alpha^2 \times (a^2 - b^2 + 2\sqrt{3}ab) - \\ - \frac{\sqrt{3}b}{14a} \Delta g_z - \frac{1}{14} \frac{3a - \sqrt{3}b}{a + \sqrt{3}b} \Delta g_x \end{array} \right], \quad (3)$$

$$A_z = \alpha^2 c_s^2 A_{4s} + K \times \left[\begin{array}{l} \alpha^2 \kappa + \Delta g_z + \frac{4}{7} \alpha^2 (a^2 - b^2) - \\ - \frac{1}{14} \frac{3a + \sqrt{3}b}{a - \sqrt{3}b} \Delta g_y - \frac{1}{14} \frac{3a - \sqrt{3}b}{a + \sqrt{3}b} \Delta g_x \end{array} \right],$$

где $\Delta g_i = g_i - 2,0023$ ($i = x, y, z$), $\lambda = -828 \text{ см}^{-1}$ [43, 44] – константа спин-орбитальной связи для свободного иона Cu^{2+} , E_{xy} , E_{xz} и E_{yz} – соответственно энергии орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} относительно энергии основной орбитали $d_{x^2-y^2}$ (определяются из оптических измерений), $\rho = 0,036 \text{ см}^{-1}$ [43, 44] представляет собой среднюю протяженность орбитали $d_{x^2-y^2}$, κ – контактный член Ферми для свободного иона Cu^{2+} , равный 0,43 [44]. Первый член в выражениях для A_i ($i = x, y$ и z) представляет собой изотропный вклад 4s-орбитали в сверхтонкое расщепление. Он небольшой ($c_s \ll 1$ [40, 41]), поэтому в дальнейшем при анализе данных мы не будем его учитывать.

Схема нахождения значений неизвестных коэффициентов в выражениях (2) и (3) была следующей. На первом этапе вычислений находили совместные решения уравнений (3) с учетом условия нормировки $a^2 + b^2 = 1$. В результате были найдены три набора значений коэффициентов a , b , α и k , удовлетворяющих всем этим уравнениям. Истинный из них определялся по результатам анализа решений уравнений (2) с использованием значений компонент a , b , α каждого набора. При этом энергии орбиталей E_{xy} , E_{yz} и E_{xz} , входящие в эти уравнения, были взяты равными соответственно 11 000, 11 700 и 13 100 см^{-1} из статьи Т. Асвани и др. [45], посвященной изучению оптического и ЭПР спектров ионов Cu^{2+} в аксиально-вытянутом кислородном октаэдре симметрии D_{2h} . Критерием истинности тестируемого набора значений коэффициентов было требование, чтобы все определенные с его помощью значения $|\beta_1|$, $|\beta_2|$ и $|\beta_3|$ были меньше единицы. Найденные описанным выше способом значения коэффициентов в выражениях (2) и (3) представлены в табл. 3. С их помощью волновую функцию основного состояния центров Cu^{2+} типов I и II можно записать соответственно в виде:

$$\Psi_I \left({}^2 A_{1g} \right) = 0,923 d_{x^2-y^2} + 0,007 d_{z^2} - 0,462 L_1$$

$$\text{и } \Psi_{II} \left({}^2 A_{1g} \right) = 0,902 d_{x^2-y^2} + 0,002 d_{z^2} - 0,506 L_1.$$

Таблица 3

Значения коэффициентов в выражениях 2 и 3

Тип центра	a^2	b^2	κ	α^2	α'^2	β_1^2	β_2^2	β_3^2
I	0,999950	$5 \cdot 10^{-5}$	0,241	0,852	0,213	0,811	0,767	0,574
II	0,999996	$4 \cdot 10^{-6}$	0,277	0,813	0,256	0,797	0,867	0,472

Из вида этих волновых функций следует, что для центров меди типов I и II, находящихся в позициях замещения ионов Ti^{4+} , делокализация дырки (спиновой плотности) с основной атомной орбитали $d_{x^2-y^2}$ на четыре σ -орбитали экваториальных ионов кислорода составляет ≈ 21 и $\approx 26\%$ соответственно, а примесь в основную орбиталь ближайшей к нему возбужденной d_{z^2} -орбитали является пренебрежимо малой. Последний результат свидетельствует о фактическом отсутствии *взаимодействия между электронными и ядерными колебательными движениями* (так называемой вибронной связи [46]) в кластерах CuO_6 , так как орбитали $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} никак другим образом не смешиваются [47]. Надо полагать, само подавление вибронных взаимодействий в примесных кластерах CuO_6 связано с отличием их конфигурации от идеальной октаэдрической. Отметим также, что отсутствие вибронных связей в кластерах CuO_6 объясняет и наблюдаемое в экспериментах слабое влияние температуры на параметры спектров ЭПР примесных ионов Cu^{2+} (рис. 2).

Согласно теории точечных групп симметрии [48], в кристаллическом поле искаженного октаэдрического кластера CuO_6 , симметрия которого ниже D_{2h} , в волновую функцию основного состояния иона Cu^{2+} могут вносить вклад, наряду с орбиталями

$d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} также орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Следовательно, в соответствии с условием нормировки, в таком кристаллическом поле вероятность нахождения дырки на орбитали $d_{x^2-y^2}$ будет меньше, чем в поле симметрии D_{2h} . Поэтому найденные выше делокализации дырки с орбитали $d_{x^2-y^2}$ на четыре σ -орбитали экваториальных ионов кислорода в комплексах симметрии D_{2h} следует рассматривать как верхний предел возможных значений этой величины. Помимо этого, с учетом больших значений энергий орбиталей d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} и относительно энергии основной орбитали $d_{x^2-y^2}$ ($> 10^4$ см⁻¹ [45]), а также ориентаций этих орбиталей относительно σ -орбиталей лигандов [48], можно ожидать, что учет их вкладов в основное состояние не приведет к существенным изменениям найденных значений делокализации дырки на экваториальные атомы кислорода.

У иона Cu^{2+} в кристаллическом поле аксиально вытянутого кислородного октаэдра знак параметра СТС A_z отрицательный [49, 50]. При этом знаки параметров СТС A_x и A_y , в зависимости от соединения, могут быть как отрицательными, так и положительными. В $Na_2Ti_3O_7$ у решеточных ионов Cu^{2+} знак A_z отрицательный, а параметры A_x и A_y положительные, так как только при таком выборе их знаков система уравнений (3) имеет решение.

Заключение

Таким образом, из данных ЭПР-исследований трититаната натрия, легированного медью, следует, что примесные ионы меди находятся в образце в трех магнитно-неэквивалентных состояниях. Два из них представляют собой ионы Cu^{2+} в позициях замещения матричного иона Ti^{4+} в кристаллическом поле тетрагонально вытянутого кислородного октаэдра, которое стабилизирует неспаренную дырку преимущественно на атомной орбитали $d_{x^2-y^2}$. Некоторое отличие искажений кислородного окружения этих типов центров Cu^{2+} можно объяснить тем, что они находятся в разных областях частицы. Например, центры меньшей и большей численности могут быть распределены в ее объеме и сконцентрированы в областях преимущественно вблизи поверхности частицы, соответственно. Существенное отличие ширины резонансов магнитно-неэквивалентных центров Cu^{2+} также говорит в пользу их преимущественной локализации в разных областях частицы.

Анализ методами теории молекулярных орбиталей параметров спектров ЭПР центров Cu^{2+} , находящихся в позициях замещения ионов Ti^{4+} , показывает, что делокализация дырки (спиновой плотности) с орбитали $d_{x^2-y^2}$ на четыре σ -орбитали экваториальных ионов кислорода составляет ≈ 21 и $\approx 26\%$ соответственно для центров меди типов I и II. При этом примесь возбужденной d_{z^2} -орбитали к основному состоянию дырки является пренебрежимо малой, что свидетельствует об отсутствии вибронной связи между ними.

Отсутствие в спектрах ЭПР легированных медью образцов трититаната натрия резонансного поглощения на электронах, захваченных кислородными вакансиями, свидетельствует о том, что дисбаланс заряда, возникающий в результате замещения матричного иона Ti^{4+} примесным ионом Cu^{2+} , компенсируется не путем образования новых кислородных вакансий. Сравнительный анализ значений параметров спектров ЭПР всех трех типов примесных центров Cu^{2+} показывает, что зарядовую нейтральность образца обеспечивают центры меди III-го типа, расположенные в межслоевых пространствах образца. Основная часть этих ионов ($\sim 90\%$) находится в позициях замещения решеточных ионов Na^+ . Существенно меньшая их часть ($\sim 10\%$) расположена в межузлиях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Xia G., Zhou T., Yu X. (eds.). Hierarchical materials for advanced energy storage. Lausanne: Frontiers Media SA, 2020. 103 p. <https://doi.org/10.3389/978-2-88966-185-5>.
2. Guan M., Wang Q., Zhang X., Bao J., Gong X., Liu Y. Two-dimensional transition metal oxide and hydroxide-based hierarchical architectures for advanced supercapacitor materials // *Front. Chem.* 2020. Vol. 8. Article number: 390. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00390>.
3. Jayan J. S., Saritha A., Joseph K. Development of hierarchical nanostructures for energy storage // *Advances in nanocomposite materials for environmental and energy harvesting applications* / eds A. E. Shalan, A. S. Hamdy Makhlof, S. Lanceros–Méndez. Cham: Springer, 2022. P. 663–695. (Ser.: Engineering Materials). https://doi.org/10.1007/978-3-030-94319-6_21.
4. Chen H., Wu Y., Duan J., Zhan R., Wei Wang W., Wang V.-Q., Chen Y., Xu M., Bao S.-J. (001) Facet-dominated hierarchically hollow $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ as a high-rate anode material for sodium-ion capacitors // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. Vol. 11. P. 42197–42205. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14560>.
5. Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., Неумоин А.И., Подгорбунский А.Б., Гнеденков С.В. Мезопористые нанотрубчатые материалы на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с иерархической архитектурой: синтез и свойства // *Изв. вузов. Серия: Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65, вып. 12. С. 37–43. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226512.6552>.
6. Wang W., Liu Y., Wu X., Wang J., Fu L., Zhu Y., Wu Y., Liu X. Advances of TiO_2 as negative electrode materials for sodium-ion batteries // *Adv. Mater. Technol.* 2018. Vol. 3, N9. Article number: 1800004. <https://doi.org/10.1002/admt.201800004>.
7. Doeff M.M., Cabana J., Shirkpour M. Titanate anodes for sodium-ion batteries // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2014. Vol. 24, N1. P. 5–14. <https://doi.org/10.1007/s10904-013-9977-8>.
8. Wang Y., Zhu W., Guerfi A., Kim C., Zaghbi K. Roles of Ti in electrode materials for sodium-ion batteries // *Front. Energy Res.* 2019. Vol. 7. Article number: 1. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00028>.
9. Zhang Z., Goodall J.B.M., Brown S., Karlsson L., Clark R.J.H., Hutchison J.L., Rehman I.U., Darr J.A. Continuous hydrothermal synthesis of extensive 2D sodium titanate ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) nano-sheets // *Dalt. Trans.* 2010. Vol. 39. P. 711–714. <https://doi.org/10.1039/B915699B>.
10. An Y., Li Z., Xiang H., Huang Y., Shen J. First-principle calculations for electronic structure and bonding properties in layered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ // *Open Phys.* 2011. Vol. 9. P. 1488–1492. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0072-x>.
11. Vithal M., Rama Krishna, S., Ravi G., Palla S., Velchuri R., Pola S. Synthesis of Cu^{2+} and Ag^+ doped $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ by a facile ion-exchange method as visible-light-driven photocatalysts // *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 8429–8439. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.025>.
12. Pan H., Lu X., Yu X., Hu Y.-S., Li H., Yang X.-Q., Chen L. Sodium storage and transport properties in layered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ for room-temperature sodium-ion batteries // *Adv. Energy Mater.* 2013. Vol. 3. P. 1186–1194. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300139>.
13. Fu S., Ni J., Xu Y., Zhang Q., Li L. Hydrogenation driven conductive $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanoarrays as robust binder-free anodes for sodium-ion batteries // *Nano Lett.* 2016. Vol. 16. P. 4544–4551. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01805>.
14. Araújo-Filho A.A., Silva F.L.R., Righi A., da Silva M.B., Silva B.P., Caetano E.W.S., Freire V.N. Structural, electronic and optical properties of monoclinic $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ from density functional theory calculations: A comparison with XRD and optical absorption measurements // *J. Solid State Chem.* 2017. Vol. 250. P. 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.017>.
15. Garay-Rodríguez L.F., Murcia-López S., Andreu T., Moctezuma E., Torres-Martínez L.M., Morante J.R. Photocatalytic hydrogen evolution using bi-metallic (Ni/Pt) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ whiskers: Effect of the deposition order // *Catalysts.* 2019. Vol. 9. Article number: 285. <https://doi.org/10.3390/catal9030285>.
16. Опра Д.П., Неумоин А.И., Синебрюхов С.Л., Подгорбунский А.Б., Курявыи В.Г., Майоров В.Ю., Устинов А.Ю., Гнеденков С.В. Moss-like hierarchical architecture self-assembled by ultrathin $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes: Synthesis, electrical conductivity, and electrochemical performance in sodium-ion batteries // *Nanomaterials.* 2022. Vol. 12. Article number: 1905. <https://doi.org/10.3390/nano12111905>.
17. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Подгорбунский А.Б., Соколов А.А., Устинов А.Ю., Курявыи В.Г., Майоров В.Ю., Железнов В.В. Легированный марганцем диоксид титана с улучшенными электрохимическими характеристиками для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика.* 2019. Т. 19, № 3. С. 123–140. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140>.
18. Опра Д.П., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Герасименко А.В., Зиятдинов А.М., Соколов А.А., Подгорбунский А.Б., Устинов А.Ю., Курявыи В.Г., Майоров В.Ю., Ткаченко И.А., Сергиенко В.И. Enhancing lithium and sodium storage properties of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanobelts by doping with nickel and zinc // *Nanomaterials.* 2021. Vol. 11, N7. Article number: 1703. <https://doi.org/10.3390/nano11071703>.

19. Anh L. T., Rai A. K., Thi T. V. et al. Improving the electrochemical performance of anatase titanium dioxide by vanadium doping as an anode material for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 243. P. 891–898. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.080>.
20. Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Podgorbunsky A. B., Sokolov A. A., Ustinov A. Yu., Kuryavyi V. G., Mayorov V. Yu., Zheleznov V. V. Doping of titania with manganese for improving cycling and rate performances in lithium-ion batteries // *Chem. Phys.* 2020. Vol. 538, N1. Article number: 110864. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110864>.
21. Sekhar M. C., Reddy B. P., Vattikuti S. V. P. et al. Structural, magnetic, and catalytic properties of Mn-doped titania nanoparticles synthesized by a sol–gel process // *J. Cluster Science*. 2018. Vol. 29. P. 1255–1267. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1437-8>.
22. Electron paramagnetic resonance of *d* transition metal compounds. Vol. 16 / F.E. Mabbs, D. Collison (eds). Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 1992. 1326 p.
23. Жидомиров Г. М., Лебедев Я. С., Добряков С. Н., Штейншнейдер Н. Я., Чирков А. К., Губанов В. А. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975. 216 с.
24. Ramaswamy V., Bhagwat M., Srinivas D., Ramaswamy A. V. Structural and spectral features of nano-crystalline copper-stabilized zirconia // *Catal. Today*. 2004. Vol. 97, N1. P. 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.141>.
25. Wang Z., Liu Q., Yu J., Wu T., Wang G. Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol–gel methods // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. Vol. 239. P. 87–94. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00421-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00421-0).
26. Miyamoto S. N., Miyamoto R., Giannelo E., Kurisaki T., Hisanobu W. Evaluation of coexistent metal ions with TiO₂: an EPR approach // *Res. Chem. Intermed.* 2018. Vol. 44. P. 4563–4575. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3468-z>.
27. Weil J., Bolton J. R. Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications. 2nd ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2007. 688 p.
28. Cordoba G., Viniestra V., Fierro J. L. G., Padilla J., Arroyo R. TPR, ESR, and XPS study of Cu²⁺ ions in sol–gel-derived TiO₂ // *J. Solid St. Chem.* 1998. Vol. 138, N1. P. 1–6. <http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1997.7690>.
29. Dudley R. J., Hathaway B. J. Single-crystal electronic and E.S.R. spectra of bis-(aquo) monoacetylacetonatocopper(II) picrate // *J. Chem. Soc. A*. 1970. P. 1725–1728. <http://dx.doi.org/10.1039/J19700001725>.
30. Billing D. E., Dudley R. J., Hathaway B. J., Tomlinson A. A. G. Single-crystal electronic and electron spin resonance spectra of dichloroaquo-(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(II) // *J. Chem. Soc. A*. 1971. P. 691–696. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710000691>.
31. Narayana P. A., Sastry K. V. L. N. Core polarization of NH₄Br: Cu²⁺ // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 57, N8. P. 3266–3268. <https://doi.org/10.1063/1.1678750>.
32. Garribba E., Micera G. The determination of the geometry of Cu(II) complexes: An EPR spectroscopy experiment // *J. Chem. Educ.* 2006. Vol. 83. P. 1229–1232. <https://doi.org/10.1021/ed083p1229>.
33. Reyes-Garcia E. A., Sun Y., Reyes-Gil K. R., Raftery D. Solid-state NMR and EPR analysis of carbon-doped titanium dioxide photocatalysts (TiO_{2-x}C_x) // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2009. Vol. 35. P. 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2009.02.004>.
34. Serwicka E. ESR study on the interaction of water vapour with polycrystalline TiO₂ under illumination // *Colloids Surf.* 1985. Vol. 13, N4. P. 287–293. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(85\)80028-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(85)80028-7).
35. Yang G., Jiang Z., Shi H., Xiao T., Yan Z. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20, N25. P. 5301–5309. <https://doi.org/10.1039/C0JM00376J>.
36. Andersson S., Wadsley A. D. The crystal structure of Na₂Ti₃O₇ // *Acta Cryst.* 1961. Vol. 14. P. 1245–1249. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61003636>.
37. Yakubovich O. V., Kireev V. V. Refinement of the crystal structure of Na₂Ti₃O₇ // *Crystallogr. Rep.* 2003. Vol. 48, N1. P. 24–28. <https://doi.org/10.1134/1.1541737>.
38. Li N., Zhang L., Chen Y., Fang M., Zhang J., Wang H. Highly efficient, irreversible and selective ion exchange property of layered titanate nanostructures // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. P. 835–841. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102272>.
39. Umek P., Pregelj M., Gloter A., Cevc P., Jaglicic Z., Ceh M., Pirnat U., Arcon D. Coordination of intercalated Cu²⁺ sites in copper doped sodium titanate nanotubes and nanoribbons // *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112. P. 15311–15319. <https://doi.org/10.1021/jp805005k>.
40. Hoffman S. K., Goslar J., Tadzysak K. Electronic structure and dynamics of low symmetry Cu²⁺ complexes in kainite-type crystal KZnClO₄·3H₂O: EPR and ESE studies // *J. Magn. Reson.* 2010. Vol. 205, N2. P. 293–303. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2010.05.014>.
41. Attanasio D. ESR Study of Bis(ω-nitroacetophenonato)bis(4-methylpyridine)Cu(II): A six-coordinated low-symmetry copper chelate // *J. Magn. Reson.* 1977. Vol. 26, N1. P. 81–91. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(77\)90237-2](https://doi.org/10.1016/0022-2364(77)90237-2).

42. Kivelson D., Neiman R. ESR studies on the bonding in copper complexes // *J. Chem. Phys.* 1961. Vol. 35, N1. P. 149–155. <https://doi.org/10.1063/1.1731880>.
43. Abragam A., Pryce M.H.L. Theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1951. Vol. 205, N1080. P. 135–153. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0022>
44. Abragam A., Pryce M.H.L. The theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in the copper Tutton salts // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1951. Vol. 206, N1085. P. 164–172. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0062>.
45. Aswani T., Pushpa Manjari V., Babu B., Muntaz Begum Sk., Rama Sundari G., Ravindranadh K., Ravikumar R. V.S.S.N. Spectral characterizations of undoped and Cu²⁺ doped CdO nanopowder // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1063. P. 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.059>.
46. Azumi T., Kazuo M. What does the term «Vibronic coupling» mean? // *Photochem. Photobiol.* 1977. Vol. 25, N3. P. 315–326. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1977.tb06918.x>.
47. O'Brien M.C.M. The dynamic Jahn–Teller effect in octahedrally co-ordinated d⁹ ions // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1964. Vol. 281, N1386. P. 323–339. <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0185>.
48. Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения: пер. с англ. М.: Мир, 1983. 400 с.
49. Ensign T.C., Chang T., Kahn A.H. Hyperfine and nuclear quadrupole interactions in copper-doped TiO₂ // *Phys. Rev.* 1969. Vol. 188, N2. P. 703–709. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.188.703>.
50. Dong H.N., Wu S.Y., Li P. Theoretical explanation of EPR parameters for Cu²⁺ ion in TiO₂ crystal // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2004. Vol. 241, N8. P. 1935–1938. <https://doi.org/10.1002/pssb.200402033>.

REFERENCES

1. Xia G., Zhou T., Yu X., eds. Hierarchical materials for advanced energy storage. Lausanne: Frontiers Media SA; 2020. 103 p. <https://doi.org/10.3389/978-2-88966-185-5>.
2. Guan M., Wang Q., Zhang X., Bao J., Gong X., Liu Y. Two-dimensional transition metal oxide and hydroxide-based hierarchical architectures for advanced supercapacitor materials. *Front. Chem.* 2020; 8:390. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00390>.
3. Jayan J.S., Saritha A., Joseph K. Development of hierarchical nanostructures for energy storage. In: *Shalan A.E., Hamdy Makhlof A.S., Lanceros-Méndez S. (eds). Advances in nanocomposite materials for environmental and energy harvesting applications. Engineering Materials.* Cham: Springer; 2022. P. 663–695. https://doi.org/10.1007/978-3-030-94319-6_21.
4. Chen H., Wu Y., Duan J., Zhan R., Wei Wang W., Wang V.-Q., Chen Y., Xu M., Bao S.-J. (001) Facet-dominated hierarchically hollow Na₂Ti₃O₇ as a high-rate anode material for sodium-ion capacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019; 11:42197–42205. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b14560>.
5. Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Neumoin A.I., Podgorbunskii A.B., Gnedenkov S.V. Mezoporistyye nanotrubchatye materialy na osnove Na₂Ti₃O₇, s ierarkhicheskoi arkhitekturoi: sintez i svoistva. *ChemChemTech.* 2022;65(12):37–43. (In Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226512.6552>.
6. Wang W., Liu Y., Wu X., Wang J., Fu L., Zhu Y., Wu Y., Liu X. Advances of TiO₂ as negative electrode materials for sodium-ion batteries. *Adv. Mater. Technol.* 2018;3(9):1800004. <https://doi.org/10.1002/admt.201800004>.
7. Doeff M.M., Cabana J., Shirpour M. Titanate anodes for sodium-ion batteries. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2014;24(1):5–14. <https://doi.org/10.1007/s10904-013-9977-8>.
8. Wang Y., Zhu W., Guerfi A., Kim C., Zaghbi K. Roles of Ti in electrode materials for sodium-ion batteries. *Front. Energy Res.* 2019; 7:1. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00028>.
9. Zhang Z., Goodall J.B.M., Brown S., Karlsson L., Clark R.J.H., Hutchison J.L., Rehman I.U., Darr J.A. Continuous hydrothermal synthesis of extensive 2D sodium titanate (Na₂Ti₃O₇) nano-sheets. *Dalt. Trans.* 2010; 39:711–714. <https://doi.org/10.1039/B915699B>.
10. An Y., Li Z., Xiang H., Huang Y., Shen J. First-principle calculations for electronic structure and bonding properties in layered Na₂Ti₃O₇. *Open Phys.* 2011; 9:1488–1492. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0072-x>.
11. Vithal M., Rama Krishna, S., Ravi G., Palla S., Velchuri R., Pola S. Synthesis of Cu²⁺ and Ag⁺ doped Na₂Ti₃O₇ by a facile ion-exchange method as visible-light-driven photocatalysts. *Ceram. Int.* 2013; 39:8429–8439. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.025>.
12. Pan H., Lu X., Yu X., Hu Y.-S., Li H., Yang X.-Q., Chen L. Sodium storage and transport properties in layered Na₂Ti₃O₇ for room-temperature sodium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.* 2013; 3:1186–1194. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300139>.
13. Fu S., Ni J., Xu Y., Zhang Q., Li L. Hydrogenation driven conductive Na₂Ti₃O₇ nanoarrays as robust binder-free anodes for sodium-ion batteries. *Nano Lett.* 2016; 16:4544–4551. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01805>.

14. Araújo-Filho A.A., Silva F.L.R., Righi A., da Silva M.B., Silva B.P., Caetano E.W.S., Freire V.N. Structural, electronic and optical properties of monoclinic $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ from density functional theory calculations: A comparison with XRD and optical absorption measurements. *J. Solid State Chem.* 2017; 250:68–74. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.017>
15. Garay-Rodríguez L.F., Murcia-López S., Andreu T., Moctezuma E., Torres-Martínez L.M., Morante J.R. Photocatalytic hydrogen evolution using bi-metallic (Ni/Pt) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ whiskers: Effect of the deposition order. *Catalysts.* 2019; 9:285. <https://doi.org/10.3390/catal9030285>.
16. Opra D.P., Neumoin A.I., Sinebryukhov S.L., Podgorbunsky A.B., Kuryavyi V.G., Mayorov V. Yu., Ustinov A. Yu., Gnedenkov S.V. Moss-like hierarchical architecture self-assembled by ultrathin $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes: Synthesis, electrical conductivity, and electrochemical performance in sodium-ion batteries. *Nanomaterials.* 2022; 12:1905. <https://doi.org/10.3390/nano12111905>.
17. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Podgorbunskii A.B., Sokolov A.A., Ustinov A. Yu., Kuryavyi V.G., Maiorov V. Yu., Zheleznov V.V. Legirovannyi margantsem dioksid titana s uluchshennymi elektrokhimicheskimi kharakteristikami dlya litii-ionnykh akkumulyatorov. *Elektrokhimicheskaya energetika.* 2019;19(3):123–140. (In Russ.). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-3-123-140>.
18. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Gerasimenko A.V., Ziatdinov A.M., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Ustinov A. Yu., Kuryavyi V.G., Mayorov V. Yu., Tkachenko I.A., Sergienko V.I. Enhancing lithium and sodium storage properties of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanobelts by doping with nickel and zinc. *Nanomaterials.* 2021;11(7):1703. <https://doi.org/10.3390/nano11071703>.
19. Anh L.T., Rai A.K., Thi T.V. et al. Improving the electrochemical performance of anatase titanium dioxide by vanadium doping as an anode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources.* 2013;243:891–898. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.080>.
20. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Podgorbunsky A.B., Sokolov A.A., Ustinov A. Yu., Kuryavyi V.G., Mayorov V. Yu., Zheleznov V.V. Doping of titania with manganese for improving cycling and rate performances in lithium-ion batteries. *Chem. Phys.* 2020;538(1):110864. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110864>.
21. Sekhar M.C., Reddy B.P., Vattikuti S.V.P. et al. Structural, magnetic, and catalytic properties of Mn-doped titania nanoparticles synthesized by a sol–gel process. *J. Cluster Science.* 2018; 29:1255–1267. <https://doi.org/10.1007/s10876-018-1437-8>.
22. Mabbs F.E., Collison D. (eds). Electron paramagnetic resonance of *d* transition metal compounds. Vol. 16. Elsevier: Amsterdam, Netherlands; 1992. 1326 p.
23. Zhidomirov G.M., Lebedev Ya.S., Dobryakov S.N., Shteynshneyder N.Y., Chirkov A.K., Gubanov V.A. Interpretatsiya slozhnykh spektrov EPR. Moskva: Nauka; 1975. 216 s. (In Russ.).
24. Ramaswamy V., Bhagwat M., Srinivas D., Ramaswamy A.V. Structural and spectral features of nano-crystalline copper-stabilized zirconia. *Catal. Today.* 2004;97(1):63–70. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.141>.
25. Wang Z., Liu Q., Yu J., Wu T., Wang G. Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol–gel methods. *Appl. Catal. A: Gen.* 2003; 239:87–94. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00421-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00421-0).
26. Miyamoto S.N., Miyamoto R., Giamello E., Kurisaki T., Hisanobu W. Evaluation of coexistent metal ions with TiO_2 : an EPR approach. *Res. Chem. Intermed.* 2018; 44:4563–4575. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3468-z>.
27. Weil J., Bolton J.R. Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications. 2nd ed. New Jersey: Wiley Interscience; 2007. 688 p.
28. Cordoba G., Viniestra V., Fierro J.L.G., Padilla J., Arroyo R. TPR, ESR, and XPS study of Cu^{2+} ions in sol–gel-derived TiO_2 . *Solid St. Chem.* 1998;138(1):1–6. <http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1997.7690>.
29. Dudley R.J., Hathaway B.J. Single-crystal electronic and E.S.R. spectra of bis-(aquo) monoacetylacetonatocopper(II) picrate. *J. Chem. Soc. A.* 1970; 0:1725–1728.
30. Billing D.E., Dudley R.J., Hathaway B.J., Tomlinson A.A.G. Single-crystal electronic and electron spin resonance spectra of dichloro(aquo)-(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(II). *J. Chem. Soc. A.* 1971; 0:691–696. <http://dx.doi.org/10.1039/J19710000691>.
31. Narayana P.A., Sastry K.V.L.N. Core polarization of $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Cu}^{2+}$. *J. Chem. Phys.* 1972;57(8):3266–3268. <https://doi.org/10.1063/1.1678750>.
32. Garribba E., Micera G. The determination of the geometry of Cu(II) complexes: An EPR spectroscopy experiment. *J. Chem. Educ.* 2006; 83:1229–1232. <https://doi.org/10.1021/ed083p1229>.
33. Reyes-García E.A., Sun Y., Reyes-Gil K.R., Raftery D. Solid-state NMR and EPR analysis of carbon-doped titanium dioxide photocatalysts ($\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$). *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2009;35:74–81. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2009.02.004>.
34. Serwicka E. ESR study on the interaction of water vapour with polycrystalline TiO_2 under illumination. *Colloids Surf.* 1985;13(4):287–293. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(85\)80028-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(85)80028-7).

35. Yang G., Jiang Z., Shi H., Xiao T., Yan Z. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO₂ photocatalyst. *J. Mater. Chem.* 2010;20(25):5301–5309. <https://doi.org/10.1039/C0JM00376J>.
36. Andersson S., Wadsley A.D. The crystal structure of Na₂Ti₃O₇. *Acta Cryst.* 1961; 14:1245–1249. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61003636>.
37. Yakubovich O. V., Kireev V. V. Refinement of the crystal structure of Na₂Ti₃O₇. *Crystallogr. Rep.* 2003;48(1):24–28. <https://doi.org/10.1134/1.1541737>.
38. Li N., Zhang L., Chen Y., Fang M., Zhang J., Wang H. Highly efficient, irreversible and selective ion exchange property of layered titanate nanostructures. *Adv. Funct. Mater.* 2012; 22:835–841. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102272>.
39. Umek P., Pregelj M., Gloter A., Cevc P., Jaglicic Z., Ceh M., Pirnat U., Arcon D. Coordination of intercalated Cu²⁺ sites in copper doped sodium titanate nanotubes and nanoribbons. *J. Phys. Chem. C.* 2008; 112:15311–15319. <https://doi.org/10.1021/jp805005k>.
40. Hoffman S. K., Goslar J., Tadyszak K. Electronic structure and dynamics of low symmetry Cu²⁺ complexes in kainite-type crystal KZnClSO₄·3H₂O: EPR and ESE studies. *J. Magn. Reson.* 2010;205(2)293–303. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2010.05.014>.
41. Attanasio D. ESR Study of Bis(ω-nitroacetophenonato)bis(4-methylpyridine)Cu(II): A six-coordinated low-symmetry copper chelate. *J. Magn. Reson.* 1977;26(1):81–91. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(77\)90237-2](https://doi.org/10.1016/0022-2364(77)90237-2).
42. Kivelson D., Neiman R. ESR Studies on the Bonding in Copper Complexes. *J. Chem. Phys.* 1961;35(1):149–155. <https://doi.org/10.1063/1.1731880>.
43. Abragam A., Pryce M.H.L. Theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1951;205(1080):135–153. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0022>.
44. Abragam A., Pryce M.H.L. The theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in the copper Tutton salts. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1951;206(1085):164–172. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0062>.
45. Aswani T., Pushpa Manjari V., Babu B., Muntaz Begum Sk., Rama Sundari G., Ravindranadh K., Ravikumar R. V.S.S.N. Spectral characterizations of undoped and Cu²⁺ doped CdO nanopowder. *J. Mol. Struct.* 2014; 1063:178–183. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.059>.
46. Azumi T., Kazuo M. What does the term “Vibronic coupling” mean? *Photochem. Photobiol.* 1977;25(3):315–326. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1977.tb06918.x>.
47. O’Brien M.C.M. The dynamic Jahn-Teller effect in octahedrally co-ordinated d⁹ ions. *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1964;281(1386):323–339. <https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0185>.
48. Flurry R.L. Symmetry Groups. Theory and Chemical Applications. Prentice-Hall, Inc.: New Jersey, USA; 1980. 356 p.
49. Ensign T.C., Chang T., Kahn A.H. Hyperfine and nuclear quadrupole interactions in copper-doped TiO₂. *Phys. Rev.* 1969;188(2):703–709. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.188.703>.
50. Dong H.N., Wu S.Y., Li P. Theoretical explanation of EPR parameters for Cu²⁺ ion in TiO₂ crystal. *Phys. Stat. Sol. (b).* 2004;241(8):1935–1938. <https://doi.org/10.1002/pssb.200402033>.

Научная статья
УДК 550.4:553+553.41
DOI: 10.31857/S0869769824010109
EDN: lecric

Возможности извлечения стратегических металлов из техногенных образований юга Дальнего Востока России

В. П. Молчанов[✉], А. А. Юдаков

Владимир Петрович Молчанов

кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
vpmol@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7206-356X>

Александр Алексеевич Юдаков

доктор технических наук, заместитель директора по научной работе
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
etcih@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4261-6615>

Аннотация. Представлены результаты исследования возможностей извлечения стратегических металлов (золота, платины, серебра, циркония, титана и т.д.) из техногенных россыпей и пород вскрыши угольных пластов юга Дальнего Востока России. Обосновывается необходимость применения методов гидрофторидного передела, гидрометаллургии, фторидного вскрытия для создания экологически безопасной ресурсосберегающей технологии обогащения техногенных образований. Полученные данные открывают новые возможности для переоценки перспектив минерально-сырьевой базы Приморья.

Ключевые слова: стратегические металлы, техногенные россыпи, породы вскрыши угольных пластов, технологии обогащения, гидрометаллургия, гидрофторидный передел, фторидное вскрытие, Приморье

Для цитирования: Молчанов В.П., Юдаков А.А. Возможности извлечения стратегических металлов из техногенных образований юга Дальнего Востока России // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 144–155. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010109>. EDN: lecric

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-17-00093.

Possibilities of extracting strategic metals from technogenic formations in the South of the Russian Far East

V.P. Molchanov, A.A. Yudakov

Vladimir P. Molchanov

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Leading Researcher
Far Eastern Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
vpmol@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7206-356X>

Alexander A. Yudakov

Doctor of Sciences in Technology, Deputy Director for Research
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
etcih@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4261-6615>

Abstract. The results of a study of the possibilities of extracting strategic metals (gold, platinum, silver, zirconium, titanium, etc.) from man-made placers and coal seam stripping rocks in the south of the Russian Far East are presented. The necessity of using methods of hydrodifluoride conversion, hydrometallurgy, fluoride opening to create an environmentally safe resource-saving technology for the enrichment of technogenic formations is substantiated. The data obtained open up new opportunities for reevaluation of the prospects of the mineral resource base of Primorye.

Keywords: strategic metals, man-made placers, coal seam stripping rocks, enrichment technologies, hydrometallurgy, hydrodifluoride conversion, fluoride stripping, Primorye

For citation: Molchanov V.P., Yudakov A.A. Possibilities of extracting strategic metals from technogenic formations in the South of the Russian Far East. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1):144–155. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010109>. EDN: lecric

Funding. The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 23-17-00093.

Введение

Основополагающие принципы стратегии переработки техногенных образований должны быть общими для всех осваиваемых объектов и отвечать требованиям рационального комплексного освоения недр. Параметры освоения определяются не только степенью использования научно-технических достижений в области технологий обогащения, но и минералого-геохимическим изучением месторождений. В первую очередь это обусловлено необходимостью выявления специфики вещественного состава техногенного материала – стратегических металлов, критически важных для обеспечения экономической безопасности страны, а также высокотехнологичных отраслей промышленности. Так, интенсивная эксплуатация россыпных месторождений золота юга Дальнего Востока на протяжении многих веков привела к истощению их геологических запасов, что не могло не отразиться на резком снижении объемов добычи благородных металлов (БМ). Вместе с тем есть весомые основания полагать, что золотой потенциал Приморья далеко не исчерпан.

Техногенные россыпи (отходы старой золотодобычи) расположены в достаточно населенных районах с развитой инфраструктурой. Известно, что разработка

россыпных месторождений обычно направлена на извлечение золота, минералов платиновой группы. При этом практически никогда не обращают внимания на наличие других полезных компонентов. Более того, от этих «лишних» минералов избавляются в процессе обогащения, причем нередко весьма затратными методами и с потерей до 10–20% основного компонента. Дело в том, что пески – продуктивный пласт россыпных месторождений, особенно в северных районах, обогащаются единственным методом: гравитационным, независимо от типов применяемого оборудования. При этом способе полезный компонент извлекается за счет его более высокой плотности по отношению к другим минералам россыпи. Но в россыпях золота присутствуют, и нередко в значительных концентрациях, иные полезные компоненты. Это минералы титана, циркония, тантала, ниобия и др. При практически всех способах гравитационного обогащения их тяжелые минералы попадают в концентрат обогатительного устройства (промывочного прибора, винтового сепаратора, дражных ковров, центробежного концентратора, отсадочной машины, концентрационного стола) вместе с золотом. Затем на шлихообогатительной фабрике начинается обогащение концентрата, как правило, теми же гравитационными методами для получения более или менее чистого золотого концентрата, пригодного для сдачи на аффинажный завод или для прямой плавки в полевых условиях на сплав Доре. От минералов вольфрама нередко избавляются кислотным выщелачиванием, от остальных – частично гравитацией, частично отдувкой. В результате такого обогащения теряется не только 100% присутствующих в концентрате полезных попутных компонентов (а их содержание составляет от десятков до сотен г/м³), но и часть извлеченного из недр основного полезного ископаемого. На многих мелких предприятиях схема обогащения концентратов первичного обогащения еще более упрощена, что приводит к потерям золота до 30% и более.

Все предложенные ранее технологические подходы для отделения золота от минералов циркона, тантала, ниобия и др. включают процессы либо вредные для здоровья людей и окружающей среды (амальгамация, цианирование), либо сложно реализуемые в полевых условиях добывающего предприятия (флотация и пенная сепарация). Таким образом, при разработке малоотходной технологии обогащения россыпей необходимо коренное изменение этой технологии в целом, а не только обогащения концентратов.

Другим потенциальным резервом БМ являются породы вскрыши угольных пластов. На современном этапе развития экономики России все большее внимание уделяется вопросам рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды. Применительно к угольной промышленности актуальна утилизация техногенных отходов, в частности пород вскрыши угольных пластов, которые в значительной степени осложняют экологическую обстановку в районах отработки месторождений. При этом в них зачастую отмечается высокое содержание не только благородных металлов (золота, платины, серебра), но и других остродефицитных элементов, таких как цирконий, титан, никель, кобальт и т. д. Это позволяет рассматривать вскрышные породы в качестве потенциального источника полезных ископаемых. По основным техническим показателям (большие объемы, повышенные концентрации золота и других металлов) они вполне отвечают требованиям, предъявляемым к твердым полезным ископаемым на современном этапе. Извлечение полезных компонентов из пород вскрыши будет способствовать повышению рентабельности предприятий угольной промышленности, а также созданию малоотходных производств.

Основной проблемой утилизации углеродсодержащего техногенного сырья является отсутствие эффективной технологии его переработки. Работы в данной области ранее проводились, но не имели системного характера и не реализовыва-

лись в виде технологий обогащения. Главной помехой на пути разработки схемы извлечения полезных компонентов, в том числе и БМ, из указанного вида сырья служило присутствие углеродистого вещества.

Целью наших исследований явилось создание основ нетрадиционных экологически чистых способов вовлечения в промышленный оборот старых отвалов золотодобычи, а также пород вскрыши угольных месторождений Дальневосточного региона для их комплексного освоения, в том числе извлечения стратегических металлов.

Методы исследований

Для решения поставленных задач потребовалось выполнить комплекс минералого-геохимических и изотопно-геохимических исследований. Анализ микроэлементного состава проб был выполнен на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7500c (Agilent Technologies, Япония), оборудованном распылителем Бабингтона, охлаждаемой распылительной камерой Скотта и заземленной горелкой Фассела. Использовались никелевые конусы сэмплера и скиммера. Определение петрогенных элементов проводили на атомно-эмиссионном с индуктивно связанной плазмой спектрометре iCAP 6500 Duo (ИСП-АЭС) (Thermo Scientific, США).

Для минералогических исследований применяли электронно-зондовой микроанализатор Jeol Superprobe JXA 8100 с системой INCA Energy 350 Oxford Instruments и электронный сканирующий микроскоп EVO-500XVP с системой INCA Energy 350 Oxford Instruments (Великобритания). Образцы для электронно-зондового микроанализа готовили в виде полированных шайб с запрессованными в них эпоксидной смолой минеральными зёрнами. Полученные искусственные монтировки предварительно изучали в отраженном свете оптического микроскопа. Далее на поверхности образцов в вакууме на установке CC7650 (Quorum Technologies Ltd., Великобритания) напыляли проводящий слой углерода толщиной до 20 нм для последующих аналитических исследований.

Содержание золота определяли методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на разработанной в Институте химии ДВО РАН компактной установке с радионуклеидным источником возбуждений на основе Cf-252 [1].

Технологические исследования включали отбор на каждой из изученных россыпей несколько крупнообъемных проб (до 3 т) с последующим обогащением на гравитационной установке. Полученные концентраты посредством магнитной и электромагнитной сепарации были разделены на магнитную, электромагнитную и неэлектромагнитную фракции.

Объекты исследований

Техногенные россыпи. В качестве эталонного объекта исследований избрана генетически единая рудно-россыпная система Криничного узла: золото-кварцевые жилы Криничного месторождения – аллювиальная россыпь р. Большая Рудневка – прибрежно-морская россыпь бухты Руднева Японского моря. Внимание к россыпепроявлениям узла привлечено их благоприятным географическим положением в густонаселенном прибрежном районе юга Приморского края (близ г. Находка) и развитой инфраструктурой, обеспечивающей эффективность использования современных технологий извлечения полезных ископаемых.

Самородное золото добывалось здесь с давних времен. Еще в начале XX в. Э.Э. Анерт [2] писал, что древние выработки в этом районе были «настолько гран-

диозны, что все попытки современных промышленников добывать из них золото были неудачны». Весьма активно добыча велась и в послереволюционное время. В итоге более чем двухвековой эксплуатации аллювиальная россыпь была полностью отработана. При этом извлечение драгоценного металла долгое время производилось с помощью технологий, основанных на применении ртути. При этом в процессе эксплуатации извлекались в основном лишь крупные частицы свободного металла (освобожденного от горной породы), а мелкие и тонкие, на долю которых приходится не менее половины первоначальных запасов БМ объектов, терялись в отвальных хвостах обогащения. Известно, что многие россыпи региона являются комплексными, вмещаая, помимо золота, другие минералы, содержащие полезные компоненты (титаномагнетит), в том числе и связанное золото, заключенное внутри зерен этих минералов. При обработке россыпей такие полезные компоненты также перемещались в хвосты из-за несовершенства технологий обогащения металлоносных песков. В последнее десятилетие эксплуатации (до середины 90-х годов) окончательные доводочные операции осуществлялись на шлихообогатительных установках, где самородный металл извлекали с использованием концентрационных столов и, опять же, металлической ртути. Все это привело к образованию значительных скоплений отвальных хвостов золотодобычи объемами в многие тысячи кубических метров с высокими концентрациями ртути. Возникла проблема – могут ли эти отходы быть сырьем для промышленной деятельности либо только одним из существенных источников загрязнения окружающей среды.

Для выяснения этого потребовалось выполнить комплекс минералогических и технологических исследований. На техногенной и пляжной россыпях было отобрано несколько крупнообъемных проб. Вещественный состав извлеченных из них гравитационных концентратов характеризуется высоким выходом магнитной фракции (до 74%) и низким – электромагнитной (24–25%) и неэлектромагнитной (1–2%).

Магнитная фракция по химическому составу отвечает высокотитанистой разновидности магнетита с низким уровнем накопления хрома. Доля посторонних примесей мала: концентрации Au не превышают 4–6 г/т. В электромагнитной фракции, помимо ильменита, составляющего основу материала, присутствуют хромит и золото (1–2 г/т). Неэлектромагнитная фракция в сущности представляет собой смесь циркона и сфена (75–80% от общей массы) при ведущей роли первого. Из рудных минералов преобладают сульфиды (в основном пирит, сфалерит, галенит), в меньших количествах присутствуют киноварь, минералы висмута, самородное золото и металлическая ртуть. Составные компоненты фракции можно подразделить на 2 группы. Первая из них включает Zr, Ti, Fe, содержание которых обычно не превышает 10 масс.%; во вторую входят Hg, Pb, Cu, Zn, W, Mn, Sc, концентрации которых меняются в пределах 0,01–1,0 масс.%. Нельзя не отметить высокий уровень накопления Hg (свыше 1000 г/т), во много раз превышающий ПДК (предельно допустимые концентрации).

Весьма высоки содержания ртути в почве и растениях, произрастающих на отвалах старой золотодобычи. Ртуть в гравитационном концентрате представлена мелкими серебристыми шариками жидкого металла, слабо растворимого в воде, но легко вступающего в реакцию с кислородом воздуха при повышении температур в летний период времени. Подвижность ртути и проницаемость ее паров, крайне токсичных для организма человека, общеизвестны. Присутствие значительных количеств одного из самых токсичных химических элементов – ртути – позволяет отнести отвалы старой золотодобычи к классу особо токсичных веществ. Поступая в окружающую среду в результате техногенного воздействия в количествах, превышающих естественный фон, ртуть резко обостряет экологическую обстановку. Большая часть металлической ртути обычно задерживается органическим веще-

ством верхних почвенных горизонтов. Но в пределах отвальных комплексов идет заражение ртутью подземных и поверхностных вод, почв, почвогрунтов, донных отложений и растительного покрова. При этом следует учитывать, что система почва–растение – основное звено пищевой цепи, в которой формируется поток минеральных компонентов, поглощаемых животными и человеком.

Вещественные характеристики черного шлиха из пляжной россыпи идентичны аналогам из старых отвалов.

Комплексному освоению техногенных россыпей может помочь малоотходная технология извлечения полезных компонентов с использованием методов гидродифторидной обработки, гидрометаллургии и фторидного вскрытия. В качестве исходных продуктов использовался шлиховой материал магнитной (титаномагнетит), электромагнитной (ильменит) и неэлектромагнитной (циркон, золото, металлическая ртуть) фракций гравитационных концентратов. В процессе переработки шлихового материала магнитной и электромагнитной фракций использовались приемы твердофазного вскрытия смесью гидродифторида и сульфата аммония [3], а БМ и циркониевый концентрат, в свою очередь, извлекались тиокарбамидно-тиоцианатными растворами [4] с применением приемов фторидного передела.

Породы вскрыши угольных пластов. В настоящее время вскрышные породы накапливаются в отвальных комплексах, занимающих большие площади. Основными поставщиками техногенного сырья в России являются разрезы Кузнецкого бассейна и Восточной Сибири. Это объясняется масштабами добычи углей, а по разрезам Кузнецкого бассейна частично и относительно высоким коэффициентом вскрыши (около 10 т на 1 т угля); в среднем по разрезам Восточной Сибири коэффициент вскрыши составляет 3,6 т.

Основная проблема утилизации углеродистого техногенного сырья заключается в отсутствии эффективных методов их промышленной переработки. Работы в этой области проводились и ранее, но не были системными и реализованными в виде технологий обогащения. Существенной помехой на пути разработки схемы извлечения полезных компонентов, включая драгоценные металлы, послужило присутствие глинистого и углеродистого вещества. В цели наших исследований входило создание экологически и экономически обоснованных методов промышленного освоения пород вскрыши угольных пластов юга Дальнего Востока России, в первую очередь извлечения песка и благородных металлов.

В качестве базового объекта исследования выбрано месторождение Павловского угля (центральная часть Приморского края), где годовой объем крыши угольных пластов достигает 18 млн м³. За многие годы эксплуатации объекта в отвальных комплексах скопились сотни миллионов кубических метров вскрышных пород. Эти техногенные отложения можно использовать прежде всего для получения высококачественного строительного песка. Для этого следует исключить воздействие вредных примесей – пыли, ила, глины и органики (в количествах более 7–8%).

По результатам технологических исследований установлено, что песчано-гравийная смесь (ПГС), являющаяся основой пород вскрыши, в водном потоке может быть доведена до товарной продукции, соответствующей ГОСТ 8735-96 «Песок для строительных работ». Среди других полезных компонентов следует прежде всего отметить золото и платиновые металлы [5]. Полученная геохимическая информация свидетельствует о резком повышении содержания БМ в техногенных образованиях, обогащаемых гидроокислами железа (в 10–100 раз по отношению к фону). Это указывает на преобладание сорбированных форм БМ и на возможности их эффективного извлечения методами гидрометаллургии.

Для решения проблемы утилизации отвальных комплексов были разработаны технологические схемы, предусматривающие применение методов гравитационного

обогащения ПГС на начальном этапе и гидрометаллургии – на конечном. На первом из них ПГС поступает на промывочный прибор, где они размываются с применением гидромонитора. После дезинтеграции в водной среде происходит мокрый рассев ПГС на надрешетный (+25 мм) и подрешетный продукты (–25 мм). Подрешетный продукт поступает на грохот, где товарная продукция классифицируется на галечник (–25,0 + 5,0 мм) и песок (–5,0 мм). Песок по пульповоду подается на спиральный классификатор¹, в котором происходит разделение на фракции (–5,0 + 3,0) и (–3,0 + 1,0 мм), которые обезвоживаются в классификаторе и подаются на конвейер в качестве товарной продукции – песка, а фракция (–1,0 мм) попадает в пруд-отстойник.

Опробованием шлихового материала из бункера классификатора, где происходит первичное накопление тяжелой фракции, в нем установлено присутствие значительных концентраций золота (до 7,9 г/м³), в отличие от илов отстойника и отвальных хвостов (не более 0,08 г/м³). Это позволило использовать тяжелую фракцию шлихов из накопительного бункера, прошедшую стадию обогащения на концентрационном столе, в качестве исходного продукта для последующих минералогических и технологических исследований. Магнитная фракция концентратов практически полностью состоит из титаномагнетита. Основа электромагнитной фракции – ильменит. В состав неэлектромагнитной фракции входят циркон, эпидот, рутил, анатаз, гранат, пирит, киноварь, касситерит, самородные металлы (золото, платина, железо, медь) и интерметаллиды [6].

Результаты исследований и их обсуждение Техногенные россыпи

Гидродифторидное вскрытие. В последние годы во всем мире, и особенно в России, резко возрос интерес к титаномагнетиту и ильмениту как важным промышленным источникам титана [7]. Титаномагнетит ($n\text{FeTiO}_4 \cdot (1-n)\text{Fe}_3\text{O}_4$) является основным рудным компонентом магнитной фракции, где отмечается в виде округлых зерен нарушенных октаэдров и остроугольных обломков и представляет собой твердый раствор с изоморфным вхождением титана в решетку магнетита. Ильменит (FeTiO_3), составляющий основу электромагнитной фракции, образует зерна с хорошо выраженными кристаллографическими формами в виде пластинчатых гексагональных кристаллов.

Для разложения минерального сырья в промышленности обычно используются кислотные методы вскрытия проб в открытых сосудах или в автоклавах, а также сплавление со щелочными агентами и последующим выщелачиванием. Сравнительно недавно в процессе пробоподготовки начали применять такие реагенты, как фторид или гидродифторид аммония [8]. В отличие от кислотного вскрытия с помощью фтористоводородной кислоты, когда температура процесса ограничивается температурой кипения раствора, фторирование образцов сухими солями можно проводить при температурах 230–250 °С в открытых сосудах [8, 9], что позволяет значительно увеличить скорость и полноту фторирования. Процесс вскрытия осуществляется путем твердофазного взаимодействия фторида/гидродифторида аммония с минеральными компонентами. Профторированные продукты растворяют в азотной кислоте с последующим анализом полученных растворов инструментальными методами, например с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [10]. В результате взаимодействия фторидов и минералов, входящих в состав горных пород, образуются ряд растворимых в воде

¹ Патент 35247 РФ. Спиральный классификатор / Шевцов А. Н., Юдаков А. А., Юдаков А. А.; заявл. 01.09.2003; опубл. 10.01.2004.

комплексных фтораммониевых соединений металлов (таких как железо, алюминий, титан, цирконий и др.) и кремния, а также практически нерастворимые фториды кальция, магния и редкоземельных элементов. В то же время, как показано в [11, 12], эти нерастворимые фториды могут быть переведены в растворимые сульфаты твердофазным взаимодействием с сульфатом аммония.

При взаимодействии с гидродифторидом аммония кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов образуют фторо- или оксофторометаллаты аммония, которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и позволяют при последующем выщелачивании продукта водой перейти основной части комплексных солей в раствор, что делает использование NH_4HF_2 весьма привлекательным для вскрытия минерального сырья [13].

При использовании смеси гидродифторида с сульфатом аммония происходит более полное вскрытие минерального сырья, если бы применялся только гидродифторид аммония. На первой стадии термической обработки (до 200 °С) при взаимодействии титансодержащего минерального сырья с NH_4HF_2 разрушается кристаллическая структура минералов с образованием фторидов металлов или их комплексных фтораммониевых соединений, а на второй (350 °С) происходит сульфатизация с образованием кислотно-растворимых сульфатов металлов. Эффект использования смеси NH_4HF_2 с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ достигается благодаря тому, что NH_4HF_2 способен эффективно разрушать кристаллическую решетку минералов, в том числе силикатных, разрывая связи Si–O, но при этом могут возникать малорастворимые фториды некоторых элементов, а $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ превращает их в сульфаты.

Водное выщелачивание продукта взаимодействия титансодержащего минерального сырья со смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ позволяет перевести в раствор практически весь титан в форме хорошо растворимых в воде двойных солей.

Гидрометаллургия. Особое внимание при технологических исследованиях уделялось методам гидрометаллургии, основанных на растворении полезных компонентов активными реагентами при контакте с выщелачивающими растворами. Обычно выщелачивание БМ осуществляется с помощью цианидов, что сопряжено со значительным ухудшением экологической обстановки [14]. Для их замены в процессе утилизации техногенных россыпей нами предлагается использовать тиокарбамидные растворы [4].

Возможность применения тиокарбамидов в качестве заменителей цианидных растворов для извлечения БМ, содержащихся в различных видах минерального сырья, неоднократно обсуждалась в литературе [15]. Использование тиокарбамидных растворов для растворения золота, по сравнению с цианидными, имеет несколько преимуществ [16]: снижение экологической нагрузки, увеличение скорости растворения золота в 10 раз, уменьшение коррозионного воздействия на аппаратуру, снижение влияния ионов-примесей. Вместе с тем существуют два ограничения, препятствующие широкому промышленному использованию процесса тиокарбамидного растворения золота: значительно более высокая цена тиокарбамида, чем цианида натрия, и существенные потери тиокарбамида на различных стадиях процесса. Последние связаны главным образом с операциями фильтрации и извлечения золота. На стадии фильтрации после выщелачивания часть маточного раствора, содержащего тиокарбамид, может теряться с влажным кеком; для избежания этих потерь необходима многократная промывка кека. На стадии извлечения золота из растворов выщелачивания в случае использования методов экстракции и сорбции золото может переходить в фазу сорбента и экстракта в виде тиокарбамидных комплексов [17], что также приводит к потерям. При применении электрохимического метода выделения БМ из растворов выщелачивания возможно анодное окисление

тиокарбамида. При цементации, если ее осуществляют при повышенных температурах, – разложение. Различные реагентные методы осаждения золота, равно как и цементация, приводят к загрязнению растворов выщелачивания. Это затрудняет их использование в обороте без дополнительных операций регенерации растворов, из-за чего также теряется этот ценный реагент.

Предложен процесс извлечения золота из тиокарбамидных растворов с использованием жидкостной экстракции как одного из способов снижения потерь тиокарбамида при переработке золотосодержащих концентратов. Кроме того, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота и серебра из растворов выщелачивания позволяет селективно извлекать благородные металлы с дополнительным отделением от примесей. Единственная проблема, которая возникает в этом случае, – это вывод накапливающихся в обороте Fe, As, и Cu. Тем не менее, эта проблема разрешима, поскольку технология предусматривает полную нейтрализацию оборотных растворов известью после пяти–семи циклов выщелачивания для снижения общего солевого фона.

В качестве экстрагентов были использованы трибутилфосфат (ТБФ), дифенилтиомочевина (ДФТМ) и их смесь. Установлено, что образующиеся в процессе выщелачивания тиокарбамидные комплексы золота практически не экстрагируются индивидуальными экстрагентами и слабо – смесью ДФТМ с ТБФ. Вместе с тем золото извлекается ТБФ, а также смесью ДФТМ с ТБФ с высокими коэффициентами распределения при введении в тиокарбамидные растворы тиоцианат-ионов. При этом установлено, что появление последних в тиокарбамидных растворах не ухудшает показатели извлечения золота на стадии выщелачивания и, что особенно важно, экстракция не сопровождается переходом в органическую фазу тиокарбамида, поскольку золото экстрагируется в форме тиоцианатных комплексов. Таким образом, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота из растворов выщелачивания позволяет избежать потерь тиокарбамида.

Необходимо отметить, что при наличии в растворах выщелачивания ртути последняя почти полностью переходит в органическую фазу. В связи с этим нами предпринята попытка выделения из нее всех металлов фазы минуя стадию промывки. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективно металлы из органической фазы осаждаются боргидридом натрия. Так, при обработке экстракта раствором, содержащим 0,5 моль/л NaBH_4 , на границе раздела фаз появляется черный осадок. При этом экстрагент не разрушается и не теряет способности экстрагировать БМ. Отфильтрованный межфазный осадок после промывки концентрированной азотной кислотой подвергался окислительной плавке.

Фторидное вскрытие. Нерастворенный в результате гидрометаллургической переработки кек, концентрирующий значительные количества циркона, используется для получения товарных циркониевых продуктов. Среди известных способов переработки циркониевых концентратов предпочтение следует отдать способу фторидного вскрытия циркона, что предусматривает сухое фторирование концентрата бифторидом аммония с переводом в газовую фазу фторсиликата аммония. После удаления из продуктов фторирования кремния, образующегося аммиака и избытка фторирующего агента осуществляется возгонка тетрафторида циркония, из которого методом пирогидролиза получается товарный диоксид циркония моноклинной модификации с чистотой около 99,9%. Эта технологическая схема отличается от традиционной хлоридной меньшими энергозатратами и меньшими экологическими издержками. Кроме того, образование промежуточного продукта тетрафторида циркония позволяет получать высокочистые фтористые соединения циркония, используемые в волоконной оптике. В частности, ранее разработан способ отделения циркония от примесей, содержание которых во фторидах циркония

используемых для изготовления на их основе волокнистых светодиодов не должно превышать 10^{-6} – 10^{-7} масс.%. Такая степень очистки тетрафторида циркония не достигается использованием методов дистилляции и сублимации [18, 19].

Разработанный способ отделения циркония от примесей, в частности от железа, основан на экстракции циркония из фторидных растворов раствором фторида триалкилбензиламмония с последующими промывками органической фазы и реэкстракцией раствором фтористоводородной кислоты и ее смесью с фторидом аммония. Способ хорошо сочетается с фторидным методом вскрытия циркониевого концентрата и позволяет снизить содержание примесей в получаемом тетрафториде циркония до требуемого уровня².

Породы вскрыши угольных пластов

Извлечение БМ из неэлектромагнитной фракции концентратов осуществляли с применением методов выщелачивания полезных компонентов растворами желтой кровяной соли (ферроцианида калия) в присутствии окислителя³. Преимущество использования желтой кровяной соли по сравнению с повсеместно принятыми растворами цианида натрия прежде всего заключается в нетоксичности предлагаемого реагента, что приводит к снижению экологической нагрузки на окружающую среду.

Проведенные нами исследования показали, что при выщелачивании золотосодержащих концентратов растворами желтой кровяной соли в присутствии окислителя в щелочной среде достигаются удовлетворительные показатели извлечения золота. Из растворов выщелачивания БМ наиболее целесообразно извлекать электроосаждением на волокнистые углеродные катоды. При этом удалось регенерировать часть ферроцианида калия, что снижает его удельный расход и удешевляет процесс.

Нерастворенный в результате гидрометаллургической переработки кек, концентрирующий значительные количества циркона, используется в качестве исходного сырья для извлечения товарных циркониевых продуктов. Среди известных способов получения циркониевых концентратов предпочтение следует отдать способу фторидного вскрытия циркона, предусматривающего сухое фторирование концентрата бифторидом аммония с переводом в газовую фазу с помощью фторсиликата аммония.

Для извлечения титана из материала магнитной и электромагнитной сепарации использованы приемы гидрофторидной технологии, изложенные выше.

Заключение

Таким образом, проведенное исследование с применением комплекса методов гравитации, магнитной и электромагнитной сепарации, гидрометаллургии и фторидного вскрытия легло в основу ресурсосберегающей технологии утилизации техногенных россыпей и пород вскрыши угольных пластов юга Дальнего Востока России. Предложенные авторами физико-химические возможности извлечения стратегических металлов из техногенных образований Приморья позволяют расширить перспективы региона по укреплению минерально-сырьевой базы для дальнейшего повышения объемов их добычи с соблюдением принципов рационального природопользования и улучшения экологического состояния окружающей среды.

² Патент 2048559 РФ. Способ переработки циркониевого концентрата / Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Гордиенко П.С., Школьник Э.Л., Нагорский Л.В., Козленко И.А., Бузник В.М.; заявл. 15.06.1993; опубл. 20.11.1995, Бюл. № 31.

³ Патент 2401311 РФ. Способ извлечения золота из концентратов / Медков М.А., Молчанов В.П., Белобелецкая М.В., Стеблевская Н.И., Горячев Н.А., Харламова Л.Г.; заявл. 11.01.2009; опубл. 10.10.2010, Бюл. № 28.

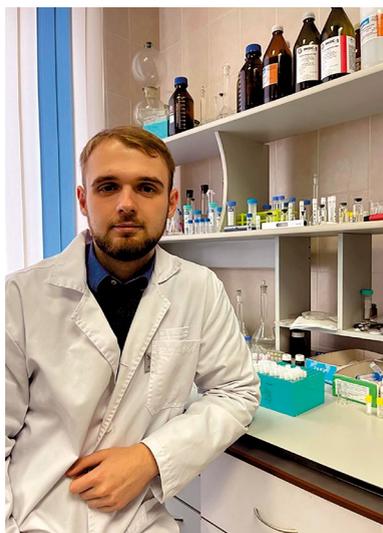
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ivannikov S.I., Markin N.S., Zhelezov V.V. Determination of uranium in solutions by the neutron activation analysis method with ^{252}Cf radionuclide neutron source // *Nuclear Technology and Radiation Protection*. 2021. Vol. 36, N1. P. 12–17. <https://doi.org/10.2298/NTRP201217005I>.
2. Анерт Э.Э. Богатство недр Дальнего Востока. Хабаровск; Владивосток: Кн. дело, 1928. 923 с.
3. Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Дмитриева Е.Э., Иванников С.И., Молчанов В.П. Разложение минерального сырья с использованием смеси гидрофторида и сульфата аммония // *Химическая технология*. 2022. № 10. С. 444–450. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-10-444-450>.
4. Молчанов В.П., Медков М.А., Хомич В.Г., Белобелецкая М.В. Исследование техногенных россыпей Приморья как источника доизвлечения благородных металлов // *Геохимия*. 2004. № 6. С. 684–688.
5. Середин В.В. Au–PGE-минерализация на территории Павловского бурогоугольного месторождения, Приморье // *Геология рудных месторождений*. 2004. № 1. С. 43–73.
6. Ханчук А.И., Молчанов В.П., Медков М.А., Юдаков А.А. Основы технологии извлечения полезных компонентов из пород вскрыши угольных пластов юга Дальнего Востока // *Докл. АН*. 2015. Т. 464, № 5. С. 574–577. <https://doi.org/10.7868/S0869565215290137>.
7. Быховский Л.З., Пахомов Ф.П., Турлова М.А. Минерально-сырьевая база и перспективы комплексного использования титаномагнетитовых и ильменитовых магматогенных месторождений России // *Горн. информ.-аналит. бюл.* 2008. № 1. С. 209–215.
8. Zhang W., Hu Z. Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples // *Spectrochimica Acta Part B*. 2019. Vol. 160. 105690. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105690>.
9. Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. Томск: НТЛ, 2004. 221 с.
10. Андреев А.А. Фторидная технология получения пигментного диоксида титана // *Фторидные технологии*. Томск: Изд-во ТПУ, 2009. С. 27.
11. O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M. et al. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis // *Chemical Geology*. 2017. Vol. 466. P. 341–351. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>.
12. Potts P.J., Webb P.C., Thompson M. Bias in the determination of Zr, Y and rare earth element concentrations in selected silicate rocks by ICP-MS when using some routine acid dissolution procedures: evidence from the GeoPT proficiency testing programme // *Geostand. Geoanal.* 2015. Vol. 39. P. 315–327. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2014.00305.x>.
13. Раков Э.Г. Фториды аммония. М.: ВИНТИ, 1988. 155 с.
14. Лодейщиков В.В. Возможности и перспективы промышленного использования нецианидных растворителей золота и серебра // *Горный журнал*. 2005. № 8. С. 80–84.
15. Меретуков М.А., Орлов А.М. *Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт*. М.: *Металлургия*, 1991. 415 с.
16. Лодейщиков В.В., Панченко А.Ф., Хмельницкая А.Д. Разработка технологии, добычи и переработки руд благородных и редких металлов. Иркутск, 1997. С. 102. (Тр. Иргиредмет; Вып. 31).
17. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Славутская Е.В. Экстракция комплексов серебра с тиомочевой из сульфатохлоридных растворов // *Журн. Неорганической химии*. 1993. Т. 38, № 3. С. 548–549.
18. Kobayashi K. Purification of raw materials for fluoride glass fibers by solvent extraction // *Materials Science Forum*. 1988. Vol. 32–33. P. 75–80.
19. Robinson M. Processing and purification techniques of heavy metal fluoride glass (HMFG) // *J. Cryst. Growth*. 1986. Vol. 75, N1. P. 184–194.

REFERENCES

1. Ivannikov S.I., Markin N.S., Zhelezov V.V. Determination of uranium in solutions by the neutron activation analysis method with ^{252}Cf radionuclide neutron source. *Nuclear Technology and Radiation Protection*. 2021;36(1):12–17. <https://doi.org/10.2298/NTRP201217005I>.
2. Anert E.E. Bogatstvo nedr Dal'nego Vostoka = [The wealth of the subsoil of the Far East]. Khabarovsk; Vladivostok: Knizhnoe delo; 1928. 923 p. (In Russ.).
3. Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G., Dmitrieva E.E., Ivannikov S.I., Molchanov V.P. Razlozhenie mineral'nogo syr'ya s ispol'zovaniem smesi gidrodforida I su'fata ammoniya = [Decomposition of mineral raw materials using a mixture of hydrodifluoride and ammonium sulfate]. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2022;(10):444–450. (In Russ.).

4. Molchanov V.P., Medkov M. A., Khomich V.G., Belobeletskaya M. V. Issledovanie tekhnogennykh rosspei Primor'ya kak istochnika doizvlecheniya blagorodnykh metallov = [Investigation of technogenic placers of Primorye as a source of recovery of precious metals]. *Geochemistry*. 2004;(6):684–688. (In Russ.).
5. Seredin V. V. Au–PGE-mineralizatsiya na territorii Pavlovskogo burougol'nogo mestorozhdeniya Primor'ye = [Au–PGE-mineralization on the territory of the Pavlovsky brown coal deposit, Primorye]. *Geologiya rudnykh mestorozhdenii*. 2004;(1):43–73. (In Russ.).
6. Khanchuk A. I., Molchanov V.P., Medkov M. A., Yudakov A. A. Osnovy tekhnologii izvlecheniya poleznykh komponentov iz porod vskryshi ugol'nykh plastov yuga Dal'nego Vostoka = [Fundamentals of the technology for extracting useful components from overburden rocks of coal beds in the south Far East]. *Doklady Chemistry*. 2015;464(5):574–577. (In Russ.). DOI: 10.7868/S0869565215290137.
7. Bykhovskiy L.Z., Pakhomov F.P., Turlova M. A. Mineral'no-syr'evaya baza i perspektivy kompleksnogo ispol'zovaniya titanomagnetitovykh i il'menitovykh magmatogennykh mestorozhdenii Rossii = [Mineral resource base and prospects for the integrated use of titanomagnetite and ilmenite magmatogenic deposits of Russia]. *Mining information and Analytical Bulletin*. 2008;(1):209–215. (In Russ.).
8. Zhang W., Hu Z. Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples *Spectrochimica Acta Part B*. 2019; 160:105690. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105690>.
9. Karelin V. A., Karelin A. I. Ftoridnaya tekhnologiya pererabotki konsentratov redkikh metallov = [Fluoride technology of processing concentrates of rare metals]. Tomsk: Publishing house NTL; 2004. 221 p. (In Russ.).
10. Andreev A. A. Ftoridnaya tekhnologiya polucheniya pigmentnogo dioksida titana *Ftoridnye tekhnologii*. Tomsk: TPU Publishing House; 2009. S. 27. (In Russ.).
11. O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S. et al. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis. *Chemical Geology*. 2017; 466:341–351. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>.
12. Potts P.J., Webb P.C., Thompson M. Bias in the determination of Zr, Y and rare earth element concentrations in selected silicate rocks by ICP-MS when using some routine acid dissolution procedures: evidence from the GeoPT proficiency testing programme. *Geostand. Geoanal.* 2015; 39:315–327. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2014.00305.x>.
13. Rakov E. G. Ftoridy ammoniya. Moscow: VINITI; 1988. 155 p. (In Russ.).
14. Lodeishchikov V. V. Vozmozhnosti i perspektivy promyshlennogo ispol'zovaniya netsianidnykh rastvoritelei zolota i serebra. *Mining journal*. 2005;(8):80–84. (In Russ.).
15. Meretukov M. A., Orlov A. M. Metallurgiya blagorodnykh metallov. Zarubezhnyi opyt = [Metallurgy of precious metals. Foreign experience]. Moscow: Metallurgy; 1991. 415 s. (In Russ.).
16. Lodeishchikov V. V., Panchenko A. F., Khmel'nitskaya A. D. Razrabotka tekhnologii, dobychi i pererabotki rud blagorodnykh i redkikh metallov = [Development of technology, extraction and processing of ores of precious and rare metals]. Irkutsk; 1997. 102 p. (In Russ.).
17. Medkov M. A., Steblevskaya N. I., Slavutskaya E. V. Ekhstraktsiya kompleksov serebra s tiomochevinoi iz sul'fatokhloridnykh rastvorov = [Extraction of silver complexes with thiourea from sulfate chloride solutions]. *Journal of Inorganic Chemistry*. 1993;38(3):548–549. (In Russ.).
18. Kobayashi K. Purification of raw materials for fluoride glass fibers by solvent extraction. *Materials Science Forum*. 1988;(32–33):75–80.
19. Robinson M. Processing and purification techniques of heavy metal fluoride glass (HMFG). *J. Cryst. Growth*. 1986;75(1):184–194.

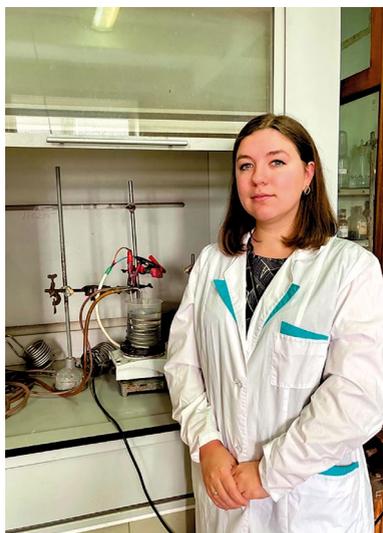


Балацкий Денис Викторович

Младший научный сотрудник лаборатории органических и гибридных функциональных материалов Института химии ДВО РАН. В 2021 г. с отличием окончил программу магистратуры по направлению «Химия» Дальневосточного федерального университета.

Основным научным интересом является ядерный гамма-резонанс (мессбауэровская спектроскопия). Результаты научных работ представлены на конференции *The Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials "ASCO-NANOMAT" 2022*, региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам (г. Владивосток, 2022, 2023 г.) и др. Имеются публикации в иностранных журналах *Hyperfine Interactions*, *JETP Letters*, *Journal of Composites Science*, *Molecules*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *International Journal of Molecular Sciences*.

ются публикации в иностранных журналах *Hyperfine Interactions*, *JETP Letters*, *Journal of Composites Science*, *Molecules*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *International Journal of Molecular Sciences*.



Будникова Юлия Борисовна

Младший научный сотрудник лаборатории электрохимических процессов отдела электрохимических систем и процессов модификации Института химии ДВО РАН. В 2021 г. с отличием окончила программу магистратуры по направлению «Химия» Дальневосточного федерального университета.

Основным научным интересом является синтез и исследование новых композиционных материалов покрытий на титане методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО).

Результаты научных работ представлены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023», региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам (г. Владивосток, 2022, 2023 г.) и др. Имеются публикации в иностранных журналах *Journal of Composites Science*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, *Journal of Alloys and Compounds*.

конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам (г. Владивосток, 2022, 2023 г.) и др. Имеются публикации в иностранных журналах *Journal of Composites Science*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, *Journal of Alloys and Compounds*.

Мессбауэровские исследования железосодержащих оксидных покрытий с различным атомным отношением Fe/Co, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования на титане и алюминии

Д. В. Балацкий[✉], Ю. Б. Будникова, Е. И. Садовец

Денис Викторович Балацкий
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
аспирант
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
denis.balatskiy@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8737-9196>

Юлия Борисовна Будникова
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
аспирант
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
budnikova.iub@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8716-8986>

Егор Игоревич Садовец
студент
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
sadovetc.ei@dvfu.ru

Аннотация. В данной работе методом мессбауэровской спектроскопии исследованы железосодержащие оксидные покрытия с различным атомным отношением Fe/Co, сформированные на титане и алюминии плазменно-электролитическим оксидированием. Определено, что вклад высокоспиновой спектральной компоненты Fe(III) является минимальным при отсутствии кобальта и максимальным с преобладанием кобальта в покрытиях, сформированных на титане. На покрытиях, сформированных на алюминии, обнаружено наличие магнитоупорядоченной спектральной компоненты Fe(III), которая с преобладанием кобальта в покрытии исчезает.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, оксидные покрытия, окисленные формы железа, мессбауэровская спектроскопия

Для цитирования: Балацкий Д. В., Будникова Ю. Б., Садовец Е. И. Мессбауэровские исследования железосодержащих оксидных покрытий с различным атомным отношением Fe/Co, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования на титане и алюминии // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 156–163. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010113>. EDN: ldzzkg

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН № FWFN-2022-0002.

Mössbauer studies of iron-containing oxide coatings with different Fe/Co atomic ratios formed on titanium and aluminum by plasma-electrolytic oxidation

D. V. Balatskiy, Yu. B. Budnikova, E. I. Sadovets

Denis V. Balatskiy

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Postgraduate Student

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

denis.balatskiy@bk.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8737-9196>

Yulia B. Budnikova

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Postgraduate Student

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

budnikova.iub@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8716-8986>

Egor I. Sadovets

Student

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

sadovets.ei@dvfu.ru

Abstract. In this work, iron-containing oxide coatings with different Fe/Co atomic ratios formed on titanium and aluminum in the process of plasma-electrolytic oxidation, were studied using the Mössbauer spectroscopy method. It was determined that the contribution of the high-spin spectral component of Fe(III) is minimal in the absence of cobalt and is maximum with the predominance of cobalt in coatings formed on titanium. On coatings formed on aluminum, the presence of a magnetically ordered spectral component of Fe(III) was discovered, which disappears with the predominance of cobalt in the coating.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, oxide coatings, oxidized forms of iron, Mössbauer spectroscopy

For citation: Balatskiy D. V., Budnikova Yu. B., Sadovets E. I. Mössbauer studies of iron-containing oxide coatings with different Fe/Co atomic ratios formed on titanium and aluminum by plasma-electrolytic oxidation. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1): 156–163. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010113>. EDN: ldzzkg

Funding. The work was carried out within the framework of the State Assignment N FWFN-2022-0002 of Institute of Chemistry, FEB RAS.

Введение

Формирование железосодержащих оксидных ПЭО-покрытий на металлах позволяет получить материалы с различными свойствами для различных областей, например для создания электромагнитных экранов или конструкций, поглощающих электромагнитное излучение [1].

Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) основан на электрохимическом формировании оксидных слоев на вентильных металлах под действием искровых или микродуговых электрических разрядов на границе раздела металл/электролит. В качестве подложки для иммобилизации активных центров перспективно использовать оксидные слои с шероховатой развитой поверхностью и пористой структурой, которые можно создать методом плазменно-электролитического оксидирования в водных электролитах, содержащих метасиликаты щелочных металлов, например Na_2SiO_3 [2–5]. Материал подложки и условия ПЭО напрямую влияют на функциональные свойства ПЭО-покрытий.

В работе [6] метод мессбауэровской спектроскопии использовали для подтверждения иммобилизации частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ПЭО-покрытиях. В нашем раннем исследовании [7] данным методом мы подтверждали состав ферритов меди и кобальта для последующего получения соответствующих композитов на ПЭО-покрытиях.

В [8] приводятся результаты получения первых мессбауэровских спектров порошков железосодержащих оксидных покрытий, сформированных в процессе ПЭО. В настоящем исследовании показана нетривиальность получаемых мессбауэровских данных от подобного рода соединений, по значениям изомерных сдвигов устанавливается наличие Fe(II) и Fe(III) в исследуемых образцах. Вид спектра, а также распределение квадрупольных расщеплений свидетельствуют о наличии суперпозиции нескольких типов окружений железа, что логично предполагать из самого принципа метода ПЭО – его неоднозначной направленности и непредсказуемости.

В данной работе рассматривается применение метода мессбауэровской спектроскопии для исследования железосодержащих оксидных покрытий с различным содержанием Fe/Co, сформированных на титане и алюминии в процессе плазменно-электролитического оксидирования.

Материалы и методика

Оксидные покрытия формировали на пластинках технического титана (BT1-0) и алюминиевого сплава размером $20,0 \times 20,0 \times 0,5$ мм. Процедура подготовки поверхности электродов для ПЭО аналогична описанной в [9].

Процесс ПЭО проводили в полипропиленовом стакане объемом 1000 мл. В качестве источника тока использовали тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н с однополярной формой тока. Оксидные покрытия на титане и алюминии формировали в гальваностатическом режиме при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ в течение 10 мин в водных электролитах, содержащих $0,05 \text{ М Na}_3\text{PO}_4$, $0,05 \text{ М ЭДТА}$, FeC_2O_4 и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в различных мольных отношениях, равных 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, сохраняя суммарную концентрацию данных реагентов $0,05 \text{ М}$. После ПЭО-обработки образцы с покрытиями промывали водой и сушили на воздухе при 70°C . Для проведения дальнейших исследований покрытия удаляли керамическим ножом с титановой и алюминиевой подложек.

Мессбауэровские спектры получали при комнатной температуре в геометрии пропускания на спектрометре Wissel (Германия). Источником гамма-излучения служил изотоп ^{57}Co в матрице родия (ОАО «РИТВЕРЦ», Россия). Калибровка скоростной шкалы спектрометра проводилась по спектру стандартного образца нитропруссиды натрия с последующим пересчетом на металлическое железо ($\alpha\text{-Fe}$).

Результаты исследования

Интерес к использованию такого селективного метода, как мессбауэровская спектроскопия, возникает тогда, когда другие методы, например рентге-

нофазовый анализ, показывают, что в составе ПЭО-покрытий кристаллические соединения железа отсутствуют.

На рис. 1 приведены мессбауэровские спектры оксидных порошков, полученные с покрытий на титане и алюминии с различным атомным отношением Fe/Co. Спектры, полученные с покрытий на титане, представляют собой асимметричные дублеты, а с покрытий на алюминии центральная дублетная составляющая дополнена секстетной составляющей в случае отношений Fe/Co = 1:0, 3:0 и 1:1. Уширение и асимметрия линий поглощения мессбауэровского спектра свидетельствуют о наличии в исследуемом образце нескольких различных типов окружения железа, отличающихся друг от друга типом симметрии.

Для обработки мессбауэровских спектров материала покрытий, сформированных на титане, была выбрана ранее описанная модель [8], состоящая из четырех подспектров для описания позиций ионов двухвалентного железа и одного подспектра – для описания позиций ионов трехвалентного железа.

Для обработки мессбауэровских спектров материала покрытий, сформированных на алюминии, была выбрана аналогичная модель с небольшими дополнениями: для описания позиций двухвалентного железа достаточно трех спектральных компонент, а для описания позиций трехвалентного железа необходимы две спектральные компоненты. Отличительной особенностью спектров материала покрытий, сформированных на алюминии, является наличие магнитоупорядоченной секстетной спектральной компоненты, относящейся к позициям трехвалентного железа. Параметры обработки приведены в таблице.

При сравнении параметров обработки мессбауэровских спектров материала покрытий, сформированных на титане с различным отношением Fe/Co, определено, что вклад высокоспинового состояния трехвалентного железа является минимальным при отсутствии кобальта и максимальным – с преобладанием кобальта (рис. 2). Отличи-

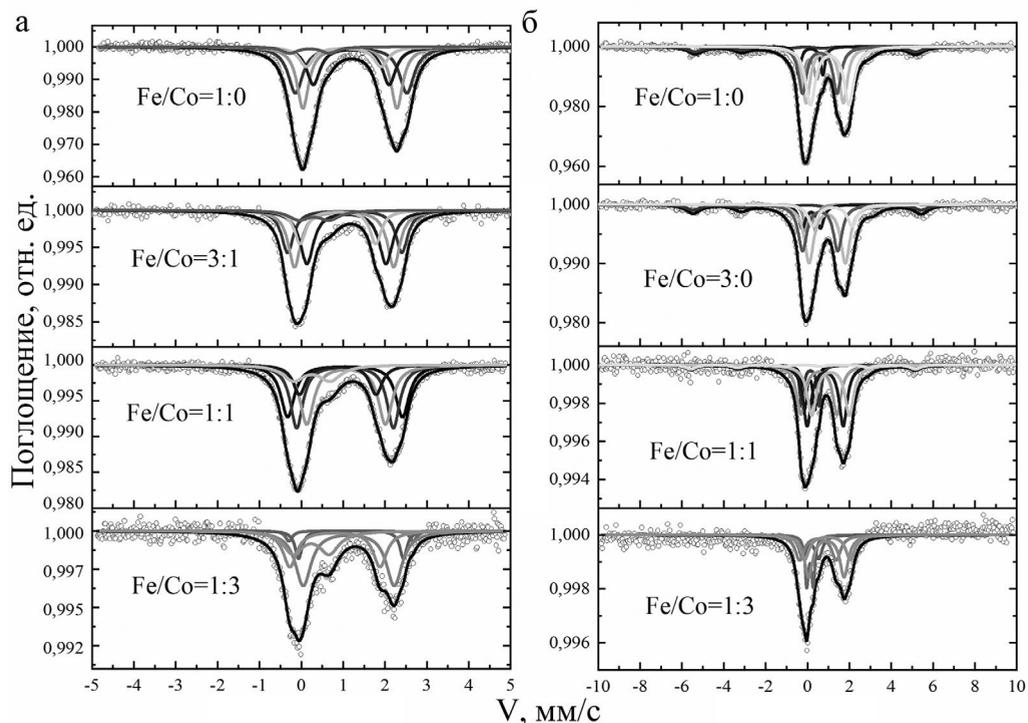


Рис. 1. Мессбауэровские спектры материала покрытий, сформированных на титане (а) и алюминии (б), в электролитах с различным атомным отношением Fe/Co

Параметры обработки мессбауэровских спектров

Образец		δ , мм/с	Δ , мм/с	H , кЭ	Относительная площадь, %	Позиции
Титан	Fe: Co = 1:0	1,19	2,66	–	34,4	Fe(II)
		1,17	2,25	–	29,2	
		1,20	1,81	–	22,2	
		1,01	1,78	–	12,5	
		0,20	0,94	–	4,7	Fe(III)
	Fe: Co = 3:1	1,15	2,73	–	18,5	Fe(II)
		1,13	2,37	–	26,7	
		1,19	1,89	–	30,3	
		0,99	1,81	–	13,2	
		0,42	0,73	–	11,2	Fe(III)
	Fe: Co = 1:1	1,16	2,74	–	22,2	Fe(II)
		1,16	2,31	–	23,8	
		1,18	1,88	–	26,9	
		0,98	1,83	–	11,0	
		0,36	0,87	–	16	Fe(III)
	Fe: Co = 1:3	1,30	2,97	–	1,6	Fe(II)
		1,30	2,50	–	4,6	
		1,25	2,17	–	45	
		0,91	2,15	–	21,9	
		0,35	0,86	–	26,9	Fe(III)
Алюминий	Fe: Co = 1:0	0,02	–	326,3	13,5	Fe(III)
		0,20	0,73	–	8,3	
		0,27	1,17	–	3,6	
		0,71	1,65	–	18,3	Fe(II)
		0,94	1,78	–	22,1	
		1,18	1,85	–	34,2	
	Fe: Co = 3:1	0,10	–	337,9	14,3	Fe(III)
		0,26	0,47	–	3	
		0,30	0,87	–	7,6	
		0,72	1,68	–	25,5	Fe(II)
		1,06	1,73	–	36,5	
		1,31	1,88	–	13,1	
	Fe: Co = 1:1	0,09	–	333,0	5,5	Fe(III)
		0,22	0,50	–	5,1	
		0,26	0,84	–	5,0	
		0,66	1,73	–	25,8	Fe(II)
		0,96	1,72	–	28,7	
		1,22	1,80	–	29,9	
	Fe: Co = 1:3	0,23	0,31	–	6,8	Fe(III)
		0,27	0,76	–	13,5	
0,61		1,75	–	23,3	Fe(II)	
1,02		1,70	–	34,1		
1,07		2,18	–	22,3		

Примечание. δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, H – магнитное поле. Значения δ указаны относительно металлического α -Fe. Ошибка аппроксимации значений δ , Δ оставалась ниже 0,01 мм/с для параметров δ и Δ , для H – 0,1 кЭ, для относительной площади – 0,1%. Прочерк – обозначает отсутствие параметра.

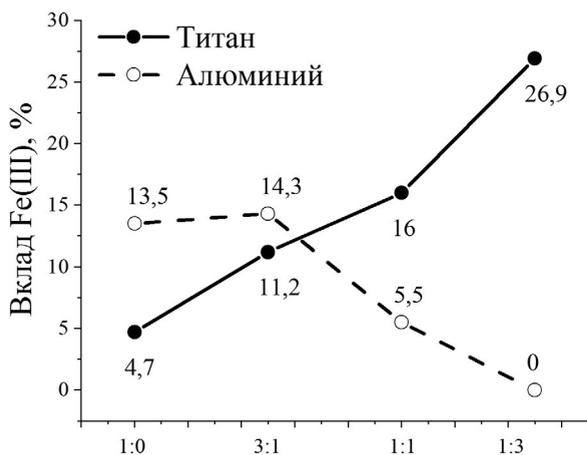


Рис. 2. Зависимость вклада состояний трехвалентного железа в мессбауэровские спектры материала покрытий, сформированных на титане и алюминии, от отношения Fe/Co в электролитах (вклад магнитоупорядоченной спектральной компоненты)

Заключение

В данной работе с помощью метода мессбауэровской спектроскопии для материала покрытий, сформированных на титане, было обнаружено уменьшение содержания ионов высокоспинового Fe(II) от 95,3 до 73,1% и увеличение содержания ионов высокоспинового Fe(III) от 4,7 до 26,9% при увеличении атомного содержания кобальта в составе покрытия. Для материала покрытий, сформированных на алюминии, было установлено наличие дополнительной магнитоупорядоченной спектральной компоненты, вклад которой уменьшается с преобладанием атомного содержания кобальта в составе покрытия. Таким образом, мессбауэровская спектроскопия может успешно применяться для анализа фазовых трансформаций железа в покрытиях сложного состава.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Rudnev V.S., Ustinov Y.A., Lukiyanchuk I.V., Kharitonskii P.V., Frolov A.M., Morozova V.P., Tkachenko I.A., Sergienko V.I. Magnetic properties of plasmaelectrolytic Iron-containing oxide coatings on aluminum // *Dokl. Phys. Chem.* 2009. Vol. 428. P. 189–192. DOI: 10.1134/S0012501609090073.
2. Li X., Wu X., Xue W., Cheng G., Zheng R., Cheng Y. Structures and properties of ceramic films on TiAl intermetallic compound fabricated by microarc oxidation // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 5556–5559. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.129.
3. Terleeva O.P., Belevantsev V.I., Slonova A.I., Boguta D.L., Rudnev V.S. Comparison analysis of formation and some characteristics of microplasma coatings on aluminum and titanium alloys // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2006. Vol. 42. P. 272–278. DOI: 10.1134/S0033173206030106.
4. Wang Y., Jiang B., Lei T., Guo L. Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse // *Mater. Lett.* 2004. Vol. 58. P. 1907–1911. DOI: 10.1016/j.matlet.2003.11.026.
5. Zhang W., Du K., Yan C., Wang F. Preparation and characterization of a novel Si-incorporated ceramic film on pure titanium by plasma electrolytic oxidation // *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 254. P. 5216–5223. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.02.047.
6. Jagminas A., Ragalevičius R., Mažeika K., Reklaitis J., Jasulaitienė V., Selskis A., Baltrūnas D. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate // *J. Solid State Electrochem.* 2009. Vol. 14 (2). P. 271–277. DOI: 10.1007/s10008–009–0820–7.

тельной особенностью мессбауэровских спектров материала покрытий, сформированных на титане и алюминии, служит наличие магнитоупорядоченной спектральной компоненты ионов трехвалентного железа в случае материала покрытий, сформированных на алюминии. При сравнении параметров обработки мессбауэровских спектров материала покрытий, сформированных на алюминии с различным атомным соотношением Fe/Co, определено, что с преобладанием кобальта в покрытии магнитоупорядоченная спектральная компонента трехвалентного железа исчезает.

7. Balatskiy D., Budnikova Y., Bratskaya S., Vasilyeva M. TiO₂-CoFe₂O₄ and TiO₂-CuFe₂O₄ composite films: A new approach to synthesis, characterization, and optical and photocatalytic properties // *J. Compos. Sci.* 2023. Vol. 7. 295. DOI: 10.3390/jcs7070295.
8. Балацкий Д.В., Будникова Ю.Б., Васильева М.С. Применение мессбауэровской спектроскопии для изучения термического поведения железосодержащих оксидных покрытий, сформированных на титане плазменно-электролитическим оксидированием // *Вестн. ДВО РАН.* 2022. № 6. С. 92–99. DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_8.
9. Adigamova M. V., Lukiyanchuk I. V., Tkachenko I. A., Morozova V. P. Fe-, Ni-containing ceramic-like PEO coatings on titanium and aluminum: Comparative analysis of the formation features, composition and ferromagnetic properties // *Materials Chem. Phys.* 2022. Vol. 275. 125231. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125231.

REFERENCES

1. Rudnev V.S., Ustinov Y.A., Lukiyanchuk I.V., Kharitonskii P.V., Frolov A.M., Morozova V.P., Tkachenko I.A., Sergienko V.I. Magnetic properties of plasma electrolytic iron-containing oxide coatings on aluminum. *Doklady Physical Chemistry.* 2009; 428:189–192. DOI: 10.1134/S0012501609090073.
2. Li X., Wu X., Xue W., Cheng G., Zheng R., Cheng Y. Structures and properties of ceramic films on TiAl intermetallic compound fabricated by microarc oxidation. *Surface and Coatings Technology.* 2007; 201:5556–5559. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.129.
3. Terleeva O.P., Belevantsev V.I., Slonova A.I., Boguta D.L., Rudnev V.S. Comparison analysis of formation and some characteristics of microplasma coatings on aluminum and titanium alloys. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2006; 42:272–278. DOI: 10.1134/S0033173206030106.
4. Wang Y., Jiang B., Lei T., Guo L. Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse. *Materials Letters.* 2004; 58:1907–1911. DOI: 10.1016/j.matlet.2003.11.026.
5. Zhang W., Du K., Yan C., Wang F. Preparation and characterization of a novel Si-incorporated ceramic film on pure titanium by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science.* 2008; 254:5216–5223. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.02.047.
6. Jagminas A., Ragalevičius R., Mažeika K., Reklaitis J., Jasulaitienė V., Selskis A., Baltrūnas D. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate. *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2009;14(2):271–277. DOI: 10.1007/s10008-009-0820-7.
7. Balatskiy D., Budnikova Y., Bratskaya S., Vasilyeva M. TiO₂-CoFe₂O₄ and TiO₂-CuFe₂O₄ composite films: A new approach to synthesis, characterization, and optical and photocatalytic properties. *Journal of Composites Science.* 2023;7. 295. DOI: 10.3390/jcs7070295.
8. Balatskiy D.V., Budnikova Yu.B., Vasilyeva M.S. Application of Mössbauer spectroscopy to study the thermal behavior of iron-containing oxide coatings formed on titanium by plasma-electrolytic oxidation. *Vestnik of the FEB RAS.* 2022;(6):92–99. (In Russ.). DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_8.
9. Adigamova M. V., Lukiyanchuk I. V., Tkachenko I. A., Morozova V. P. Fe-, Ni-containing ceramic-like PEO coatings on titanium and aluminum: Comparative analysis of the formation features, composition and ferromagnetic properties. *Materials Chemistry and Physics.* 2022;275. 125231. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125231.

Правила для авторов (с изменениями и дополнениями)

Журнал «Вестник ДВО РАН» входит в рекомендованный Высшей аттестационной комиссией перечень ведущих российских рецензируемых научных журналов и изданий, в которых могут быть опубликованы значимые результаты диссертаций по следующим направлениям: 1.4 – Химические науки; 1.5 – Биологические науки, 1.6 – Науки о Земле и окружающей среде (конкретные специальности по отраслям науки см.: распоряжение Минобрнауки России от 22 декабря 2020 г. № 443-р).

Журнал индексируется в Российском индексе научного цитирования (РИНЦ), размещается в базах данных на платформе РНЖ РИЭПП.

Журнал печатает ранее не публиковавшиеся проблемные, обзорные, дискуссионные статьи и оригинальные научные исследования, а также рецензии, хронику научной жизни, персоналии и др. В числе приоритетных – материалы о Дальнем Востоке.

Рецензирование статей. Представленную автором рукопись редакция направляет по профилю научного исследования или по тематике рассматриваемых в рукописи вопросов на рецензию ученым и специалистам в данной области (доктору наук, кандидату наук). Срок рецензирования – до 1,5 месяца. В случае получения отрицательной рецензии или рецензии, содержащей рекомендации по доработке статьи, она направляется авторам для принятия соответствующего решения. Имя рецензента не разглашается.

После устранения недостатков, указанных рецензентом, переработанная статья, направленная в редакцию, регистрируется как вновь полученная, исправления согласуются с рецензентом.

Если автор не согласен с мнением рецензента, рукопись направляется на повторную экспертизу другому специалисту. При получении второго отрицательного отзыва редакция прекращает работу над статьей.

Участники процесса подготовки рукописи к изданию обязаны сообщать редакции о наличии потенциальных причин для возникновения конфликта интересов. Авторы имеют право указать в сопроводительном письме имена 4–6 потенциальных рецензентов своей работы (из другого учреждения, региона, страны), а также имена тех специалистов, кому, по их мнению, не следует направлять рукопись на рецензию в связи с возможным, как правило профессиональным, конфликтом интересов. Данная информация является строго конфиденциальной и принимается во внимание редакцией при организации рецензирования.

Рецензии хранятся в редакции не менее 5 лет.

При поступлении в редакцию соответствующего запроса копии рецензий направляются в Министерство науки и образования Российской Федерации.

Оформление статей. Текстовая часть и таблицы представляются только в Word; формулы – только в MathType. Объем должен составлять до 18 страниц, обзорных статей – до 30 (включая список литературы, таблицы и рисунки с подрисуночными подписями, резюме). Шрифт 12 Times New Roman, интервал 1,5. Все поля, кроме левого, шириной 2 см, левое – 3 см. Страницы должны быть пронумерованы.

Структура основного файла

1. **Индекс УДК** по таблицам Универсальной десятичной классификации, имеющимся в библиотеках, или с помощью интернет-ресурса <http://teacode.com/online/udc/>

2. **Заглавие.** Короткое, емкое, по возможности без общих слов, научных жаргонизмов и аббревиатур. В идеале все слова названия могут служить ключевыми при научном поиске.

3. **Инициалы и фамилия авторов.**

4. **Сведения об авторах:**

Имя, отчество, фамилия(и) автора(ов) полностью.

Ученая степень, звание.

Наименование и адрес (город, страна) организации (учреждения), где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы), электронный адрес автора (e-mail), открытый идентификатор ученого (Open Researcher and Contributor ID – ORCID).

Электронный адрес автора приводят без слова “e-mail”, после электронного адреса точку не ставят. ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят. Одного из авторов указывают на первой полосе статьи в качестве автора, ответственного за переписку (помечают значком конверта).

Сведения об авторе (авторах) повторяют на английском языке после заглавия статьи на английском языке. Имя и фамилию автора (авторов) приводят в транслитерированной форме на латинице полностью, отчество сокращают до одной буквы (в отдельных случаях, обусловленных особенностями транслитерации, – до двух букв).

5. **Аннотация (резюме) – Abstract.** Аннотация пишется для представления статьи в реферативных журналах и базах данных; аннотацию читают до прочтения статьи и из нее делают вывод о необходимости обращения к статье. Если в аннотации будут изложены полностью, дословно и исчерпывающе цель, методы, результаты и выводы, интересная статья может остаться без читателя, поскольку пропадает необходимость ее прочтения. Вместе с тем, если в аннотации не будут отражены основные результаты и/или выводы, автор также рискует остаться без читателя, поскольку не будет понятна научная новизна и ценность статьи. Другими словами, основное назначение аннотации – анонсировать статью и заинтересовать потенциального читателя, простимулировать его к прочтению самой статьи.

6. **Ключевые слова – Keywords** (не более 10). После ключевых слов точку не ставят.

7. **Для цитирования – For citation** (библиографическая запись на статью для дальнейшего цитирования). Библиографическую запись на статью на английском языке для дальнейшего цитирования составляют согласно Vancouver Style.

8. **Благодарности – Acknowledgments** (слова благодарности организациям (учреждениям), научным руководителям и другим лицам, оказавшим помощь в подготовке статьи).

9. **Финансирование – Funding или Financial Support** (сведения о финансировании исследования).

10. **Знак охраны авторского права** приводят внизу первой полосы статьи с указанием фамилий и инициалов авторов и года публикации статьи.

Структура статьи. Материал статьи должен быть изложен кратко, в научно-информационном стиле, данные таблиц и рисунков не должны повторяться в тексте. Статья должна быть четко структурирована. Структура оригинальных статей должна соответствовать формату IMRAD (Introduction, Methods, Results and Discussion): введение, отражающее состояние вопроса к моменту написания статьи; цели и задачи

настоящего исследования; материал и методы; результаты; обсуждение; выводы по пунктам или заключение (по желанию авторов).

Иллюстративные материалы представляются в форматах: для фото, рисунков –.tif или .jpg (300 dpi для черно-белых и 600 dpi для цветных); графики, диаграммы, схемы и т.п. – excel (.xls).

Иллюстрации не должны превышать размеров полосы набора (135 x 225 мм). Иллюстрации прилагаются в виде отдельных файлов. Каждый файл должен содержать только один рисунок. Подрисуночные подписи даются отдельным списком, в конце статьи, они должны содержать исчерпывающий комментарий к изображению; не допускается воспроизведение небуквенных и нецифровых знаков (квадраты, кружки и т.д.). Если рисунок состоит из нескольких частей (например, а, б, в), у них должен быть общий заголовок и отдельные поясняющие подписи для каждой части. В тексте все иллюстрации (фотографии, схемы, диаграммы, графики и т.д.) именуется рисунками. На все рисунки в тексте должны быть даны ссылки. Место размещения рисунка отмечают порядковым номером рисунка и названием (только текст, без картинок!) и располагают в тексте статьи отдельным абзацем, следующим за абзацем с упоминанием рисунка (ссылкой на рисунок).

Например:

Текст статьи · Текст статьи · Текст статьи · Текст статьи ·
Текст статьи · Текст статьи · Текст статьи · Текст статьи ·
Текст статьи · Текст статьи · Текст статьи · Текст статьи ·
Текст статьи ·¶

¶

Рис. 1. Основные типы¶

¶

Текст статьи · Текст статьи · Текст статьи · Текст статьи ·
Текст статьи · Текст статьи · Текст статьи · Текст статьи ·

Список источников. В оригинальных статьях желательно цитировать не более 20–25 источников, в обзорных – до 50, при этом не менее 30% из них должны быть новыми, т.е. опубликованными за 5 последних лет; самоцитирование (ссылки на работы авторов и соавторов статьи) не должно превышать 20%. Ссылки на интернет-источники должны быть надежными. Как минимум следует давать полный URL-адрес и дату, когда ссылка была доступной. Ссылки должны быть проверяемыми.

Не следует без особой необходимости ссылаться на учебники, диссертации, а также авторефераты диссертаций. Если цитируемым источником являются документы (приказы, ГОСТы, патенты, медико-санитарные правила, методические указания, положения, постановления, санитарно-эпидемиологические правила, нормативы, федеральные законы), а также архивные материалы, их нужно указывать не в списках, а давать в виде подстрочных сносок в тексте.

Авторы несут ответственность за правильность данных, приведенных в Списке источников.

Библиографические записи в Списке источников составляют по ГОСТ Р 7.0.5, нумеруют и располагают в порядке цитирования источников в тексте. Приводятся полное наименование книги или статьи, место издания, издательство, год, количественная характеристика источников (для книги – общее количество страниц, для статьи или главы – страницы, на которых они помещены). При ссылке в тексте указывается порядковый номер источника в квадратных скобках.

Дополнительно приводится список источников на латинице (**References**) согласно Vancouver Style. Нумерация источников в References должна соответствовать нумерации в авторском оригинале на русском языке. Для обеспечения понимания библиографического списка иностранными читателями, а также для обеспечения учета цитирования источников в международных базах данных по возможности предоставляется информация о переводе основных элементов библиографической записи на английский язык. К каждой библиографической записи необходимо найти официальный (используемый автором цитируемого источника) перевод названия статьи и названия журнала. Его следует искать на сайте журнала, в базах данных, в том числе – в eLibrary. Если в официальных источниках название публикации на латинице не приведено – следует выполнить перевод на английский язык самостоятельно (парафраз). В этом случае парафраз необходимо заключить в квадратные скобки.

Библиографическая ссылка на русскоязычный источник в References состоит из следующих элементов:

- авторы (транслитерация); если нет автора, то транслитерируется ФИО редактора, которые берутся из сведений об ответственности, размещенных за одной косой чертой;
- заглавие статьи в транслитерации и (или) на английском языке;
- название русскоязычного источника (транслитерация или, если есть официальное название на английском языке, приводится последнее) – курсивом;
- выходные данные с обозначением на английском языке (название издательства транслитерируется);
- (In Russ.).

ПРИМЕР

В Списке источников:

1. Кузищин В.И. Древние Олимпийские игры как миротворческий фактор // Вопросы истории. 2000. № 8. С. 119–135.

В References:

1. Kuzishchin V.I. Drevnie Olimpiiskie igry kak mirotvorcheskii factor = [Ancient Olympic games as a peacemaking factor]. *Voprosy istorii*. 2000;(8):119–135. (In Russ.).

Для перевода русского текста на латиницу используются правила British Standart Institution. **Транслитерация производится с помощью автоматического транслитератора (Формат BSI), например, <http://transliteration.pro/bsi>**. Важно использовать системы автоматического перевода кириллицы в романский алфавит, не делать транслитерацию вручную. Это позволит избежать ошибок транслитерации.

Форма подачи рукописи. Материалы статей представляются по электронной почте на адрес vestnikdvo@hq.febras.ru (телефон редакции (8-423)222-25-88), а сопроводительные документы с оригинальными подписями прикрепляются к письму в формате PDF или JPG.

Сопроводительные документы. Сопроводительное письмо, подписанное всеми авторами статьи с указанием **ФИО каждого автора, контактного телефона и e-mail**.

К статье прилагается Лицензионный договор (форма договора – авторам рассылается). Без Лицензионного договора материалы не принимаются.

Рукописи, не отвечающие установленным требованиям, не регистрируются. Заказные и ценные письма и бандероли редакция не получает.

Публикация статей бесплатная.

Схема первой полосы статьи

Научная статья

УДК -//-/-

DOI: -//-/-

Название статьи

В. П. Иванов✉, Н. Ю. Шилов, В. И. Блохина

Виктор Петрович Иванов

доктор химических наук, профессор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
ivanov@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Николай Юрьевич Шилов

доктор химических наук, профессор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
shilov@mail.ru

<http://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Вера Ивановна Блохина

доктор биологических наук, профессор
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
blochina@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Аннотация. Текст. Не более 300 слов.

Ключевые слова: ключевое слово 1, ключевое слово 2, ключевое слово 3...

Для цитирования: Иванов В. П., Шилов Н. Ю., Блохина В. И. Название статьи //

Вестн. ДВО РАН. 2022. № 0. С. 00–00. <http://dx.doi.org/.....>

Благодарности (если есть).

Финансирование.

Название статьи на англ. яз.

V.P. Ivanov, N. Yu. Shilov, V.I. Blochina

Victor P. Ivanov

Doctor of Science (Chemistry), Professor
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ivanov@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Nikolai Yu. Shilov

Doctor of Science (Chemistry), Professor
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
shilov@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Vera I. Blochina

Doctor of Science (Biology), Professor
Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
blochina@mail.ru
<http://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Abstract. Text. Не более 300 слов.

Keywords: ключевые слова на англ. языке

For citation: Ivanov V.P., Shilov N. Yu., Blochina V.I. Название статьи на англ. яз. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(2):00–00. (In Russ.). [http://dx.doi.org/...](http://dx.doi.org/)

Acknowledgments. Благодарности на англ. яз.

Funding. Сведения о финансировании на англ. яз.

ТЕКСТ СТАТЬИ

© Иванов В.П., Шилов Н.Ю., Блохина В.И., 2022

Подписка на журнал «Вестник Дальневосточного отделения РАН» принимается с любого номера Агентством подписки и доставки периодических изданий Урал-Пресс (www.ural-press.ru).

Подписной индекс 70193 в Каталоге периодических изданий «Газеты и журналы» Урал-Пресс.

Полнотекстовые варианты статей можно найти в Интернете: <http://elibrary.ru/issues.asp?id=2774>

Ответственные за номер С. Ю. Братская,
В. В. Богатов
Над номером работали В. С. Жердев,
Л. А. Русова, С. А. Машкин, Н. С. Мун
Компьютерный набор и правка
Г. А. Веренцовой

Адрес редакции:
690091, Владивосток, ул. Светланская, 50, к. 51
Тел. +7(423)222-25-88
E-mail: vestnikdvo@hq.febras.ru
<http://www.vestnikdvo.ru>

Издатель:
Российская академия наук,
119991, Москва, Ленинский просп., д. 14
Исполнитель по контракту 4У-ЕП-039-24
ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

Подписано к печати 26.06.2024
Дата выхода в свет 09.08.2024
Формат 70 x 108 1/16
Усл. печ. л. 14,9
Уч.-изд. л. 19,3
Тираж 61 экз.
Заказ 729
Цена свободная