

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И  
ЭЛЕКТРОХИМИИ им. А. Н. ФРУМКИНА**

**МОСКОВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ – КОНКУРС  
МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ, АСПИРАНТОВ И  
СТУДЕНТОВ**

**ФИЗИКОХИМИЯ - 2009**

**1 ноября - 4 декабря 2009 г.**



**Тезисы докладов**

**Москва 2009**

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ  
им. А.Н. ФРУМКИНА**

**МОСКОВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ – КОНКУРС  
МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ, АСПИРАНТОВ И СТУДЕНТОВ**

**ФИЗИКОХИМИЯ – 2009**

**Тезисы докладов**

**Москва 2009**

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ  
им. А.Н. ФРУМКИНА**

**МОСКОВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ – КОНКУРС МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ,  
АСПИРАНТОВ И СТУДЕНТОВ**

**ФИЗИКОХИМИЯ – 2009**

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

УДК 620.3 (нанотехнология)

УДК 541.1 (физическая химия)

УДК 541.18 (коллоидная химия)

УДК 541.15; 543.544; 544.3.03 (радиохимия)

УДК 620.193; 621.9.047 (электрохимия)

УДК 621.039; 621.384 (радиоактивные вещества)

Печатается по решению  
оргкомитета конференции

Конференция проводится при финансовой поддержке  
Комиссии РАН по работе с молодежью

Конференция проводится с 1 ноября по 4 декабря 2009 г.

## **Организаторы конференции:**

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ  
им. А.Н. ФРУМКИНА РАН

СЕКЦИИ ПРИ УЧЕНОМ СОВЕТЕ ИНСТИТУТА:

«Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем»

«Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах,  
физико-химическая механика и адсорбционные процессы»

«Электрохимия»

«Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других  
материалов от коррозии и окисления»

«Химия и технология радиоактивных элементов, радиозэкология и  
радиационная химия»

Научно-образовательный комплекс

## **Председатель конференции**

академик А.Ю. Цивадзе

## **Заместители председателя**

Член-корреспондент РАН Л.Б. Бойнович

Член-корреспондент РАН Б.Г. Ершов

д.х.н. Ю.И. Кузнецов

д.х.н. В.А. Котенев

д.х.н. А.Д. Давыдов

## **Научный редактор**

д.х.н. В.Н. Андреев

**СЕКЦИЯ**  
**ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И СУПРА-**  
**МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ**

Зам. председателя конференции – д.х.н. В.А. Котенев

## ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЛАТОВ

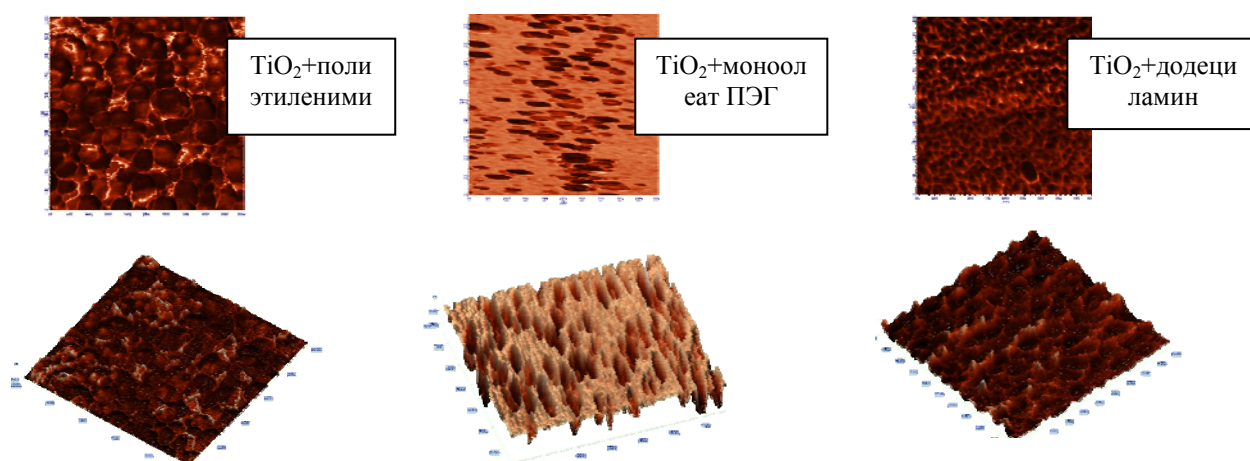
<sup>1</sup>А.В. Виноградов, <sup>2</sup>А.В. Агафонов

<sup>1</sup>ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический институт  
г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, д.7

<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН г. Иваново, ул. Академическая, д. 1  
e-mail: Vinogradoffs1985@yandex.ru, ava@isc-ras.ru

В настоящее время получение материалов с высокой пространственной организацией играет ключевую роль в области фотокатализа. Открытая недавно область знаний “organized matter chemistry” (химия организованного вещества) предполагает использование органических шаблонов (ПАВы, полимеры, микросферы) в сочетании с гидролизом по золь-гель технологии, что приводит к получению мезоматериалов с узким распределением пор по размерам (2-50нм). Комбинирование различных темплатов (ПАВы и полимеры) даёт возможность получать иерархичные суперструктуры, отличающиеся упорядоченным расположением пор с развитой структурой. Это даёт возможность тонкого регулирования структуры поверхности, что придает ей высокую площадь, гидроксильность и быструю рекомбинацию электрон-дырочной пары.

С другой стороны получение оксидных пленок с контролируемой пористостью вызывает особый интерес во многих областях жизнедеятельности: оптика, электроника, катализ, сенсорные и газоразделительные устройства и т.д., что делает пленочные материалы более доступными, по сравнению с порошковыми. Вследствие этого мезо- и макропористые пленки с самоорганизованной высокоразвитой поверхностью были получены по золь-гель технологии с использованием следующих темплатов: полиэтиленимин, моноолеат полиэтиленгликоль, октиламин, додециламин, диэтиламин, полиэтилоксазолин [1].



Таким образом полученные после прокаливания (300°C) гибридные органо-неорганические пленки, обладают мезоструктурами кристаллического диоксида титана, образованного периодической решеткой анатазной модификации.

### Литература

1. А. Vinogradov; А. Agafonov; J Sol-Gel Science and Technology, 49, 2 (2009), 180.

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В УЗЛАХ ЖИДКОСТНОГО РАКЕТНОГО ДВИГАТЕЛЯ

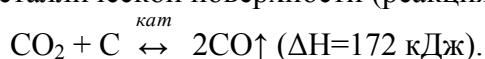
**Л.Е. Агуреев, Н.Н. Ситников, А.А. Касимовский, Д.Ф. Слесарев**

*ФГУП «Исследовательский центр им. М.В. Келдыша», г. Москва, Россия  
e-mail: trynano@gmail.com*

В работе рассмотрены основные физико-химические процессы на атомарном и нано- уровнях, которые могут приводить к эрозии стенки газовада современного кислородно-керосинового жидкостного ракетного двигателя (ЖРД). Как одна из главных причин эрозии, описан процесс формирования углеродных нановолокон на покрытии.

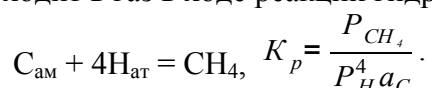
Следует отметить, что одними из первых углеродные нанотрубки обнаружили советские учёные – сотрудники ИФХЭ в 1952 г. при исследовании реакции газификации углерода.

Основной причиной разрушения стенки газовада ЖРД является взаимодействие её элементов с углеродом, который формируется при диссоциации оксида углерода (II) на металлической поверхности (реакция Белла-Будуара):

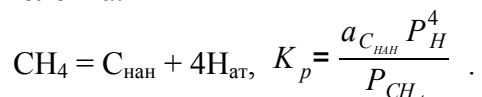


При температуре ниже 400°C равновесие практически полностью сдвинуто влево, а при температуре выше 1000°C вправо (в сторону образования CO).

На внутренней стенке газовада возможно появление углеродных волокон, они образуются на катализаторах (Fe, Ni), дефектах поверхности, трещинах, включениях, очагах газовой коррозии и отдельных частицах. Углеродные наноструктуры могут появляться на стенке и в дальнейшем отрываться под действием газового потока, унося частицы металлов. Они формируются при неоднородном нагреве стенки газовада в области высокой температуры, когда аморфный неструктурированный углерод переходит в газ в ходе реакции гидрирования активированным водородом:



Затем углерод вновь осаждается при попадании на нагретую каталитическую поверхность, самоорганизуясь в результате прямого пиролиза в более упорядоченные нановолокна:



Выше приведены не все возможные процессы появления наноструктур углерода на металлической стенке газовада ЖРД, в работе исследованы и другие механизмы роста нановолокон.





## ОБ ЭФФЕКТИВНОЙ ДЛИНЕ СУПЕРГИДРОФОБНОГО СКОЛЬЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ

**А.В. Беляев, О.И. Виноградова**

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,  
ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: abelyaev@polly.phys.msu.ru

Композитная природа заполненной газом супергидрофобной текстуры предполагает наличие областей высокого и низкого скольжения. Точные решения для анизотропных текстур-полос («страйпов») известны лишь в приближении бесконечного скольжения (отсутствия трения) на границе жидкость-газ. В действительности же газ (воздух), заполняющий текстуру обладает некоторой вязкостью, что приводит к конечному скольжению.

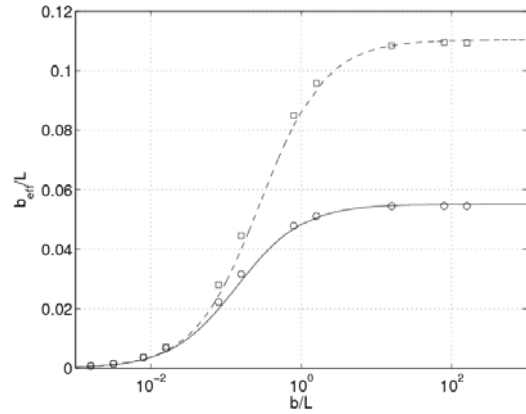
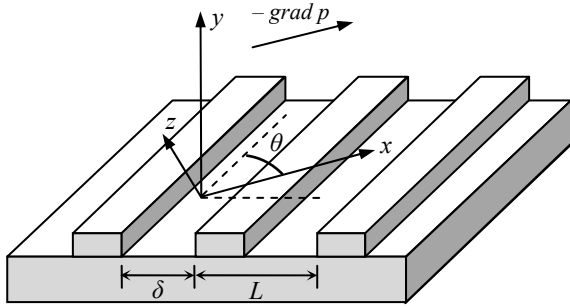


Рис. 1. (слева) Геометрия задачи, (справа) Аналитическое (сплошные кривые) и численное (символы) решения для параллельных и перпендикулярных «страйпов»

Нами предложено аналитическое решение задачи о течении жидкости под действием разности давлений вдоль страйп-текстуры в состоянии Касси (т.е. текстура заполнена газом) с произвольной локальной длиной скольжения  $b$  на границе жидкость-газ. Толщина канала много больше периода текстуры (рис.1).

Получены выражения для эффективной длины скольжения в случаях, когда градиент давления направлен вдоль и поперек полос текстуры соответственно (здесь  $L$  – период текстуры,  $\delta$  – ширина скользкой фазы):

$$b_{eff}^{\parallel} = \frac{L}{\pi} \frac{\ln\left(\sec\frac{\pi\delta}{2L}\right)}{1 + \frac{L}{\pi b} \ln\left(\sec\frac{\pi\delta}{2L} + \tan\frac{\pi\delta}{2L}\right)}; \quad b_{eff}^{\perp} = \frac{L}{2\pi} \frac{\ln\left(\sec\frac{\pi\delta}{2L}\right)}{1 + \frac{L}{2\pi b} \ln\left(\sec\frac{\pi\delta}{2L} + \tan\frac{\pi\delta}{2L}\right)}.$$

Точность полученных формул подтверждается численным решением уравнения Навье-Стокса с соответствующими граничными условиями (см. рис. 1). Используя представления о тензорном скольжении и зная величины  $b_{eff}^{\parallel}$  и  $b_{eff}^{\perp}$ , можно определить направление и скорость течения при произвольном направлении градиента давления.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ В АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

**А.В. Бервено, В.П. Бервено, С.Е. Когодеев**

*Кемеровский государственный университет, г. Кемерово, ул. Красная 6  
Институт Химии Твёрдого Тела и Механохимии, СО РАН  
e-mail: bav53@list.ru, sadas@kemcity.ru*

Эффективность разделения газов в углеродных молекулярных ситах определяется шириной щелевых пор, размером молекул аренов, боковые поверхности которых являются стенками пор в элементарных нанотекстурных фрагментах. Элементарные нанотекстурные фрагменты углеродных молекулярных сит являются ассоциатами молекул аренов. Их электронно-обменные свойства оказывают большое влияние на эффективность разделения газов. В настоящее время доступным методом оценки электронно-обменных свойств является метод компьютерного квантово-химического расчёта.

Целью работы был выбор квантово-химических методов компьютерного моделирования, оптимальных для расчётов электронообменных свойств ароматических молекул. Требовалось сравнить экспериментально полученные библиографические данные с расчётными значениями потенциалов ионизации.

Ход работы: В программах Hyperchem и Chemoffice, при постоянной температуре, рассчитывали энергии образования ароматических молекул - нейтральных и их ионов (антрацен, тетрацен, нафталин, пицен, пирен, коронен и др.). Из их сравнения определяли потенциал ионизации и сродство к электрону. Полученные значения сопоставляли со справочными, экспериментальными данными[1].

В результате работы выяснили, что полуэмпирический метод расчёта PM3 (Hyperchem) и Gamess (в Chemoffice) позволяет точно оценивать значения потенциалов ионизации ароматических молекул (пирен, трифенилен, пицен, антрацен, нафталин и т.д.). Определили, что методом полуэмпирического расчёта TNDO можно рассчитывать сродство к электрону для большинства ароматических молекул.

Определили, что значения энергии образования модельных молекул и их ионов, рассчитанные методами INDO, AM1 и PM3, близки. Разница значений, полученных методами молекулярной и Ланжевеновской динамики, незначительна.

### Литература:

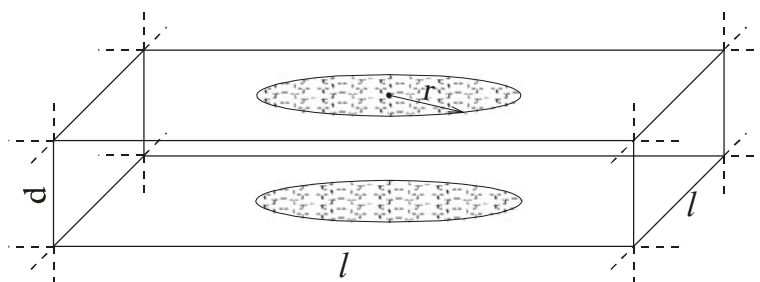
1. Л.В. Гурвич и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.- 351 с.

## РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ МЕТАНА НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ КРИТИЧЕСКОЙ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

А.В. Бибин

ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: alexander.bibin@gmail.com

В развитие исследований, выполненных ранее [1], разработан теоретический способ расчета изотермы адсорбции углеводородов (на примере метана) в области температур выше критической. В расчетах методом молекулярной динамики, применительно к адсорбции в модельной поре был использован атом-атомный потенциал в виде универсального силового поля OPLSAA. Модельная пора радиусом  $r = 1.7$  нм и с шириной щели  $d = 0,84$  нм, что соответствует экспериментально определенным размерам поры в угле ПАУ-10, помещалась в центр ячейки в форме параллелепипеда  $10 \times 10 \times 0.84$  нм с периодическими граничными условиями. Пространство за пределами собственно микропоры моделирует объемные фазы



В такую систему при постоянной температуре помещалось определенное (разное) количество молекул адсорбтивов и проводился расчёт их траекторий. Расчет проводился для температур ниже и выше (205К и 240К) критической.

В докладе анализируются:

1. Методика расчета изотерм адсорбции метана на активированных углях с использованием модельной щелевидной поры.
2. Особенности расчета изотерм адсорбции при температурах выше критической и способ нахождения эквивалента давления насыщенного пара.
3. Соответствие полученных расчетных данных экспериментальным результатам.

### Литература

1. А.М. Толмачев, Д.А. Фирсов, К.М. Анучин, А.А. Фомкин. Применение метода молекулярной динамики для расчета изотерм адсорбции спиртов в модельных порах активного угля.// Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 4. С. 539-543.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА $^{13}\text{C}$ -ЯМР ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ(III) С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

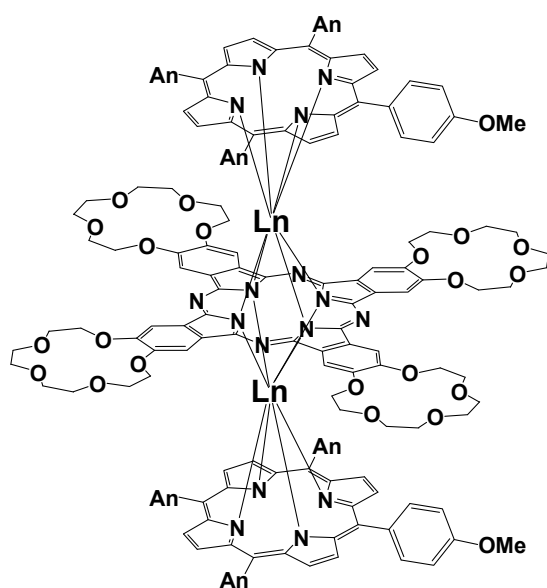
**К.П. Бирин, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*

*e-mail: yulia@igic.ras.ru*

Сэндвичевые комплексы лантанидов с циклическими тетрапиррольными лигандами привлекают интерес как перспективные соединения для создания новых функциональных материалов. В ряде публикаций на примерах гетеролептических комплексов лантанидов, показана возможность их применения в нелинейной оптике, супрамолекулярной химии а также для создания устройств хранения информации на молекулярном уровне.

Установление структуры таких соединений методом РСА осложнено в силу необходимости получения комплексов в монокристаллическом состоянии. Кроме того, данные рентгеноструктурного анализа могут не соответствовать структуре изучаемого соединения в растворе. Ранее нами на примере трехпалубных



(порфириinato)(фталоцианинатов) лантанидов первой половины ряда (La-Eu, за исключением Pm) был разработан метод их структурной характеристики в растворах на основе данных лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) сигналов резонанса протонов в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР серии полученных соединений. Этот метод заключается в определении геометрического положения протонов системы относительно атомов лантанидов и дальнейшей оптимизации скелета молекулы на основе этой информации.

В данной работе найдены подходы к эффективной регистрации и интерпретации спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР

(порфириinato)(фталоцианинатов) лантанидов первой половины ряда. Выполнено отнесение сигналов  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ -групп серии комплексов  $[\text{An}_4\text{P}]\text{Ln}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Ln}[\text{An}_4\text{P}]$  ( $\text{Ln}=\text{La-Eu}$ , за исключением Pm). Показано, что ЛИС резонансных сигналов атомов углерода скелета молекулы подчиняются выявленным ранее на примере протонов линейным корреляциям. Для атомов углерода  $\text{CH}_n$ -групп молекулы выполнено разложение эффективной величины лантанид-индуцированного сдвига сигналов на контактную и магнитно-дипольную составляющие, что будет использовано для точного анализа структурных параметров гетеролептических комплексов в растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №08-03-00835) и программ Российской академии наук.

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ НАНОКАПЛИ

**А.Н. Богданов, Roumen Tsekov, О.И. Виноградова**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: bogdanovartem@polly.phys.msu.ru*

Нами рассматривается субмикронная капля, содержащая (электронейтральный) раствор электролита или полиэлектролита. При этом ионы одного типа могут быть адсорбированы на межфазной границе. Идея исследования состоит в том, что при наноразмерах капли происходит внутреннее перекрытие двойных электрических слоёв, что приводит к возникновению электростатического расклинивающего давления. Развивается аналитическая теория, позволяющая связать величину расклинивающего давления с размером капли и параметрами внутреннего раствора. В этой работе мы разработали новую концепцию поверхностного натяжения маленькой капли.

Мы рассматриваем водную нанокapлю, которая находится в равновесии с ее газовой фазой. Газовую фазу рассматриваем как среду с постоянным давлением  $p_G$  везде. Электрический потенциал внутри капли удовлетворяет уравнению Пуассона-Больцмана. Это уравнение с требуемыми граничными условиями решается численно. В линейном приближении, когда отклонение потенциала в капле от его среднего значения является малым, удастся решить уравнение аналитически. Численно и в линейном приближении вычисляются основные характеристики системы. Поставленная задача была промоделирована, результаты численного решения и полученные в результате моделирования представлены на рис.1., где изображены зависимости концентрации ионов каждого из типов от расстояния до центра капли. Размер моделируемой капли составлял 30 нм.

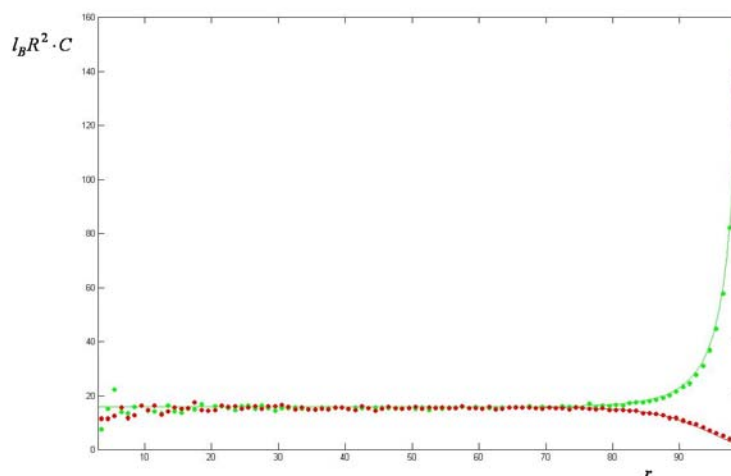


Рис. 1

Данная задача имеет большое фундаментальное значение, т.к. впервые рассматривается капля, содержащая электролит/полиэлектролит и впервые выдвигается идея расклинивающего давления капли. Приложения данной работы могут лежать в области микро- и нанофлюидики, где манипуляции каплями малого размера, содержащими малые количества биополиэлектролитов используется для биоанализа.

## СОРБЦИЯ ВОДЫ ЭФИРАМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ГИДРАТНЫЕ ЧИСЛА КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

**А.А. Борисевич, А.Е. Чалых**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*

*e-mail: delphine\_07@mail.ru*

Для прогнозирования сорбции воды полимерными материалами широко используется метод групповых вкладов. Однако вопрос о численных значениях гидратных чисел функциональных групп мономерных звеньев полимеров остается открытым. Ранее нами были определены гидратные вклады карбоксильной группы полиакриловой кислоты в широком диапазоне относительных влажностей и молекулярных масс полимера. В данной работе приведены результаты экспериментальных исследований сорбционной емкости эфиров целлюлозы разной степени замещения (СЗ).

Измерения проводились в диапазоне относительных влажностей (р/ps) от 0,10 до 0,98 на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевыми спиралями чувствительностью не менее 1мг/мм и оптической системой регистрации. Для интерпретирования были привлечены полученные ранее данные по аннигиляции позитронов.

На рисунке представлены типичные изотермы сорбции для ацетатов целлюлозы со СЗ от 0,6 до 3,0. Видно, что S – образные изотермы наблюдаются для незамещенной целлюлозы и АЦ со СЗ до 2,0. При более высоких СЗ изотермы вогнуты. Показано, что S-образность изотерм обусловлена заполнением молекулами воды свободного объема. Термическая обработка образцов целлюлозы и ее эфиров приводит к вырождению Ленгмюровской составляющей изотерм сорбции. Построена зависимость сорбционной емкости от СЗ макромолекул сорбатов.

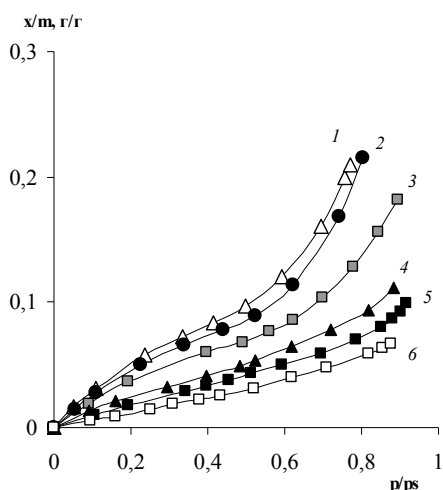


Рис.1 Изотермы сорбции паров воды эфирами целлюлозы различной СЗ: 1 – 0,6, 2 – 1,21, 3 – 1,7, 4 – 2,00, 6 – 2,7, 8 – 3,00 при 30<sup>0</sup>С.

Показано, что существует критическая степень этерификации, для которой изменяется значение гидратного числа гидроксильной группы мономерного звена. Высказано предположение, что описанный эффект обусловлен экранированием ОН- групп менее гидрофильным фрагментом звена.

Показано, что при использовании гидратных чисел следует учитывать окружение гидрофильных и гидрофобных группировок.

## **ВЗАИМОДИФФУЗИЯ, РАСТВОРИМОСТЬ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИСУЛФОНЫ – ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ**

**Н.Ю. Будылин, А.В. Шапагин, А.Е. Чалых**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: budylin\_nikita@mail.ru*

Целью работы является получение информации о растворимости, скорости взаимодиффузии и диаграммах фазового состояния в системах, использующихся в качестве связующих термостойких инженерных пластиков. Исследования проводили на модельных системах, в которых реализуется взаимодиффузия в полубесконечных средах и системах с конечным источником.

Измерения проводили методом лазерной интерферометрии, с помощью которой регистрировалась кинетика изменения концентрационного профиля в диффузионной зоне.

В качестве объектов исследования использовали эпоксидный олигомер ЭД-20 и полисульфоны (ПСФ) различных молекулярных масс (от 3700 до 12500) с гидроксильными концевыми группами. Все измерения проводили в диапазоне температур, которые соответствуют диапазонам переработки связующих для инженерных пластиков.

Проведены исследования фазовых равновесий и трансляционной подвижности в системах ЭД – ПС различных молекулярных масс. Показано, что самопроизвольное смешение компонентов подчиняется чисто диффузионным закономерностям. Построены концентрационные, температурные и молекулярно-массовые зависимости коэффициентов взаимодиффузии. Рассчитаны кажущиеся энергии активации диффузии.

Установлено, что смеси дианового эпоксидного олигомера с полисульфонами в широком диапазоне молекулярных масс в исследуемом диапазоне температур (20 – 220 °С) частично совместимы и характеризуются фазовыми диаграммами с ВКТС.

Проведены *in situ* исследования кинетики растворения дисперсных частиц ПСФ в эпоксидном олигомере в диапазоне температур 20 – 220 °С. Показана возможность расчета интегрального коэффициента диффузии по изменению амплитуды концентрационного профиля. Прослежена номограмма для расчета эффективного времени созревания раствора термопласта в реактопласте. Такая номограмма представляет большой интерес для технологов, так как в отличие от рассчитанных при равновесных условиях коэффициентов диффузии, содержит информацию о непосредственном времени растворимости частиц при заданной дисперсности и температуре.

## **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ЗАДАНЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

**В.В. Виноградов, А.В. Агафонов**

*Институт химии растворов РАН, 153045 г. Иваново, ул. Академическая д.1  
e-mail: vinogradoffs@mail.ru , ava@isc-ras.ru*

Оксид алюминия весьма перспективный материал с широким спектром практического применения в качестве носителя, модифицированного различными каталитически активными фазами, который используется в различных технологических процессах промышленности. Одним из ключевых направлений развития науки по созданию высокоактивных каталитических материалов является тонкое регулирование пористой структуры, как по размеру, так и по форме, а также подбор оптимального расположения каталитических реакционных центров и их природы.

Авторами развивается подход по наноконструированию каталитически активных материалов с применением метода послойной супрамолекулярной самосборки материалов на поверхностях мицеллярных систем поверхностно-активных веществ или надмолекулярных структур полимеров в растворах.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота произведены измерения удельной площади поверхности по методу ВЕТ и распределения пор по размерам по ВЖН модели, учитывающей десорбционную ветвь изотермы. Все образцы, приготовленные по темплатному механизму, обладают узким распределением пор по размерам с максимумами находящимися в различном положении в зависимости от типа применяемого темплата. Наибольшей площадью поверхностью обладают образцы полученные с использованием полиэтиленimina, равной для  $Al_2O_3$  и  $Cu/Al_2O_3$  457 и 474  $m^2/g$  соответственно, что существенно превышает показатели оксида алюминия, применяемого в промышленности.

Изучены закономерности формирования наноархитектуры синтезированных образцов в зависимости от условий синтеза. Показано, что бестемплатный золь-гель синтез оксида алюминия ведет к формированию труднодоступных пор в форме конуса с вогнутыми стенками. Вместе с тем, применение ПАВ в качестве темплата может приводить к формированию как цилиндрических, так и ламеллярных пор. Использование полиэлектролитов ведет к формированию цилиндрических пор.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №09-03-097553-р\_центр\_а.



## СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $Y_{2-x}Eu_xO_3$ и $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

<sup>1</sup>А.С. Ванецев, <sup>1</sup>Е.А. Карпухина, <sup>1</sup>О.М. Гайтко, <sup>2</sup>Ю.В. Орловский,  
<sup>2</sup>В.В. Осико, <sup>1</sup>Ю.Д. Третьяков

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва  
e-mail: vanetsev@gmail.com*

<sup>2</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва*

Микроволновой нагрев широко используется для проведения различных физико-химических процессов, включая дегидратацию, разложение солевых и гидроксидных композиций, синтез и спекание различных веществ и материалов. Одним из наиболее весомых достоинств микроволновой обработки является возможность быстрого и равномерного объемного нагрева образца, что позволяет получать материалы с однородной микроструктурой и контролируемыми функциональными характеристиками.

В настоящей работе разработана методика синтеза позволяющая получать монодисперсные порошки  $Y_{2-x}Eu_xO_3$  ( $x = 0.01-0.1$ ) и  $Gd_{2-x}Eu_xO_3$  ( $x = 0.01-0.1$ ), состоящие из частиц сферической формы, микроволновым гидролизом водных растворов соответствующих солей в присутствии мочевины. Микроволновой нагрев растворов проводили в лабораторной микроволновой печи LinnTherm Multi-labor 2.4/2.45 (выходная мощность – 100 Вт, продолжительность обработки – 0.5–3 ч.). Полученные образцы были подвергнуты отжигу при 700°C в течении 2 ч. и охарактеризованы с использованием РФА, РГА, СЭМ, ПЭМ, термического анализа и люминесцентной спектроскопии.

Установлено, что в зависимости от концентрации исходных растворов разработанная методика позволяет получить монодисперсные порошки  $Y_2O_3:Eu$  и  $Gd_2O_3:Eu$ , состоящие из сферических частиц размером 50-300 нм.

Исследование синтезированных порошков методом ПЭМ показало, что сферические частицы состоят из кристаллитов размером 10-20 нм, причем размер этих кристаллитов соответствует среднему размеру ОКР, рассчитанному исходя из данных РГА.

По данным люминесцентной спектроскопии полученные порошки  $Y_2O_3:Eu$  и  $Gd_2O_3:Eu$  характеризуются наличием интенсивного пика в районе 610-615 нм, соответствующему переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Эффективность люминесценции слабо зависит от размера частиц порошка, однако сильно возрастает с увеличением продолжительности микроволновой обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы научных исследований РАН, РФФИ (гранты № 09-03-01067 и № 09-03-12191-офи\_м) и гранта Президента РФ (МК-1591.2008.3).

## РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К СИНТЕЗУ β-ПОЛИФОСФОРИЛПОРФИРИНОВ

**Е.В. Виноградова\*, Ю.Г. Горбунова\*, А. Лемён\*\*, Р. Гилар\*\*,  
А.Ю. Цивадзе\***

\* ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: Ekaterina.vin@gmail.com

\*\*Institute de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne,  
ICMUB CNRS UMR 5260, 9 avenue Alain Savary, BP 47870 Dijon Cedex, France

Порфирины и их металлокомплексы привлекают интерес благодаря возможности создания на их основе супрамолекулярных агрегатов различного строения за счет варьирования природы металла-комплексобразователя и периферии макроцикла. В связи с этим ранее был разработан высокоэффективный метод синтеза мезо-полифосфорилпорфиринов с применением палладий катализируемой реакции кросс-сочетания [1]. Несомненный интерес представляет сравнение координационных свойств мезо- и β-замещенных порфиринов, однако β-фосфорилзамещенные порфирины в литературе не описаны.

Сложность получения β-функционализированных порфиринов состоит в том, что реакции, приводящие к их образованию, часто протекают неселективно. В данной работе был осуществлен направленный синтез порфиринов, содержащих различное количество атомов брома в β-положениях порфиринового макрокольца (моно-, тетра- и окта-бромпорфиринов). На примере β-монобром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина были подобраны условия для фосфорилирования данного макроцикла, что позволило впервые с высоким выходом получить β-монофосфонато-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (схема 1).

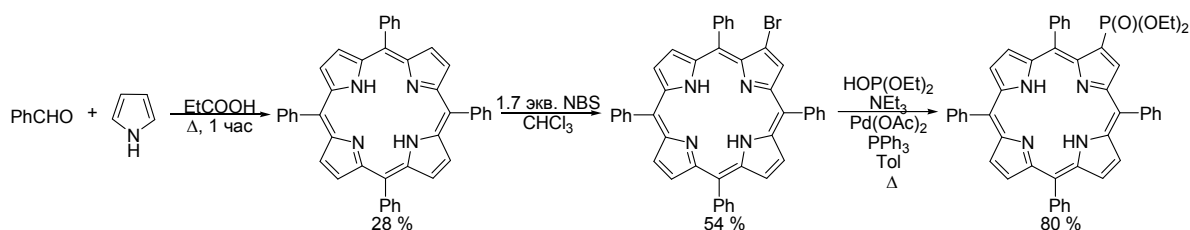


Схема 1. Синтез β-монофосфорил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина

Синтезированный рецептор планируется использовать в качестве строительного блока для формирования координационных полимеров различного строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-92212) и Правительства Бургундии (проект ARCUS).

### Литература

1. Enakieva Yu.Yu., Bessmertnykh A.G., Gorbunova Yu.G., Stern C., Rousselin Y., Tsivadze A.Yu., and Guillard R. // *Org. Lett.*, 2009, 11(17), 3842–3845.

## **ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ЭМАЛЕЙ**

**А.С. Воронцов, А.А. Скаскевич**

*Учреждение образования «Гродненский государственный  
университет имени Янки Купалы» (Республика Беларусь)  
e-mail: alex@tut.by*

Использование современных гидрофобных материалов дает возможность обеспечить надёжную защиту изделия от воздействия агрессивных компонентов окружающей среды, снизить водопоглощение пористыми материалами (примерно в 15-25 раз). Кроме того, современные гидрофобные составы способствуют предотвращению проникновения плесени в объем изделия, защищают транспортные сооружения от воздействия антигололёдных солей и продлевают срок службы зданий и сооружений.

В качестве объектов исследования использовали гидрофобные покрытия на основе фторсодержащих олигомеров марки Ф-1 и фторполимеров (Ф-4ТМ и УПТФЭ «Форум»). Исследуемые объекты наносили на предварительно сформированные покрытия на основе эпоксидной эмали ЭП-1267 на металлических подложках. Гидрофобизированные покрытия получали в лабораторных условиях тремя методами: методом механического натирания твердых модификаторов на отвержденное лакокрасочное покрытие, электростатическим методом и методом насеивания модификаторов на неотвержденное покрытие. Кроме того, оценивали эффективность поверхностного и объемного модифицирования эпоксидной эмали фторполимерами. Покрытия на основе фторсодержащего олигомера марки Ф-1 формировали путем однократного окунания подложки с покрытием во фреоновый раствор с последующей сушкой на воздухе. Гидрофобные свойства сформированных покрытий исследовали методом определения краевого угла смачивания капли дистиллированной воды на поверхности покрытий на образцах.

Можно отметить, что сформированные гидрофобные слои не являются сплошными. Однако это обстоятельство вовсе не ухудшает, а значительно повышает стойкость гидрофобизированных эмалей к воздействию коррозионно-активных сред. В результате проведенных исследований показана возможность получения гидрофобизированных покрытий на основе лакокрасочных материалов (ЛКМ), при использовании растворных технологий. При этом дорогостоящие гидрофобные компоненты ЛКМ, традиционно вводимые в объем материала, способны достаточно технологично наноситься на поверхность осаждаемых покрытий и более эффективно выполнять водоотталкивающую функцию. Применение способа «мокрого нанесения» модификатора на свежесформированное лакокрасочное покрытие, позволяет избежать необходимости нанесения праймеров для закрепления модификатора на поверхности. Кроме того, внедрение частиц гидрофобного модификатора в поверхность покрытия ЛКМ создает особый слой, обладающий шероховатостью с перепадом вершин порядка 10 мкм.

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ZnO НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА

**А.И. Гаврилов, А.Н. Баранов, Б.Р. Чурагулов**

*Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: gavrilov@inorg.chem.msu.ru*

В последнее десятилетие большой интерес вызывает получение и исследование свойств функциональных материалов на основе наноструктурированных систем с заданными физико-химическими свойствами. Это, безусловно, относится и к материалам на основе оксида цинка: было показано, что управление структурой оксида цинка на наноуровне может приводить к значительному улучшению функциональных свойств. Одним из наиболее перспективных и в тоже время недостаточно изученных методов получения наноструктурного оксида цинка является гидротермальный синтез на подложке металлического цинка в присутствии органических реагентов. В связи с этим, целью настоящей работы являлось получение одномерных наноструктур ZnO гидротермальным методом и установление взаимосвязи между параметрами синтеза, микроморфологией и оптическими характеристиками конечных материалов.

Для проведения гидротермального синтеза использовали цинковые пластины (Aldrich) толщиной 0.25 мм, а также специально приготовленные пластины цинка, содержащие 1; 2% Al и 1; 3% Sb. Реагентами служили растворы этилендиамина (ЭДА) в воде с концентрацией 1 (0.15 М), 3 (0.45 М), 30 (4.5 М) и 60 об. %. (9 М). Гидротермальный синтез проводили в изотермическом режиме при температурах 140, 180 и 220°C и продолжительности процесса 3, 6 и 24 часа.

Гидротермальным методом получены наноструктуры оксида цинка. Изучено влияние температуры синтеза и времени синтеза, а также концентрация этилендиамина на морфологию и фотолюминесцентные свойства конечных образцов. Установлено, что уменьшение концентрации ЭДА до 30% способствует образованию менее дефектных и более упорядоченных структур. Контрольные эксперименты свидетельствуют, что гидротермальный синтез без добавления органических реагентов не приводит к формированию наноструктур.

При укрывании образцов от конвекционных потоков в ячейке направление роста стержней определяется текстурой зерен фольги.

Следует отметить, что в результате гидротермальной обработки сплавов алюминия с цинком или сурьмы с цинком происходит вхождение соответствующего металла в структуру ZnO.

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНКАХ

<sup>1</sup>**В.А. Герасименко**, <sup>1</sup>**В.Д. Фролов**, <sup>2</sup>**А.В. Хомич**, <sup>1</sup>**В.В. Кононенко**,  
<sup>1</sup>**И.И. Власов**, <sup>1</sup>**С.М. Пименов**, <sup>3</sup>**Г.Г. Кирпиленко**, <sup>2</sup>**В.И. Ковалев**,  
<sup>3</sup>**Е.Ю. Шелухин**

<sup>1</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Институт радиотехники и электроники РАН, Фрязино*

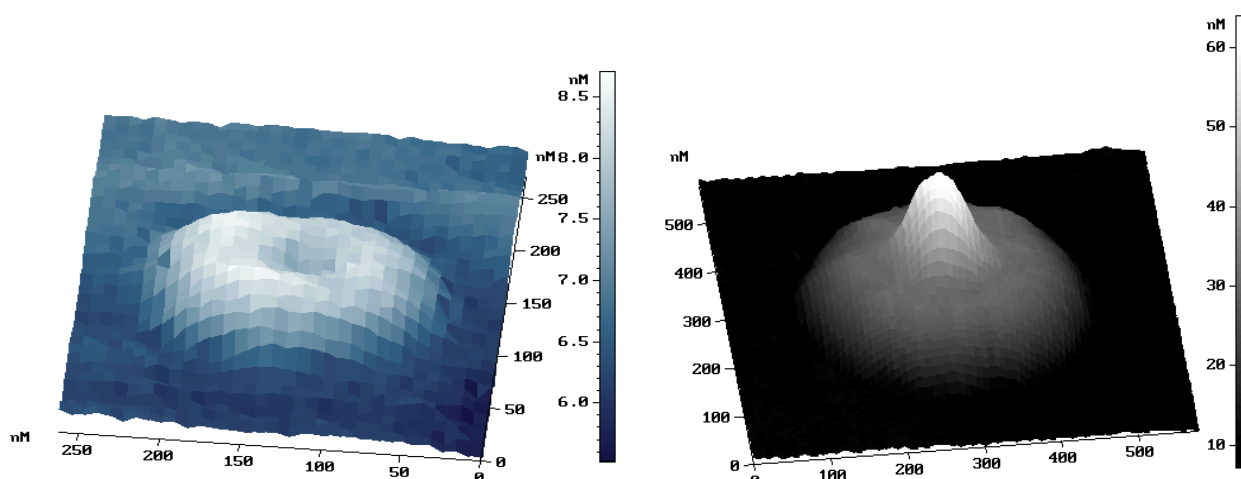
<sup>3</sup>*Патинор Коутингс Лимитед, НИИМВ, Зеленоград, Москва*

*e-mail: vit394024@rambler.ru*

Известно, что при локальном электрическом воздействии зонда сканирующего зондового микроскопа (СЗМ)-литографа на многие алмазоподобные пленки, наблюдается формирование наноструктур. Однако полученные образования не всегда имеют одинаковую форму, а различаются в зависимости от структуры пленки. Наиболее интересные результаты мы можем наблюдать на пленках a-C:H:Si.

а) Результат воздействия на ta-C

б) Результат воздействия на a-(C:H):Si



Основываясь на СЗМ литографии, возможно получение наноконусов на (a-C:H):Si пленках высотой порядка 100 нм [1].

Этот процесс высокопродуктивный и позволяет создавать наноконусы с плотностью  $\sim 10^9$  элементов/см<sup>2</sup>. Таким образом, можно создавать наноструктуры для дальнейшего применения в различных областях оптики.

В работе были исследованы оптические характеристики полученных наноконусов, а так же созданы сложные оптические элементы на их основе.

Литература

1. V.D. Frolov, E.V. Zavedeev, S.M. Pimenov, V.I. Konov, E.N. Loubnin, G.G. Kirpilenko, *Diam. Relat. Mater.*, 16, 1218 (2007).

## **ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ АКТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ СЕТКИ В СОПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**

**Ю.Ю. Гладких, А.А. Щербина, А.Е. Чалых**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*

*e-mail: gladkichjulia@gmail.com*

Одним из наиболее эффективных способов модификации полимерных материалов является радиационное облучение. С его помощью удается создавать пространственно-сшитые структуры, регулировать молекулярно-массовые характеристики, осуществлять привитую полимеризацию, формировать пористые структуры и т.п. В нашей работе мы исследовали влияние радиационно-химической модификации на деформационно-прочностные свойства статистических сополимеров этилена и винилацетата (СЭВА) различного состава.

Облучение СЭВА с массовым содержанием винилацетата 7, 14, 28 и 40% проводилось в среде воздуха с использованием линейного ускорителя электронов УЭЛВ-10-10Т; энергия пучка составляла 7,5 МэВ, ускоряющее напряжение – 2 МэВ. В работе были использованы следующие дозы облучения: 2,5, 5, 10 и 25 Мрад.

Методом одноосного растяжения образцов СЭВА до и после облучения при постоянной скорости нагружения было подтверждено формирование непрерывной сетки зацеплений в процессе облучения быстрыми электронами. Об этом свидетельствуют такие изменения физико-механических характеристик как увеличение разрушающего напряжения, снижение относительного удлинения при разрыве, увеличение модуля упругости. Дополнительно показано, что остаточная деформация имеет достаточно высокие значения для немодифицированных СЭВА, что связано с необратимыми ориентационными перестройками кристаллической фазы сополимеров. Однако, образование пространственной сетки в аморфной фазе сополимеров приводит к существенному снижению остаточной деформации.

Методом ДСК исследованы температурные переходы в образцах сополимера этилена и винилацетата. По полученным термограммам изучен процесс радиационно-химического сшивания цепей в зависимости от содержания звеньев винилацетата, а также проведена оценка радиационной устойчивости кристаллов полиэтилена в составе сополимера при облучении. Также показано, что с ростом дозы облучения температура стеклования увеличивается, что позволило оценить значение молекулярной массы между узлами образующейся сетки химических связей. Детальные сведения о формировании сетчатой структуры в сополимере с различной молекулярной массой полимерных цепей между сшивками ( $M_c$ ) были также рассчитаны по уравнению Флори-Ренера на основании данных, полученных сорбционным методом и набуханием пленок в гексане. Полученные данные свидетельствуют об образовании более плотной сшивки в сополимере с увеличением дозы облучения. Так, при дозе облучения в 5 Мрад значение  $M_c$  составило порядка 3500-4000 г/моль, в то время как увеличение дозы облучения до 25 Мрад приводит к уменьшению расстояния между узлами цепей до  $M_c=1800-2000$  г/моль. Для сравнения полученные данные были соотнесены с  $M_c$ , рассчитанной по модулю высокоэластичности при относительном удлинении в 200%.

Поведение сополимеров было описано четырехэлементной моделью, состоящей из упругого элемента (пружины), демпфера с вязкой жидкостью и последовательно соединенных двух моделей Кельвина-Фойхта. Данная феноменологическая модель позволила описать деформационное поведение частично-кристаллических полимеров при одноосном растяжении в зависимости от содержания винилацетата и дозы облучения. Показано, что деформационно-прочностные свойства облученных сополимеров, проанализированные в рамках предложенной модели хорошо коррелируют как с экспериментальными так и с литературными данными.

## **ФОРМИРОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА**

**Е.В. Голубина, Е.С. Локтева, В.В. Лунин**

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва,  
119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3  
e-mail: golubina@kge.msu.ru*

В гетерогенном катализе описан широкий круг структурно-чувствительных реакций, протекание которых существенно зависит от размера и электронного состояния каталитического центра. Поскольку наибольшую активность проявляют частицы оптимального размера, в нанометровом диапазоне на первый план выходит проблема подбора носителя, способного обеспечить стабильность и необходимую структуру активного центра. В данной работе впервые в качестве носителя использовали детонационный ультрадисперсный алмаз (УДА). Он химически устойчив и обладает высокой удельной поверхностью, на которой имеются кислородсодержащие функциональные группы, а также большое количество валентно-ненасыщенных атомов вследствие высокой дефектности поверхности.

В работе исследованы Pd и Au содержащие катализаторы, нанесенные на ультрадисперсный алмаз. Нанесение Pd проводили методом пропитки, а золота методом осаждения аммиаком из раствора  $\text{HAuCl}_4$ . Содержание металлов составляло от 0,05 до 5 %масс. Методами ПЭМ, РФА и ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлено, что во всех случаях на поверхности формируются частицы металла размером до 12 нм. Такое распределение частиц по размерам, скорее всего, достигается вследствие стабилизации металла за счет присутствия на поверхности большого количества функциональных групп. Установлено, что формирование нанесенного металла происходит на кристаллических участках поверхности УДА, что, в свою очередь способствует формированию необходимого электронного состояния металла  $M(\delta^+)$ , наряду с  $M(0)$ . Присутствие на поверхности катализатора активных центров с различным электронным состоянием обеспечивает высокую каталитическую активность как в восстановительных превращениях полихлорированных органических соединений, так и в окислении оксида углерода (II). Так, 0,5% Pd/УДА способен переработать около 1500 моль трихлорбензола в расчете на 1 моль Pd. Методом импульсного микрокаталитического окисления СО установлено, что нанесенные на УДА частицы золота участвуют в активации кислорода при совместной адсорбции СО и  $\text{O}_2$  и проявляют активность в окислении СО уже при 200°C.

Работа ведется при поддержке Министерства науки и образования (Государственный контракт № 02.740.11.0026 от «15» июня 2009 г.), РФФИ (№07-03-01017)

## ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ

**А.В. Дмитриев**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: oleduff@mail.ru*

Одной из главных проблем современной органической оптоэлектроники является создание сверхтонких полихромных систем отображения информации, включая телевизионные экраны, мониторы, приборные панели, информационные щиты и т. д., а также разработка принципиально новых высокоэкономичных твердотельных источников освещения большой площади. Ключевым элементом во всех этих изделиях является органический светоизлучающий диод (ОСИД), в англоязычной литературе – OLED. Работа ОСИД основана на обнаруженном в конце 80-х годов явлении электролюминесценции органических материалов. Успехи в этой области напрямую связаны как с уровнем фундаментальных исследований в области материаловедения, так и с совершенствованием высокотехнологических методов формирования ОСИД-структур.

Нами исследован ряд высокоэффективных светоизлучающих органических металлокомплексов в качестве центров электролюминесценции в многослойных ОСИД структурах. Разработана лабораторная технология получения многослойных ОСИД на базе многоцелевого модульного комплекса MBRAUN. Цикл изготовления включал глубокую предварительную очистку методом вакуумной сублимации синтезированных соединений и последующее формирование инжекционных, транспортных и светоизлучающих слоев толщиной от 2 до 100 нм. При изучении многослойных структур использовался измерительный комплекс, обеспечивающий сбор и обработку данных об основных оптоэлектронных свойствах органических светодиодов на основе как полимерных, так и низкомолекулярных функциональных слоев. Впервые в отечественной практике создана лабораторная методика последовательного многостадийного процесса формирования ОСИД-структур без нарушения инертной атмосферы Ar с высокоточным контролем толщины и скорости нанесения функциональных нанослоев.

В результате получены и исследованы многослойные электрофосфоресцентные ОСИД-структуры на основе комплексов Ir с красным, зеленым и голубым спектрами излучения. Величина яркости излучения для «зеленого» ОСИД достигала  $4500 \text{ кд/м}^2$  при потенциале 8 В. Пороговое напряжение электролюминесценции не превышало 3В. Измерены спектральные, вольтамперные и яркостные характеристики ОСИД-структур и определены величины их квантовой эффективности. Используя созданную технологию, удалось получить структуры со светоотдачей более 35 лм/Вт. Это на порядок превышает эффективность структур на основе флуоресцентных материалов и сегодня соответствует наилучшим известным значениям, полученным за рубежом.



## ДИСПЕРСНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА И ЦИКЛЕНА

**А.Л. Дубас, М. А. Калинина, В. В. Арсланов,  
В.И. Золотаревский, В.В. Высоцкий**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: pcss\_lab@mail.ru*

Новые дисперсные полимерные материалы на основе эпоксидного олигомера и циклена (макроциклического тетраамина) представляют интерес с точки зрения создания функционализированных поверхностей, транспортных микро- и наноконтейнеров, селективных мембран для связывания и переноса ионов металлов и частиц и др. Макроциклическое соединение в данной системе выступает в роли сшивающего агента эпоксидного олигомера. Кроме того, циклен представляет собой эффективный комплексообразователь для ряда ионов переходных металлов, а его комплекс с ионом никеля обладает флуоресцентными свойствами. Эта особенность позволяет использовать такие комплексы в качестве флуоресцентной метки, позволяющей определять локализацию комплекса и соответствующее изменение структурных характеристик системы.

По данным динамического светорассеяния исходный эквимольный смешанный раствор эпоксидного олигомера и макроциклического тетраамина (ЭПО/циклен) представляет собой гомогенную однофазную систему. Добавление неорганических кислот (1мкл кислоты/1мл смеси) инициирует образование мелкодисперсной фазы со средним размером частиц около 200 нм. На основе данных ИК-Фурье спектроскопии установлено, что введение малых количеств соляной и серной кислот в систему ЭПО/циклен позволяет осуществлять кислотный катализ полимеризации (степень сшивки достигает 40%). При УФ-облучении, инициирующем свободнорадикальную полимеризацию системы, степень конверсии эпоксидных групп достигает 80-90%.

Введение в систему солей цинка или никеля позволяет получать металлосодержащие полимерные микроструктуры, на основе которых можно формировать упорядоченные ансамбли частиц как на поверхности жидкости в монослоях Ленгмюра, так и на твердой поверхности, с помощью переноса монослоев-прекурсоров на твердые подложки методом Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Интересно отметить, что структура полученных планарных систем зависит от природы металла. В присутствии ионов никеля в системе преимущественно образуются протяженные цепочки из сферических частиц, в то время как при добавлении к смеси ЭПО/циклен ионов цинка образуются пластинчатые структуры толщиной менее 3нм.

Таким образом, варьируя условия образования и состав дисперсной системы ЭПО/циклен, можно управлять структурообразованием ансамблей полимерных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 08-03-91957-ННИО\_а и 08-03-00845\_а.

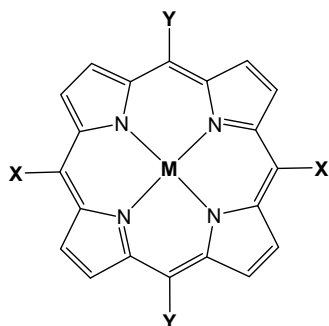
## МЕЗО-ПОЛИФОСФОРИЛПОРФИРИНЫ: СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Ю.Ю. Енакиева, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе

ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: yulia@igic.ras.ru

Фосфорилсодержащие порфирины являются перспективными прекурсорами для создания на их основе строго-упорядоченных супрамолекулярных систем различной архитектуры, а также для разработки новых материалов с целью использования в биологических, каталитических, фотохимических системах.

Нами впервые был разработан высокоэффективный метод синтеза мезо-полифосфорилпорфиринов с различным числом и расположением данных функциональных групп. Введение фосфонатных групп в состав порфиринов осуществлялось по палладий-катализируемой реакции кросс-сочетания исходных бромпроизводных тетрапиррольных макроциклов с диэтилфосфитом  $\text{HP(O)(OEt)}_2$  в присутствии триэтиламина в среде кипящего этанола. Были найдены оптимальные условия данной реакции для каждого типа соединений (время реакции, количество катализатора и диэтилфосфита). Интересно отметить, что выход полифосфорилпорфиринов цинка (60-74%) существенно выше, чем в случае свободного порфирина (выход  $\sim 40\%$ ). Синтезированные соединения были выделены с помощью метода колоночной хроматографии на  $\text{SiO}_2$  с использованием в качестве элюента смеси  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ .



1.  $\text{X} = \text{PO(OEt)}_2$ ,  $\text{Y} = \text{Ph}$ ,  $\text{M} = \text{H}_2$
2.  $\text{X} = \text{PO(OEt)}_2$ ,  $\text{Y} = \text{Ph}$ ,  $\text{M} = \text{Zn}$
3.  $\text{X} = \text{Y} = p\text{-C}_6\text{H}_5\text{PO(OEt)}_2$ ,  $\text{M} = \text{Zn}$
4.  $\text{X} = \text{PO(OEt)}_2$ ,  $\text{Y} = p\text{-C}_6\text{H}_5\text{PO(OEt)}_2$ ,  $\text{M} = \text{Zn}$

Все синтезированные соединения были охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов исследования: ЭСП, ЯМР, MALDI TOF масс-спектрометрия. Методом рентгеноструктурного анализа были расшифрованы

структуры свободного лиганда *meso*-(5,15-di-Ph<sub>2</sub>-10,20-di-(P(O)(OEt)<sub>2</sub>))PorH<sub>2</sub> и комплекса цинка с данным лигандом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-92212), программ Российской Академии наук и Правительства Бургундии (проект ARCUS). Авторы также выражают благодарность коллегам университета Бургундии - Алле Лемён, Кристин Штерн и Роже Гиляру за сотрудничество в рамках этого исследования.

## **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОРАЗМЕРНОГО $Ba_x(M)_{1-x}TiO_3$ ( $M= Sr^{2+}, Ca^{2+}$ )**

**К.В. Иванов, А.В. Агафонов, А.Г. Захаров**

*Учреждение Российской академии наук Институт химии Растворов РАН,  
Россия, 153045 г. Иваново, ул. Академическая, 1  
e-mail: ivanovkonsta@yandex.ru*

Титанат бария представляет собой сегнетоэлектрический материал со структурой перовскита, диэлектрическими характеристиками которого можно управлять с помощью размерного эффекта, структурной неоднородности и модификации полимерами. Титанат бария с неоднородной структурой можно получить введением в состав материала в процессе золь-гель синтеза ионы других щелочноземельных металлов – стронция и кальция. Это может привести к увеличению диэлектрических характеристик материала и его поляризуемости. Целью данной работы являлось проведение сравнительной характеристики влияния модификации структуры титаната бария за счет введения ионов кальция и стронция на диэлектрические характеристики материалов и величину электрореологического отклика их суспензий в силиконовом масле под воздействием электрических полей.

Для исследования влияния ионов  $Sr^{2+}, Ca^{2+}$  в водимых в структуру перовскита  $BaTiO_3$  на диэлектрические и электрореологические характеристики, нами были синтезированы золь-гель методом порошки  $BaTiO_3$ ,  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$  и  $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$ . Полученные образцы были охарактеризованы с помощью электронной микроскопии, термического анализа, FTIR-спектроскопии, и рентгенодифракционным методом. Результаты рентгенофазового анализа эволюции структуры материала под воздействием температуры показывают, что начало формирования структуры титанатов у всех образцов начинается в области 200-250<sup>0</sup>С и полностью завершается в области температур 650 - 700<sup>0</sup>С, что на 300-500<sup>0</sup>С ниже температуры, при которой ведется синтез титанатов по классическому твердофазному методу. Были проведены диэлектрические измерения 30%-х суспензий синтезированных материалов в силиконовом масле (ПМС-20) при различных частотах электрического поля. Проведено сравнение электрореологических характеристик суспензий нанопорошков, синтезированных золь-гель методом, при напряженности электрического поля до 7кВ/мм. Выполнен анализ вольтамперметрических и диэлектрических характеристик суспензий с различными наполнителями.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 07-03-00300 и программы Президиума РАН №27/

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИАНИЛИНА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В БИОЛОГИИ И ВИРУСОЛОГИИ

<sup>a</sup>А.А. Исакова, <sup>b</sup>Я.Е. Курочкина, <sup>a</sup>В.Ф. Иванов, <sup>a</sup>О.Л. Грибкова,  
<sup>a</sup>А.В. Ванников

<sup>a</sup>ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4

e-mail: Isakova\_Aleks@list.ru

<sup>b</sup>НИИ вирусологии им. Д.И. Ивановского РАМН Москва, ул. Гамалеи 16, Россия

Среди проводящих полимеров полианилин (ПАНИ) выделяется широким спектром свойств, позволяющих использовать его в различных областях науки и техники в составе разнообразных материалов и устройств. Он устойчив во многих средах, легко синтезируется и модифицируется, обратимо меняет степень окисления, что позволяет направленно изменять его свойства, в том числе, и по отношению к биологическим объектам. Кроме обычных методов синтеза ПАНИ нами был исследован и использован матричный синтез в присутствии поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфокислоты) (ПАМПСК), ускоряющий процесс синтеза и обеспечивающий формирование интерполимерных комплексов ПАНИ и ПАМПСК, растворимых в воде, что важно для его практического применения. Были исследованы спектроскопические, спектральные свойства пленок комплекса ПАНИ/ПАМПСК. Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) было показано, что комплексы ПАНИ/ПАМПСК имеют конформацию клубка в растворах с высокой ионной силой и приобретают вытянутую стержнеобразную форму диаметром ~ 20-40 нм и длиной ~ 50-300 нм в растворах с низкой ионной силой. Методом АСМ было впервые установлено, что вирусы гриппа человека эффективно иммобилизуются на поверхности пленки ПАНИ/ПАМПСК. Показано, что пленки интерполимерного комплекса ПАНИ-ПАМПСК в комбинации с нематическими жидкими кристаллами могут быть использованы для детектирования вирусов гриппа. При этом с помощью жидких кристаллов обнаружено формирование кристаллоподобных образований комплексов антиген-антитело на поверхности пленки полианилина [1].

Кроме того, с помощью вирусологических методов было впервые установлено, что полианилин и его комплексы способны эффективно сорбировать в водных растворах: вирусы гриппа А и В независимо от антигенной структуры их поверхностных белков, в том числе и вирус гриппа А(H1N1)sw1, антигенно родственный вирусу гриппа свиней, который вызвал в 2009г. пандемию XXI века; с-ДНК вирусов гриппа; бактериофаг Т4Д-классическую биохимической модели последних двадцати лет и индикатора загрязнения воды [2]. Полученные экспериментальные данные позволяют расширить область практического применения ПАНИ и использовать его в качестве нового наноструктурированного синтетического самого эффективного на данный момент сорбента для очистки жидких сред, в том числе воды и водных растворов от патогенных организмов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов МНТЦ № 3718 и 3070.

### Литература

1. В.Ф. Иванов, В.Т. Иванова, М.Г. Томилин, Р.О. Ракутина, А.А. Исакова, М.Ю. Яблоков. Оптический метод диагностики вирусов гриппа на основе нематических жидких кристаллов.// Оптический журнал, том 73, №8, август 2006, с.90-92.
2. В.Т. Иванова, И.Ю. Сапурина, В.Ф. Иванов, А.А. Симукова, М.В. Ильина, А.В. Тимофеева, Я.Е. Курочкина, М.М. Шнейдер, О.Л. Грибкова, А.А. Исакова, Г.С. Катруха. Сорбция биологических объектов на нанокompозиты полианилина и углеродных нанотрубок, Международный форум по нанотехнологиям, Москва, 6-8 октября 2009 г., с.274-276

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК В ДВУХСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТАХ $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - \text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$

**С.А. Гриднев, А.В. Калгин**

*Воронежский государственный технический университет*

*e-mail: kalgin\_alexandr@mail.ru*

Двухслойные структуры  $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 - \text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (PZT-MZF) изготавливали путем склеивания предварительно поляризованной пьезокерамики PZT и феррита MZF. Для магнитодиэлектрических (МД) измерений применялся образец композита, содержащий плоскопараллельные пластины PZT и MZF с толщинами 0.3 мм и 0.3 мм соответственно. Отношение длины к ширине для PZT и MZF составляло 8 мм : 8 мм. Пластины PZT и MZF склеивались эпоксидным компаундом таким образом, чтобы угол между направлением поляризации PZT и магнитным полем принимал значение  $90^\circ$ . Электроды наносились методом вжигания серебряной пасты на поверхности пьезоэлемента.

МД эффект был изучен путем измерения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  в постоянном магнитном поле  $H$  емкостным мостом. Изменение величины  $H$  осуществлялось изменением зазора между полюсами постоянных магнитов, в котором расположен исследуемый образец. Величину МД эффекта обычно характеризуют магнитодиэлектрическим коэффициентом

$$\Delta\varepsilon / \varepsilon(0) = \frac{\varepsilon(\omega, H) - \varepsilon(\omega, 0)}{\varepsilon(\omega, 0)}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon(\omega, 0)$  - диэлектрическая проницаемость в отсутствие магнитного поля,  $\varepsilon(\omega, H)$  - диэлектрическая проницаемость при действии магнитного поля.

Выявлено, что с повышением температуры величина МД коэффициента возрастает. Такое поведение  $\Delta\varepsilon/\varepsilon(0)$ , по-видимому, объясняется связью между деформацией в пьезоэлектрической пластине и магнитным упорядочением в ферритовой пластине под действием приложенного постоянного магнитного поля. Анализ, проведенный на основе термодинамического подхода [1], дает качественное согласие с экспериментом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию Минобрнауки РФ (проект РНП 2.1.1/4406).

### Литература

1. Gridnev S.A., Kalgin A.V., and V.A. Chernyh. Magnetodielectric effect in two-layer PZT-MZF magnetoelectric composite // Abstracts of the International conference on functional materials and nanotechnologies. Latvia, Riga. 2009. P. 150.

## САМООРГАНИЗАЦИЯ ДИАРИЛЭТЕНОВ – МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

**Е.А. Карпузова, М.Ф. Бобров, Г.В. Попова**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
г. Москва, Россия  
e-mail: karpouzova@rambler.ru*

Диарилэтены (ДАЭ) - одни из самых востребованных фотохромов последнего десятилетия. К их уникальным свойствам можно отнести изменение окрашивания под действием ионизирующего излучения с обратимостью цвета при УФ облучении. На основе этого явления реализуется разработка материала для мультифункционального детекторного устройства, способного регистрировать  $\gamma$ -излучение при экологическом мониторинге как жидких, так и газообразных сред. ДАЭ были использованы как сенсорные элементы, закрепленные в наноразмерных порах, активированных водородом матриц карбида кремния, с последующим покрытием фотоактивной кремнийорганической пленкой, чувствительной к ионам тяжелых металлов. Предварительно было проведено компьютерное моделирование самоорганизации ДАЭ в ограниченном объеме, как при самопроизвольном, так и при индуцированном процессе - в данном случае при наличии внешнего водородного связывания. Соотносящихся публикаций нами обнаружено не было.

Неэмпирический расчет B3LYP/6-31G(d,p) с последующим квантово-топологическим анализом выявил в молекуле ДАЭ образование цикла за счет нековалентного взаимодействия фтор - водород. Рассчитаны критические точки связи нековалентных взаимодействий в ансамбле из 2-х молекул ДАЭ. Рассмотрены наиболее энергетически выгодные варианты организации ансамблей из 2-х и 4-х молекул ДАЭ. Проведена оценка возможности молекулярных кластеров ДАЭ к водородному связыванию с активированными водородом матрицами карбида кремния.

В качестве матриц использовали таблетки SiC диаметром до 8 мм, толщиной до 3 мм, которые обладают устойчивостью к  $\gamma$ -облучению. Исследования поверхности композита при помощи атомно-силовой микроскопии показали, что образцы обладали в среднем размерами пор до 10 нм. Методом пропитки получали слабоокрашенные таблетки SiC, модифицированные ДАЭ. Приводятся данные РСА, АСМ образцов до и после введения хромофоров (содержание до 12%), а также данные электронных спектров до и после облучения. Предлагается вероятная корреляция теоретических и практических результатов.

Исследования проводятся при финансовой поддержке Проектов: МНТЦ (№ 3891), Программы Рособразования «Развитие Научного потенциала Высшей Школы», (№ 325), и Программы Роснауки «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Госконтракт № 02.740.11.0142).

## О НЕ ПАРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АТОМОВ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ФУЛЛЕРЕНА

**К.П. Катин, А.И. Подливаев**

*НИЯУ «Московский Инженерно-физический институт»  
Каширское шоссе, дом 31, г. Москва, 115409, Россия  
e-mail: KPKatin@yandex.ru*

Адсорбция водорода углеродными наноструктурами представляет значительный интерес, обусловленный необходимостью создания водородного аккумулятора в водородной энергетике. Численное моделирование процесса адсорбции водорода и его миграции по поверхности углеродных наноструктур методами молекулярной динамики позволяет рассчитывать системы, состоящие из нескольких десятков атомов при использовании *ab initio* потенциалов взаимодействия и нескольких сотен атомов при использовании потенциалов сильной связи. Главным препятствием на пути применения этих моделей является быстрый рост времени расчета  $t$  энергии системы по мере увеличения в ней количества атомов  $N$ :  $t \sim O(N^3)$ .

Это препятствие можно было бы обойти, если взаимодействие атомов водорода на поверхности углеродного адсорбента было бы парным. Еще одной предпосылкой к проверке гипотезы о парности взаимодействия водорода на углеродных наноструктурах явилось то обстоятельство, что при исследовании термодиффузии водорода на графене, проведенном в рамках модели сильной связи [1], наблюдается практически недеформируемый углеродный остов на фоне существенного перераспределения атомов водорода на поверхности этой структуры [2].

Проверка парности потенциала водород-водородного взаимодействия проводилась на всевозможных изомерах соединений  $C_{20}H_2$  и  $C_{20}H_4$ , представляющего собой фуллерен  $C_{20}$  с атомами водорода, адсорбированными в различных точках поверхности фуллерена.

Наши расчеты показали, что водород-водородное взаимодействие носит существенно непарный характер.

### Литература

1. М.М. Maslov, А.И. Podlivaev, L.A. Openov. Phys. Lett. A, 373, 1653 (2009).
2. Л.А. Опенов, А.И. Подливаев, Письма в ЖЭТФ, 90, вып.6, 505 (2009).

## РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ МИКРО- МЕХАНИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ С ЕЕ ПОМОЩЬЮ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ МОНОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК

**Г.А. Киселев, П.В. Горелкин, И.В. Яминский, О.И. Виноградова,  
А.А. Кудринский**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
Московский государственный университет, Россия  
E-mail: glabakis@gmail.ru*

Настоящая работа посвящена вопросам разработки инструментальной части, осуществляющей контроль положения силовых микромеханических датчиков, и разработки протоколов иммобилизации рецепторов на основе полимерных пленок.

Рецепторные слои являются ключевой частью практически всех твердофазных сенсорных систем. И для каждого вида преобразователей на основе физического или химического действия требуется серьезная исследовательская работа, связанная, по большей части, с правильным подбором компонентов рецептора и режимов иммобилизации. Для датчиков, которые используют поверхностное натяжение в качестве рабочей силы, дополнительное внимание к чистоте, шероховатости поверхности рецептора и к концентрации рабочих групп на его поверхности является критически важным.



*Система контроля положения  
микромеханических датчиков*

Было показано, что при использовании на микрокантилеверных датчиках протокола иммобилизации поверхности пьезокварцевого сенсора на тромбин с низкой плотностью прививки аптамеров, специфических к тромбину, скорость определения тромбина значительно снижается за счет появления длительного индукционного периода. Это может говорить лишь о том, что для силовых датчиков плотность прививки молекул рецепторной пленки должна быть значительно выше.

Для кремниевых микрокантилеверных датчиков было установлено, что важным звеном в создании наиболее плотной упаковки положительно заряженных полимерных молекул на их поверхности является предварительная достаточно длительная преподготовка в растворе пирания ( $H_2O_2$ , 30% - водный раствор и  $H_2SO_4$ , 98%). Были подобраны оптимальные режимы для образования хемосорбированных пленок 3-аминопропилсилатрана (АПС) на поверхности кантилевера, в результате чего удалось избежать эффектов полимеризации АПС на поверхности, а полученный монослой сурфактанта имел незначительные дефекты, высотой не превышающие 1 нм.

Также обсуждаются перспективы развития микрокантилеверных датчиков.



## ИСПАРЕНИЕ КАПЛИ ВОДЫ НА МИКРО- ТЕКСТУРИРОВАННОЙ СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

<sup>1,2</sup>Д.В. Колесов, <sup>1</sup>О.И. Виноградова

<sup>1</sup>ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4

<sup>2</sup>Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

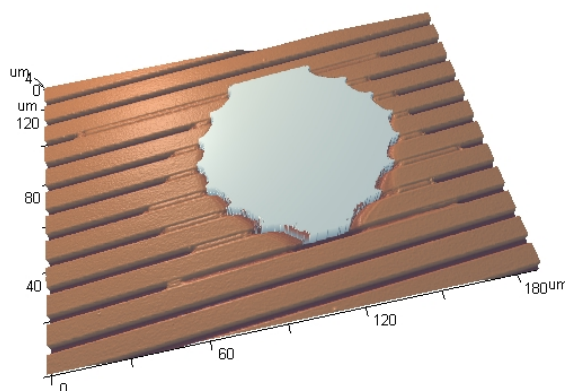
e-mail: kolesov@polly.phys.msu.ru

Супергидрофобные поверхности нашли применение в текстильной промышленности, в оптике, в медицине и даже в микроэлектронике и микрофлюидике для создания водоотталкивающих или самоочищающихся поверхностей и для манипулирования наноскопическими количествами жидкости. Нами исследован процесс испарения капли воды на микротекстурированной поверхности гидрофобного полимера.

Использовался полидиметилсилоксан (ПДМС) с краевым углом на гладкой поверхности  $110^\circ$ . Создание микротекстуры-рельефа в виде периодических каналов с разной глубиной (580, 2000 и 5000 нм), шириной (3-20 мкм) и расстоянием между ними (3-20 мкм) методом «мягкой литографии» позволило существенно увеличить краевой угол и сделать поверхность супергидрофобной. На такую поверхность наносилась капля воды, и изучался процесс её испарения. Исследования проводились методами дифференциальной интерференционно-контрастной микроскопии и интерференционной профилометрии.

В зависимости от соотношения геометрических параметров структуры поверхности, капля изначально находилась в состоянии Касси или Венцеля. В первом случае, при определённом размере капли в процессе испарения происходил переход в состояние Венцеля. При дальнейшем испарении капли в состоянии Венцеля, наблюдался эффект заполнения каналов водой вне контактной линии капли. Давление в

капле становилось настолько большим, что преодолевало капиллярные силы, стремящиеся вытолкнуть воду из гидрофобных каналов. Этот эффект усиливался при увеличении глубины каналов и уменьшении их ширины. При отношении ширины канала к его глубине менее 1,5 наблюдалось даже движение жидкости в каналах в сторону, противоположную движению контактной линии. Эти эффекты ранее не наблюдались.



Заполнение каналов жидкостью

С помощью профилометра было доказано, что уровень жидкости в заполненных каналах ниже уровня поверхности образца. Профиль жидкости в канале имеет выпуклость в центре и понижается к стенкам.

## МЕТОД УВЕЛИЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ НАНОСТРУКТУРЫ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Д.А. Коростелёв, И.Г. Богораз, В.Ф. Харламов

*Орловский государственный технический университет, 302020, Орел  
e-mail: dimedrol85@list.ru*

Электронные устройства могут быть изготовлены в форме наноразмерных покрытий (наноструктур). Однако электрофизические свойства наноструктур в сильных электрических полях и физические принципы функционирования электронных устройств в форме наноструктур в сильных электрических полях не изучены. Нами исследована электропроводность структуры «металлическая подложка – слой наночастиц диэлектрика – металлическая подложка» до и после её обработки холодной плазмой.

В качестве металлических подложек использованы полированные пластинки кремния с напылённым алюминием на их поверхность. На поверхность металлической подложки осаждением из спиртовой суспензии наносили частицы  $Al_2O_3$  диаметром 100 нм таким образом, чтобы среднее расстояние между этими частицами составляло от 30 до 100 нм. Установлено: при напряжениях  $U = 0 \div 4$  В электропроводность структуры «металлическая подложка – слой частиц  $Al_2O_3$  – металлическая подложка» составляет  $\sim 10^{-16}$  А(В см) $^{-1}$ . При дальнейшем увеличении приложенного напряжения электропроводность этой структуры быстро возрастает и при  $U = 5 \div 14$  В вольтамперная характеристика в этой структуре подчиняется уравнению Фаулера-Нордгейма, образуя при  $U \approx 5$  В излом. Это соответствует тому, что электропроводность зазора между подложками, примерно равного 100 нм, обусловлена автоэлектронной эмиссией. При напряжении выше 14 В наблюдается электрический пробой. После обработки металлической подложки с нанесённым слоем частиц  $Al_2O_3$  атомарным кислородом электрическая прочность структуры «металлическая подложка – слой наночастиц диэлектрика – металлическая подложка» существенно возрастает. При этом уменьшается ток автоэлектронной эмиссии с поверхности, обработанной атомарным кислородом.

Таким образом, установлено, что наноразмерное покрытие можно использовать в качестве холодного катода для получения потока свободных электронов. При этом электрическая прочность наноструктуры возрастает после обработки её поверхности атомарным кислородом.

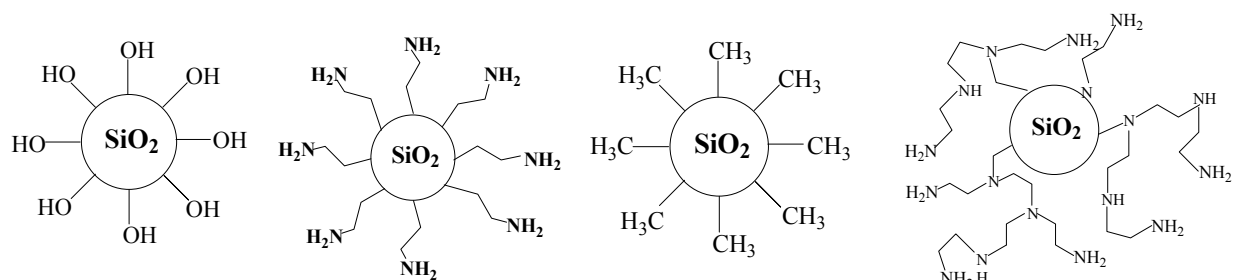
## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ ИХ ВЛИЯНИЕ НА ИММОБИЛИЗАЦИЮ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА

**Г.А.Куликова, Е.В. Парфенюк**

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН, 153045, г.  
Иваново, ул. Академическая, 1  
e-mail: gak@isc-ras.ru*

Установлено, что белки имеют сильную тенденцию спонтанно адсорбироваться на большинстве твердых поверхностей. Процесс адсорбции будет определяться как минимум тремя факторами: свойствами поверхности, адсорбируемых молекул и свойствами среды, из которой происходит адсорбция. Цель данного исследования состоит в изучении влияния поверхностных свойств модифицированных наноразмерных кремнеземов на иммобилизацию человеческого сывороточного альбумина.

С этой целью золь-гель методом были синтезированы частицы кремнеземов с различными по природе функциональными группами на поверхности.



Введение функциональных групп подтверждено методом ИК-спектроскопии. Физические свойства синтезированных порошков кремнеземов исследовались методом адсорбции/десорбции азота (БЕТ). Были получены изотермы адсорбции/десорбции азота, рассчитаны удельные площади поверхности, размер и объем пор, а также распределение пор по размерам. Установлено, что структура поверхности определяется типами используемых модификаторов. Изменения поверхностных свойств вследствие модификации определяют сорбционные свойства модифицированных кремнеземов по отношению к иммобилизации на поверхности белка – человеческого сывороточного альбумина. Методом УФ-спектроскопии определены количества адсорбированного белка на поверхностях указанных кремнеземов. Методом атомно-силовой микроскопии определены размеры частиц кремнеземов с адсорбированным белком.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-03-97513

## **ФОРМИРОВАНИЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЛАЗМЕ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Н.В. Лялина, А.М. Ляхович, А.В. Сюгаев, С.М. Решетников**

*Отдел физики и химии наноматериалов, ФТИ УрО РАН,  
ул. Кирова, 132, Ижевск, Россия,  
e-mail: uds@pti.udm.ru*

В настоящее время одним из перспективных направлений защиты металлов от агрессивных сред является создание неметаллических покрытий нового поколения, в частности наноразмерных слоев различной химической природы. Наряду с многообразием существующих методов получения защитных покрытий метод плазменной полимеризации имеет несомненные преимущества, а именно, этот метод дает возможность получать покрытия толщиной порядка десятков – сотен нанометров с высокой сплошностью, высокой адгезией к субстрату, низкой растворимостью, высокой термостабильностью и рядом других уникальных качеств. Несмотря на то, что этот метод нашел довольно широкое применение в некоторых областях техники, тем не менее, остается открытым вопрос об исследовании механизмов формирования покрытий в плазме, а также выявление взаимосвязи защитной способности покрытий с их физико-химическими свойствами. В связи с этим целью работы было исследование механизмов формирования и защитной способности полимерных покрытий, полученных в плазме предельных (гексан) и непредельных (этилен, бензол) углеводородов.

Осаждение полимерных покрытий производили в низкотемпературной плазме углеводородов пониженного давления на поверхность металлических пластинок из АРМКО-железа. Покрытия получали при одинаковых режимах плазмообработки, меняя продолжительность осаждения в диапазоне от 2 до 600 с. Комплексными исследованиями были выявлены закономерности формирования полимерных покрытий на поверхности железа. Установлено, что механизм формирования полимерных покрытий в плазме углеводородов одинаков вне зависимости от вида полимеробразующего углеводорода. Установлена взаимосвязь защитной способности покрытий с их физико-химическими свойствами (рельеф, толщина, адгезия, прочность, степень сшитости, гидрофильность и др.). Показано, что по противокоррозионному эффекту и стабильности защитных свойств покрытий, полученных в плазме, полимеробразующие углеводороды можно расположить в ряд: бензол > гексан  $\geq$  этилен. Низкая защитная способность покрытий из этилена связана с высоким уровнем напряженности межфазной границы «металл-полимер». Показана эффективность применения метода циклической вольтамперометрии для определения стабильности защитных свойств покрытий, полученных в плазме углеводородов.

## СРАВНЕНИЕ ПЕРВИЧНОЙ СТАДИИ ОЗОНОЛИЗА 1,3-БУТАДИЕНА И БУТЕНА-1. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

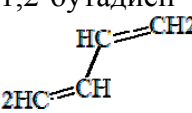
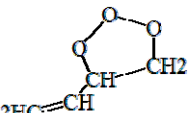
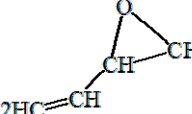
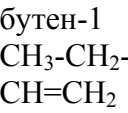
<sup>1</sup>**А.В. Майоров**, <sup>2</sup>**Б.Э. Крисюк**, <sup>1</sup>**А.А. Попов**

<sup>1</sup>*Институт биохимической физики, Москва*

<sup>2</sup>*Институт прикладной химической физики, Черноголовка*

В данной работе методами квантовой химии: МП2, НБЗЛЯП, МКССП в наборе базисных функций 6-311++G(2d,2p) и aug-СС-PVDZ проводится сравнение реакционной способности сопряженной двойной связи в бутадиене и обычной двойной связи в бутене-1 при взаимодействии с озоном. Рассчитываются и сравниваются константы скорости реакции. Показано, что скорость озонирования двойной связи убывает согласно следующей последовательности: сопряженная двойная связь в бутадиене, двойная связь в бутене-1, бывшая сопряженная двойная связь в бутадиене в соседстве с эпоксидом и бывшая сопряженная двойная связь в соседстве с молонидом. Полученные данные показывают, что двойные связи в четырех вышеописанных ситуациях могут быть дифференцированы методом озонирования. Данные расчетов представлены в Табл. 1

Таблица 1. Отношения констант скорости реакции по механизму согласованного и несогласованного присоединения ( $k_1/k_2$ ) и расчетная величины суммарной константы скорости ( $k = n \cdot k_1 + n \cdot k_2$ , л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>). ГА – Gaussian06, ПС – pcgamess.

В-во	Метод	$k_1/k_2$	$k \cdot 10^3$
 1,2-бутадиен	ub3lyp/aug-cc-pvdz ГА	0,036	4640
	ub3lyp/aug-cc-pvdz ПС	0,023	1856
	mcsf(8,8)/6-311+G** с поправками MRMP2 GamessUS		2
	Экспр. [Treacy 1992]		3,7
 1,3-бутадиен-эпоксид	ub3lyp/aug-cc-pvdz ГА	15,63	6,33
	ub3lyp/aug-cc-pvdz ПС	21,8	2,28
 1,3-бутадиен-молонид	ub3lyp/aug-cc-pvdz ГА	4,6	28,4
	ub3lyp/aug-cc-pvdz ПС	5,07	11,0 6
 бутен-1	ub3lyp/aug-cc-pvdz ГА	7,9	232
	ub3lyp/aug-cc-pvdz ПС	6,4	101
	mcsf(8,8)/6-311+G** с поправками MRMP2 GamessUS		28,4
	Экспр. [Wegener 2007]		5

## **НАНОСТРУКТУРНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СПЛАВЕ V-4Ti-4Cr ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

**Е.А. Макалкина, Л. М. Крюкова, В.М.Чернов, С.В. Салихов**

*НИТУ “МИСиС” Москва, Россия*

*e-mail: kolenka24@mail.ru*

В последние годы все большее распространение получает новый способ достижения нанокристаллического состояния материалов с целью повышения их прочностных характеристик - интенсивная пластическая деформация (ИПД).

Проведены комплексные (рентгеноструктурные и электронномикроскопические) исследования сплава V-4Ti-4Cr после деформации 70 % и 90 % . Показано, что наблюдается образование нано-размерных предвыделений, когерентных матрице, доля которых возрастает существенно с ростом степени деформации. Экспериментально, наблюдается уширение и асимметрия рентгеновских линий со стороны малых углов. Разложение рентгеновских дифракционных максимумов на две компоненты позволило выделить максимумы когерентного рассеяния от матрицы и пик диффузного рассеяния. Интенсивность диффузного рассеяния увеличивается с ростом степени деформации.

На основе дополнительно проведенного комплексного исследования показано, что выделенная диффузная компонента на рентгеновском спектре соответствует рассеянию на дефектах первого класса: наноразмерных включений фазы, частично когерентных матрице и предвыделений. Рассмотрены случаи как малых, так и больших концентраций дефектов.

На основе анализа электронномикроскопических исследований были проведены оценки объемной доли наноразмерных включений и предвыделений фазы. Наблюдается хорошая корреляция между интенсивностью диффузного рассеяния и оценками объемной доли наноразмерных дефектов.

Таким образом, в процессе деформации наблюдается формирование наноразмерных дефектов первого рода, доля которых увеличивается с ростом степени деформации.

Полученные результаты дают экспериментальную и методическую основу для количественного и качественного анализа формирования наноструктурного состояния после ИПД.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЯ И ДЕФОРМАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ НА СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ С ОЗОНОМ

\***Б.Э. Крисюк, А.В. Майоров, Э.А. Мамин, А.А. Попов**

*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН,  
117997, Москва, ул. Косыгина, д. 4,  
e-mail: eldarmamin@gmail.com*

*\*Институт проблем химической физики,  
г. Черноголовка, пр-т Академика Семенова, д.1,  
e-mail: bkris@mail.ru*

Механизм первичной стадии присоединения озона к двойной связи достаточно сложен: реакция протекает как путем согласованного 1,3-циклоприсоединения (механизм Криге), так и через бирадикальное переходное состояние (несогласованное присоединение, механизм Демура). Наличие заместителя при двойной связи и ее деформации может повлиять на скорость процесса по каждому из путей. В данной работе методами UQCISD, UB3LYP, UMP2, UCCISD и CASPT2 с использованием базисов 6-31+G\*\*/6-311+G\*\* и aug-cc-PVDZ исследована первичная стадия реакции озона с хлорпроизводными этилена: тетрахлорэтилена ( $C_2Cl_4$ ), трихлорэтилена ( $C_2Cl_3H$ ), 1,2-*транс*-дихлорэтилена, 1,2-*цис*-дихлорэтилена, 1,1 – дихлорэтилена и хлорэтилена ( $C_2ClH_3$ ). Также исследовалась реакция с 1-хлорэтиленом, при деформированной C=C связи, оценена чувствительность к напряжению. Реакцию изучали как при согласованном, так и при несогласованном присоединении озона. Методом DFT UB3LYP в базисе 6-31+G\*\* сопоставлены различные варианты атаки для механизма Криге и Демура для всех вышеперечисленных хлорпроизводных этилена. Для них рассчитана геометрия и энергия переходных состояний, подсчитаны энтропия, энтальпия, оценены константы скорости реакции и их отношение. В целом, метод UB3LYP удовлетворительно описывает оба канала реакции и в большинстве случаев дает разумные величины констант скорости, согласующиеся с экспериментом. Наименее удачно он описывает реакцию 1,1-дихлорэтилена. Здесь однодетерминантное приближение оказывается неприменимым и надо использовать методы MCSCF. Показано, что для механизма Демура именно CASPT2 дает разумные значения констант скорости, в то время как для механизма Криге можно ограничиться расчетом MP2. Отношение скоростей реакции по двум каналам методы UB3LYP/6-31+G\*\*, UCCISD/6-31+G\*\* и UQCISD/aug-cc-PVDZ дают близкие, что еще раз подтверждает универсальность первого.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР, ПОСТРОЕННЫХ ИЗ КУБИЛЕНОВЫХ ЕДИНИЦ

М.М. Маслов

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
Каширское шоссе д.31, г Москва 115409, Россия  
e-mail: Mike.Maslov@gmail.com

Целью настоящей работы является теоретическое исследование олигомеров, построенных из кубиленовых единиц (дегидрированных кубанов), в том числе моделирование процессов их распада и расчет энергий активации и частотных факторов в формуле Аррениуса для температурной зависимости времени жизни. Расчеты проводились в рамках разработанной нами неортогональной модели сильной связи [1]. Методом структурной релаксации найдены конфигурации линейных олигомеров вида  $C_8H_7-(C_8H_6)_N-C_8H_7$  с  $N=0-10$ , см. рис. 1, “длиной” от двух до двенадцати кубиленовых фрагментов, а также двумерных олигомеров размерностью от  $2 \times 2$  (рис. 2) до  $5 \times 5$  и определены их геометрические и энергетические характеристики.

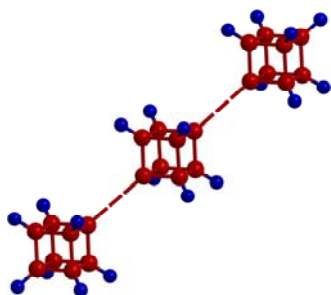


Рис. 1. Общий вид линейных олигомеров, построенных из кубиленовых фрагментов

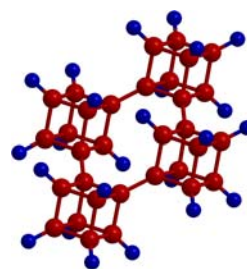


Рис. 2. Двумерный олигомер  $2 \times 2$ , состоящий из четырех кубиленовых фрагментов

Для определения энергий активации процессов распада  $E_a$  мы проанализировали температурные зависимости времени жизни  $\tau$  малых олигомеров: кубилкубана (ССВ), трикубила (3СВ), тетракубила (4СВ) и циклического тетракубила (cycle-4СВ), используя формулу Аррениуса:  $\tau(T) = A^{-1} \exp(E_a/k_B T)$ , где  $A$  – частотный фактор. Мы получили:  $E_a = 1.6 \pm 0.1$  эВ и  $A = 10^{16.51 \pm 0.44} \text{ c}^{-1}$  для ССВ,  $E_a = 1.1 \pm 0.1$  эВ и  $A = 10^{14.88 \pm 0.32} \text{ c}^{-1}$  для 3СВ,  $E_a = 1.1 \pm 0.1$  эВ и  $A = 10^{14.94 \pm 0.37} \text{ c}^{-1}$  для 4СВ,  $E_a = 1.1 \pm 0.1$  эВ и  $A = 10^{15.26 \pm 0.37} \text{ c}^{-1}$  для cycle-4СВ [2]. Отметим, что для кубана в рамках той же модели  $E_a = 1.9 \pm 0.1$  эВ и  $A = 10^{16.03 \pm 0.36} \text{ c}^{-1}$  [3].

### Литература

1. Maslov M.M., Podlivaev A.I., Openov L.A. Nonorthogonal tight-binding model for hydrocarbons // Phys. Lett. A. 2009. V. 373. P. 1653–1657.
2. Маслов М.М. Термическая устойчивость линейных олигомеров, построенных из кубиленовых единиц // Хим. Физ. 2010. в печати.
3. Маслов М.М., Лобанов Д.А., Подливаев А.И., Опенов Л.А. Термическая устойчивость кубана  $C_8H_8$  // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 609–612.



## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПАНКРЕАТИЧЕСКОЙ И МИКРОБНОЙ РНКаз К ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

<sup>1</sup> О.А. Коновалова, <sup>2</sup> В.А.Миронов, <sup>2</sup> Ф.В. Ширшиков, <sup>2</sup> Н.В.Калачева

<sup>1</sup>Казанский государственный университет, физический факультет

<sup>2</sup>Казанский государственный университет, биологический факультет

e-mail: olga.konovalova@bk.ru

Физическая сорбция молекул к поверхности является важным фактором, определяющим их конформацию и свойства. Большинство процессов в организме человека происходят на различных поверхностях, например, клеточных мембранах. Биологически-активные вещества полимерной природы, в том числе белки, попадая в организм, на клеточном уровне так же сорбируются на поверхность мембран. Поэтому очень важно знать, как меняются свойства молекул при физической сорбции и закреплении на поверхности.

Объектом настоящей работы являются РНКазы, которые привлекают внимание исследователей в качестве инструмента направленного воздействия на нуклеиновые кислоты клеток, инфицированных вирусом, а также опухолевых клеток. Значительную роль в проявлении биологической активности РНКаз играют электростатические силы, за счет которых происходит связывание этих ферментов с отрицательно заряженными участками плазматической мембраны и различными видами РНК.

Цель работы заключалась в исследовании физической сорбции панкреатической РНКазы и РНКазы *Vac. intermedius* к отрицательно заряженной поверхности – слюде с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Процесс моделировал сорбцию РНКаз к плазматической мембране клетки в физиологических условиях. Наряду с сорбцией была проведена визуализация клеточной поверхности методом АСМ до и после обработки клеток этими РНКазами.

Исследование сорбции к слюде и визуализацию поверхностных слоев клеток проводили на воздухе при комнатной температуре в полуконтактном режиме на АСМ Solver P47H (ЗАО «НТ-МДТ») стандартными кремниевыми кантилеверами NSG11 (ЗАО «НТ-МДТ»).

Обнаружены количественные и качественные различия сорбции РНКаз к твердой подложке. Адгезионные свойства РНКазы *Vac. intermedius* были выражены сильнее по сравнению с панкреатической. Полученные результаты позволяют объяснить различия, выявленные при визуализации клеточной поверхности после обработки клеток панкреатической и микробной РНКазами. Обсуждается зависимость сорбции от электростатических свойств РНКаз (заряд и дипольный момент молекул при рН 7.2, изоэлектрическая точка).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦНТП (ГК 02.740.11.0391), и РФФИ (грант 07-04-01051).

## СИНТЕЗ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУНЗАМЕЩЁННЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

**Е.А. Михалицына, В.С. Тюрин**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail:silwija@mail.ru*

В последнее время особый интерес вызывает изучение супрамолекулярных систем, образующихся за счёт слабых нековалентных взаимодействий. Уникальные свойства супрамолекулярных ансамблей, такие как молекулярное распознавание, селективное связывание, могут быть использованы для создания функциональных устройств молекулярных размеров, подобных химико-биологическим машинам, регулирующим жизненно важные механизмы в природе.

В данной работе объектами исследования были выбраны синтез и изучение строения супрамолекулярных комплексов на основе металлопорфиринов, функционализированных азакраун-эфирами. В ходе работы решались задачи по созданию новых рецепторов на основе металлопорфиринов, функционализированных донорными азакраунэфирными группами, способными к созданию множественных донорно-акцепторных взаимодействий с катионами металлов. В дальнейшем были изучены процессы аксиальной координации полученных комплексов с азотосодержащими бидентатными лигандами, такими как диазабицикло[2.2.2]октан, пиразин.

## ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОМАТЕРИАЛОВ

**В.П. Исаков, А.И. Лямкин, Д.Н. Никитин, А.В. Солнцев,  
А.С. Шалимова**

*Сибирский Федеральный Университет  
Институт инженерной физики и радиоэлектроники  
e-mail: isakov@siberianet.ru*

Процессы нанесения покрытий различных типов тщательно изучаются в аспектах физико-химических процессов образования покрытий и защиты деталей машин и механизмов. Постоянно ведутся поиски способов улучшения свойств получаемых покрытий. Одним из способов улучшения является получение композиционных покрытий с добавлением в него инородных частиц так называемой дисперсной фазы, в качестве которых могут выступать наноматериалы.

Цель данной работы – изучение процессов образования композиционных покрытий на поверхности подложки и изучение свойств полученных покрытий. В нашей работе подложки изготавливались из нержавеющей стали, а в качестве дисперсной фазы использовались наноалмазы детонационного синтеза.

Область применения получаемых покрытий, определяющая их итоговые свойства и размер частиц используемых в качестве композита являются важными факторами влияющими на процесс нанесения покрытий.

В качестве основного объекта исследований были выбран процесс электрохимического хром-наноалмазного осаждения.

На установке CPS Disc Centrifuge исследовалось распределение по фракциям частиц наноалмазов, использованных при получении покрытий. По результатам измерений характерный размер для большинства наноалмазных частиц составляет 6 нм.

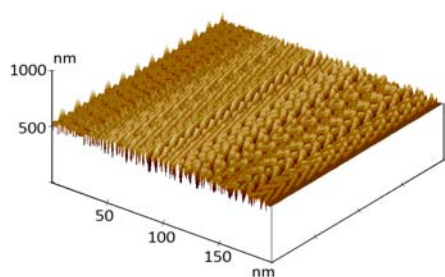


Рис.1

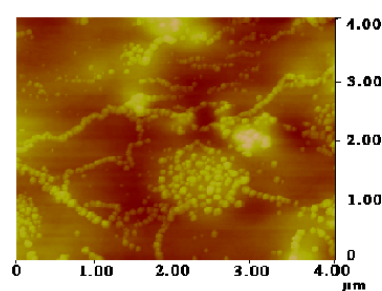


Рис.2

Полученные образцы исследованы на атомно-силовом микроскопе MultiMode фирмы Veeco. На рисунке 1 приведено цифровое изображение поверхности одного из образцов, полученное на этом микроскопе. Заметна регулярная структура, напоминающая косички. Такое структурообразование обусловлено использованием наноалмазов в процессе электроосаждения, которые в нашем случае, являются структурообразователями.

Наноалмазы в водной суспензии при высушивании коагулируют в достаточно крупные образования, по-видимому, за счет кулоновских сил. Процесс коагуляции наноалмазов на стеклянной подложке при высушивании представлен на рисунке 2.

## ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОЛЕФИНОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

<sup>1</sup>**В.А. Овчинников**, <sup>2</sup>**Б.Э. Крисюк**, <sup>1</sup>**А.В. Майоров**, <sup>1</sup>**А.А. Попов**

<sup>1</sup>ИБХФ им. Эмануэля РАН, Москва

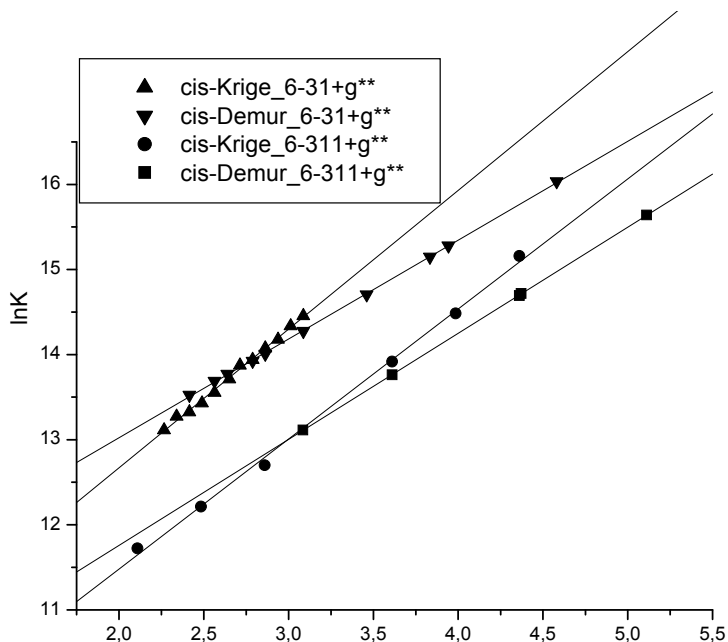
*e-mail: fizhim@rambler.ru*

<sup>2</sup>ИПХФ РАН, Черноголовка

*e-mail: bkris@mail.ru*

Различными квантово-химическими методами (B3LYP, QCISD, MP2) с использованием базисов 6-31+G\*\* и 6-311+G\*\* выполнены расчеты реакции озона с *цис*-, *транс*-бутеном-2 и этиленом для двух механизмов реакции - механизма Криге и Демура. В работе исследовалось влияние деформации двойной связи и бутенового фрагмента на кинетику реакции, для этого расчеты производились при различных фиксированных длинах двойной C=C связи и фиксированной длине между концевыми атомами бутена.

Найдено, что при деформации двойной связи, энергия активации убывает с увеличением длины двойной связи, а реакция активируется как по механизму Криге, так и по механизму Демура, причем чувствительность к деформации каналов Криге и Демура различна. Для *цис*-бутена канал Криге активируется в большей степени, чем канал Демура. При деформации бутенового фрагмента картина обратная. Энергия активации растёт с увеличением длины между концевыми атомами углерода, а реакция тормозится.



По данным расчета UB3LYP/6-31+G\*\* и UB3LYP/6-311+G\*\* при растяжении двойной C=C связи молекулы *цис*-бутена происходит смена доминирующего механизма реакции с механизма Демура на механизм Криге.

## МЕХАНИЗМЫ РОСТА ЧАСТИЦ И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

**О.С. Полежаева, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва  
e-mail: polezhaeva.olga@gmail.com*

Нанокристаллический диоксид церия является полифункциональным материалом, широкий спектр применений которого связан с уникальным комплексом физико-химических свойств, включая ярко выраженную зависимость таких ключевых параметров, как кислородная нестехиометрия, оптические и электрофизические свойства, от размера частиц  $\text{CeO}_{2-x}$ .

В настоящей работе с применением методов малоуглового рассеяния нейтронов, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии определены закономерности роста наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$  при термической и гидротермальной обработке. Впервые показано, что рост наночастиц происходит преимущественно вследствие когерентного сращивания индивидуальных кристаллитов  $\text{CeO}_{2-x}$  (рис. 1). Выполнено детальное исследование влияния размерного фактора на кислородную нестехиометрию наночастиц диоксида церия (2.3 до 23 нм) с различной предысторией, синтезированных с использованием ряда методов «мягкой химии». Установлено, что варьирование условий получения нанокристаллического диоксида церия при синтезе методами «мягкой химии» не сказывается на его кислородной нестехиометрии, и единственным параметром, ее определяющим, является размер частиц  $\text{CeO}_{2-x}$ . Таким образом, в настоящей работе на основании анализа широкого круга образцов, полученных методами «мягкой химии», уточнена зависимость кислородной нестехиометрии и параметра элементарной ячейки  $\text{CeO}_{2-x}$  от размера частиц. Определен критический размер частиц  $\text{CeO}_{2-x}$  (1.1–1.3 нм), при котором происходит полное восстановление  $\text{Ce(IV)}$  до  $\text{Ce(III)}$ .

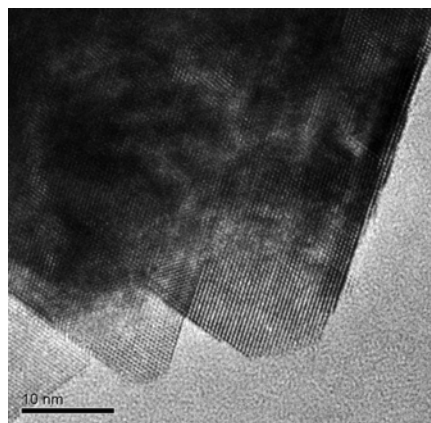


Рис. 1. Взаимное ориентирование тонких нанопластин  $\text{CeO}_{2-x}$

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 08-03-00471).

## НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ТРИСФТАЛОЦИАНИНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

<sup>1</sup>**М.А. Половкова**, <sup>1,2</sup>**А.Г. Мартынов**, <sup>1,2</sup>**Ю.Г. Горбунова**, <sup>1,2</sup>**А.Ю. Цивадзе**

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31

<sup>2</sup>ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: yulia@igic.ras.ru

Наличие специфического магнитно-дипольного взаимодействия между ионами парамагнитных лантанидов в гетероядерных трехпалубных фталоцианинатах делает эти соединения перспективными компонентами молекулярных магнитных материалов [1]. Варьирование ионов металлов в составе комплексов позволит тонко управлять физико-химическими характеристиками соединений.

Для синтеза гетероядерных трисфталоцианинатов РЗЭ(III) нами впервые использован бисфталоцианинат лантана  $\text{La}(\text{Pc})_2$ , т.к. ранее было установлено, что данный реагент является эффективным донором фталоцианинат-дианиона в синтезе гетеролептических трехпалубных комплексов РЗЭ [2]. Синтез осуществляли путем взаимодействия между краунзамещенными бисфталоцианинатами  $\text{M}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$ , комплексом лантана  $\text{La}(\text{Pc})_2$  и ацетилацетонатами РЗЭ (M, M' = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y) в кипящем 1-хлорнафталине (схема 1).

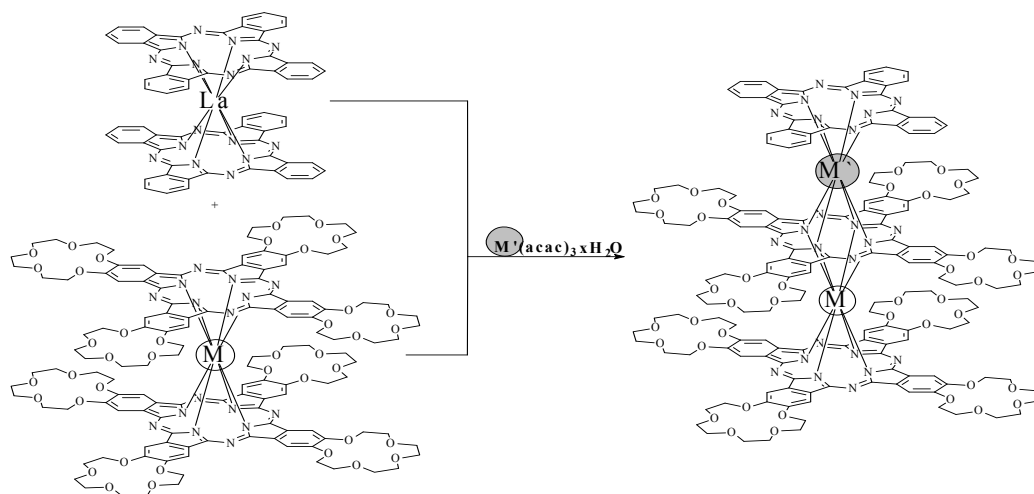


Схема 1. Синтез гетероядерных трисфталоцианинатов РЗЭ

Изомерные гетероядерные комплексы состава  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_{\text{Ln}}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_{\text{Y}}(\text{Pc})$  и  $[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_{\text{Y}}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_{\text{Ln}}(\text{Pc})$  получены с выходами порядка 60%, выделены и охарактеризованы методами ЭСП, MALDI-TOF и <sup>1</sup>H-ЯМР.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №08-03-00835) и программ Российской академии наук.

### Литература

1. N. Ishikawa, T. Iino, Y. Kaizu. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, Vol.124, №38, P.11440-11447.
2. A.G. Martynov, O.V. Zubareva, Yu.G. Gorbunova et. al. // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, №30, P.4800.

## АДСОРБЦИЯ АЗОТА, КИСЛОРОДА, КРИПТОНА И КСЕНОНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ В ДОКРИТИЧЕСКОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТЯХ

**С.В. Потапов, А.А. Фомкин, В.А. Сеницын, А.В. Школин**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: s\_potapov@list.ru*

Адсорбция газов существенно зависит не только от пористой структуры, но и от химического состояния поверхности адсорбента. Оптимальное сочетание свойств пористой структуры и химического состояния поверхности позволяет создавать энергонасыщенные адсорбционные системы. Большинство промышленных микропористых углеродных адсорбентов обладает широким распределением пор по размерам. Наиболее активной частью этого распределения являются микропоры с эффективными диаметрами меньше 3.0 – 3.2 нм. В работе использован микропористый углеродный адсорбент АУК, обладающий монопористой структурой с характеристиками по ТОЗМ: удельный объем микропор –  $W_0 = 0.51 \text{ см}^3/\text{г}$ ; характеристическая энергия адсорбции –  $E_0 = 29.0 \text{ кДж/моль}$ ; эффективная полуширина микропор –  $x_0 = 0.41 \text{ нм}$ . Адсорбент АУК получен путем термохимического выщелачивания атомов кремния из карбида кремния SiC в потоке хлора Cl при температуре 1173 К [Федоров Н.Ф., Иванюк Г.К., Гаврилов Д.Н. В сб. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. С. 20-33].

Выбор адсорбатов был связан с разработкой комплексных физиологически активных газовых систем для анестезии в медицине.

Измерены изотермы абсолютной адсорбции азота, кислорода, криптона и ксенона на микропористом углеродном адсорбенте АУК в интервале давлений от 1 Па до 6 МПа в интервале температур от 177.7 К до 393 К. По изотермам адсорбции рассчитаны изостеры адсорбции азота на микропористом адсорбенте АУК. Отмечена хорошая линейная аппроксимация изостер адсорбции в координатах  $\ln p = f(1/T)_a$ .

Рассчитаны дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции азота, кислорода, криптона и ксенона на адсорбенте АУК в зависимости от адсорбции и температуры. Проанализировано влияние свойств адсорбента и адсорбтива на вид кривой теплоты адсорбции.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ДИФФУЗИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАН

**А.А. Потеряев, А.Е. Чалых**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*

Полиметилсилоксаны и их производные в настоящее время широко используются в процессах эмульсионной полимеризации в качестве стабилизаторов полимер-мономерных частиц. Предварительными исследованиями показано, что растворимость полисилоксанов существенно изменяется в процессе изменения состава полимер-мономерной системы и молекулярной массы полимера. Это приводит к формированию специфического строения латексной частицы. В литературе описаны частицы типа ядро-оболочка, взаимопроникающих фазовых сеток, морфологии матрица-включение и т.д. Можно предположить, что образование этих форм связано, с одной стороны, с изменением растворимости молекул стабилизатора в объеме полимер-мономерной частицы, с другой – с миграцией (вытеснением) стабилизатора на периферию латексной частицы. Очевидно что однозначно ответить на эти вопросы можно, получив информацию о диаграммах состояния и коэффициентах диффузии стабилизаторов в полимере разных молекулярных масс.

В настоящей работе, на примере систем полистирол-полиметилсилоксан изучены растворимость и взаимодиффузия в широком диапазоне молекулярных масс компонентов, температур и составов растворов. Основная задача работы - определение термодинамических параметров самопроизвольного смешения компонентов на границе раздела, определение факторов, влияющих на получение гомогенных композиций.

Исследования проводились методом оптической интерферометрии в интервале температур 120-180 °С. По полученным интерферограммам были построены концентрационные профили, определены составы сосуществующих фаз, показано, что смещение компонентов исследованных систем подчиняется диффузионным закономерностям. Методом Матано-Больцмана подсчитаны коэффициенты взаимодиффузии. Для систем рассчитаны кажущиеся энергии активации процесса диффузии.

Построены диаграммы растворимости ПДМС в ПС. Прослежено влияние молекулярной массы компонентов по положение бинадальных кривых.

Предложена модель формирования фазовой структуры смеси в процессе полимеризации мономера.



## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИКИСЛОТЫ НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОИАНИЛИНА

<sup>1</sup>**А.Б. Разова, О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов, В.Ф. Иванов,**  
<sup>1</sup>**В.А. Тверской, А.В. Ванников**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*  
*\*Московская государственная академия тонкой химической технологии*  
*им. М.В. Ломоносова, Москва, проспект Вернадского 86, Россия,*  
*e-mail: r.anchk@rambler.ru, Gribkova@elchem.ac.ru*

В работе представлены результаты изучения химической матричной полимеризации анилина в присутствии полиамидосульфокислот различного строения: поли-п,п'-(2,2'-дисульфокислота)дифениленизофаламида (изо-ПАСК), поли-п,п'-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефаламида (тере-ПАСК) и их сополимера в соотношении (1:1) (со-ПАСК). Эти поликислоты отличаются по степени жесткости полимерного остова, по расстоянию между сульфокислотными группами в соседних мономерных звеньях и по распределению сульфогрупп по цепи макромолекулы. Они легко растворяются в воде, имеют хорошую ионную проводимость и оптическую прозрачность. Для сравнения, также проводили полимеризацию анилина в присутствии гибкоцепных поликислот с равномерным распределением сульфокислотных групп вдоль макромолекулы: поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой) кислоты (ПАМПСК) и полистиролсульфоновой кислоты (ПССК). В результате матричного синтеза получают интерполимерные комплексы полианилина (ПАН) с вышеуказанными поликислотами. Характер изменения спектров оптического поглощения в процессе полимеризации анилина в присутствии поликислот, а также скорость синтеза напрямую зависят от структуры кислоты и степени её жесткости. Для интерполимерных комплексов ПАН с гибкоцепными поликислотами характерным является интенсивное поглощение в области 750 нм, обусловленное образованием локализованных поляронов, в то время как при переходе к жёсткоцепным поликислотам наблюдается уменьшение поглощения в области 750 нм с одновременным увеличением поглощения в ближней ИК-области, обусловленным делокализованными носителями зарядов. Такие отличия могут быть связаны с различиями в межмолекулярных взаимодействиях в интерполимерных комплексах ПАН. При проведении синтеза ПАН при пониженной температуре продолжительность индукционного периода увеличивается, а полученные образцы обладают большей проводимостью, чем в случае синтеза при комнатной температуре. Исследование поверхности полных пленок интерполимерных комплексов ПАН методом АСМ показало влияние химической структуры поликислоты на ее морфологию.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРОЖДЕНИЯ КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ СУЛЬФИДА СВИНЦА

<sup>1</sup> А.И. Ковалев, <sup>1</sup> Д.Л. Вайнштейн, <sup>1</sup> А.Ю. Рашковский, <sup>2</sup> Ю. Голан,  
<sup>2</sup> А. Ошеров, <sup>2</sup> Н. Ашкенази

<sup>1</sup> *Центральный Научно-Исследовательский Институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Институт Металловедения и Физики Металлов, 105005, Россия, Москва, ул. 2-ая Бауманская д. 9/23, оф. 475  
e-mail: rashsash@mail.ru; admin@sprg.ru*

<sup>2</sup> *Университет Бен-Гуриона Негева, Факультет Инжиниринга Материалов, Израиль, Беер-Шива, 84105, Р.О.В. 653*

Кристаллы сульфиды свинца (PbS) размерами от 20 до 500 нм были получены осаждением из щелочного раствора в химической ванне (CBD-метод). Осаждение проводили при различных условиях (концентрации исходного раствора, времени, температуре) на подложки из кремния Si(100) и арсенида галлия GaAs (100). Было изготовлено 2 серии образцов с различной дисперсностью кристаллов PbS и типами подложек. Морфологию образцов исследовали на сканирующем микроскопе высокого разрешения (HRSEM) JEOL JSM-7400F. Параметром размера была выбрана площадь проекции кристаллов на исследуемую поверхность образцов.

Для изучения влияния размера кристаллов на электронную структуру материала исследовали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), спектроскопии потерь энергии электронов высокого разрешения (HREELS) Работу выхода электронов измеряли методом зонда Кельвина на воздухе.

В ходе исследования энергий связи внутренних электронов методом XPS было установлено, что пики дублетов донора Pb 4f и акцептора S 2p сдвигаются в сторону больших энергий связи относительно положения линий для эталонного химического соединения PbS. Установлено, что этот сдвиг увеличивается с уменьшением размеров нанокристаллов и подчиняется логарифмической зависимости. Показано, что зарождение этого эффекта в сульфиде свинца наблюдается с размера менее 300 нм.

Для изучения влияния размеров наночастиц на зонную структуру в различных направлениях обратной решётки полупроводника применили метод HREELS с энергией первичных электронов 17 эВ и 30 эВ. Обнаружено, что при уменьшении размеров наночастиц запрещённая зона сульфиды свинца выравнивается по различным направлениям обратной решётки и минимум энергии перехода через запрещённую зону увеличивается от 0,39 эВ до 3,62 эВ.

Показано, что работа выхода растёт с уменьшением размеров кристаллов полупроводника, что хорошо коррелирует с данными электронной спектроскопии.

## **НОВЫЕ НАНОГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Р.Б. Ромашкина, А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, В.Д. Должикова,  
Д.А. Пичугина, Н.В. Зык**

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
119911, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3.  
e-mail: majouga@org.chem.msu.ru*

В последние десятилетия были развиты теоретические и экспериментальные представления об адсорбции серосодержащих соединений на золотой поверхности и получении на их основе самоорганизующихся монослоев (СОМ). Большой интерес вызывают СОМ, получающиеся в результате адсорбции органических молекул, содержащих одновременно серосодержащий фрагмент и терминальную функциональную группировку. Одним из направлений в современной нанотехнологии является исследование физико-химических свойств наночастиц металлов (золото, железо, палладий и т.д.). Среди этих объектов наибольшее внимание уделяется изучению структуры и свойств нанокластеров золота, что связано с их эффективным применением в различных областях науки и техники в качестве биохимических сенсоров, лекарственных препаратов и катализаторов. Свойства кластеров этого благородного металла в первую очередь определяются способом синтеза, природой стабилизирующего лиганда, размером и формой наночастицы, ее зарядовым состоянием. В этой связи разработка синтетических подходов получения наночастиц золота с заданными свойствами представляется актуальным и своевременным.

Работа состояла из следующих этапов: синтез органических лигандов (тиолы, дисульфиды с терминальными функциональными группировками), модификация поверхности золота (наночастицы, пластины, электрод) полученными органическими лигандами, исследование физико-химических свойств, квантово-химическое моделирование взаимодействия наночастица-лиганд.

В работе будут рассмотрены примеры модификации поверхности золота органическими лигандами и показаны области их применения.

## **СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

**И.В. Росляков, К.С. Напольский**

*Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: ilya.roslyakov@gmail.com*

Пленки оксида алюминия, получаемые в результате анодного окисления металла в определенных условиях обладают упорядоченной пористой структурой с узким распределением пор по размерам. Уникальная структура, параметры которой (диаметр, длина и расстояние между соседними порами) можно варьировать в процессе синтеза, позволяет использовать высокоупорядоченные пленки пористого  $Al_2O_3$  в качестве неорганических мембран, темплатирующего материала для синтеза наночастиц с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией.

Целью настоящей работы являлось получение упорядоченных массивов магнитных нанонитей Co, Ni и слоистых нитевидных частиц Ni/Cu с контролируемыми геометрическими характеристиками и функциональными свойствами на основе пористого оксида алюминия.

Внедрение металлической фазы в пленки  $Al_2O_3$  осуществляли путем электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме из водного раствора соответствующей соли. Следует отметить, что выбор потенциала осаждения ( $E_d$ ) оказывает существенное влияние на полноту и равномерность заполнения пористой матрицы и кристаллическую структуру образцов. В работе был установлен оптимальный потенциал осаждения металлического никеля  $E_d = -0,8$  В, использование которого позволяет добиться максимального заполнения каналов матрицы металлической фазой. Анализ кристаллической структуры образцов показал, что при малых перенапряжениях (до  $-1,0$  В) удается получить нанонити с большим размером кристаллитов, о чем свидетельствует точечный вид дифрактограмм. При потенциалах осаждения менее  $-1,0$  В образуются поликристаллические образцы.

Результаты магнитных измерений полученных композитов (металлических наночастиц в оксидной матрице) свидетельствуют, что рост анизотропных частиц в каналах пористого оксида алюминия сопровождается проявлением анизотропии магнитных характеристик. Показано, что в случае нанонитей никеля магнитные свойства определяются анизотропией формы. Напротив, для кобальта, кристаллизующегося в гексагональной сингонии, существенную роль играет магнитокристаллическая анизотропия.

Особый интерес представляет синтез слоистых нитевидных наночастиц с периодическим чередованием ферромагнитного и немагнитного материала. В работе показано, что поведение нитевидных слоистых наноструктур в магнитном поле определяется магнитными характеристиками ферромагнитных сегментов. В тоже время наличие сегментов иной природы позволяет расширить область применения магнитных нитевидных наноструктур, производя их селективную модификацию. В частности, синтез бифункциональных наноструктур важен для биологических применений.

## ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

**П.Г. Рудаковская, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, Н.В. Зык**

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, лаборатория биологически активных органических соединений. 119911, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3.  
e-mail: majouga@org.chem.msu.ru*

В настоящее время наночастицы привлекают все больший интерес исследователей, благодаря их необычным физико-химическим свойствам, обусловленным их размером. Особое внимание заслуживают магнитные наночастицы, которые находят применение в медицине, биохимии, химическом катализе, при разделении и очистке веществ, в микро/нанoeлектронике.

В данной работе нами были синтезированы магнитные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , модифицированные наночастицами золота, с последующей стабилизацией органическим лигандом. Использование наночастиц золота позволяет стабилизировать наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а также модифицировать поверхность наночастиц различными лигандами.

Бифункциональные магнитные наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot Au \cdot L$  получают в три последовательные стадии (схема 1). Первоначально синтезируют магнитное ядро, исходя из солей железа(II, III), затем, восстанавливая золото на поверхности магнитных наночастиц, получают наночастицы состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot Au \cdot L$ , где лиганд (L) – цитрат, являющийся как восстановителем, так и стабилизирующим агентом. Последняя стадия – функционализация поверхности золота серосодержащим лигандом на основе терпиридина. Были получены наночастицы средним размером 30 нм, что было доказано при помощи просвечивающей электронной микроскопии (рис.1).

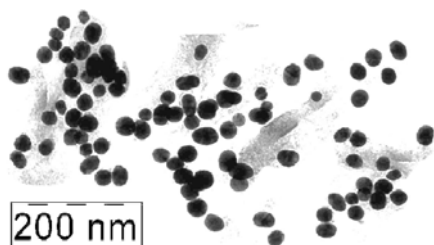
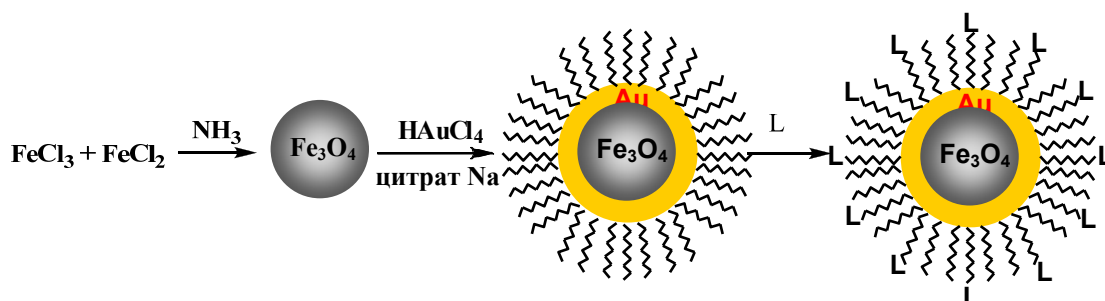


Рис. 1 Данные просвечивающей электронной микроскопии.

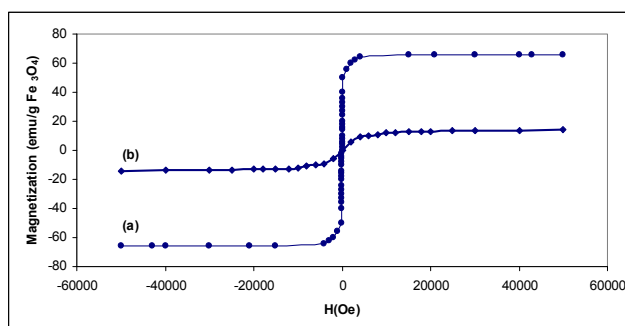


Рис.2 Данные намагниченности для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) и  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$  (b) при 273 К.

Полученные наноматериалы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов. В работе так же представлены данные о взаимодействии полученных наночастиц с солями переходных металлов.

## **НАНОЧАСТИЦЫ С Ag-ЯДРОМ И SiO<sub>2</sub>-ОБОЛОЧКОЙ: СИНТЕЗ И ФОРМИРОВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**Т.Б. Румянцева**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: dema\_ol@mail.ru*

Наноразмерные частицы со структурой ядро/оболочка, в которых ядро – частицы металлов, оксидов, полупроводников, а оболочка – SiO<sub>2</sub>, могут быть использованы при создании различных гетерогенных оптических сред.

Диэлектрическую оболочку на частицах-ядрах синтезируют гидролизом тетраэтоксисилана в среде этанола (в качестве катализатора этого процесса используют аммиак). В результате реакции на частицах образуются однородные по толщине ( $h$ ) оболочки из SiO<sub>2</sub>.

Данная работа посвящена синтезу наночастиц Ag-ядро/SiO<sub>2</sub>-оболочка с заданной величиной  $h$  и формированию 2D-ансамблей таких композитных частиц на кремнии и кварце. В качестве ядер были использованы наночастицы органозоля серебра, обладающие узким, интенсивным пиком локализованного плазмонного резонанса (ЛПР).

Установлено, что в ходе синтеза частиц Ag/SiO<sub>2</sub> в реакционной системе протекают два процесса: рост оболочки на «затравочных» наночастицах металла и формирование «пустых» частиц SiO<sub>2</sub>. Скорость этих процессов существенно зависит от количества прекурсора SiO<sub>2</sub> и содержания воды в системе.

Показано, что варьирование (увеличение) времени процесса ( $t$ ) и количества реагентов позволяет получить оболочки SiO<sub>2</sub> контролируемой толщины от 2 до 40 нм. В ряде случаев зависимость  $h(t)$  имеет немонотонный характер, что вызвано изменением плотности SiO<sub>2</sub>-оболочки в процессе ее роста.

Спектральные характеристики зольей Ag/SiO<sub>2</sub> определяются несколькими факторами: диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ) растворителя, параметрами (толщиной, плотностью, и значением  $\epsilon$ ) SiO<sub>2</sub>-оболочки, размером частиц и т.д.

Исследована возможность «сборки» на планарных подложках 2D-ансамблей наночастиц Ag/SiO<sub>2</sub>, характеризующихся высокодобротным пиком ЛПР.

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНОГО ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО КРЕМНЕЗЕМА С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯМИ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОГО АНТИОКСИДАНТА**

**<sup>1</sup> И.В. Рябинина, <sup>2</sup> О.Г. Ситникова, <sup>1</sup> Е.В. Парфенюк**

<sup>1</sup> *Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов, 153045,  
г. Иваново, ул. Академическая, 1.  
e-mail: ivr@isc-ras.ru*

<sup>2</sup> *Федеральное Государственное учреждение «Ивановский научно-исследовательский институт материнства и детства имени В.Н. Городкова Федерального агентства по высокотехнологичной медицинской помощи», 153045, г. Иваново, ул. Победы, 20.*

Важнейшей задачей современной биологии и медицины является создание новых материалов, используемых в качестве антиоксидантов. Это приводит к необходимости поиска альтернативных соединений, обладающих высокой антиоксидантной активностью и безвредных для человека. Перспективными материалами для создания новых лекарственных препаратов, обладающих антиоксидантной активностью, является нанодисперсный кремнезем, который обладает биологической инертностью, имеет высокую адсорбционную способность, термическую и механическую устойчивость. Поэтому можно ожидать, что эти неорганические наночастицы как сами по себе, так и введенные в биоактивную полимерную матрицу, смогут проявить антиоксидантные свойства.

Целью данной работы является синтез гибридных материалов диоксида кремния с полиэтиленгликолями (ПЭГ) различной молекулярной массы (1500, 6000, 15000) и изучение перспективы использования их в качестве антиоксидантов.

Указанные материалы были получены методом золь-гель синтеза, используя в качестве прекурсора тетраэтоксисилан. Синтез проводился в условиях щелочного катализа. Полученные гибридные материалы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, адсорбции инертного газа (метод БЭТ), термического анализа.

Проведены исследования про- и антиоксидантных свойств полученных порошков кремнезема с ПЭГ *in vitro*. В работе использовался метод хемилюминесцентного анализа. Также определяли количественное содержание одного из продуктов перекисного окисления липидов (малонового диальдегида) и суммарную антиоксидантную активность спектрофотометрическим методом до и после инкубации сыворотки крови с гибридными материалами кремнезема.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что наноразмерный кремнезем с полиэтиленгликолем различной молекулярной массой влияет на прооксидантные и антиоксидантные свойства в сыворотке крови.

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ГИДРОГЕЛЬ НА ОСНОВЕ ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

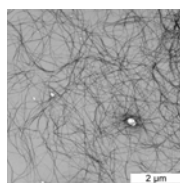
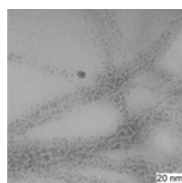
**В.М. Спиридонова, В.С. Савельева, Я.В. Андрианова,  
П.М. Пахомов**

*Кафедра физической химии, Тверской государственный университет  
e-mail: cval81@mail.ru*

Супрамолекулярные полимеры, и в особенности гидрогели, являются объектом повышенного внимания, как с научной, так и с прикладной точек зрения. Одним из таких супрамолекулярных гелей является впервые синтезированный низкоконцентрированный гидрогель на основе L-цистеина и нитрата серебра [1]. Важной особенностью этого гидрогеля – его способность к структурированию при суммарной концентрации растворенных веществ менее 5 мМ. Компоненты же входящие в его состав придают синтезируемому гидрогелю биологически активные и противомикробные свойства, что увеличивает спектр его возможных применений в медицине.

Исследование структуры и свойств гидрогеля проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), капиллярной, ротационной вискозиметрии, УФ- спектроскопии. Противомикробное действие определяли методами посева бак культур на питательных средах с дальнейшей обработкой их исследуемой системой.

В ходе проведенных исследований установлено, что процесс гелеобразования протекает в 2 стадии: 1) созревание цистеин-серебряного раствора с образованием олигомерных цепочек, состоящих из молекул меркаптида серебра и избыточных ионов серебра и 2) инициирование процесса гелеобразования путем введения в созревший раствор анионов. Методом ПЭМ исследована морфология образующейся гель-сетки при различном увеличении. Установлена существенная зависимость типа получаемых



Пример получаемой гель сетки при различном увеличении

сеток от природы и геометрии аниона. Данные УФ спектроскопии и ротационной вискозиметрии доказали тиксотропные свойства получаемых гидрогелей, подтверждая супрамолекулярный характер образующихся связей.

Микробиологические испытания продемонстрировали эффективное антимикробное действие гидрогелей на широко распространенную патогенную микрофлору.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП (грант Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» №2.1.1./6867)

### Литература

1. Pakhomov P.M., et al. Study of gelation in aqueous solution of cysteine and silver nitrate //Colloid Journal. 2004. V. 66, № 1. P. 65.



## ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

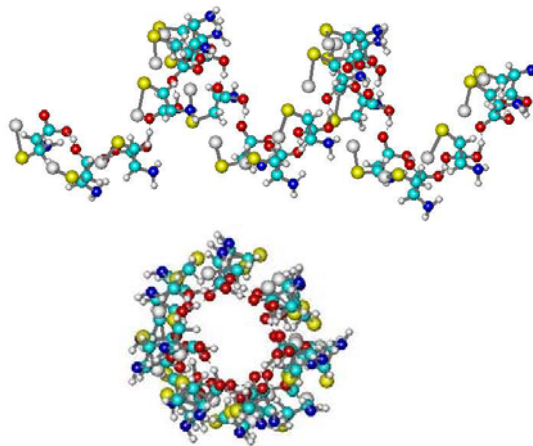
**И.П. Санников, И.В. Михайлов, П.В. Комаров, П.М. Пахомов**

*Кафедра физической химии, Тверской государственный университет  
e-mail: Gzommozg@mail.ru*

Несколько лет назад нами обнаружено, что водный раствор цистеина и нитрата серебра при нормальных условиях может образовывать устойчивый гель, представляющий как научный, так и практический интерес. Уникальной особенностью выявленной системы является способность структурироваться при весьма малой концентрации низкомолекулярных компонентов – ~0,01 % [1]. Было сформулировано несколько версий относительно процессов, происходящих в изучаемой системе. Предположительно, на начальной стадии в растворе формируются цепочки из молекул меркаптида серебра (МС), а также металлические комплексы молекул МС с ионами серебра, которые на последующих стадиях сшиваются между собой низкомолекулярными анионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Целью данного исследования является изучение супрамолекулярных полимерных цепочек из молекул МС, а также металлических комплексов, которые могут формироваться между ионами серебра и молекулами МС, с помощью метода ZINDO/1.

В ходе расчетов изучены оптимальные геометрии цепочек из молекул МС и возможных металлических комплексов  $\text{Ag}^+$ -МС, формируемых двумя, тремя и четырьмя молекулами МС, а также рассчитаны энергетические характеристики и электронные спектры полученных структур. С помощью сравнения с экспериментом отобраны комплексы, спектральные линии которых получились наиболее близкими к экспериментальным данным. Полученные результаты имеют большое значение для дальнейшего изучения системы и понимания механизмов формирования пространственной гель-сетки в водных растворах цистеина и нитрата серебра.



Пример полученной цепочки из 20 молекул МС

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП (грант Минобрнауки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» № 2.1.1./6867).

### Литература

1. Pakhomov P.M., et al. Study of gelation in aqueous solutions of cysteine and silver nitrate // Colloid Journal. 2004. V. 66, № 1. P. 65.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

**Н.А. Саполетова, К.С. Напольский, Д.Ф. Горожанкин,  
А.А. Елисеев, Ю.Д. Третьяков**

*Факультет Наук о Материалах МГУ им. М.В.Ломоносова,  
e-mail: nina@inorg.chem.msu.ru*

Известно, что среди фотонных кристаллов (ФК), получаемых методами самоорганизации, наилучшими оптическими свойствами обладают инвертированные опалы с идеальной гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой.

Ранее нами был разработан уникальный метод получения коллоидных кристаллов на проводящих подложках (ITO, Au/слюда, Au/стекло, Au/Si), представляющий собой осаждение микросфер в мениске суспензии при наложении внешнего электрического поля. Отметим, что пленки формировались как на катоде, так и на аноде, несмотря на отрицательный заряд микросфер.

Для количественного изучения структуры, а также выявления закономерностей в чередовании плотноупакованных слоев в зависимости от прикладываемого напряжения были выполнены эксперименты по малоугловой дифракции рентгеновского излучения. В настоящей работе впервые была проведена трехмерная реконструкция обратного пространства для набора малоугловых дифракционных картин. При расчетах был введен параметр  $\alpha$ , характеризующий вероятность нахождения  $n$ -го и  $(n+2)$ -го слоев плотноупакованных микросфер в различных позициях. Было установлено, что при уменьшении напряжения  $\alpha$  увеличивается, достигая максимума в 0,9 при  $U = -1,5$  В, что свидетельствует о приближении структуры ФК к ГЦК упаковке. Совершенство структуры образцов, полученных на катоде, отражается и на их оптических свойствах: эффективность отражения оказывается более чем на 65% выше.

Следующая часть работы посвящена электрокристаллизации металлов (Ni, Co, Pd) в пустотах коллоидных кристаллов. Независимо от природы внедряемого металла удается достичь высоких степеней заполнения матрицы. При этом металлический каркас точно копирует пустоты исходного коллоидного кристалла. Регистрируемые зависимости плотности тока при потенциостатическом осаждении металлов характеризуются осциллирующим поведением с постепенно уменьшающейся амплитудой. Осцилляции связаны с периодической модуляцией площади пор матрицы. Их наблюдение возможно лишь при одновременном выполнении двух условий: (1) высокое качество коллоидного кристалла, (2) ровный фронт роста вдоль всей поверхности образца. Количество минимумов на хроноамперограмме в точности соответствует количеству слоев инвертированной структуры, которая однородна по толщине на большой площади. Затраченный на электрокристаллизацию металла заряд, соответствующий минимумам на экспериментально наблюдаемых хроноамперограммах, сопоставим с ожидаемыми значениями для послойного роста.

Установлено, что оптические свойства металлических ФК чрезвычайно чувствительны к однородности пленок по толщине и морфологии поверхности, а свет проникает лишь в два верхних слоя структуры. При этом лишь оптимальное сочетание материала подложки, метода получения коллоидного кристалла и условий электрокристаллизации позволяет синтезировать образцы постоянной толщины с воспроизводимыми оптическими характеристиками.

## ОСОБЕННОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ДИАНОВОГО И АЛИФАТИЧЕСКОГО ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ОТВЕРДИТЕЛЕМ АМИННОГО ТИПА

**И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, М.Р. Киселев, А.Е. Чалых,  
В.И. Ролдугин**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: s.i.n.\_68@mail.ru*

Цель работы – сравнительное исследование закономерностей отверждения смесей эпоксидных олигомеров (ЭО) с различной реакционной способностью методом ДСК в различных режимах.

В качестве объектов исследования использовались диановый эпоксидный олигомер ЕРКОТЕ 828 с  $M_n=375$  и  $f_{ЭП}=1,99$ , алифатический эпоксидный олигомер Лапроксид 703 с  $M_n=732$  и  $f_{ЭП}=2,43$ , и отвердитель – олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230 с  $M_n=230$  и  $f_{NH}=4,0$ . ЭО смешивали в широком диапазоне соотношений (от 0:100 мас.% до 100:0 мас.%), а отвердитель вводили в стехиометрическом количестве, в расчете на общее содержание эпоксидных групп в смеси ЭО.

Метод ДСК реализован в трех основных режимах: изотермическом - при постоянной температуре 60 и 90°C, динамическом в изоконверсионном варианте - при скоростях нагрева 2,5, 5, 10, 20 и 30 К/мин в интервале температур от температуры окружающей среды до 250 °С и динамическом при постоянной скорости нагрева 10 К/мин в интервале температур от -40 до 250 °С, образцы для которого готовили путем предварительного прогрева отверждающейся системы в течение заданного времени при постоянных температурах 20, 40, 60 и 80 °С.

Установлено, что все отверждаемые эпоксиаминные системы гомогенны и характеризуются одной температурой стеклования во всем диапазоне времен отверждения и соотношений компонентов. Кинетика тепловыделения адекватно описывается уравнениями n-ного порядка и автокаталитическим уравнением Камала-Соро. На основе методов Флинна-Уолла-Озавы и Киссенджера оценена кажущаяся энергия активации отверждения эпоксиаминных систем. Построены ТТТ-диаграммы отверждающихся эпоксиаминных систем различного состава, которые дают возможность прогнозирования оптимального режима отверждения с получением полностью отвержденного материала со стабильными свойствами.

## СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ЭРБИЯ С ТЕТРА-15-КРАУН-5-ФТАЛОЦИАНИНОМ

**А.А. Синельщикова, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: yulia@igic.ras.ru*

В последнее время интенсивно изучаются комплексы лантанидов, для которых характерна собственная f-люминесценция в ближней инфракрасной области. Такие материалы могут применяться в медицинской диагностике, поскольку именно в ближнем ИК-диапазоне биологические ткани обладают максимальной прозрачностью. Для создания соединений с эффективной 4f-люминесценцией используют комплексы с лигандами, способными поглощать излучение и передавать возбуждение на Ln(III), повышая, таким образом, эффективность собственной люминесценции лантанида. Порфирины удовлетворяют этим требованиям и поэтому интенсивно исследуются методом люминесценции. Однако в литературе в настоящее время существует только одна работа [1], посвященная исследованию 4f-люминесценции комплексов эрбия с трет-бутил- и пентилокси-замещенными фталоцианинами.

В данной работе осуществлен синтез моно-, бис- и трисфталоцианинатов эрбия с тетра-15-краун-5-фталоцианином с целью дальнейшего исследования 4f - люминесценции. Комплексы получены методом прямого синтеза, исходя из свободного фталоцианина и солей эрбия. Подобранные оптимальные условия синтезов показаны на схеме 1. Двухпалубный комплекс  $\text{Er}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_2$  был также получен темплатным синтезом из дициано-бензо-15-краун-5 и ацетилацетоната эрбия при кипячении в течение 18 часов в изоамиловом спирте в присутствии 1,8-диазабисцикло[5.4.0]-ундецена-7 (DBU). Необходимо отметить, что выход целевого бисфталоцианината в случае темплатного синтеза оказался вдвое выше (44 %), чем из свободного лиганда (21%), в связи с параллельным образованием трехпалубного комплекса  $\text{Er}_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]_3$  в условиях прямого синтеза.

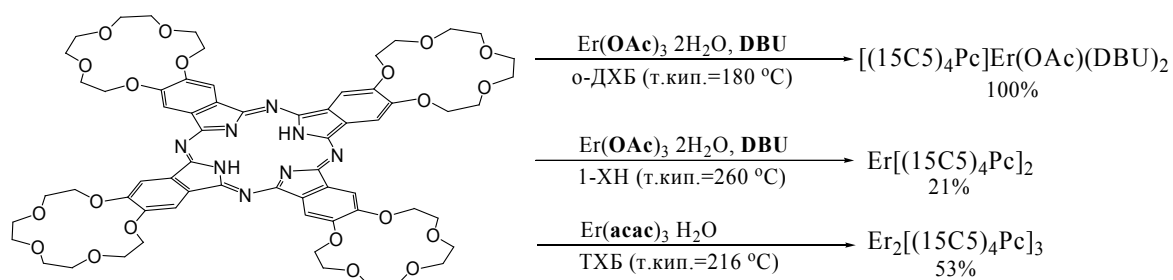


Схема 1. Прямой синтез краунфталоцианинатов эрбия(III)

Все полученные соединения охарактеризованы набором физико-химических методов – ЭСП,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопией, MALDI-TOF масс-спектрометрией.

### Литература

1. S. Vo et. all., Photochem. Photobiol. Sci., 2008, 7, 474-479

## ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ

**А.С. Строгова, Н.С. Строгова, А.А. Ковалевский**

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
ул. П.Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь  
e-mail: francsia@list.ru*

В результате проведенных исследований феноменологических явлений при горении микроструктурированных (МС) (рис. 1) и наноструктурированных (НС) (рис. 2) порошков кремния (ПК) установлено различие в динамике их горения. Это подтверждает существенное влияние размера частиц ПК на процесс горения. Горение МС и НС ПК с твердыми окислителями перхлоратом калия ( $KClO_4$ ) и серой (S) проходит через ряд стадий. Прослеживаются как низкотемпературные ( $\sim 1683$  К), так и высокотемпературные ( $\sim 3600$  К) стадии горения. Существование каждой отдельной стадии горения определяется своим характерным временем. Переход в высокотемпературную область происходит после расплавления кремния и саморазогрева его частиц в результате протекания экзотермических химических реакций окисления, что сопровождается ярким свечением в зоне горения. Процесс горения МС и НС кремния сопровождается образованием раскаленных ярко светящихся микрошариков. Состояние и природа устойчивости этих микроскопических структур является значимым вопросом, требующим более точного определения их температурного профиля и состава. Результаты исследований динамики горения НС ПК (рис. 2) демонстрируют увеличение интенсивности их горения по сравнению с МС порошками (рис. 1). Интересным представляется вопрос о механизме возникновения грибовидной структуры пламени при горении НС порошков, нехарактерной для мелкомасштабных взрывов. В области высоких температур горения ( $\sim 3400$  К) возможны плазменные процессы и процессы, которые можно охарактеризовать как явление схожее с термоядерным взрывом. Эти вопросы должны стать центральными в дальнейших работах по данному направлению.

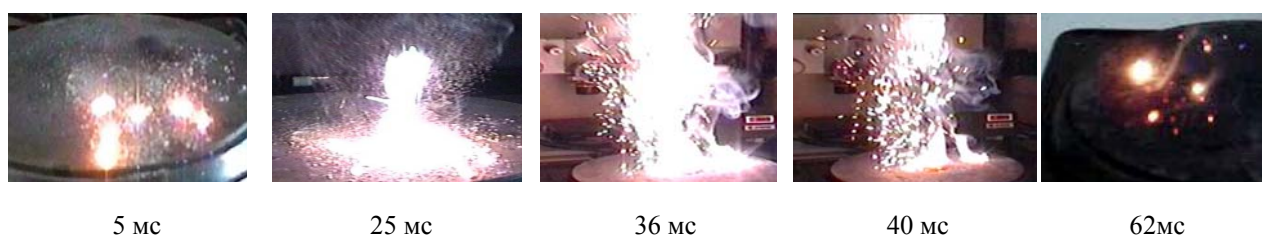


Рисунок 1. Динамика горения МС ПК

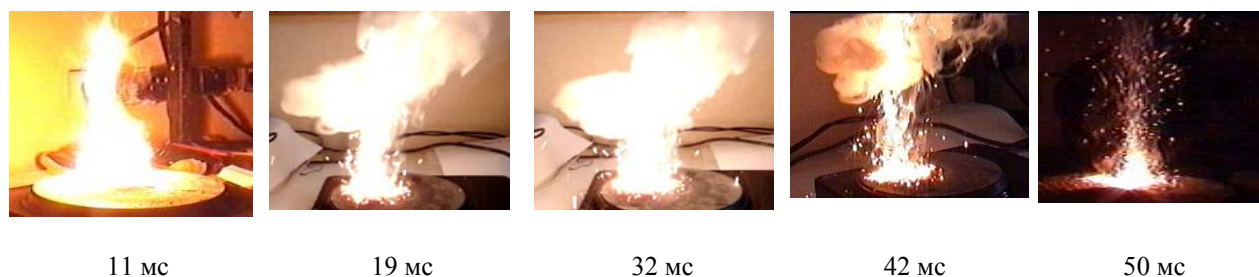


Рисунок 2. Динамика горения НС ПК

## РЕФРАКТОМЕТРИЯ НОВОЛАЧНЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

**Е.В. Суровяткина, А.Е. Чалых**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: surovyatkinaev@gmail.com*

Настоящая работа посвящена исследованию оптических свойств новолачных фенолоформальдегидных олигомеров (НФФО), а также их бинарных смесей с диановым эпоксидным олигомером.

Измерения проводили в диапазоне температур 20-120 °С на рефрактометре ИРФ 454 БМ, снабженным термостатом. Молекулярная масса НФФО изменялась от 510 до 910. Смеси готовили смешением в рабочем элементе реовискозиметра, гомогенность смеси проверяли методом оптической интерферометрии.

Получены температурные зависимости показателя преломления индивидуальных олигомеров и их смесей.

Показано, что в режимах нагревание-охлаждение температурные зависимости количественно воспроизводятся, что свидетельствует об отсутствии гистерезисных явлений и равновесности структуры смеси в исследованных режимах температур.

Определены температуры стеклования ( $T_g$ ) индивидуальных олигомеров и их смесей по перегибу на температурной зависимости и ее изменение с изменением состава смеси. Получена аналитическая зависимость показателя преломления от молекулярной массы олигомера.

Рекомендовано использовать аналитическую зависимость для экспресс-определения молекулярной массы олигомеров.

Заметим, что аналогичная зависимость ранее была получена для эпоксидных олигомеров.

Таким образом, показано, что рефрактометрический метод обладает аналитическими возможностями, связанными с идентификацией молекулярной массы и состава композиций.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**А.В. Сюгаев, Н.В. Лялина, С.Ф. Ломаева, С.М. Решетников**

*Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск, ул. Кирова, 132  
Лаборатория ультрадисперсных систем  
e-mail: uds@pti.udm.ru*

Из композиционных материалов на металлической основе перспективными материалами являются карбидостали, которые представляют собой композиты с карбидной упрочняющей фазой, равномерно распределенной в вязкой металлической матрице. Физико-химические свойства карбидосталей определяются дисперсностью и объемным содержанием карбидной фазы. Известно, что в наноструктурированных материалах благодаря высокой дисперсности (менее 100 нм) фаз и кристаллитов возникают дополнительные возможности для улучшения полезных свойств (механических свойств, коррозионной стойкости, электрокаталитических свойств). С этой точки зрения представляет интерес получение и исследование наноструктурированных аналогов карбидосталей, полученных методом механического сплавления с последующим динамическим прессованием, позволяющим получить высокую плотность и сохранить нанокристаллическое состояние материала.

В рамках данной работы получены двухфазные Fe+Fe<sub>3</sub>C и трехфазные Fe+Fe<sub>3</sub>C+TiC (VC, NbC) объемные наноматериалы (~40 нм), изучены их электрохимические свойства в широком диапазоне модельных сред. Установлено влияние размера зерна, природы, количества и морфологии карбидных включений на протекание наиболее важных электрохимических процессов: выделение водорода, активное растворение, пассивация, локальная активация. Показано, что в случае, когда карбидные включения (Fe<sub>3</sub>C, TiC) формируют наноразмерную сетчатую структуру, материалы отличаются высокой электрокаталитической активностью в реакции выделения водорода в кислых средах, повышается стойкость к питтинговой коррозии. При равномерно распределенных включениях карбидов, например, TiC (<100 нм) пассивация железной матрицы протекает легче за счет образования смешанных оксидов xFeO·yTiO<sub>2</sub> на границах включений. В результате определены условия формирования структурно-фазового состояния, обеспечивающего наилучшие противокоррозионные свойства композиционных материалов на основе железа и карбидов переходных металлов.

Работа поддержана программой ОФН «Научные основы создания объемных наноконпозиционных коррозионностойких материалов на основе железа с тугоплавкими фазами внедрения»

## **КОНСТРУИРОВАНИЕ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ 2D-АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЛИТОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИЦЕЛЛ ДИБЛОКСОПОЛИМЕРОВ**

**В.В. Терехин**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: deta\_ol@mail.ru*

В работе представлен универсальный метод формирования упорядоченных 2D-ансамблей наночастиц (НЧ) металлов на поверхности планарных подложек с использованием мицеллярных пленок диблоксополимеров (ДБС) стирола и 2-винилпиридина (ПС-П2ВП), содержащих прекурсор металла.

Исследованы зависимости характеристических параметров ансамблей (размера НЧ и расстояния между ними) от различных факторов: структуры и молекулярной массы ДБС, концентрации раствора ДБС, присутствия в растворе прекурсора металла, а также от скорости вращения подложки при нанесении мицеллярных пленок ДБС.

Показано, что с уменьшением концентрации ДБС и увеличением количества вводимого в раствор прекурсора происходит заметное увеличение расстояния между центрами мицелл ( $L$ ) в формируемых из этих растворов монослойных пленках. При этом, чем больше прекурсора находится в ядрах мицелл, тем сильнее зависимость  $L$  от концентрации раствора.

Для одновременного удаления ДБС и восстановления прекурсора до НЧ впервые использована плазма воздуха, что позволяет получать на подложке непокрытые полимером НЧ, сохраняющие ту же упаковку, что и мицеллы в исходной пленке.

Варьирование исследованных параметров обеспечивает формирование на поверхности подложек упорядоченных ансамблей НЧ различных металлов (Au, Pt, Ag), оксидов ( $Fe_2O_3$ ), а также композитных НЧ (например, FePt) с контролируемыми в широких пределах характеристическими размерами.

Разработаны два способа увеличения размера НЧ золота в получаемых ансамблях, позволяющие сохранить их упорядоченность. Они основаны на использовании ДБС-литографии и метода дорастивания НЧ в растворе гидроксилamina и  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ .

Кроме того, продемонстрирована возможность химического восстановления прекурсора в мицеллах ДБС. Показано, что сила восстановителя влияет на морфологию формирующихся НЧ.

По нашему мнению, такие ансамбли НЧ могут быть использованы в различных устройствах, работа которых основана на эффектах наноплазмоники, – например, в массивах «наноантенн» для детектирования поверхности.



## СКОРОСТЬ АДСОРБЦИИ ТРОМБОЦИТОВ ИЗ ПОТОКА КРОВИ ЛИМИТИРУЕТСЯ ЧАСТОТОЙ ИХ ПРИСТЕНОЧНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ С ЭРИТРОЦИТАМИ

А.А. Токарев

*Гематологический научный центр РАМН, Лаборатория физической биохимии  
125167 Москва, Новый Зыковский проезд, д. 4а  
e-mail: alexey.tokarev@mail.ru*

Тромбоциты служат основой гемостатического сгустка, предотвращающего кровопотерю при повреждении стенки кровеносного сосуда. Они являются самыми маленькими форменными элементами (клетками) крови, имея размер 1–4 мкм. Нарушения функционирования тромбоцитов приводят к опасным для жизни состояниям: кровотечениям и тромбозам. Определяющую роль в транспорте тромбоцитов поперёк потока крови играют эритроциты – основные форменные элементы крови, составляющие около 40% её объема. Из-за постоянных столкновений друг с другом в сдвиговом потоке эритроциты на многие порядки усиливают латеральное перемешивание в крови и, в частности, миграцию тромбоцитов поперёк её потока. Помимо этого, эритроциты вызывают интенсивную бомбардировку тромбоцитами поверхности, контактирующей с кровью. Если эта поверхность оказывается местом повреждения сосудистой стенки или растущим тромбом, тромбоцит прилипает к ней. Адсорбция тромбоцита – многостадийный процесс: тромбоцит обратимо захватывается поверхностью, движется по ней потоком крови, тормозит, активируется, и только затем прочно прилипает; большинство захваченных тромбоцитов отрывается потоком, не образовав прочного контакта. В данной работе теоретически исследован этот многостадийный механизм (рис. 1). Выделение стадий рикошетного столкновения тромбоцитов с эритроцитами в пристеночном слое, захвата тромбоцита поверхностью и конкуренции стадий его прочного прилипания и отрыва потоком позволило впервые получить зависимость эффективной константы скорости адсорбции от пристеночной скорости сдвига, гематокрита, а также средних размеров эритроцитов и тромбоцитов. Показано, что имеющиеся экспериментальные данные могут быть количественно описаны в приближении лимитирования скорости адсорбции стадией выталкивания тромбоцитов из пристеночного слоя потока на стенку при столкновении с эритроцитами в этом слое.

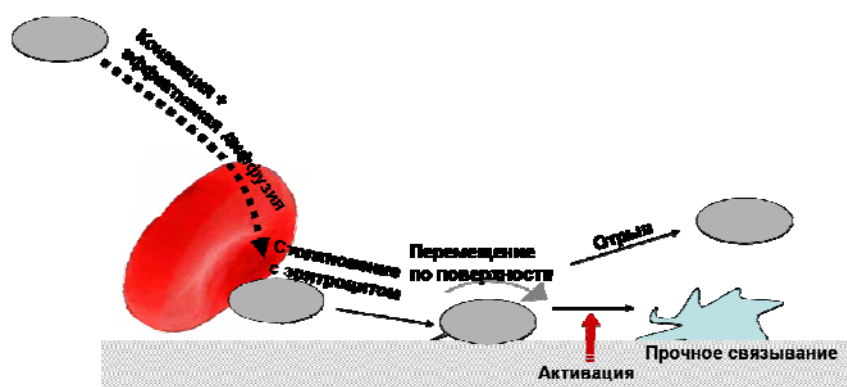


Рис. 1. Схема процесса адсорбции тромбоцита (серый овал), на которой выделено его рикошетное столкновение с эритроцитом (красный диск) в пристеночном слое потока крови. Направление течения крови – слева направо.

## КОМПОЗИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО/ОБОЛОЧКА»: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В ЛЕЧЕНИИ И ДИАГНОСТИКЕ ОПУХОЛЕЙ

**М.А. Филиппенко, М.Е. Карцева**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: dema\_ol@mail.ru*

Уникальные свойства частиц с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой делают их весьма перспективными в диагностике и лечении опухолей. Их характерной чертой является возможность «настройки» максимума поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в диапазоне 600–1200 нм (т.е. практически во всем «окне прозрачности» биологических тканей) за счет изменения размера и/или формы ядра и толщины оболочки [1]. Известно, что композитные частицы с диэлектрическим или магнитным ядром и оболочкой из Au или Ag способны выступать в качестве термосенсибилизаторов в импульсной лазерной гипертермии (ИЛГ) [1, 2].

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Определены оптимальные условия эксперимента, позволяющие синтезировать сплошную серебряную оболочку различной толщины (10–50 нм) на сферических частицах-ядрах из SiO<sub>2</sub> [2] с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Такие структуры обладают интенсивным плазмонным поглощением с максимумом в диапазоне 600–700 нм и чрезвычайно узкой полосой флуоресценции. Последнее делает их весьма привлекательными для использования при диагностике опухолей.

2. Апробированы новые методики синтеза сплошной Au- и Ag-оболочки на веретенообразных ядрах, которые заключаются в восстановлении ионов металла формальдегидом. Пик продольного ППР для таких структур находится в диапазоне от 900 до 1200 нм.

3. Синтезированы конъюгаты композитных частиц ядро/оболочка с молекулами тиолированного полиэтиленгликоля (ПЭГ), характеризующиеся достаточно длительным пребыванием в кровотоке.

4. Получена количественная информация о динамике перераспределения таких конъюгатов в органах и тканях мышей-опухоленосителей. Установлено, что с течением времени имеет место их избирательное накопление в опухоли.

5. В экспериментах *in vivo* показана высокая эффективность сенсibiliзирующего действия таких композитных структур в ИЛГ и ультразвуковой гипертермии опухолей.

### Литература

1. Loo C., Lin A., Hirsch L., Lee M.-H. et al. // Technol.Cancer Res.Treat. 2004. V.3. P.33.
2. Филиппенко М.А., Дементьева О.В., Рудой В.М. // Сб. статей XV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Москва – Йошкар-Ола – Уфа – Казань. 2008. Т. 2. С. 69.

## **ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ НА ПАРОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ**

**К.В. Хилаждинов, Т.Ф. Петрова, А.Е. Чалых**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*

Одним из способов регулирования адгезионных, сорбционных и диффузионных свойств полимерных пленочных материалов является модификация их поверхности различными активными средами, в частности, продуктами низкотемпературной плазмы газовых разрядов. В настоящей работе приведены результаты, полученные нами при исследовании влияния плазмы высокочастотного разряда на паропроницаемость образцов полиэтилентерефталата и полиимида.

В качестве объектов исследования использованы изотропные пленки ПЭТФ толщиной от 4 до 50 мкм. Обработку поверхности пленок проводили в плазме высокочастотного (10 МГц) газового разряда (воздух) мощностью 100 Вт при давлении в разрядной камере ~ 0,03 мм рт. ст. и энергии электронов в зоне травления ~ 6 эВ.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и краевых углов смачивания определены структурно-морфологические и энергетические характеристики поверхности. Показано, что процесс модификации поверхности сопровождается резким увеличением общей поверхностной энергии и, особенно, ее полярной составляющей, а также изменением структуры поверхностного слоя.

Методом МНПВО ИК-спектроскопии показано, что после плазменной обработки в спектрах появляются полосы поглощения, свидетельствующие об образовании в поверхностном слое толщиной 20-50 нм гидроксильных и карбоксильных групп. Концентрация функциональных групп не зависит от толщины пленок полимеров.

По кинетическим кривым проницаемости методом Баррера определены коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости паров воды в пленках ПЭТФ и ПИ до и после плазменной обработки. Показано, что для всех образцов растворимость паров воды в поверхностном слое мембран возрастает пропорционально росту степени гидрофиллизации пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 08-03-00245а.

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР АДсорБИРОВАННОГО И ЖИДКОГО ЭТАНОЛА

**Г.О. Хондарь, А.А. Фомкин**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: george-eclipse@yandex.ru*

В развитие работ по анализу надмолекулярных структур адсорбатов на основе мгновенных снимков при молекулярно-динамических расчетах нами был разработан новый метод получения количественных характеристик таких структур, основанный на графах. Специальная компьютерная программа, впервые разработанная нами, позволяет вычленять и запоминать все структуры (например, в случае спиртов надмолекулярные структуры, образованные водородными связями, длиной 1,5-3,0Å), наблюдаемые на каждом мгновенном снимке, усреднять данные для любого количества таких снимков, представляя таким образом «усредненную» топологию надмолекулярных структур (C<sub>2</sub>%, C<sub>3</sub>% и т. д.) и затем определять структурные характеристики (длины связей, углы и т. п.) каждой из структур в каждой группе.

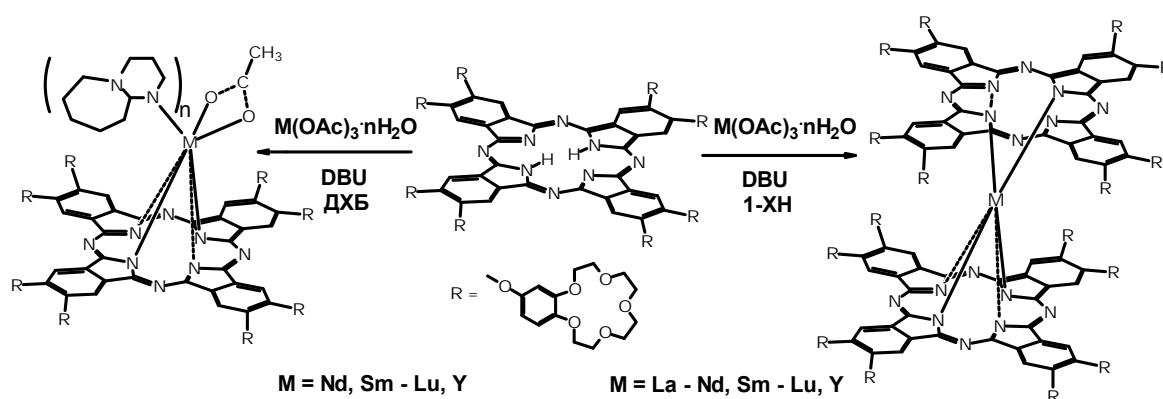
Программа может работать с любыми программами, используемыми в молекулярно-динамических расчетах, и проводить топологический анализ надмолекулярных структур для различных веществ в адсорбированном или жидком состоянии. В дальнейшем этот метод может быть распространен на анализ надмолекулярных структур в адсорбированных и жидких растворах.

## СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОКТА(БЕНЗО-15-КРАУН-5)ЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ

**Г.С. Цебрикова, Н.М. Курочкина, В.Е. Баулин, И.А. Замилацков, А.Ю. Цивадзе**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: tsebrikova@yandex.ru*

В настоящее время ведутся активные фундаментальные исследования, связанные с разработкой новых типов материалов на основе гетеротопных лигандов, в состав которых в качестве заместителей входят различные координирующие фрагменты. Нами были синтезированы не известные ранее окта-бензо-15-краун-5-замещенные фталоцианинаты однопалубного (Nd, Sm – Lu, Y) и двухпалубного (La – Nd, Sm – Lu, Y) строения.



Всего получено 27 новых, не описанных ранее в литературе комплексных соединений: 12 монофталоцианинатов и 15 дифталоцианинатов РЗЭ. Все синтезированные соединения исследованы современными спектральными методами: ЭСП, MALDI-TOF масс-спектрометрией, ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопией.

Установлено влияние положения металла в ряду РЗЭ на спектральные характеристики комплексов. Показано, что в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  однопалубных и двухпалубных комплексов РЗЭ с окта-бензо-15-краун-5-замещенным фталоцианином парамагнитные сдвиги строго индивидуальны для каждого лантанида.

Исследованы особенности процессов катион-индуцированной организации супрамолекулярных ансамблей на основе фталоцианинатов РЗЭ. Установлено, что при взаимодействии однопалубных окта-бензо-15-краун-5-замещенных фталоцианинатов РЗЭ с роданидом калия образуются кофациальные димеры стехиометрического состава 1:4. Показано, что при взаимодействии двухпалубных окта-бензо-15-краун-5-замещенных фталоцианинатов РЗЭ с роданидом калия образуются супрамолекулярные кофациальные олигомерные ассоциаты состава 1:8.

## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ РЗЭ (Ce, Y, Eu, Yb) И ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**А.С. Шапоров<sup>1</sup>, Д.О. Гиль<sup>2</sup>, Е.И. Борисевич<sup>2</sup>, А.Ю. Шумов<sup>2</sup>,  
В.К. Иванов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт общей и неорганической химии РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет, Москва*  
*e-mail: shaporev@igic.ras.ru, shaporev@gmail.com*

Снижение размеров неорганических частиц до квантоворазмерного уровня может приводить к существенному изменению их кристаллической структуры и функциональных свойств. В то же время, для оксидов редкоземельных элементов до настоящего времени исследований подобных эффектов не проводилось.

В настоящей работе разработана методика синтеза коллоидных растворов оксидов редкоземельных элементов – церия, иттрия, европия и иттербия, в неполярных растворителях, основанная на высокотемпературном сольволизе солей соответствующих элементов в высококипящих органических растворителях. Были проведены исследования влияния основных параметров синтеза на микроморфологию получаемых частиц и определены условия направленного синтеза частиц с заданной формой и размером частиц. Исследования полученных образцов с использованием методом РФА, ПЭМ, электронной дифракции и оптической спектроскопии показали, что полученные коллоидные растворы характеризуются размером частиц от 1 до 10 нм при узком распределении по размерам.

Синтезированные коллоидные растворы были использованы для синтеза полимерных наноконпозитов – с полиэтилметакрилатом и политетрафторэтиленом. Было показано, что использование неполярных прекурсоров (в частности, растворов теломеров тетрафторэтилена) позволяет получать наноконпозиты, характеризующиеся равномерным распределением частиц наполнителя в полимерной матрице при отсутствии агрегации частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы научных исследований РАН и РФФИ (гранты №09-03-01067 и №09-03-12191-офи\_м), а также ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 год» (ГК-П1214).

## САМОСБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ АМИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ *p*-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ И РЯДА КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

**Е.А. Юшкова, И.И. Стойков, И.С. Антипин, А.И. Коновалов**

*Химический институт им. А.М.Бутлерова КГУ, Казань*  
*e-mail: melange2004@mail.ru*

Применение самособирающихся и самоорганизующихся наноразмерных частиц в нанотехнологии открывает новые возможности для создания веществ и материалов с заданными свойствами. Как правило, наночастицы строго определенного размера могут быть сформированы в результате процесса самосборки. В качестве структурных блоков (фрагментов) возможно использование как катионов металлов, так и синтетических рецепторов. Каликс[*n*]арены и тиакаликс[*n*]арены нашли применение как строительные блоки при разработке систем, способных к молекулярному распознаванию и самоорганизации.

В рамках представленной работы была изучена способность тетразамещенных по нижнему ободу амидными фрагментами *p*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов в трех конфигурациях - конус, частичный конус, 1,3-альтернат взаимодействовать с катионами *p*- ( $Al^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) и *d*- ( $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ) элементов методами пикратной экстракции, динамического светорассеивания и атомно-силовой микроскопией.

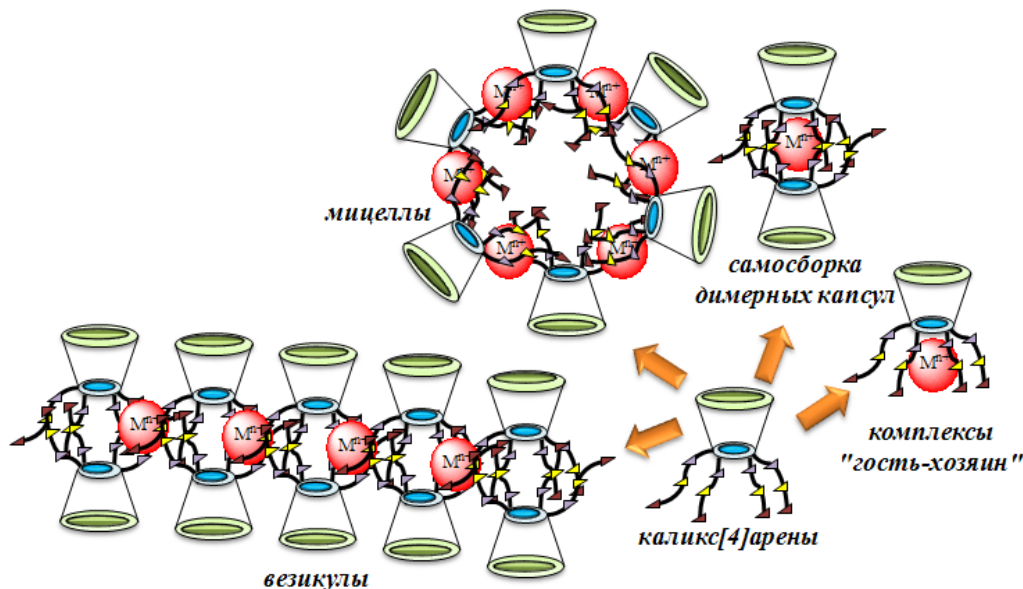


Рис. 1. Самосборка тетразамещенных *p*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов в конфигурации конус с катионами металлов

Было показано, что данные соединения являются экстрагентами катионов металлов, и способны в органической фазе образовывать димеры порядка 1-2 нм, супрамолекулярные агрегаты различной формы и структуры (Рис. 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00426).

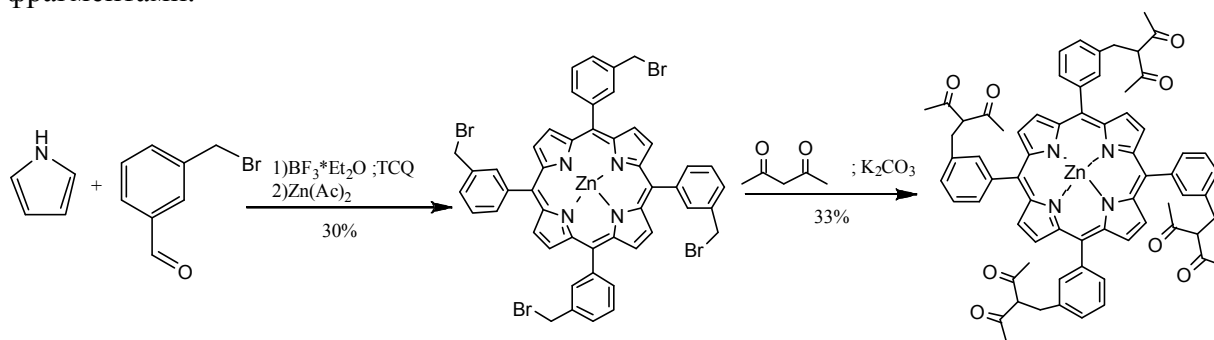
## МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ С ПЕРИФЕРИЙНЫМИ ЛИГАНДНЫМИ ЦЕНТРАМИ

**Ю. П. Ящук, В. С. Тюрин**

ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: Jullietta85@yandex.ru

Металлопорфирины являются исключительно интересным и актуальным объектом изучения, благодаря наличию уникальных оптических и электрохимических свойств, высокой термической и химической устойчивости; что делает их перспективными для создания новых материалов для фото – и электронных проводников, нелинейной оптики, катализа, мембранной технологии и медицины [1].

Целью нашей работы является создание новых металлопорфиринов, функционализированных периферийными лигандными центрами, которые способны связывать катионы металлов, образуя координационные супрамолекулярные структуры [2-4]. В частности, нами был синтезирован порфирин с β-дикетонатными хелатными фрагментами.



Полученный металлопорфирин был исследован в реакциях супрамолекулярной самосборки с участием бидентатных лигандов и катионов металлов методами ЯМР-спектроскопии, ЭСП, MALDI-TOF-масс-спектрометрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (программа фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 6 «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров») и РФФИ (грант № 08-03-00994).

### Литература

1. I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Yu. Tsivadze, R. Guilard, C. Stern. *Chem. Rev.*, **2009**, 109 (5), 1659–1713.
2. Ю.П. Ящук, В.С. Тюрин, И.П. Белецкая. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **2009**, 45(6), 1–6.
3. Ю.П. Ящук, В.С. Тюрин, И.П. Белецкая. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2008, 44(6), 608–614.
4. В.С. Тюрин, Ю.П. Ящук, И.П. Белецкая. *ЖОрХ*, 2008, 44(9), 1393–1399.



## **СЕКЦИЯ**

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

Зам. председателя конференции –  
член-корреспондент РАН Л.Б. Бойнович

## **ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ**

**А.А. Волков, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина**

*ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*

Конец XX века – начало XXI ознаменовались резким повышением интереса у учёного сообщества к исследованию наноразмерных объектов. Это связывают с двумя основными факторами: современная технология столкнулась с проблемой, связанной с возникновением аномальных свойств материалов при переходе от макрообъектов к наноразмерным, а также появилась возможность исследовать материю на наноуровне благодаря появлению сканирующей туннельной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и электронной микроскопии. Целью работы является использование эксклюзионной хроматографии для исследования обратномиецеллярных растворов наночастиц серебра и палладия.

Работа выполнялась на жидкостном хроматографе, оснащённом колонкой для эксклюзионной хроматографии Waters UltraStyragel  $10^3 \text{ \AA}$ , насосом Knauer WellChrom K-120 с фотометрическим детектированием на длинах волн 254, 300 и 520 нм. В качестве подвижной фазы использовали тетрагидрофуран, градуировку проводили по полистирольным стандартам с молекулярными массами 580, 1700, 5050, 11600 дальтон. В качестве объектов исследования были выбраны наночастицы металлов (серебро, палладий), синтезированные радиохимическим методом в обратных мицеллах при варьирующемся мольном соотношении вода/ПАВ(АОТ) от 1 до 8.

В проведенной работе методом эксклюзионной хроматографии:

1. получено статистически достоверное распределение по размерам наночастиц, содержащихся в исследуемых образцах;
2. на основании результатов, полученных в ходе эксклюзионной хроматографии, выдвинута гипотеза о строении наночастиц;
3. показано, что этот метод позволяет работать непосредственно с реакционной смесью без предварительной пробоподготовки наночастиц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 09-08-00566-а и Программы президиума РАН № 20.

## **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА ПРОИЗВОДНЫХ СТИЛЬБЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

**В.М. Войтова, К.Е. Полунин, А.В. Ульянов, А.К. Буряк**

*ИФХЭ РАН, Москва 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: polunin@phycbe.ac.ru*

Стильбены, или производные 1,2-дифенилэтилена, являются основой многих природных и синтетических соединений, лигнина, красителей, полимеров и фармацевтических препаратов. Высокая фотохимическая чувствительность стильбенов широко используется в производстве сенсорных устройств, которые в будущем планируется использовать при производстве молекулярных компьютеров. Однако в некоторых случаях фотоизомеризация стильбенов становится необратимым процессом и сопровождается образованием продуктов окисления, циклизации и полимеризации.

Целью данного исследования являлось изучение продуктов фотохимического превращения стильбенов, адсорбированных на поверхности нанодисперсных оксидов кремния, алюминия и титана методами газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) и термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС). ГХ-МС методом исследованы смывы продуктов окисления и фотохимической деградации стильбенов на поверхности наночастиц кремнезема. Продукты, не смываемые органическими растворителями, определяли методом ТДМС, путем программируемого повышения температуры нагревания композита и исследования продуктов термодесорбции. Кроме того, исследована кинетика термолиза адсорбированных молекул модификаторов. Показано, что энергии активации десорбции стильбенов с поверхности значительно превышают энергии активации *цис-транс*-изомеризации их молекул. На поверхности керамических наполнителей обнаружены высокомолекулярные продукты конденсации стильбенов, для некоторых из них рассчитаны кинетические параметры десорбции. На основании полученных результатов, выяснены направления образования высокомолекулярных соединений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-08-01231.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ СТИЛЬБЕНОИДОВ НА НАНОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

**Д.В. Дзарданов, К.Е. Полунин, А.В. Ларин**

*ИФХЭ РАН, Москва 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: larin@phychе.ac.ru*

На основе концепции слоя равновесной адсорбции в теории тарелок [1] проведено численное моделирование процесса разделения синтетических смесей стильбеноидов на пористых керамических мембранах, который осуществляется при переменной скорости подвижной фазы. Моделирование проводилось без учета влияния совместной адсорбции веществ. Получены аналитические выражения для описания выходных проявительных кривых стильбеноидов при различных вариантах начальных условий на основе дискретной модели линейной динамики адсорбции. Показано, что выход максимумов расчетных проявительных кривых и их совместное перекрывание согласуется с экспериментальными данными. Анализ теоретических хроматограмм смеси резвератрола и пиностильбена, полученных в результате численного моделирования при разном соотношении этилацетата *n*-гексана в подвижной фазе, позволил определить состав подвижной фазы для решения практической задачи выделения компонентов из данной смеси с максимально возможной чистотой и эффективностью.

Проведенные численные расчеты позволяют оптимизировать условия препаративного разделения синтетических гидроксистильбенов, имеющих разное количество и положение метокси- и гидроксигрупп в молекулах.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 08-08-00845 и 09-08-01231.

### Литература

1. Ларин А.В. Инженерно-физич. журн. 1990. Т.58. № 1. С.148.

## **ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ САМООРГАНИЗАЦИИ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВАНДЕРВААЛЬСОВЫХ СИЛ**

**К.А. Емельяненко**

*ИФХЭ РАН, Москва 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: ame@phycs.ac.ru*

В последние годы основной интерес исследователей, работающих в области нанотехнологий и науки о наносостоянии вещества, постепенно сдвигается с проблемы синтеза индивидуальных частиц к задаче упорядоченной организации частиц в ансамбли с образованием макроскопических систем. Это во многом связано с тем обстоятельством, что сегодня в основных направлениях использования наноматериалов, таких как медицинская диагностика, доставка лекарств, создание сенсоров и электронных устройств и т.п., востребованы ансамбли нанообъектов, в которых организация индивидуальных наносоставляющих определяется назначением материала. Одним из самых многообещающих методов организации частиц в ансамбли является самоорганизация индивидуальных частиц в высокоупорядоченные структуры. Возможность использовать самоорганизацию в первую очередь опирается на фундаментальное понимание и инженерное использование взаимодействий между наночастицами. Среди механизмов, определяющих такие взаимодействия, наиболее важным является механизм вандерваальсовых сил.

Ранее нами были разработаны численные методы расчета вандерваальсовых взаимодействий с использованием подхода Аксильрода–Теллера–Муто. Были получены зависимости энергии взаимодействия от расстояния между центрами частиц в симметричных системах, включающих одинаковые кубы, шары, параллельные и скрещенные стержни.

Основной задачей данной работы был анализ процессов самоорганизации ансамблей нанопроволок, наночастиц на поверхности нанофольги, расчет вандерваальсовых сил взаимодействия между однородными и композитными наночастицами различной формы.

Анализ величины и характера взаимодействий различных наноразмерных объектов показал, что для образования высокоупорядоченных ансамблей на основе нанонитей или ансамблей частиц на подложках необходимо снижать величину контактной энергии вандерваальсовых взаимодействий. Для решения этой задачи предлагается использовать процессы самоорганизации не в вакууме, а в конденсированной среде, с поляризуемостью, близкой к поляризуемости самоорганизующихся частиц. Анализ влияния композитного состава частиц типа ядро/оболочка указал на то, что в исследованных системах применение оболочки лишь увеличивает величину энергии и не может способствовать получению более упорядоченных ансамблей на подложках в воздушной среде.

## **ПРИДАНИЕ ВОДООТТАЛКИВАЮЩИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ТКАНИ**

**Н.А. Иванова<sup>1</sup>, А.К. Зарецкая<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Ивановская государственная текстильная академия,  
153000, г. Иваново, проспект Ф.Энгельса, д. 21;*

*<sup>2</sup>ИФХЭ РАН, Москва 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: ame@phycbe.ac.ru*

Интерес к исследованию и получению высокогидрофобных и супергидрофобных поверхностей в последние годы значительно возрос. Одним из наиболее развиваемых прикладных направлений, использующих достижения в области получения супергидрофобных поверхностей, является создание водоотталкивающих тканей. Водоотталкивающие свойства важны для материалов совершенно различного назначения, от тканей, использующихся для производства палаток, спецодежды, плащей, зонтов, до полотна, применяемого при пошиве одежды операционного персонала. Важным преимуществом при придании водоотталкивающих свойств материалу за счет нанесения покрытий является возможность сохранить текстуру, свойства, плотность и расцветку основной ткани. В настоящее время существует недостаточно много методов и ограниченное число гидрофобизирующих веществ, которые эффективно могут применяться для текстильных изделий.

В данной работе мы предложили простые методы обработки ткани на хлопковой основе, с использованием как коммерческого, так и легко синтезируемого гидрофобных агентов, обеспечивающие устойчивый водоотталкивающий эффект. Анализ смачивания обработанных тканей показал, что лучший эффект, приводящий к супергидрофобному состоянию поверхности, достигается в случае, когда поверхностный рельеф ткани с покрытием определяется не только структурой и плетением непосредственно материала, но и дополнительными элементами шероховатости, образованными агрегатами гидрофобного вещества. Дополнение микрошероховатости поверхности, образованной переплетением нитей, наноразмерной шероховатостью агрегатов позволяет достичь уровня шероховатости, необходимого для получения малых углов скатывания и углов смачивания более 150°.

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ: ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНОГО НАПРЯЖЕНИЯ СТЕКЛА

С.В. Ицков, Н.Е. Есипова

*ИФХЭ РАН, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4  
e-mail: esipova@phycbe.ac.ru*

В работе [1] развита кинетическая теория растворения изогнутых пластин и сформулированы экспериментальные критерии, позволяющие рассчитать избыточное поверхностное напряжение твердого тела из разности скоростей растворения выпуклой и вогнутой сторон. Были поставлены эксперименты по растворению полированных пластин оптического стекла (К-8) состава  $\text{SiO}_2$  (53.3%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8.8%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (16.2%),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (16.2%),  $\text{ZnO}$  (0.2%),  $\text{As}_2\text{O}_3$  (5.3%) во фтористоводородной кислоте (18% раствор HF).

При двустороннем растворении изогнутой пластинки ее толщина  $h$  уменьшается ( $t$  – время,  $a$  и  $c$  – константы):

$$-\frac{dh}{dt} = 2a + \frac{c}{2} \left( \frac{h}{R_m} \right)^2 \quad (1)$$

Уравнение (1) показывает, что изгиб пластинки всегда увеличивает скорость растворения. Эффект знака деформации (выпуклая и вогнутая стороны пластинки растворяются с разной скоростью) описывается дополнительным уравнением

$$-\frac{dz'}{dt} - \frac{dz''}{dt} \approx \frac{bh_0}{R_m}, \quad (2)$$

где  $z'$  и  $z''$  – координаты выпуклой и вогнутой сторон, а  $b$  – еще одна константа, непосредственно связанная с поверхностным напряжением  $\zeta$ . Последнее, как показывает теория [6], дается выражением

$$\zeta = \frac{bY}{2c(1-\kappa)(1-\kappa^2)}, \quad (3)$$

где  $Y$  – модуль Юнга и  $\kappa$  – коэффициент Пуассона. Таким образом, отношение констант  $b/c$  дает прямой выход на поверхностное напряжение  $\zeta$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 07-03-00720

Литература

1. Русанов А.И. // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 4. С. 529.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АДСОРБЦИИ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ

Т.А. Кулькова, А.Г. Дмитриенкова (Малкова)

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4  
e-mail: larin@phycbe.ac.ru*

Одним из наиболее приоритетных направлений в области очистки объектов окружающей среды от экотоксикантов является использование адсорбционных технологий на основе активированных углей.

С целью оценки влияния адсорбционной способности микропористых углей в удалении вредных примесей из сточных вод промышленных производств измерена адсорбция фенола из водных растворов в диапазоне от малых концентраций до  $10^{-6}$  ПДК. Показано, что для исследуемых систем характерно уменьшение предельной адсорбции с ростом температуры.

Измерения изотерм адсорбции проводили статическим методом при температуре 298 К со спектрофотометрическим определением равновесных концентраций и дальнейшим расчетом величин избыточной адсорбции. В качестве адсорбентов использовались угли на основе торфа СКТ-6А и полимерного сырья (полистирола) F-1015, с параметрами пористой структуры, определенными по изотермам низкотемпературной адсорбции паров азота, соответствующие следующим значениям:

Марка угля	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$x_0$ , нм	$S_{BET}$ , м <sup>2</sup> /г,	$E_0$ , кДж/моль
<b>F-1015</b>	0,50	0,55	-	18,1
<b>СКТ-6А</b>	0,68	0,70	2070	26,2

Проведены аппроксимации полученных изотерм с использованием различных адсорбционных теорий, которые удовлетворительно описываются уравнениями адсорбционных моделей.

Показано, что при адсорбции фенола на исследуемых адсорбентах наибольшей сорбционной способностью обладает активированный уголь на основе торфа, величина предельной адсорбции которого рассчитана на основе уравнения Дубинина–Астахова-Стекли с показателем степени  $n=4$  и составляет 4,5 ммоль/г, в то время как для угля F-1015 – 3,2 ммоль/г. Степень заполнения адсорбционного пространства для СКТ-6А равна 58%, для угля F-1015 - 57 %.

Из экспериментальных изотерм адсорбции получены основные сведения о сорбционных свойствах активированных углей различного происхождения и характере сорбции фенола на нем.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЕЛЕКТИВНОГО СЛОЯ НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЙ КОМПОЗИТНОЙ МЕМБРАНЫ

**Е.А. Опарин, К.Г. Саббатовский, В.Д. Соболев**

*ИФХЭ РАН, 11999, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: vsobolev@phychе.ac.ru*

Определение структурных параметров мембраны является важной задачей при моделировании массопереноса в мембранах всех типов. Так как современные нанофильтрационные мембраны являются многослойными, определение структурных параметров селективного слоя, который вносит основной вклад в транспорт ионов, представляет собой сложную задачу. Наиболее важными структурными характеристиками нанофильтрационных мембран являются средний радиус пор и пористость селективного слоя мембраны. В настоящей работе пористость и средний радиус пор селективного слоя нанофильтрационной мембраны были определены на основе измерений электрических, фильтрационных характеристик и селективности мембраны.

На основе электрических характеристик также была рассчитана поверхностная плотность заряда в порах.

В качестве объекта исследования была выбрана композитная нанофильтрационная мембрана ОПМН-КМЗ (Владипор). Использовались растворы KCl и LiCl в интервале концентраций  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  моль/л.

Экспериментальные данные были получены на лабораторной установке, позволяющей вести измерения коэффициента фильтрации  $K$ , селективности  $\varphi$  и электрического сопротивления мембраны  $R_m$ .

На основе измерений был рассчитан средний радиус пор селективного слоя мембраны  $r_p$  и структурный параметр  $h/mS$  селективного и широкопористого слоев, где  $S$  – площадь мембраны,  $h$  и  $m$  – толщина и пористость слоя, соответственно. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Структурные параметры нанофильтрационной мембраны

Радиус пор селективного слоя мембраны(nm)	7,2 – 7,4
Структурный параметр селективного слоя, $m^{-1}$	0,102
Структурный параметр широкопористого слоя, $m^{-1}$	0,131

### Литература

1. Саббатовский К.Г., Соболев В.Д., Чураев Н.В. // Коллоид. журн. 1994. Т.56, № 4, с. 567-572.

## **МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ ГОРЮЧИХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

**С.А. Парамонов**

*ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: chrom-ms@mail.ru*

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) - эффективное ракетное горючее, применяющееся в России и странах ближнего и дальнего зарубежья благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Характерной особенностью НДМГ является его высокая реакционная способность, склонность к окислению, образованию продуктов трансформации при хранении. Наряду с азотсодержащими горючими широко применяются углеводородные горючие также обладающие высокими энергетическими характеристиками. В процессе эксплуатации горючих возможны их деструкция и загрязнения другими видами топлив, что может приводить к возникновению нештатных ситуаций.

Целью настоящей работы было разработать методы определения микропримесей в НДМГ и его как примеси в углеводородных горючих. Исследованы реакции дериватизации НДМГ алкилизотиоцинатами как в чистом НДМГ так и углеводородных горючих. Методом ГХ-МС изучены: хроматографическое поведение полученных производных НДМГ в присутствии наиболее распространенных примесей в указанных видах горючих, закономерности их фрагментации в условиях электронной ионизации. Проведена оценка надежности идентификации примеси НДМГ в углеводородных горючих.

## АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С.А. Паркаева, Л.Д. Белякова

*ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: lubabelakova@mail.ru*

Нанодисперсные материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Адсорбция наночастиц палладия (НЧ Pd) на кремнеземе (силохром С-120, удельная поверхность  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ ) изучена методом спектофотометрии. НЧ Pd получены в мицеллярных растворах поверхностно-активного вещества АОТ (бис-(2этилгексил) сульфосукцинат натрия) в присутствии ионов Pd под действием  $\gamma$  – облучения [1]. Коэффициент сольubilизации,  $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}]$ , равен: 1.5; 3; 5. Показано, что адсорбция НЧ зависит от химии поверхности исходного адсорбента, а также от степени гидратации  $\omega_0$ .

Газохроматографическим методом, позволяющим изучать область малых заполнений поверхности, изучены адсорбционные свойства модифицированного кремнезема и ультрадисперсного алмаза (УДА), обработанного различными способами [2]. Определены времена удерживания тестовых соединений различной природы при разных температурах, что позволило рассчитать термодинамические характеристики адсорбции (ТХА), в частности, дифференциальные теплоты адсорбции при постоянном объеме  $\bar{Q}_1$ , а также вклады специфических взаимодействий полярных адсорбатов в общую энергию адсорбции  $\Delta \bar{Q}_1$  и изменение стандартной дифференциальной мольной энтропии адсорбции.

Теплоты адсорбции тестовых соединений на модифицированных кремнеземах уменьшаются, что можно объяснить экранированием адсорбционных центров поверхности кремнезема наночастицами Pd, окруженными углеводородными радикалами АОТ. Показано, что адсорбционные свойства данных адсорбентов зависят от степени гидратации  $\omega_0$  и предварительной термообработки кремнезема.

Теплоты адсорбции *n*-углеводородов на модифицированных порошках алмаза близки к теплотам на однородной поверхности графитированной термической саже (ГТС). Для бензола и полярных соединений  $\Delta \bar{Q}_1$  значительно больше для исходного образца, чем для модифицированных образцов. Наименее полярны образцы, модифицированные  $\text{CCl}_4$  или  $\text{Cl}_2$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 09-08-00566-а) и Программы Президиума РАН №20

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОФОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВОДНЫМИ СРЕДАМИ**

**А.С. Пашинин**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: aspworkbox1@list.ru*

В последние годы гидрофобные материалы, в связи с их уникальными свойствами, вызывают большой интерес материаловедов всего мира. При этом, несмотря на большое количество работ, посвященных гидрофобным материалам, анализ имеющихся литературных данных показывает, что проблема деградации гидрофобных материалов при их непрерывном контакте с водными средами исследована недостаточно полно.

В данной работе деградация гидрофобных материалов, вызванная их взаимодействием с водными средами, изучалась двумя взаимодополняющими методами: методом анализа динамики изменения угла смачивания и методом измерения удельного поверхностного сопротивления.

В результате наших исследований впервые выявлен целый ряд процессов, имеющих место при длительном контакте гидрофобных и супергидрофобных материалов с водными средами: переход от гетерогенного режима смачивания к гомогенному, проникновение молекул воды вглубь матрицы материала, изменение рельефа поверхности гидрофобного материала в результате набухания, и образование на его поверхности смачивающих плёнок. Предложен метод оценки толщины смачивающих/адсорбционных плёнок по измеренным значениям удельного поверхностного сопротивления.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН №27 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» по проекту «Создание органо-неорганических гидрофобных нанокompозитных покрытий на п

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИИ  
ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ Ад-0 И АМг-6  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

**И.С. Пыцкий**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: chrom-ms@mail.ru*

Сплавы АМг – 6 и Ад – 0 широко применяются в ракетно-космической технике. Именно из этих сплавов производятся топливные баки в основных типах ракет-носителей. Воздействие ракетных топлив и содержащихся в них примесей может неблагоприятно воздействовать на поверхность баков. В частности, сорбция различных примесей из топлива или окислителя может разрушать поверхность баков и вызывать коррозию. Для контроля состояния поверхности необходим анализ соединений, сорбированных на поверхности, а также в приповерхностных слоях. Информация о глубине проникновения сорбированных соединений и их влиянии на материал необходимо для прогнозирования сроков эксплуатации изделий.

Для изучения загрязнений на поверхности сплавов АМг – 6 и Ад – 0 применяли метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации и метод масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме. Для изучения состава сплава на разной глубине от поверхности производили последовательное соскабливание поверхности – каждый слой – 10 мкм. С каждого образца сплава снималось по семь слоёв. Соскобленную стружку растворяли в 5%-ой азотной кислоте при кипячении. Полученный раствор анализировали методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме. Данный метод позволил сравнить состав изучаемых сплавов с требованиями ГОСТа и показал, что содержание некоторых элементов изменяется с удалением от поверхности. Контроль за содержанием углерода при таком элементном анализе позволил оценить глубину проникновения в сплав органических загрязнителей.

Для работы методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации образцы распиливали на квадратные фрагменты размером 1x1 см. Фрагменты прикрепляли к мишени и помещали в прибор. Такое исследование позволило исследовать состав поверхностного слоя на наличие компонентов-загрязнителей. На поверхности сплавов обнаружены органические загрязнители, такие как фталаты, н-алканы и эфиры дикарбоновых кислот.

Таким образом, данное комплексное исследование является важным шагом к пониманию процессов, приводящих к разрушению поверхности материалов, и позволяет прогнозировать сроки эксплуатации изделий.

## **ТЕРМОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РЕЗВЕРАТРОЛА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОДИСПЕРСНОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ**

**И.Н. Сенчихин, В.М. Войтова, К.Е. Полунин**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: polunin@phycbe.ac.ru*

Резвератрол – 3,5,3'-тригидроксистильбен – важнейший представитель стильбеноидов, которые входят в состав многих композиционных материалов, полимеров и фармацевтических препаратов. Благодаря наличию системы сопряженных двойных связей и присутствию фенольных ОН групп, молекулы резвератрола обладают высокой химической и биохимической активностью. Это позволяет им взаимодействовать с различными компонентами композиционных материалов, а также участвовать в процессах изомеризации, циклизации, полимеризации и окисления на поверхности нанодисперсной фазы.

Цель данной работы – изучение процессов термического разрушения композиционных материалов на основе резвератрола, предварительно иммобилизованного на поверхности оксидов алюминия, кремния, титана и сажи, а также выявление роли поверхности носителя в процессах превращения стильбеноида.

В работе использован метод термогравиметрии, основанный на непрерывной регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды. Исследования композиционных материалов проводили на приборе TA Instruments TGA Q-500 в интервале температур 30-1000°C при постоянной скорости нагрева 10 и 20 град./мин. В атмосфере аргона высокой чистоты или сухого воздуха.

Установлено, что с композиты на основе сажи в инертной атмосфере аргона начинают разрушаться в области 200-250°C, где наблюдается слабое выделение резвератрола с поверхности. Интенсивная деструкция иммобилизованного соединения происходит в области 400-500°C. В этой же области температур наблюдается разложение резвератрола, иммобилизованного на оксиде титана. Термолиз композитов в атмосфере сухого воздуха сопровождается снижением температуры деструкции резвератрола примерно на 50°C и вызывает сгорание при 800°C композита, наполненного сажой. Композиты на основе оксидов кремния и алюминия теряют в весе уже при нагревании от 30 до 100°C. Обработка экспериментальных данных, выполненная с помощью программы TA Universal Analysis 2000, позволила рассчитать кинетические параметры процессов десорбции и термодеструкции резвератрола.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОМАРКЕРОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В МОРСКИХ ГИДРОБИОНТАХ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ВВОДА БОЛЬШИХ ОБЪЕМОВ ПРОБЫ**

**А.В. Сухоженко, О.Г. Ларионов**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп.4*

Загрязнение нефтью и нефтепродуктами окружающей среды достаточно широко распространено в настоящее время. Идентификация биомаркеров нефтей в различных объектах окружающей среды, таких как стераны, изопренаны, терпаны (три- и тетра-), гопаны и др., позволяет не только оценить происхождение источника нефтяного загрязнения объекта, но и оценить вклад нефти и нефтепродуктов в его общее химическое загрязнение. Для идентификации данных биомаркеров (часто в варианте метода «отпечатков пальцев») широко применяют метод ГЖХ-МС (в режиме СИМ), хотя такой подход и менее информативен и менее надежен для идентификации соединений, относительно режима ПИТ.

В данной работе показаны преимущества (и недостатки) метода ввода больших объемов пробы для решения данной задачи при использовании метода ГЖХ-МС (в режиме ПИТ и СИМ). При помощи данного подхода было определено распределение стеранов, изопренанов, гопанов и др. в морских гидробионтах прибрежной зоны Кольского полуострова, таких как мидии, морские гребешки, морские ежи и т.д. Перед хромато-масс-спектрометрическим анализом экстракты проб тканей морских гидробионтов подвергались адсорбционной очистке на сверхшитом полистироле, силикагеле и флоризиле.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КУМАРИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

**Е.В. Ульянова, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп.4  
e-mail: k.uljanova@mail.ru*

В последнее десятилетие проявляется большой исследовательский интерес к определению антиоксидантной активности биологически активных веществ, пищевых продуктов и напитков. Наряду с такими физико-химическими методами как хроматография и спектрофотометрия для определения полифункциональной антиоксидантной активности нами использованы электрохимические. Один из них - переменноточковый вольтамперометрический метод с ртутным капельным электродом. В основе работы использованного нами прибора "Цвет Яуза 01-АА" лежит также метод вольтамперометрии. За единицу антиоксидантной активности принималась активность, проявляемая раствором кверцетина с концентрацией 1 мг/л.

Целью данной работы является исследование различными методами радиационно-химических превращений ряда кумаринов, связанных с их антиоксидантной активностью. Радиационно-химическое моделирование окислительного стресса (в присутствии кислорода воздуха, закиси азота или гелия) проводили на установке РХМ- $\gamma$ -20 РХТУ им. Д.И. Менделеева. Поглощенная доза 1 кГр. Анализ продуктов радиолитического распада осуществляли на жидкостном хроматографе Agilent 1100 Series (Agilent Technologies, США).

Было установлено, что эскулетин проявляет очень высокую антиоксидантную активность, в 2,5 раза превосходящую активность кверцетина, в то время как кумарин имеет минимальную активность. Данный факт подтверждают и хроматографические расчёты степеней превращения изученных кумаринов, согласно которым именно кумарин проявляет наименьшую радиационную лабильность в присутствии растворённого кислорода, т.е. является относительно слабым антиоксидантом. Было установлено, что в результате облучения водного раствора кумарина, насыщенного кислородом воздуха, образуется 7-гидроксикумарин. При облучении растворов эскулетина и кумарина, насыщенных закисью азота, образуется один и тот же продукт. Другие продукты радиолитического распада удалось разделить, зарегистрировать спектры и рассчитать радиационно-химические выходы каждого из них, однако идентифицировать их не удалось. Предположительно, это могут быть другие гидрокси- и алкоксипроизводные кумарина. Кроме того, может происходить деструкция пиранового кольца или присоединение к нему молекул растворителя.



## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МАТРИЧНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИОННОЙ ИОНИЗАЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**К.Р. Чамян**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп.4  
e-mail: kchatyan@gmail.com*

Метод масс-спектрометрии с матричной лазерной десорбционной ионизацией (МЛДИ) в основном используется для исследования высокомолекулярных соединений. До недавнего времени использование МЛДИ для исследования низкомолекулярных веществ было ограничено многими факторами, как инструментальными, так и влиянием матричных ионов в низкомолекулярной области. Однако в настоящее время растет интерес для применения метода МЛДИ для низкомолекулярных соединений. Известно небольшое число работ по применению этого метода для определения низкомолекулярных соединений и еще меньшее число – для анализа смесей таких соединений.

Является актуальным осуществление как быстрого скрининга проб фармацевтических средств на наличие заданного активного вещества, так и идентификации примесей, присутствующих в этих средствах.

В связи с этим целью настоящего исследования являлось изучение масс-спектров МЛДИ ряда фармацевтических субстанций. Были изучен состав ионов масс-спектров в зависимости от типа матрицы, ее соотношения с аналитом, количества определяемого аналита, а также от типа плашки. Кроме того, изучены масс-спектры смесей этих соединений и возможность их одновременного определения. Работу проводили при использовании MALDI/TOF масс-спектрометра модели “Ultraflex” фирмы Bruker.

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМНОГО СОРБЕНТА SBA-15

А.Ю. Эльтеков

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп.4*

Микрокристаллический мезопористый кремнеземный адсорбент SBA-15 был синтезирован методом образования силикатных нанотрубок из смеси ортосиликата, едкого калия и плуроника П-123. Полученный продукт после промывки и сушки был охарактеризован с применением методов низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии, дифракции рентгеновских лучей и жидкостной хроматографии. По данным низкотемпературной адсорбции азота методом БЭТ была рассчитана удельная поверхность, равная  $850 \text{ м}^2/\text{г}$ , с применением уравнения Кельвина определены суммарный объем пор, равный  $1.05 \text{ см}^3/\text{г}$  и распределение объема мезопор по их радиусам (3.3 нм). По данным дифракции рентгеновских лучей оценен параметр кристаллической решетки  $d = 5.8 \text{ нм}$ . Электронные микроскопические снимки указывают на кубическую форму 5 мкм кристаллов адсорбента SBA-15.

Методами жидкостной хроматографии измерены изотермы адсорбции неионогенных ПАВ из водных растворов при температуре 298 и 318 К. В начальной области равновесных концентраций изотермы адсорбции ПАВ, практически, линейны, что позволяет рассчитать значения констант Генри и изменения свободной энергии и энтальпии в процессе адсорбции. В области равновесных концентраций ПАВ близких к ККМ изотермы адсорбции резко возрастают, и при концентрациях, равных 0.9 ККМ, достигают максимальных значений. Предполагается, что процесс адсорбции неионогенных ПАВ из водных растворов на гидрофильной поверхности мезопор SBA-15 протекает в две стадии: первая характеризует адсорбцию молекул ПАВ с отрицательной энтальпией, вторая характеризует образование слоев ПАВ внутри мезопор адсорбента (процесс объемного заполнения мезопор).

Работа выполнена при поддержке DFG (проект № SfB 448)

### Литература

1. A. Eltekov, G. H. Findenegg, Adsorption isotherms of nonionic surfactants in SBA-15 by micro-column chromatography, J. Chromatogr. A (2007) V. 1150, P. 236-240.

**СЕКЦИЯ  
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

Зам. председателя конференции – д.х.н. А.Д. Давыдов

## **ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА В СИСТЕМЕ PdCoPt/C**

**В.М. Андоралов**

*ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: andorvm@yandex.ru*

Разработка катодных каталитических систем на основе палладия является одним из перспективных направлений замены платины в составе ТЭ. В кислых растворах и в присутствии кислорода металлический палладий нестабилен, особенно в нанодисперсном состоянии. Частичную стабилизацию палладия можно осуществить сплавлением его с переходными металлами (Fe, Co, Ni, Cr). Проблемы, связанные с устранением негативного действия промежуточного продукта удается решить путем введения в состав PdCo/C системы микроколичеств платины. При этом представляет интерес исследование формирования структуры по типу ядро-оболочка в ходе химического и электрохимического воздействия на триметаллическую систему PdCoPt/C.

Целью данной работы является исследование преобразования наночастиц каталитической системы PdCoPt/C с формированием структуры типа ядро-оболочка, влияние данных преобразований на каталитическую активность и коррозионную стабильность. Для исследования преобразования поверхности системы PdCoPt/C использовали метод циклической вольтамперометрии. Анализ экспериментальных данных позволил выявить ряд адсорбционных особенностей системы до и после электрохимической (Циклирование потенциалов в области 0.6-1.0В) и химической обработки (0.5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C). Показано, что степень заполнения хемосорбированными из воды кислородсодержащими частицами на исходной системе приближается к заполнению на монопалладиевому катализатору 20Pd/C. После обработки поверхностные свойства системы PdCoPt/C смещаются в сторону моноплатиновой, что говорит об обогащении поверхностного слоя наночастиц металлической фазы атомами платины. Данное явление объясняется селективным растворением Pd и Co с поверхности катализатора и подтверждается данными анализа состава растворов после химической обработки. Косвенным свидетельством того, что внутренняя часть наночастиц не подвергается значительным преобразованиям, являются результаты исследований структуры системы до и после обработки методом РФА. Фазовый состав частицы не изменяется после химической обработки. Формирование структуры типа ядро-оболочка в системе PdCoPt/C приводит к активации и стабилизации системы.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВИРУСНОГО МАТРИКСНОГО БЕЛКА М1 МЕТОДАМИ АТОМНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

**О.В. Батищев**

*ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: olegbati@mail.ru*

Вирус гриппа относится к классу оболочечных вирусов. Его внешняя оболочка представлена липидным бислоем с встроенными в него белками. Внутренняя оболочка, непосредственно примыкающая к внешней, является каркасом, образованным из матриксного белка М1. В процессе вирусного инфицирования этот каркас разрушается, позволяя тем самым генетическому материалу вириона попадать в цитоплазму клетки. При отпочковывании новых вирусных частиц от зараженной клетки данный белок, напротив, должен полимеризоваться для образования белковой сети. Ключевым фактором, влияющим на процессы полимеризации и деполимеризации белкового каркаса, является изменение рН среды. Для изучения этих процессов самоорганизации и разрушения белкового слоя, а также его взаимодействия с липидной мембраной впервые был применен метод атомно-силовой микроскопии. Исследования проводились в резонансном и контактном режимах сканирования. Свойства адсорбированных слоев также характеризовались по данным силовых кривых взаимодействия зонд-образец. Были изучены структуры, формируемые данным белком как на чистой слюде, так и на нанесенном на нее липидном бислое при различных рН. Показано, что в нейтральной среде на липидном бислое белок М1 образует плотную сеть, которая разрушается при уменьшении рН. Эксперименты на чистой слюде показали, что необходимым условием для такого перехода является взаимодействие белка с липидной мембраной. Полученные результаты помогают глубже понять механизм вирусного инфицирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №08-03-00971) и программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология».

## НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

**Д.А. Бограчев**

*ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: bograchev@gmail.com*

В данной работе теоретически исследовано две неустойчивости в разных областях электрохимии. Первая - это конвективная неустойчивость плоского слоя раствора бинарного электролита (такой электролит содержит один вид катионов и один вид анионов) между двумя горизонтальными ионоселективными мембранами при протекании в системе электрического тока. Вторая неустойчивость это тепловая неустойчивость мембраны топливного элемента, возникновение которой может вызывать прожигание мембраны и выход из строя всей ячейки.

Для конвективной неустойчивости рассмотрен случай, когда мембраны проницаемы только для анионов. Кроме изменения плотности раствора, возникшего из-за изменения концентрации раствора при протекании тока, учтен еще и эффект электроосмотического проскальзывания на поверхности раздела между мембраной и раствором электролита. При изучении проблемы исследовались независимые возмущения электрохимических потенциалов обоих сортов ионов и возмущения гидродинамической скорости. Подобный подход к задачам неустойчивости использовался в работе по чистой электроконвективной неустойчивости в мембранных системах [1]. Определено критическое число Рэлея и критическое волновое число. Показано существенное отличие величины критического числа Рэлея от полученного в горизонтальном слое жидкости при решении задачи о теплопереносе.

Тепловая неустойчивость в мембране топливного элемента связана с положительной обратной связью температуры и локально проходящего тока через мембрану. Построена одномерная модель температурного распределения в мембране, которая проанализирована на устойчивость с учетом влияния температуры на омическую проводимость мембраны. Найдены управляющие параметры такой системы и критерии возникновения неустойчивости. Приведены числовые значения параметров для двух типов мембран (PBI и Nafion). Предложены меры по избеганию проявления такой неустойчивости и локального перегрева мембраны.

### Литература

1. Zholkovskij E.K., Vorotyntsev M.A., Staude E. // J. Colloid and Interface Science. 1996. V. 181. P. 28.

## О ВОЗМОЖНОСТИ ТРАНСПОРТА ПРОТОНОВ $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , АТФ-азой

**К. Гришанин**

*ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*

*e-mail: kirgri@yandex.ru*

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , АТФ-аза осуществляет активный транспорт трех ионов  $\text{Na}^+$  из клетки и двух ионов  $\text{K}^+$  в клетку за счет энергии гидролиза одной молекулы АТФ. Она относится к семейству АТФаз Р-типа, многие представители которого способны осуществлять обменный транспорт катионов на протоны. Регистрация этого вида транспорта у  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , АТФ-азы - цель настоящего исследования.

Измерения проводились методом адмиттанса на модельной системе БЛМ с адсорбированными на ней мембранными фрагментами с  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , АТФазой. Получены частотные зависимости приращения емкости и проводимости мембраны, вызванные функционированием  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , АТФазы в ответ на фотоактивируемое высвобождение АТФ из связанного состояния (Caged-АТФ) в широком диапазоне рН при двух концентрациях ионов натрия (3 мМ и 150мМ). Обнаружено, что при низкой концентрации ионов натрия, с увеличением рН амплитуда самой медленной стадии транспорта падает, а скорость - увеличивается. Характер частотной зависимости сохранялся и в контрольных экспериментах в отсутствие ионов натрия, что указывает на вклад в эту медленную стадию именно протонов. Эффект наблюдался в диапазоне рН от 6 до 8, что соответствует литературным данным о влиянии рН на связывание ионов натрия, полученным с помощью флуоресцентных меток (Apell and Diller, FEBS Letters 532, 198-202). Были проведены также эксперименты, где вместо скачка АТФ в растворе происходило скачкообразное изменение рН с помощью фотолиза caged- $\text{H}^+$ . Показано уменьшение емкости мембраны при закислении среды, зависящее от наличия ионов натрия в растворе.

Полученные результаты объясняются участием протонов в транспорте ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , АТФазой, который в области физиологических значений рН представляет собой электронейтральный обмен натрия на протоны, а при высоких рН – электрогенный перенос ионов натрия.

## КАТАЛИЗАТОРЫ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

О.В. Корчагин<sup>1\*</sup>, В.Т. Новиков<sup>1</sup>, М.Р. Тарасевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева 125047, Москва А-47, Миусская пл., 9

<sup>2</sup>ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4

e-mail: olegor83@mail.ru

Целью данной работы было исследовать перспективы применения углеродных нанотрубок и нановолокон в качестве носителей катализаторов электроокисления этанола в кислой среде. Катализатор электроокисления этанола PtSn (3:1, массовое содержание Pt 40%) был синтезирован с помощью модифицированного полиольного метода на поверхности однослойных нанотрубок (УНТ1), двухслойных нанотрубок (УНТ2), многослойных нанотрубок (УНТ3) и нановолокон (УНВ). Наивысшую активность в модельных условиях продемонстрировал катализатор, сформированный на образце УНТ2 (рис.1). Степень сплавообразования металлической фазы данного катализатора, определенная методом РДА, составила ~100%, а средний размер частиц ~4 нм. Исследовано влияние высокотемпературной обработки (~1700 °С) в вакууме на электрохимические характеристики двухслойных нанотрубок и катализаторов на их основе. Установлено, что при одинаковом количестве синтезированных партий средняя активность катализаторов PtSn, сформированных на поверхности обработанных УНТ2 превосходит среднюю активность катализаторов на необработанных УНТ2. Проведены исследования эффективности разработанного катализатора в составе анодного активного слоя этанольно-кислородного ТЭ. Наилучшие характеристики продемонстрировал анодный активный слой, содержащий 3,5 мг/см<sup>2</sup> Pt<sub>3</sub>Sn при соотношении масс носителя и связующего Nafion<sup>®</sup> m(УНТ)/m(Nafion<sup>®</sup>)=1/0,8. Максимальная плотность мощности ТЭ, реализованная при температуре 85 °С и давлении окислителя 2 атм, составила 52 мВт/см<sup>2</sup> (рис. 2).

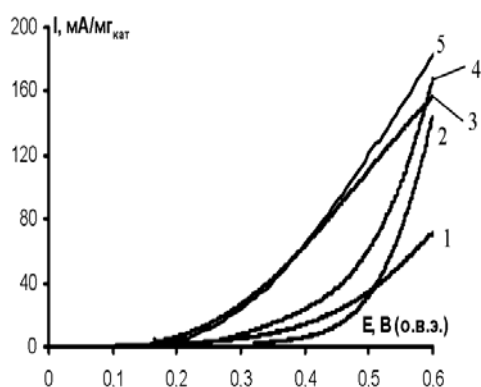


Рис.1 Поляризационные кривые окисления этанола на различных катализаторах, 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 60°C, 5 мВ/с. 1)Pt(40%)Ru(20%) HiSPEC 10000; 2) PtSn (3:1, 40 мас.% Pt)/УНТ3; 3) PtSn (3:1, 40 мас.% Pt)/УНТ1; 4) PtSn (3:1, 40 мас.% Pt)/УНВ; 5) PtSn (3:1, 40 мас.% Pt)/УНТ2.

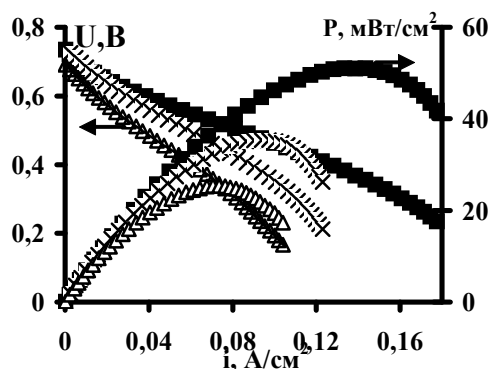


Рис.2 Вольтамперные кривые и зависимость плотности мощности от нагрузки ТЭ. Содержание Pt<sub>3</sub>Sn: (Δ) 1 - мг/см<sup>2</sup>; (×) - 2,5 мг/см<sup>2</sup>; (■) - 3,5 мг/см<sup>2</sup>; m(УНТ)/m(Nafion<sup>®</sup>)=1/0,8



## ПУТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ

**А.В. Кузов**

*ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: scourge@mail.ru*

Реакция электроокисления этанола является лимитирующим процессом в этанольно-кислородном топливном элементе (ТЭ). Исследование путей окисления этанола является необходимым условием создания эффективных и стабильных электрокатализаторов.

Задачами настоящей работы являлось исследование процесса электроокисления этанола на трёх различных системах: моноплатиновом катализаторе, сплаве платины с рутением и бинарном катализаторе PtSn, представляющем собой платиновый катализатор, декорированный оксидами олова. Катализаторы представляют собой дисперсные системы с величиной активной поверхности  $50-60 \text{ м}^2/\text{г}_{\text{Pt}}$  при размере частиц 2-4 нм, нанесённые на углеродный носитель (сажа ХС 72). При исследовании электроокисления этанола в кислой среде (1 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+0.5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$ ) в квазистационарных условиях показано, что наибольшая активность соответствует катализатору PtSn. Также показано, что в интервале потенциалов 0.03 – 0.60 В, представляющем рабочую область анода этанольно-кислородного ТЭ, рассматриваемые катализаторы коррозионно стабильны.

При исследовании продуктов электроокисления этанола для Pt, PtRu и PtSn катализаторов в зависимости от потенциала проведения процесса методами газовой и жидкостной хроматографии было показано, что при низких поляризациях возможно протекание реакции с разрывом С – С связи и образованием  $\text{CO}_2$ . При более положительных потенциалах возрастает доля образующейся уксусной кислоты. При этом во всех случаях основным продуктом реакции (не менее 70 %) является ацетальдегид.

Сопоставление характера окислительной десорбции CO для Pt, PtRu и PtSn показывает, что на PtSn катализаторе доокисление углеродных адсорбатов наблюдается уже при потенциале 0.35-0.4 В, благодаря эффективной адсорбции кислородсодержащих частиц на этом катализаторе, необходимых для доокисления. С другой стороны, исследования нестационарных токов, возникающих на рабочем электроде при введении этанола в раствор фонового электролита, показывают более интенсивное дегидрирование в случае моноплатинового катализатора, по сравнению с бинарными, что может свидетельствовать о более прочной адсорбции этанола на Pt катализаторе по сравнению со сплавами.

Таким образом, предполагается, что окисление этанола протекает по последовательно-параллельному механизму. По общей скорости процесса катализаторы располагаются в ряд  $\text{PtSn} > \text{PtRu} > \text{Pt}$ , а по глубине окисления этанола  $\text{Pt} > \text{PtSn} \approx \text{PtRu}$ .

## ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ PtCoCr/C

**О.В. Лозовая**

*ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: lov931@rambler.ru*

Одной из важнейших проблем в разработке топливного элемента (ТЭ) является создание катодных катализаторов, поскольку реакция электровосстановления кислорода в значительной степени определяет эффективность процесса превращения химической энергии в электрическую. В настоящее время для катода водородо-воздушного ТЭ, как правило, используют дисперсные моноплатиновые (40-60 масс.%) катализаторы, однако их стоимость высока. В связи с этим ведутся исследования в области создания катодных катализаторов, способных заменить платину при сохранении высокой активности, селективности и устойчивости катализаторов. Перспективным направлением в этой области является создание многокомпонентных катодных катализаторов.

Целью данной работы являлось исследование кинетики и пути реакции на катодных катализаторах PtCoCr на углеродном носителе с массовым содержанием платины 20 и 40%.

Катализаторы синтезировали высокотемпературным методом с использованием  $N_4$ -комплексов кобальта и хрома в качестве прекурсоров. Методами РФА и ПЭМ показано, что катализаторы представляют собой сплав с размером частиц металлической фазы 3-10 нм, равномерно распределенных по поверхности сажи. Площадь активной поверхности составляет 45-55  $m^2/g_{Pt}$ . Показано, что массовая активность ( $mA/mg_{Pt}$ ) триметаллических систем выше в 1.5-2 раза по сравнению с Pt/C системой. По данным, полученным методом вращающегося дискового электрода с кольцом, рассчитаны константы скорости отдельных стадий реакции электровосстановления кислорода. Отношения констант  $k_1/k_2$  выше (где  $k_1$  – константа скорости реакции восстановления кислорода до воды, а  $k_2$  – константа скорости реакции восстановления кислорода до  $H_2O_2$  до воды), а процент выхода  $H_2O_2$  ниже (<2%) для PtCoCr/C систем, по сравнению с Pt/C катализатором, в практически важной области потенциалов 1.0-0.6В.

## **РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСПЛАТИНОВЫХ КАТОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ pH**

**П.В. Мазин**

*ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: pmazin@mail.ru*

Задачи работы включали: 1) исследование влияния pH на скорость восстановления кислорода; 2) определение минимально возможной толщины слоя катализатора, обеспечивающей равномерное покрытие электрода, равнодоступность внутренней поверхности и неискаженный гидродинамический режим; 3) исследование механизма и пути реакции восстановления кислорода на катализаторе ПП ТМФПСо в щелочном и кислом электролитах.

Катодный катализатор ПП ТМФПСо был синтезирован методом высокотемпературного пиролиза. С целью более равномерного и однородного распределения прекурсора на поверхность углеродного носителя наносили методом совместного осаждения.

Специфические особенности катализаторов без Pt потребовали модифицирования методики модельных измерений для обеспечения равномерного покрытия катализатором поверхности дискового электрода, равнодоступности АС по диффузии  $O_2$  при контролируемых гидродинамических условиях и минимальной толщине АС. Как для ППСо/С, так и для сажи ХС-72R было проведено исследование по влиянию количества нанесенного на поверхность ВДЭ катализатора на скорость восстановления кислорода. На основании полученных данных дальнейшие исследования проводили со слоями сажи и катализатора, соответствующих массе 100 и 150 мкг/см<sup>2</sup> соответственно.

Полученная зависимость активности катодного катализатора ПП ТМФПСо от pH раствора позволила отнести данный катализатор к платиновой группе металлов.

С помощью метода ВДЭК показано, что скорость как прямой, так и обратной реакции в щелочном электролите практически не зависит от потенциала, в отличие от кислого раствора, где наблюдается линейная зависимость увеличения скорости реакции восстановления кислорода.

## **СТАБИЛИЗАЦИЯ РОЗЕТКИ СЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИЯМИ МЕМБРАНЫ**

**Р.Ю. Молотковский, С.А. Акимов**

*ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: swinka87@gmail.com*

Энергия розетки белков слияния вируса гриппа вычислена на основе теории упругости сплошной жидкокристаллической среды. Учитывались две деформационные моды мембраны — поперечный изгиб и наклон липидных молекул. Энергия розетки вычислялась в квадратичном приближении по этим деформациям. Белковая часть розетки слияния аппроксимировалась сплошным кольцом, отклоненным на малый угол  $\alpha$  от нормали к поверхности мембраны.

Получена зависимость энергии розетки от ее радиуса, имеющая минимум. Величина минимальной энергии зависит от параметров задачи и варьируется от 20 до 40  $kT$ . Радиус розетки в этом случае составляет 10 нм по порядку величины. Разработанная теория позволяет оценить характерные параметры задачи, такие, как количество белков в розетке слияния и энергия, затрачиваемая одним белком в процессе формирования структуры монослойного слияния.

## ЭЛЕКТРОВосСТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ НА ГРАНИ Pt(111), МОДИФИЦИРОВАННОЙ АДАТОМАМИ МЕДИ

М.Р. Эренбург<sup>1</sup>, Е.Б. Молодкина<sup>1</sup>, Ю.М. Полукаров<sup>1</sup>, А.И. Данилов<sup>1</sup>,  
J.M. Feliu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4

<sup>2</sup>Institute of Electrochemistry, University of Alicante, Alicante, Spain

Изучено восстановление нитрат-аниона на модифицированной грани Pt(111) в присутствии анионов фона, конкурирующих с нитратом и продуктами его восстановления. В качестве таких анионов были выбраны сульфат, который хорошо адсорбируется на платине и меди, и перхлорат, адсорбция которого значительно слабее.

Исследование проводили на электродах, изготовленных по методу Клавилье. В работе были использованы методы ИК-спектроскопии, циклической вольтамперометрии, а также потенциостатические измерения.

При адсорбции меди на Pt(111) на поверхности ионы восстанавливаются до нейтрального состояния, однако адатомы несут положительный заряд, поскольку электронная плотность смещена в сторону платины. В результате, появление адатомов меди на поверхности платины приводит к индуцированной адсорбции анионов, в некоторой степени компенсирующих заряд монослоя.

Таким образом, в сернокислых растворах на поверхности Pt(111), модифицированной адатомами меди, при  $E < 0.3$  В имеет место индуцированная адсорбция сульфат-иона. Сульфат блокирует адсорбционные места для нитрата на поверхности платины и/или островках эпитаксиального монослоя Cu(1x1), что приводит к торможению процесса восстановления нитрата по сравнению с чистой платиной. Степень ингибирования слабо зависит от заполнения меди и наличия трехмерных кристаллитов меди.

В хлорнокислых растворах на модифицированном электроде происходит индуцированная адсорбция нитрат-иона и его восстановление протекает значительно быстрее, чем на чистой платине (стационарные токи выше на несколько порядков). Было показано, что максимальная активность модифицированного электрода отвечает поверхности Pt(111), на которой сосуществуют островки компактного монослоя Cu(1x1) и небольшое количество трехмерных кристаллитов меди.

Адатымы водорода на платине блокируют адсорбционные участки для нитрат-анионов и подавляют реакции восстановления нитрата даже при умеренных заполнениях, поэтому восстановление нитрата на Pt(111) с участием адатомов H<sub>ад</sub> маловероятно.

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

Зам. председателя конференции – д.х.н. Ю.И.Кузнецов

## **ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНОВ**

**А.В. Агафонкин, Ю.И. Кузнецов**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: agalvl@yandex.ru*

Летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) широко используются для защиты черных и цветных металлов от атмосферной коррозии, так же они находят применение как ингибиторы сероводородной коррозии (СВК). Проблема их усовершенствования остаётся актуальной в связи с повышением экономических и технологических требований. В этом отношении заслуживают внимания азотосодержащие азометиновые соединения (основания Шиффа), технология синтеза которых проста и базируется на доступном сырье.

В работе изучено влияние ЛИК на основе азометина с некоторыми летучими добавками - ИФХАН-67М на коррозию чёрных и цветных металлов в атмосферных условиях. Пары ИФХАН-67М, по-видимому, полимеризуясь на поверхности металла, придают пленке ЛИК определенную гидрофобность и повышенную устойчивость к воздействию конденсирующейся воды. В результате образования таких ультратонких слоев изученные композиции способны защитить от коррозии ряд чёрных и цветных металлов и сплавов даже при жёстких условиях периодической конденсации влаги.

Для изучения кинетики адсорбции-десорбции ингибитора и его компонентов использовался эллипсометрический метод, а особенности электрохимической кинетики исследовали традиционными электрохимическими методами.

Азометиновые композиции как ингибиторы СВК в жидкой и газопаровой фазах изучали при повышенной концентрации сероводорода  $C_{H_2S} = 1$  г/л. N-этанолбутиленимин и его смеси с ТА проявили себя как эффективные ингибиторы от СВК и наводороживания.

## ПАССИВАЦИЯ СТАЛИ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ И ЕГО КОМПОЗИЦИЕЙ С ФЕНИЛУНДЕКАНОАТОМ НАТРИЯ

М.О. Агафонкина, Н.П. Андреева

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: di-marina@bk.ru*

При разработке эффективных пассивирующих составов перспективным направлением является оптимизация смесей известных ингибиторов коррозии, например, 1,2,3-бензотриазола - БТА ( $C_6H_5N_3$ ) и фенилундеканоата натрия ФУН - ( $C_6H_5(CH_2)_{10}COONa$ ). В связи с этим исследовали электрохимические и адсорбционные свойства их смеси в боратном буфере (рН 7.4), содержащем 10 ммоль/л NaCl.

Показано, что смесь обладает лучшим пассивирующим действием, чем её компоненты. При  $C_{\text{смеси}} = 0,28$  ммоль/л происходит пассивация низкоуглеродистой стали, в то время как для БТА эта концентрация гораздо выше  $\approx 4,5$  ммоль/л.

Поскольку пассивирующая способность соединений связана с их адсорбцией на железе, изучили ее в катодной ( $E = -0.65$  В) и анодной ( $E = 0.2$  В) области потенциалов эллипсометрическим методом. На восстановленной и окисленной поверхности адсорбция БТА+ФУН описывается уравнением Фрумкина:  $VC = \{[\theta/(1-\theta)]\} \exp(-2 \cdot a \cdot \theta)$ .

На восстановленной поверхности смесь адсорбируется в области более низких концентраций и образует двухслойную пленку. Из анализа величин аттракционных постоянных рассчитано, что слой, прилегающий к поверхности электрода, состоит преимущественно из анионов ФУН и его ассоциатов с БТА, а «наружный»- образован БТА. Рассчитано, что при адсорбции смеси на пассивном железе ( $E = 0.2$  В) происходит притягательное взаимодействие не между однородными частицами адсорбата, а анионами ФУН с БТА.

Выявленные закономерности легли в основу метода двухстадийной пассивации стали, которая показала более эффективную защиту от атмосферной коррозии в условиях жестких коррозионных испытаний (100%-ная влажность воздуха и ежесуточная конденсация влаги).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Грант № 07-03-00-359-а и Программы ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов и радиоэкологической безопасности».



## **ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОМПОЗИЦИЯМИ МЕФЕНАМИНАТА НАТРИЯ С ОЛЕАТОМ И N-ОЛЕИЛСАРКОЗИНАТОМ НАТРИЯ**

**Я.Г. Бобер**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: Janab@inbox.ru*

Эффективным ингибитором коррозии металлов в нейтральных средах является ИФХАН 25 [1], представляющий собой смесь фенилантранилата  $C_6H_5NHC_6H_4COONa$  (ФАН) и олеата натрия  $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COONa$  (ОЛН). Для повышения эффективности данной композиции вместо ФАН вводится обладающий лучшими пассивирующими и защитными свойствами мефенаминат натрия  $[2,3(CH_3)_2C_6H_3NH]C_6H_4COONa$  (МЕФН), являющийся производным ФАН. Кроме того, еще одним возможным способом повышения эффективности может быть введение соли другой олеилкарбоновой кислоты - N-олеилсаркозината натрия  $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2COONa$  (ОСН).

ОСН и его композиция с МЕФН по пассивирующим свойствам превосходит ОЛН и его композицию с МЕФН (ИФХАН 25М), но при защите от локального растворения более эффективным является ОЛН по сравнению с ОСН и композиция ИФХАН 25М по сравнению с МЕФН+ОСН. В связи с этим проведены исследования по изучению адсорбции представленных ингибиторов на поверхности железа зонной плавки и низкоуглеродистой стали Ст3 из нейтрального боратного буферного раствора при  $E = -0,65$  В и  $E = 0,2$  В эллипсометрическим методом.

Показано, что различия в пассивирующем и защитном действии ингибиторов объясняются разницей в их адсорбции на железе зонной плавки и низкоуглеродистых сталях. При переходе от железа зонной плавки к низкоуглеродистым сталям адсорбционная способность ОЛН падает, а ОСН, напротив увеличивается. Для адсорбции каждого соединения определен вид изотермы, значения адсорбционных постоянных и свободные энергии адсорбции.

Литература:

1. Yu. I. Kuznetsov. Organic inhibitors of corrosion of metals. 1996. Plenum Press. New York. 283 p.

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И ПОТЕНЦИАЛА НА СКОРОСТЬ РОСТА КОРРОЗИОННОЙ ТРЕЩИНЫ В СТАЛИ X70**

**Р.И. Богданов, А.И. Маршаков, .Э. Игнатенко**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
e-mail: mar@ipc.rssi.ru*

Аварии магистральных трубопроводов по причине КРН при рН близком к нейтральному продолжаются более 20 лет. В настоящей работе изучается влияние состава электролита и потенциала на скорость роста трещины в трубной стали X70, с целью установления ведущего механизма КРН при близко-нейтральном рН.

Скорость роста трещины определяли используя измерение сопротивления образцов. Скорость абсорбции водорода измеряли методом электрохимической десорбции. Цитратный буфер (рН 5.5) и смесь грунтового электролита NS-4 и боратного буфера с рН 6-8 использовали как фоновые растворы при статическом и циклическом нагружении соответственно. В фоновые растворы добавляли вещества, изменяющие скорости анодного растворения (АР) и абсорбции водорода (АВ) железом.

Влияние состава электролита на скорость роста трещины зависит от их влияния на скорости процессов АР и АВ. Сульфид и фосфат ионы, которые стимулируют оба процесса, ускоряют распространение трещины. Ингибиторы АР и АВ (бензотриазол) уменьшают скорость роста трещины. Влияние стимуляторов АР (роданид- и йодид-ионов, тиомочевина) может быть различным. Это связано с их различным влиянием на скорость АВ: роданид-ион значительно замедляет процесс, в то время как йодид-ион практически не влияет на него. Добавление тиомочевины замедляет ход распространения трещины в цитратном буфере, но ускоряет его в боратном растворе. Этот факт согласовывают с различным влиянием тиомочевины на скорость АР в этих средах.

Анодная поляризация железа ускоряет, а катодная замедляет скорость роста трещины. Только в растворах содержащих промоторы наводороживания, значительное отрицательное смещение потенциала увеличивает скорость роста трещины.

Полученные данные свидетельствуют, что ведущим механизмом КРН трубной стали X70 вблизи потенциала коррозии является анодное растворение металла в вершине трещины. Влияние промоторов АВ на распространение трещины могло быть связано с активирующим влиянием атома водорода на анодное растворение железа.

## **О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКСИДИРОВАНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ**

**Д.С. Булгаков**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: bulgakovdm-ipc@yandex.ru*

Оксидирование, т.е. формирование защитного магнетитного покрытия (МП) на сталях, позволяет не только придать их поверхностям декоративный вид, но и повысить коррозионную стойкость в относительно мягких условиях влажной атмосферы. Конверсионные МП на стали в настоящее время получают методом воронения в концентрированном растворе щелочи с добавками окислителей при температуре 135-160°C, что является неудовлетворительным как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Нами были проведены исследования, направленные на установление влияния солей различных металлов на толщину и коррозионную стойкость покрытий, формируемых на стали, а также возможность снизить температуру ванны оксидирования.

Показано, что при оксидировании в растворе нитрата аммония с добавками других солей, существенное влияние на защитные свойства и толщину покрытия оказывает ионный радиус катиона. Чем меньше радиус, тем более коррозионно-стойким является покрытие. Это происходит за счет того, что, при внедрении в покрытие, катион с радиусом меньшим, чем у  $Fe^{2+}$ , меньше искажает кристаллическую решетку магнетита. Установлено, что введение, разработанной нами, добавки УРМП-5 в аммиачно-нитратный раствор позволяет получить покрытие хорошего качества не только при 98, но и при 70°C. При снижении температуры конвертирующего раствора толщина МП уменьшается незначительно. Небольшие концентрации УРМП-5 существенно влияют на снижение скорости парциальных электрохимических реакций при исследованных температурах. Результаты ускоренных коррозионных испытаний показали, что за счет введения модифицирующей добавки возможно 2-кратное увеличение коррозионной стойкости стали с МП в горячей «мягкой» воде.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ОХНМ РАН в рамках программы фундаментальных исследований «Новые подходы к коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологическая безопасность» и Подпрограммы Президиума РАН «Создание новых конструкционных и функциональных материалов на базе нанотехнологий».

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО CVD СИНТЕЗА КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА**

**В.Л. Гончаров**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: gontcharov@ipc.rssi.ru*

Проведено систематическое исследование системы  $WF_6-H_2$ -углеродсодержащий прекурсор с целью определения равновесных конденсированных и газовых состояний, при различных внешних условиях: температуры, состава исходных реагентов и общего давления. Расчёт термодинамических параметров производился посредством модифицированной программа “Астра-4” [1], в основе которой использован принцип нахождения максимума энтропии изолированной термодинамической системы. Экспериментально была установлена зависимость скорости осаждения основных карбидных фаз (моно-, полу- и субкарбида вольфрама) от общего давления реакционной смеси в интервале 0.1-20 кПа. Выявлено, что соотношение пропана к водороду в реакционной смеси, в основном, контролирует синтез карбида той или иной стехиометрии. Кажущаяся энергия активации процесса осаждения карбидных фаз различна и составляет величину 27,9 кДж/моль для WC, 36,1 кДж/моль для  $W_2C$  и 55,1 кДж/моль для  $W_3C$ . При исследовании механизма кристаллизации основное внимание было уделено теоретическому исследованию гомо- и гетерогенных элементарных стадий в смеси  $WF_6$ ,  $H_2$  и  $C_3H_8$ . Расчет проводился с использованием термодинамического приближения к теории переходного состояния (ТПС), которое предполагает создание переходного комплекса в газовом и адсорбированном состоянии. Показано, что в цепи химических реакций основную роль играют реакции комплексообразования низших фторидов вольфрама на поверхности, а при синтезе карбидов – фторуглеводороды. Сильные латеральные взаимодействия в слое адсорбированных частиц значительно влияют на кинетику химических превращений и рост карбидных пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-08-00182)

### Литература

1. Б.Г. Трусов, Моделирование химического и фазового равновесий при высоких температурах (АСТРА-4/pc), (МГТУ им. Н.Е.Баумана) Москва, 1994

## **БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ЛИТИЙСОДЕРЖАЩЕМ АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 1424**

**Ю.М. Зимина**

*ИФХЭ РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: zimina\_ifhan@bk.ru*

Легирование литием снижает удельный вес сплавов и повышает их удельную прочность, поэтому применение литийсодержащих сплавов позволяет улучшить эксплуатационные характеристики изготовленных из них конструкций и приборов. В данной работе был изучен процесс оксидирования литийсодержащего алюминиевого сплава 1424 в щелочных конвертирующих составах. Ранее в нашей лаборатории были разработаны щелочные конвертирующие составы (КС) ИФХАНАЛ-1 и ИФХАНАЛ-3. Оксидирование в таких КС сплавов системы Al-Mg и Al-Mg-Si позволяет получить на их поверхности конверсионные покрытия (КП), не уступающие по защитным свойствам хроматным.

С использованием коррозионно-электрохимических и физических методов изучения поверхности показано, что модифицирование молибдатсодержащего конверсионного состава ИФХАНАЛ-1 комплексами и ингибиторами коррозии позволяет получать на сплаве 1424 конверсионные покрытия, превосходящие по защитным свойствам хроматные покрытия. При введении в КС ИФХАНАЛ-1 комплекса наблюдается интенсификация растворения сплава, а КП, по результатам рентгеноспектрального микроанализа, обедняются оксидами магния и обогащаются оксидами молибдена. Снижение скорости растворения сплава достигается введением в КС органического серосодержащего ингибитора (альтакс, 5 г/л). Установлено, что данный ингибитор способен не только снижать скорость растворения фазовых составляющих сплава, но и внедряться в состав КП в виде труднорастворимых комплексов с цинком. Такая модификация КС повышает защитные свойства получаемых покрытий.

Оксидирование сплава 1424 в бесхроматном растворе ИФХАНАЛ-3 с последующим наполнением в растворах ингибиторов обеспечивает высокие защитные свойства получаемых КП. Изучено влияние буферизирующих добавок в ингибированных растворах наполнения КП. Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана подтверждают данные электрохимических исследований. Разработанные КП превосходят стандартное хроматное. По результатам испытаний на образцах с обработкой ИФХАНАЛ-1 и ИФХАНАЛ-3 не было обнаружено питтингов более 500 часов.

## ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ В ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

**Р.В. Игошин**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: igoshin\_rv@mail.ru*

Значительная часть нефтепромыслового оборудования эксплуатируется в условиях высокой коррозионной агрессивности сред. Наибольшему разрушению от коррозии подвергается оборудование и коммуникации систем поддержания пластового давления (ППД).

В [1] было показано, что промышленно-используемые ингибиторы оказались малоэффективны в высокоминерализованных средах, не содержащих  $H_2S$ , не подтвердилась и эффективность многих водорастворимых ингибиторов. Наибольшего защитного эффекта удалось достичь при использовании смеси фосфонатов и композиций на их основе [2], которые подавляют катодную реакцию на стали и в отличие от анодных ингибиторов снижают опасность локализации коррозии. Эти результаты позволяли надеяться, что новый ингибитор (ИФХАН-45) найдет применение на практике. В связи с этим изучалась более подробно защитное действие ингибиторов при более длительных испытаниях и повышенных температурах.

Испытания проводили в U-образной ячейке ( $U = 0,8$  м/с) в растворе, моделирующем пластовые воды нефтяных месторождений «Коми-Лукойл». Потенциодинамические поляризационные кривые снимали по ранее описанной методике [2].

Установлено, что при увеличении времени испытания до (24 ч) эффективность композиции не уменьшается  $Z \approx 90\%$ , а повышение концентрации ингибитора до  $C_{ин} = 200$  мг/л усиливает защитный эффект. Это дает возможность использование в технологии защиты стальных трубопроводов и оборудования «ударной» обработки ингибитором с последующим снижением  $C_{ин}$ . При повышении температуры (до  $t = 80^{\circ}C$ ) защитное действие остаются довольно высоким ( $Z > 80\%$ ), хотя и несколько снижается. При этом наблюдается существенное замедление не только катодной, но и анодной реакции растворения стали.

### Литература

1. Вагапов Р.К., Игошин Р.В., Кузнецов Ю.И., Цирульникова Н.В. // Практика противокоррозионной защиты. 2009. №3 (53). С. 19-26.
2. Игошин Р.В., Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К., Цирульникова Н. В. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 6. С. 33-38.

## **ИНГИБИРОВАНИЕ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ ЛЕТУЧИМИ АМИНАМИ**

**Р.В. Кашковский, Ю.И. Кузнецов**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: KashkovskiyRV@rambler.ru*

Высокая коррозионность влажного природного и попутного газов по отношению к промышленному оборудованию и трубопроводам объясняется присутствием в них агрессивных компонентов, в частности  $H_2S$ . Он стимулирует не только коррозию, но и наводороживание стали и, как следствие этого, её коррозионное растрескивание металла. Из методов борьбы с сероводородной коррозией (СВК) именно ингибиторная защита получила широкое применение на стадиях добычи и первичной переработки углеводородного сырья.

В связи с тем, что широко используемые контактные ингибиторы не всегда могут быть нанесены на внутренние поверхности трубопроводов и оборудования, контактирующими с агрессивной газопаровой фазой, интерес вызывают летучие ингибиторы коррозии (ЛИК). Они способны самопроизвольно достигать защищаемой поверхности и, адсорбируясь на ней, создавать самоорганизующиеся защитные слои.

В работе изучено влияние химической структуры более 30 летучих аминов, рН и концентрации  $H_2S$  в коррозионной среде на коррозии и наводороживание сталей в жидкой и газопаровой фазах. Показано, что эффективная защита углеродистых сталей в паровой фазе (до 15 об.%  $H_2S$ ) может быть достигнута некоторыми летучими вторичными (ВА) и третичными (ТА) аминами. Выявлены преимущества и недостатки предлагаемых ЛИК и намечены пути дальнейшего совершенствования методов их использования на практике.

## **БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ В95 С РАЗЛИЧНОЙ ТЕРМООБРАБОТКОЙ**

**Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: oleynik@ipc.rssi.ru*

Высокопрочный алюминиевый сплав В95 относится к системе Al-Mg-Cu-Zn. Эти сплавы обладают невысокой коррозионной стойкостью, как в атмосферных, так и в водных средах, но заметно превосходят по аналогичным характеристикам высокопрочные сплавы других систем. В процессе термообработки сплавов системы Al-Mg-Zn-Cu происходят сложные структурные изменения, которые оказывают большое влияние на свойства полуфабрикатов. Одним из эффективных методов защиты этого сплава является формирование хроматных конверсионных покрытий. Однако их применение постоянно ограничивается из-за высокой токсичности хроматных конвертирующих растворов. Нами показана возможность получения бесхроматных конверсионных покрытий на медьсодержащих алюминиевых сплавах системы Al-Mg-Cu и сплаве В95 в отожженном состоянии в щелочных растворах молибдатов, модифицированных различными окислителями и ингибиторами коррозии. В исследованных конвертирующих составах образуются покрытия с высокими защитными свойствами. В связи с этим представлялось интересным изучение химического окисления в таких конвертирующих составах алюминиевого сплава В95 с различной термообработкой.

Коррозионными и электрохимическими методами изучена кинетика формирования конверсионных покрытий на сплаве В95 с термообработками Т1, Т2 и Т3 в щелочных молибдатно-метаборатных конвертирующих составах и их защитные свойства в хлоридных растворах. Показано, что защитные свойства таких покрытий снижаются при термообработке сплава В95 (Т1-Т3) из-за формирования более дефектной, по сравнению с отожженным сплавом (М), гетерооксидной структуры. Установлено, что окисление термообработанных сплавов В95 в разработанном конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 приводит к формированию конверсионных покрытий с повышенной адсорбционной способностью. Наполнение таких покрытий в растворах ингибиторов коррозии резко повышает их защитную способность в хлоридсодержащих средах. Коррозионные испытания полученных покрытий в камере солевого тумана по ГОСТ 9.913 показали их высокую эффективность.



## ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ СУЛЬФАТА НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ НА МОНОКРИСТАЛЛЕ Ag(111)

**А.А. Рыбин, М.Р. Эренбург**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: andrewrybin@rambler.ru*

Изучено влияние специфической адсорбции сульфата на скорость электрокристаллизации меди на монокристалле Ag(111) с использованием циклической вольтамперометрии, метода потенциостатических транзиентов тока и сканирующей зондовой микроскопии. Зарождение и рост кристаллитов меди производили в кислых перхлоратных растворах с добавками серной кислоты. В присутствии сульфата скорость электроосаждения меди на Ag(111) значительно выше, чем в перхлорате. Это объясняется смещением потенциала плотной части двойного электрического слоя в область менее положительных значений в результате специфической адсорбции электроотрицательных анионов сульфата (локальные электростатические эффекты), тем самым облегчая процесс переноса заряда при электроосаждении меди.

С увеличением концентрации сульфата в растворе вплоть до 0.1 М, количество осадка меди на монокристалле Ag(111), полученного при одинаковых условиях (перенапряжение и длительность осаждения), растет. Дальнейшее увеличение концентрации не приводит к значительному изменению массы осадка.

С использованием моделей Шарифкера-Мостани и Шарифкера-Хиллса для диффузионно-контролируемого роста полусферических кристаллитов рассчитаны параметры нуклеации меди на монокристалле Ag(111), а также проведено сравнение экспериментальных транзиентов осаждения меди с модельными. Расчет показал, что по мере увеличения концентрации сульфата в растворе процесс протекает при более низких катодных перенапряжениях, а размер критического зародыша увеличивается.

Структуру и морфологию эпитаксиальных осадков меди контролировали при помощи атомно-силовой микроскопии. В результате непосредственного подсчета кристаллитов на АСМ изображениях получили величину количества зародышей,  $N=6.48 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ , на 3 порядка превышающую теоретически рассчитанное число активных центров, что по-видимому обусловлено смешанным режимом роста кристаллитов меди (диффузия + разряд) в изученной системе.

## **АДСОРБЦИЯ 2-МЕРКАПТОБЕЗОТИАЗОЛА НА МЕДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ НЕЙТРАЛЬНОГО ФОСФАТНОГО РАСТВОРА**

**И.А. Селянинов**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: selyaninov\_ia@mail.ru*

2-Меркаптобензотиазол (МБТ) давно известен как ингибитор коррозии меди в нейтральных фосфатных средах, однако природа его действия исследована мало.

Поляризационные исследования меди в нейтральных водно-спиртовых растворах без и с добавками 2-МБТ показали, что кривая изменения плотности тока при потенциале 0,2 В (Н.В.Э.) в зависимости от логарифма концентрации 2-МБТ имеет S-образный вид. При добавлении 2-МБТ и увеличении его концентрации до 0,625 ммоль/л значение плотности тока практически не изменяется, а дополнительное введение МБТ (до 0,69 ммоль/л и более) приводит к полной пассивации меди, при этом на поверхности меди формируются защитные пленки.

Для исследования количественного и качественного состава пленок, формирующихся на поверхности меди в присутствии МБТ, использовался метод РФЭС. Были проанализированы спектры C1s, O1s, N1s, S2p, Cu2p, Cu3p, P2p электронов, а также спектры Оже-переходов CuLMM. Исследования показали, что в случае выдержки образцов меди в фосфатном растворе, не содержащем добавок ингибитора, на поверхности меди формируется слой фосфата меди (II), о чем свидетельствуют пики Cu2p и P2p электронов, а добавление ингибитора даже в небольшой концентрации (0,625 ммоль/л) препятствует формированию фосфата. Однако ингибитор на поверхности при этом накапливается лишь в следовых количествах. Увеличение концентрации (более 0,69 ммоль/л) МБТ приводит к увеличению концентрации азота с серы в поверхностных пленках. Состав пленок при этом не зависит от концентрации МБТ в растворе. Толщина пленок при этом составляет 6-8 нм. Из анализа спектров CuLMM переходов в зависимости от времени выдержки в растворе, содержащем 0.69 ммоль/л МБТ следует, что на поверхности медного электрода формируется комплекс Cu(МБТ).

Необходимо отметить, что присутствие МБТ в растворе приводит к полному удалению фосфата с поверхности, оставляя только комплекс, имеющий вероятно полимерную структуру, которая гарантирует эффективные защитные свойства пленки.

## **ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ИНГИБИТОРАМИ ИФХАН-39 И ФОСФОНАТАМИ**

**А.А. Чиркунов**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: chirkunov@inbox.ru*

Эффективным способом защиты металлических изделий от атмосферной коррозии в период хранения является нанесение на их поверхность ингибиторов коррозии, способных перевести металл в устойчивое пассивное состояние [1]. Водные составы серии ИФХАН-39 были разработаны в качестве более экологичной замены ингибированных масел, хроматных и нитритных композиций, и предназначены для защиты от атмосферной коррозии черных и цветных металлов без покрытия или с оксидными и фосфатными покрытиями. При пассивации изделий в растворах ИФХАН-39 на их поверхности образуются тончайшие, невидимые невооруженным глазом пленки, толщина которых, в зависимости от метода обработки может меняться в пределах 20 нм — 0.1 мм [2]. Столь малая толщина покрытий позволяет избежать проблем, связанных с расконсервацией, особенно в тех случаях, когда изделие идет под окраску.

Электрохимическими и коррозионными методами проведены сравнительные испытания составов ИФХАН-39 при защите металлов от атмосферной коррозии на примере стали Ст3, а также изучено влияние некоторых модификаторов на их защитные свойства.

Показано, что ИФХАН-39 способны защищать металл не только в условиях периодической конденсации влаги, но и в случае промывки запассивированных образцов, что говорит о ярко выраженном защитном последствии. Разработана новая модификация ИФХАН-39, более эффективно защищающая металл при имитации атмосферных осадков.

Фосфонаты широко известны как ингибиторы коррозии в водных средах, однако, они также могут эффективно пассивировать поверхность низкоуглеродистой стали и предотвращать атмосферную коррозию [3]. Показано, что пассивирующую способность цинкового комплекса ОЭДФЦ можно повысить добавками ингибиторов гетероциклического ряда.

### Литература

1. Кузнецов Ю.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 79 -93
2. Кузнецов Ю.И., Подгорнова Л.П., Гаврилова С.В. // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 10. С. 24-28
3. Кузнецов Ю.И., Зинченко Г.В., Казанский Л.П., Андреева Н.П., Макарычев Ю.Б. // Коррозия: материалы, защита. - 2006. - № 9. - С. 21-36.

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

Зам. председателя конференции –  
член-корреспондент РАН Б.Г. Ершов

## КОЛЛОИДНАЯ МЕДЬ И ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ С ИОНАМИ СЕРЕБРА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

**Е.В. Абхалимов**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: Abkhalimov@ipc.rssi.ru*

Изучен процесс взаимодействия коллоидной меди с ионами серебра в водных растворах. Получены наноструктурные смешанные наночастицы меди и серебра.

Взаимодействие наночастиц меди с ионами серебра приводит к образованию наночастиц серебра. Восстановление ионов  $\text{Ag}^+$  происходит на поверхности частиц меди. При этом процесс протекает через промежуточную стадию образования контактной пары «медь-серебро». Реакцию ионов  $\text{Ag}^+$  с наночастицами меди проводили последовательно добавляя порции ионов серебра ( $5 \times 10^{-5}$  М) к коллоидному раствору ( $2.1 \times 10^{-4}$  М по атомам меди). Последовательное добавление порций ионов  $\text{Ag}^+$  приводило к появлению полосы поглощения при 400 нм, принадлежащей наночастицам серебра и, одновременно, к уменьшению интенсивности полосы поглощения коллоидной меди при 565 нм и увеличению интенсивности полосы поглощения  $\text{Cu}^{2+}$  при 272 нм. Изменение концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  сопровождалось строго пропорциональным изменением интенсивностей вышеуказанных полос. Исчезновение полосы при 565 нм происходит только при полном окислении меди серебром.

В присутствии "затравки" наночастиц серебра (средний размер 6 нм) и при одновременном радиационно-химическом восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдается образование биметаллических наночастиц  $\text{Ag}_{\text{core}}\text{Cu}_{\text{shell}}$ . Установлено, что интенсивность полосы поглощения серебра уменьшется и смещается в УФ область вследствие оттягивания электронного газа от меди к серебру. Полное исчезновение полосы наблюдается при формировании на поверхности наночастиц серебра примерно 5 слоев меди. Были получены частицы  $\text{Ag}_{\text{core}}\text{Cu}_{\text{shell}}$  с мантией, содержащей более 13 слоев меди. В оптическом спектре при этом фиксировалось поглощение коллоидной меди при 565 нм. При одновременном восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с участием гидратированных электронов, способных восстанавливать медь до атомов  $\text{Cu}^0$ , также предпочтительно происходит образование наночастиц с core-shell структурой.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант РФФИ № 07-03-00383).

## **СПОСОБ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПОРИСТЫХ И СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ**

**А.М. Егорин, В.А. Авраменко, С.Ю. Братская**

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток  
e-mail: egorin@ich.dvo.ru*

Разработан принципиально новый метод селективной очистки материалов от долгоживущих радионуклидов цезия и стронция. Способ заключается в иммобилизации наноразмерных кристаллов селективных сорбентов коллоидно-устойчивыми полимерными эмульсиями. Для очистки от радионуклидов цезия использовались наноразмерные частицы ферроцианидов переходных металлов, для очистки от стронция сульфат бария/кальция. Полученная система может длительное время сохранять свою коллоидную устойчивость, а также легко протекать через пористую или сыпучую структуру очищаемого материала, без фильтрации. После процедуры дезактивации наноразмерные частицы сорбентов легко отделяются от раствора, с помощью флокулянтов. При коагуляции оптическая плотность раствора параллельно снижается с активностью раствора, полученный таким образом осадок локализует радионуклиды в небольшом объеме. Получена связь величины дзета-потенциала и размера частиц, с коллоидной стабильностью полученных сорбентов.

На примере дезактивации ионообменных смол и цеолитов показано, что сочетание высокой коллоидной стабильности и проникающей способности наноразмерных сорбентов с высокой селективностью и легкостью их извлечения из растворов позволяет рекомендовать разработанные системы для дезактивации радиационно-загрязненных материалов.

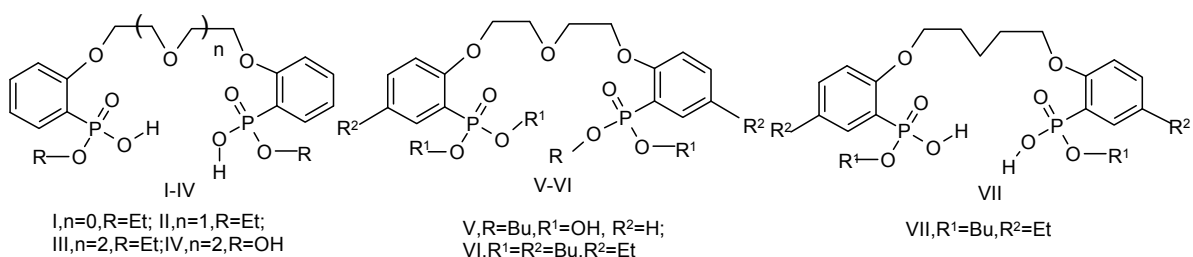
## ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОДАНДОВ НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ, ЛАНТАНИДАМ И ЦЕЗИЮ

А.А. Казаченко<sup>1</sup>, А.М. Сафиулина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
119991 Москва Миусская пл., 3  
e-mail: ann\_kaza4enko@mail.ru

<sup>2</sup>ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: alfiya\_safulina@mail.ru

В настоящее время одним из важных направлений в радиохимии является моделирование новых эффективных и селективных реагентов для извлечения элементов из многокомпонентных водных растворов. Фосфорилсодержащие ациклические аналоги краун-эфиров (поданды) являются перспективными экстрагентами, благодаря своей доступности, высокой эффективности и возможности целенаправленного регулирования комплексообразующих свойств путем изменения их структуры. В этой работе изучена экстракционная способность фосфорилсодержащих подандов соединений (I - VII) по отношению к U(VI), Th(IV), Cs и La(III) из азотнокислых растворов.



Анализ взаимосвязи структуры фосфорилсодержащих подандов (I - III) и их эффективности при экстракции Th(IV), U(VI), и La(III) из азотнокислых растворов показал, что значения коэффициент распределения металла зависит от конечного числа донорных центров (n) в полиэфирной цепи лиганда. Введение этильных радикалов в терминальную часть молекулы экстрагента приводит к существенному увеличению экстракционной способности. Таким образом, мы обнаружили, что соединения (II) является высокоэффективным селективным экстрагентом для Th(IV) в азотнокислой среде. А также нами найдены эффективные условия по извлечению Cs из нейтральных сред.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-03-12153-офи

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И АЛЮМИНАТНЫХ ВЯЖУЩИХ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОСОЛЕВЫХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

**О.А. Кононенко, В.В. Милютин, В.М. Гелис**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: koa1978@mail.ru*

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по включению высокосолевых модельных растворов (МР), имитирующих кубовые остатки (КО) АЭС с реакторами типа РБМК и ВВЭР, в матрицы на основе минерально-цементного вяжущего (МЦВ) и алюмината кальция (АК).

Минерально-цементное вяжущее состоит из портландцемента и минеральных добавок (МД), взятых в количестве 6-50% от массы цемента. Показано, что химическая природа, размер и форма частиц МД в составе МЦВ оказывают существенное влияние на прочность и сорбционные характеристики отверждённых компаундов. Сформулированы принципы подбора селективных сорбентов для связывания цезия в компаундах с участием портландцемента. Наиболее эффективные МД – диатомит и кремнезёмсодержащие наноматериалы – микрокремнезём ( $d \sim 100$  нм) и аэросил ( $d \sim 40$  нм); при их использовании получают компаунды с наполнением по солям до 26%. Наилучшие сорбенты - композиционные ферроцианиды никеля-калия.

Алюминат кальция представляет собой материал состава  $\text{CaO} \cdot (1,5-1,7)\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для получения прочных компаундов при водо-вяжущем соотношении свыше 0,5 необходима добавка гипса в количестве 5-25% от общей массы вяжущего. В качестве сорбентов на цезий наиболее эффективны бентонит и диатомит, модифицированные поверхностно-активными веществами катионной природы для улучшения совместимости сорбента с гипсо-алюминатной матрицей. На основе гипсо-алюминатного вяжущего можно получить компаунды с содержанием солей до 28%.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что матрицы на основе МЦВ и АК весьма перспективны для иммобилизации высокосолевых жидких радиоактивных отходов.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ МОЛИБДАТА ЦИРКОНИЯ В ХОДЕ РАСТВОРЕНИЯ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

**Н.Г. Кравченко**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: kravchenko87@inbox.ru*

Образование осадков на основе молибдена и циркония наблюдается на стадиях растворения и осветления растворов отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Образование таких осадков затрудняет процесс осветления раствора топлива. Присутствие растворимых и коллоидных частиц Mo(VI) и Zr(IV) в растворах оказывает негативное влияние на выделение урана и плутония в первом экстракционном цикле процесса переработки. Кроме этого, существует вероятность замещения Zr(IV) в осадках молибдата циркония на Pu(IV), что может привести к потерям плутония и образованию критической массы в процессе растворения ОЯТ.

В представляемой работе определены потенциалы и скорости коррозии металлического молибдена в 0,5 – 6,0 моль/л HNO<sub>3</sub> и константы скорости растворения металлического молибдена в растворах 0,5 – 5,0 моль/л HNO<sub>3</sub>. С помощью полярографического анализа показано, что доля Mo(VI) в образующихся растворах составляет 50 – 90 % и увеличивается с ростом концентрации HNO<sub>3</sub>.

Исследовано образование осадков молибдата циркония в растворах, имитирующих растворы ОЯТ с выгоранием как 40 ГВт\*сутки/тонну, содержащих 500-800 г/л U(VI) в 1,5-3 моль/л азотной кислоте. Определено влияние условий осаждения на выход и фазовый состав осадков. Показано, что основной образующейся фазой является ZrMo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Выход осадка увеличивался с ростом концентрации HNO<sub>3</sub> от 1,45 до 3,0 моль/л и мало зависел от температуры. В присутствии ионов F<sup>-</sup> наблюдалось образование второй фазы – гидратированного фторида Zr(IV).

Получены первые результаты растворения твёрдого молибдата циркония в растворах 1 М карбоната и гидрокарбоната натрия.

## РАЗЛОЖЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ ОЗОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**Ю.О. Лагунова, А.Ф. Селиверстов, Б.Г. Ершов**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: Lagunovau@mail.ru*

Переработка жидких радиоактивных отходов (ЖРО) радиохимических предприятий и атомных электростанций (АЭС) является одной из актуальных задач в области охраны окружающей среды. Данная работа посвящена изучению деструкции щавелевой кислоты с использованием концентрированного озона в растворах, соответствующих по своему составу технологическим растворам, наиболее часто используемым при дезактивации оборудования.

Установлены зависимости изменения концентрации щавелевой кислоты, озона и рН растворов от времени озонирования раствора. Отмечено появление двух участков поглощения озона на озонограммах при любых условиях эксперимента, первый из которых связан с окислительным разложением щавелевой кислоты, а второй - со взаимодействием озона с продуктами деструкции щавелевой кислоты. Установлено, что наиболее эффективно разложение щавелевой кислоты происходит в щелочной среде. Однако, с увеличением температуры до 60-70 °С, наряду с увеличением скорости озонлиза, наблюдается значительное снижение зависимости эффективности процесса от рН раствора. Показан экстремальный характер зависимости эффективности процесса окисления щавелевой кислоты озоном от температуры. При этом максимальная эффективность процесса зависит от рН среды и составляет: 50 °С при рН 10, 70 °С при рН 2,0 и 60 °С при проведении процесса в среде азотной кислоты (3 М).

Исследовано влияние концентрации озона в озono-кислородной смеси (ОКС) на эффективность окисления щавелевой кислоты. Показано, что с увеличением концентрации озона, время необходимое для окисления щавелевой кислоты пропорционально снижается.

Установлены расходы озона на окислительное разрушение 1 г щавелевой кислоты при различных рН и температуре раствора. Показано, что зависимость расхода озона на окисление щавелевой кислоты имеет минимум при 50-60 °С.

## ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ Np(V) НА МИНЕРАЛАХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

**А.В. Михайлина**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: Alevtina\_fly@mail.ru*

Породы, вмещающие глубинные хранилища жидких радиоактивных отходов являются основным защитным барьером на пути распространения радионуклидов. Безопасность существования таких хранилищ зависит в значительной степени от поглощающих свойств породообразующих минералов. На Сибирском химическом комбинате отходы удаляют в проницаемые водонасыщенные геологические горизонты, сложенные осадочными породами, содержащими: кварц, полевые шпаты, биотит, мусковит, монтмориллонит, каолинит, хлорит, сидерит и другие.

Целью работы является установление форм нахождения Np(V) на породах, вмещающих глубинные хранилища в связи с тем, что  $^{237}\text{Np(V)}$  является одним из наиболее мобильных долгоживущих радионуклидов ( $T_{1/2} = 2.14 \cdot 10^6$  лет). Для этого был охарактеризован образец породы, отобранной из глубинного хранилища и минералы, входящие в ее состав, определены значения коэффициентов распределения для нептуния (V) и формы его нахождения на поверхности твердых фаз. Идентификацию минералов проводили с использованием рентгеновской дифракции, химического анализа и оптической микроскопии.

Для оценки сорбционных свойств определены площади поверхности минералов и породы, емкости их катионного обмена и значения  $\zeta$ -потенциалов суспензии частиц в растворе. Эти показатели коррелируют с сорбционными свойствами, которые уменьшаются в ряду: монтмориллонит > каолинит = порода > сидерит > биотит = хлорит > мусковит > микроклин > кварц.

Кинетические эксперименты показали, что в анаэробных условиях сорбция нептуния на Fe(II)-содержащих минералах может превышать сорбцию в аэробных условиях. Это было обнаружено для биотита и сидерита, для которого сорбция может достигать 100%, но не обнаружено для хлорита. С использованием методики Моргенштерна и Чоппина (десорбция и последующая экстракция), было показано, что в анаэробных условиях на поверхности биотита 35% нептуния находится в виде Np(IV), а на поверхности сидерита — около 95%. В аэробных условиях нептуний на этих минералах не восстанавливается. Минералы, не содержащие Fe(II), не восстанавливают Np(V) независимо от условий, что было подтверждено методами экстракции и рентгеновской электронной спектроскопии.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ УРАНА(VI) С ПИРИДИН- И БЕНЗОЛКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

А.А. Левцова, В.С. Кожухов, Г.Б. Андреев, И.Г. Тананаев

ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: levtsovaa.a@mail.ru

Актуальная в наше время проблема реабилитации территорий загрязненных радионуклидами приводит к необходимости построения моделей поведения долгоживущих радионуклидов в условиях окружающей среды. В том числе для решения этой проблемы необходимо изучение миграционной способности актинидных элементов. Их миграционное поведение зависит от условий нахождения в природных объектах и связано с селективным связыванием радионуклидов с биоорганическими молекулярными лигандами и/или комплексообразующими ионами. Такими комплексообразующими веществами являются, в том числе, гуминовые кислоты, в состав которых входят ароматические фрагменты с карбоксильными и гидроксильными функциональными группами – дипиколиновая (DPA), *m*-гидроксикарбоновая (*m*-HBA) и *o*-метоксикарбоновая (*o*-MBA) кислоты. Поэтому важной научной задачей является синтез и определение кристаллических структур образуемых при этом комплексов.

В ходе исследований нами было получено и исследовано 10 комплексов урана(VI) с DPA, *m*-HBA и *o*-MBA, изучены их структурные характеристики. Получены новые урановые комплексы с разнообразными катионами (имидазолий – HIm, метилимидазолий – HMeIm, бипиридиний – HBipy): (HIm)<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(DPA)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O (1), (HMeIm)<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(DPA)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O (2), (NH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NH<sub>3</sub>)[UO<sub>2</sub>(DPA)<sub>2</sub>] (3), (HIm)<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(DPA)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O (4), (HMeIm)<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(DPA)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O (5), (HBipy)<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(DPA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O (6), K[UO<sub>2</sub>(*m*-HBA)<sub>3</sub>] (7), HIm[UO<sub>2</sub>(*m*-HBA)<sub>3</sub>]·2H<sub>2</sub>O (8), HIm[UO<sub>2</sub>(*o*-MBA)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O (9), HMeIm[UO<sub>2</sub>(*o*-HBA)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O (10). Структуры полученных соединений были определены методом рентгеноструктурного анализа.

Показано, что в системе «UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> - DPA – внешнесферный катион», в зависимости от условий, образуются соединения с анионами [UO<sub>2</sub>(DPA)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, [(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(DPA)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> и [UO<sub>2</sub>(DPA)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, в которых координационным полиэдром атома урана является гексагональная бипирамида (1,2,6) и пентагональная бипирамида (4,5). Координационным полиэдром атома урана в соединениях (7,8) является гексагональная бипирамида, экваториальные позиции которой заняты атомами кислорода гидроксibenзойной кислоты. Анион гидроксibenзойной кислоты выполняют функцию бидентатного лиганда и связан с атомом урана карбоксильными атомами кислорода.

Работа выполнялась при поддержке РФФИ (грант № 08-03-00525)

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНОЙ ФАЗЫ НА ПРОЦЕССЫ ПОГЛОЩЕНИЯ-ВЫДЕЛЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В СИСТЕМЕ «ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ-ВОДА РЕКИ ЕНИСЕЙ»

Ю.Ю. Маркова<sup>1</sup>, Л.Г. Бондарева<sup>2</sup>, И.Г. Тананаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

<sup>2</sup> СФУ, г. Красноярск, 660041, пр. Свободный, д. 79

Многолетняя деятельность ОАО «Горно-химический комбинат» ГК Росатом на территории Красноярского края изменила радиозэкологическую обстановку региона. Произошло масштабное загрязнение экосистемы техногенными радионуклидами, причем особое значение уделяется вторичному загрязнению, связанному с выделением в водный поток поглощенных ранее поллютантов донными отложениями. При этом состав водной среды существенно влияет на физико-химические формы существования и миграционную способность радионуклидов.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния состава водной фазы на процессы поглощения-выделения техногенных радионуклидов в системе «донные отложения – вода р. Енисей» методами ионной хроматографии и гамма-спектрометрии. В качестве исследуемого образца донных отложений использовалась проба, отобранная в районе с. Атаманово (86 км ниже по течению от г. Красноярск), расположенного в ближней зоне влияния ОАО «ГХК». Исходное содержание радионуклидов в образце было (Бк/кг):  $^{40}\text{K}$   $420 \pm 33$ ,  $^{60}\text{Co}$   $700 \pm 28$ ,  $^{137}\text{Cs}$   $534 \pm 60$ ,  $^{152}\text{Eu}$   $1114 \pm 21$ ,  $^{241}\text{Am}$   $21,3 \pm 3,5$ . При длительном контакте пробы (150 г) с аликвотой речной воды (150 сут) при комнатной температуре обнаружено существенное изменение состава водной фазы, с увеличением основных анионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и уменьшением  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . В системе, как без внесения, так и с внесением гуминовой кислоты (ГК), обнаружено значительное увеличение водорастворимого органического углерода в водной фазе. Кроме того, в системе с ГК в водной фазе были обнаружены изотопы  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  (на 44 сут),  $^{60}\text{Co}$  (на 72 сут после начала эксперимента). При этом общее количество, выделенных в течение всего времени эксперимента изотопов  $^{241}\text{Am}$  составило ~ 25%,  $^{152}\text{Eu}$  ~ 3% и  $^{60}\text{Co}$  ~ 0,8% от общего количества. В системе без внесения ГК изотоп  $^{152}\text{Eu}$  был обнаружен через 72 сут (всего выделено 0,8% от общего количества),  $^{60}\text{Co}$  через 150 сут (выделено < 0,1%) после начала эксперимента, а изотоп  $^{241}\text{Am}$  не был выделен в водную фазу в течение всего времени проведения эксперимента. Таким образом, изменение состава водной фазы, существенно влияет на процессы выделения радионуклидов, поглощенных ранее слоем донных отложений.

## **ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ, СОСТАВА И СВОЙСТВ ОСАДКОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНЕЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КИСЛЫХ ГИДРАЗИН-СОДЕРЖАЩИХ СРЕД**

**А.Б. Мелентьев, И.Г. Тананаев**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: melentev74@mail.ru*

При проведении экстракционной переработки ОЯТ наблюдается дисбаланс одного из экстрагируемых продуктов деления – технеция-99. Было обнаружено, что Tc способен депонироваться в виде осадка сложного состава в ступенях экстракционного аппарата, где проводится процесс восстановительного разделения урана и плутония. Для выявления условий образования Tc-содержащего осадка и его свойств было проведено исследование модельных Tc-содержащих систем, имитирующих условия экстракционного аппарата и представляющих собой азотнокислые растворы с добавками гидразина, урана, ДТПА и некоторых других комплексонов. Был установлен факт осадкообразования в модельных системах, соотношение Tc:ДТПА для осадка определено как 1:1. Отмечено, что формирование осадков является длительным процессом, происходящим на фоне постепенного разложения гидразина и восстановления (с последующим обратным окислением) Tc. Данные по осадкообразованию были систематизированы в привязке к процессу разложения гидразина. Было установлено, что образование Tc-содержащего осадка начинается только в том случае, если в растворе остается менее 20% от исходного количества гидразина. Вместе с тем, при исходном содержании гидразина в системе менее 30 г/л осадкообразования не наблюдается, хотя восстановление Tc(VII) протекает в полной мере. При последующей выдержке систем наблюдается постепенный выход Tc обратно в раствор, однако полного растворения осадка не происходит. Была изучена зависимость осадкообразования от таких факторов, как содержание в системе азотной кислоты и комплексонов, а так же продуктов деструкции гидразина. Оценена растворимость осадков в гидразин содержащих средах применительно к технологическим условиям. Установлено, что Tc-содержащий осадок проявляет каталитическую активность в ходе реакции окисления гидразина. Исследована кинетика разрушения гидразина для систем с лабораторными и реальными производственными осадками. Показано, что при повышении температуры до 60<sup>0</sup>С наблюдается резкий выход Tc из осадка в раствор, что может являться причиной повышенного каталитического разрушения гидразина при нарушениях в работе промышленного экстракционного оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-08-00153-а).

## СООСЖДЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЦЕЗИЯ С ОСАДКАМИ ФЕРРОЦИАНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

**С.В. Михеев, В.В. Милютин, В.М. Гелис, О.А. Кононенко**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: biker111@mail.ru*

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по соосаждению цезия на осадках ферроцианидов переходных металлов; а так же исследован механизм процессов соосаждения.

В качестве объектов исследования были использованы ферроцианидные осадки переходных металлов вида:  $KMe(II)[Fe(CN)_6]$ , где  $Me(II)$ :  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ .

В статических условиях определена зависимость коэффициента распределения цезия от рН раствора при различном солесодержании растворов на осадках ферроцианида переходного металла вида:  $KMe(II)[Fe(CN)_6]$ , где  $Me(II)$ :  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Показано, что зависимость коэффициента распределения на осадках ферроцианидов никеля, кобальта и меди ( $K_d$ )  $^{137}Cs$  от рН жидкой фазы имеет явно выраженный максимум. Максимальные значения  $K_d$   $^{137}Cs$  в случае ферроцианида меди наблюдаются при  $pH=10,0\pm 0,2$  ( $K_d\approx 8\times 10^5$ ); в случае ферроцианида никеля при  $pH=10,5\pm 0,2$  ( $K_d\approx 2\times 10^6$ ) и для ферроцианида кобальта при  $pH=10,6\pm 0,3$  ( $K_d\approx 5\times 10^5$ ), что, видимо, связано с образование смешанных осадков ферроцианидов и гидроксидов переходных металлов, что подтверждается данными, полученными методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Дальнейшее увеличение рН приводит к резкому снижению значения  $K_d$ .

Таким образом, в статических условиях определены оптимальные условия извлечения цезия из высокосолевых растворов при высоких значения рН с использованием ферроцианида никеля. Увеличение коэффициента распределения связано с образованием смешанных осадков ферроцианидов и гидроксидов переходных металлов.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОЗОНОМ

**П.А. Морозов**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: morozov.petr@gmail.com*

Целью настоящей работы является исследование закономерностей взаимодействия озона с водой, получение кинетических параметров и использование их для оптимизации окислительного разложения органических веществ – компонентов ЖРО (муравьиная кислота, щавелевая кислота, ПАВ и др.). Установлено, что в широком диапазоне значений рН процесс разложения озона соответствует протеканию реакции 2-го порядка по концентрации  $O_3$ . Показано, что в диапазоне концентраций озона 0.1 – 0.8 ммоль/л скорость реакции может быть выражена следующим уравнением:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_0 [O_3]^2 [OH^-]^{0.5}, k_0 = (2.2 \pm 0.4) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, t = 292 \pm 1 \text{ К.}$$

Повышение температуры на 10 °С увеличивает константу скорости в ~3 раза.

Полученные данные были использованы для оптимизации процесса окисления органических соединений (компонентов ЖРО) в водных растворах путем изменения величины рН, температуры и внесения перекиси водорода. Внесение  $H_2O_2$  позволяет в значительной степени реализовать механизм косвенного окисления – под действием гидроксильных радикалов, что дает возможность существенно ускорить процесс окисления органических веществ, обладающих высокой устойчивостью к действию молекулярного озона, и повысить эффективность его использования.

Таким образом, результаты работы позволяют предложить научно-обоснованные подходы к интенсификации процессов окисления орг. компонентов ЖРО.



## ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ МЕТИЛТРИАЛКИЛАММОНИЯ

Е.О.Назаров, А.М. Чекмарёв

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: egor@negor.ru*

В настоящей работе представлены результаты исследований по экстракции U(VI), Pu(IV) и Pu(VI) неразбавленным карбонатом МТАА из смешанных карбонатных растворов для определения областей совместной и разделительной экстракции при соотношениях металлов, близких к таковому в растворах окислительного растворения оксидного урансодержащего отработавшего ядерного топлива. Определены коэффициенты разделения урана и плутония из карбонатных растворов  $\beta_{U(VI)/Pu(IV)}$ . Установлено, что в зависимости от условий экстракции  $\beta_{U(VI)/Pu(IV)}$  изменяются от 24 до 762 за одну ступень экстракции. При таких коэффициентах разделения изученная концентрационная область по каждому из компонентов может рассматриваться как область разделительной экстракции урана и плутония. При рассмотренных параметрах экстракции максимальная концентрация U(VI) в органической фазе достигала 300 г/л, что указывает на образование в ней полиядерных соединений уранила.

Для количественного описания зависимости коэффициентов разделения урана и плутония как функции равновесной концентрации распределяемых компонентов были рассмотрены математические модели, основанные на формальных полиномиальных уравнениях, описывающих сложную поверхность. Показано, что такие формальные модели не дают адекватного описания всего поля коэффициентов разделения. Для адекватного описания использована модель, базирующаяся на законе действующих масс, записанном в терминах активностей всех компонентов. Показано, что полученная система нелинейных уравнений может быть положена в основу компьютерного моделирования сложной поверхности функции коэффициентов разделения двух компонентов при разработке соответствующего программного обеспечения.

### Литература

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Докл.Акад.Наук, 2008, т.423, №1, с.69-71.
2. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований / М., ИздАТ, 2004. – 347с.

## **ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ В РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВАХ**

**Н.А. Некрасова, В.М. Гелис, В.В. Милютин, Ю.В. Шумилова,  
Е.А. Козлитин**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: nnekrassova@rambler.ru*

Фосфорсодержащие ионообменные материалы, производимые в СССР в 60-90-е годы нашли широкое применение в радиохимическом производстве. В настоящее время доступен целый ряд сорбентов, содержащих фосфор, производимых различными иностранными компаниями.

Исследование сорбционных свойств таких ионообменных материалов позволяет определить области их применения в радиохимии. К таким областям в первую очередь относится возможность селективного извлечения актинидов в степени окисления IV из растворов азотной кислоты в интервале 2-5 моль/л. Емкость сорбентов по актинидам IV достигает 100 мг/мл, причем ионы актинидов с зарядом I, II и III в процессе сорбции остаются в фильтрате. Такие процессы могут быть связаны с концентрированием плутонийсодержащих растворов, выделением америция-241 из высокофонового плутония и разделения Pu и Np с целью выделения  $^{238}\text{Pu}$ .

**ВЛИЯНИЕ МНОГОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ (Th и Zr)  
НА СТАБИЛИЗАЦИЮ КОМПЛЕКСОВ ТЕХНЕЦИЯ (IV и V)  
В ПРИСУТСТВИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ  
(ГИДРАЗИНА И ГИДРОКСИЛАМИНА)**

**Я.А. Обручникова**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: yano4ka1002@yandex.ru*

На начальной стадии переработки отработанного ядерного топлива технеций вместо того, чтобы вместе с Pu уходить в реэкстракт в виде плохо экстрагируемого Tc (IV), окисляется до Tc (VII) и, соэкстрагируясь с U, оказывается в органической фазе, что служит началом «размазывания» Tc по системе и мешающего влияния на остальные процессы, протекающие в системе. Основное негативное действие Tc заключается в том, что Tc является катализатором химического окисления гидразина азотной кислотой, тем самым, нарушая процесс восстановительного разделения урана и плутония.

В представляемой работе спектрофотометрическим методом исследовано поведение технеция в системах Tc – Th (Zr) – N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> (гидроксиламин) – HNO<sub>3</sub> при различных соотношениях компонентов (с(Tc) = 0,4-1,5 ммоль/л, с(Th) = 2-6 ммоль/л) в зависимости от кислотности раствора и времени реакции. Впервые найдены условия образования и стабилизации обычно неустойчивого состояния Tc(V) в виде комплекса с Th(IV) и Zr(IV). Показано, что восстановление происходит в 3 стадии Tc(VII) → Tc(IV) → TcX → Tc(V). Найдены порядки реакции и эффективные константы скорости по каждой из трех стадий процесса восстановления Tc(VII): n<sub>1</sub>=0, n<sub>2</sub>=0, n<sub>3</sub>=1. Установлено, что для комплекса характерно стехиометрическое соотношение между Tc и Zr или Th, равное двум.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОНАТ-ИОНОВ

**А.А. Парсаев, Е.В. Абхалимов**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Получены наночастицы серебра в водных растворах карбонат-ионов ( $5 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) посредством восстановления его ионов боргидридом. С увеличением концентрации боргидрида наблюдается рост поглощения и постепенный сдвиг полосы от примерно 410 нм до 380 нм, а также уменьшение её ширины. Это объясняется тем, что на начальном этапе восстановления ионы серебра сорбируются на образующихся наночастицах. В результате этого на поверхности положительно заряженных наночастиц уменьшается плотность свободного электронного газа, а это приводит к сдвигу полосы поглощения в длинноволновую область и её уширению. При дальнейшем добавлении порций NaBH<sub>4</sub> продолжается восстановление ионов серебра в объеме раствора и на поверхности наночастиц. Полоса поглощения увеличивается в интенсивности и сдвигается в сторону коротких длин волн.

В отсутствие стабилизирующей добавки происходит агрегация наночастиц серебра. Об укрупнении частиц свидетельствует снижение поглощения и сдвиг максимума полосы в область длинных волн. При этом время жизни серебряных наночастиц составляло примерно 1 ч. Процесс агрегации завершался выпадением из раствора черного осадка металла. По-видимому, сразу после восстановления ионов Ag<sup>+</sup> образующиеся наночастицы металла стабилизируются ионами BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, последующее разложение которых в воде приводит к потере устойчивости.

Установлено что карбонат-ионы являются эффективной стабилизирующей добавкой, обеспечивающей электростатический тип защиты наночастиц посредством формирования двойного электрического слоя (ДЭС). Наибольшей стабильностью обладали наночастицы, полученные при концентрации  $1 \times 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> карбонат-ионов. По данным просвечивающей электронной микроскопии средний размер синтезированных наночастиц составил 5 нм. Установлено, что кинетика формирования наночастиц серебра описывается уравнением реакции первого порядка.

## **ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ГЛУБИННОМ ХРАНИЛИЩЕ «СЕВЕРНЫЙ»**

**А.В. Сафонов, И.М. Косарева, Б.Г. Ершов**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: alexeysafonov@yandex.ru*

Экологическая безопасность полигонов определяется контролируемым распространением компонентов РАО в пределах горного отвода и предотвращением физико-химических процессов, которые могут привести к выбросу РАО из нагнетательных скважин.

Целью данной работы являлось исследование техногенного воздействия жидких отходов низкого уровня активности, локализованных во II горизонте хранилища РАО «Северный» на подземную экосистему пласта-коллектора; изучение влияния пластовых условий на жизнедеятельность микроорганизмов, приводящую к снижению концентрации токсичных макрокомпонентов НАО и образованию газов; разработка методических рекомендаций по комплексному мониторингу для увеличения безопасности при дальнейшей эксплуатации и последующей консервации полигона.

При проведении мониторинга хранилища НАО «Северный» обнаружено, что наибольшее техногенное воздействие отходы оказывали на пластовую жидкость в районе нагнетательных скважин. В подземных горизонтах полигона «Северный» обнаружено микробное сообщество, в состав которого входят представители рода *Pseudomonas*, известные способностью к денитрификации. Установлена прямая корреляция динамики численности денитрифицирующих бактерий и концентрации нитрат-иона в пробах пластовых жидкостей. Бактерии, выделенные из глубинных горизонтов, способны переводить основную массу нитрат-ионов в молекулярный азот в интервале рН, минерализации, температуры и уровня радиоактивности, характерных для хранилища низкоактивных отходов. Уменьшение концентрации нитрат-иона приводит к уменьшению потенциальной опасности локализации НАО.

Появление локальных участков пласта-коллектора с повышенным содержанием растворенных газов не представляет опасности при эксплуатации полигонов глубинного захоронения НАО, вследствие распределения образующихся газов по пласту. Разработанный методический подход комплексного изучения радиохимического химического и микробиологического составов проб пластовой жидкости рекомендован для включения в систематический мониторинг хранилища РАО «Северный» и других полигонов захоронения радиоактивных отходов.

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $K_3(H_3O)[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_2](H_2O)_5$

О.С. Тюменцева<sup>1</sup>, В.В. Гуржий<sup>2</sup>, С.В. Кривовичев<sup>2</sup>, И.Г. Тананаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: circumstance-ol@mail.ru

<sup>2</sup>СПбГУ, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб. 7/9

Монокристаллы  $K_3(H_3O)[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_2](H_2O)_5$  получены методом изотермического испарения при комнатной температуре из водного раствора нитрата уранила (0.05 г  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), гидроксида калия (0.1 г KOH) и селеновой кислоты (0.2 мл  $H_2SeO_4$ ). Смесь была растворена в 2 мл воды. Для структурного анализа был отобран кристалл и помещён на дифрактометр Stoe IPDS II, оснащённый плоским детектором типа Image Plate. Параметры элементарной ячейки определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 24448 рефлексов с  $2\theta$  в пределах 3.44–58.48°. Ячейка имеет моноклинную симметрию,  $a = 17.8377(5)$  Å,  $b = 8.1478(5)$  Å,  $c = 23.696(1)$  Å,  $\beta = 131.622(2)$  °,  $V = 2574.5(2)$  Å<sup>3</sup>. Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу  $P2_1/c$ . Поправка на поглощение была введена с учётом формы кристалла. Структура была решена прямыми методами и уточнена до  $R_1 = 0.0516$  ( $wR_2 = 0.1233$ ) для 4075 рефлексов с  $|F_o| \geq 4\sigma_F$ . Основу структуры составляют слоистые комплексы состава  $[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_2]^{4+}$ , состоящие из координационных полиэдров U и Se, объединённых через мостиковые атомы кислорода. Селенатуранилатные слои параллельны плоскости (100). В структуре присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома урана, каждый из которых образует связи  $U^{6+}-O^{2-}$ : две короткие (1.78(2)–1.81(2) Å, 1.74(3)–1.81(2) Å для U1 и U2, соответственно), которые формируют уранильный катион  $[O^{2-}=U^{6+}=O^{2-}]^{2+}$ , и пять более длинных (2.32(2)–2.42(2) Å, 2.30(2)–2.50(2) Å для U1 и U2, соответственно) в экваториальной плоскости, что ведёт к формированию пентагональной бипирамиды. Селенатные тетраэдры  $SeO_4$  ( $\langle Se-O \rangle = 1.64, 1.64, 1.64, 1.63$  Å для Se1, Se2, Se3 и Se4, соответственно) являются бидентатно-мостиковыми. Образуя связи с полиэдрами урана по двум вершинам, селенатные тетраэдры лежат в плоскости неорганического слоя, причём свободные вершины, чередуясь, направлены то вверх, то вниз. Три кристаллографически независимых атома калия располагаются в межслоевом пространстве и окружены семью атомами кислорода, каждый (2.70(3) – 3.22(2) Å, 2.72(2) – 2.90(2) Å, 2.71(2) – 3.03(2) Å для K1, K2 и K3, соответственно). Наряду с атомами калия в межслоевом пространстве располагаются пять кристаллографически неэквивалентных молекул воды и одна молекула  $H_3O^+$ . Заряд неорганического слоя  $[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_2]^{4+}$  компенсируется атомами калия и молекулами оксония.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН №8.

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ АМЕРИЦИЯ-241 ИЗ ВЫСОКОФОНОВОГО ПЛУТОНИЯ-239**

**Ю.В.Шумилова, В.М. Гелис, А.Г.Масленников**

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
e-mail: yuliya.shumilova@gmail.com*

Современное состояние науки и техники, развитие технологий в области поиска горючих ископаемых поставили перед радиохимическим производством актуальную задачу значительного расширения ассортимента источников нейтронов на основе америций-бериллиевых смесей.

Существующая на ПО «Маяк» технология выделения америция-241, разработанная совместно сотрудниками ИФХЭ РАН и ПО «Маяк», позволяет в настоящее время выделять до 1 кг америция-241 в год, что вдвое меньше требуемых количеств.

Лимитирующей стадией технологического процесса является стадия растворения диоксида плутония, где в качестве окислителя используют озон, а переносчиком заряда в системе  $O_3-HNO_3(3 \text{ моль/л})-PuO_2$  является церий(IV).

В связи с этим предложен метод интенсификации процесса растворения диоксида плутония, при разработке которого были исследовано влияние концентрации озона в озono-кислородной смеси на процесс генерации  $Ce(IV)$  в растворах азотной кислоты, а также определение скорости растворения диоксида урана, которым моделировали диоксид плутония, в растворах азотной кислоты в присутствии  $Ce(IV)$  в зависимости от концентрации озона в озono-кислородной смеси.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности существенного увеличения производительности действующей технологии выделения америция-241 более чем в 2 раза.

## Содержание

Секция «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем»

1.1 А.В.Виноградов, А.В.Агафонов ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЛАТОВ.....	6
1.2 Л.Е. Агуреев, Н.Н. Ситников, А.А. Касимовский, Д.Ф. Слесарев ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР В УЗЛАХ ЖИДКОСТНОГО РАКЕТНОГО ДВИГАТЕЛЯ.....	7
1.3 И.Л. Беилин СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИАМИДОЭФИРНЫХ СТРУКТУР ПО АНИОННОМУ МЕХАНИЗМУ.....	8
1.4 А.В. Беляев, О.И. Виноградова ОБ ЭФФЕКТИВНОЙ ДЛИНЕ СУПЕРГИДРОФОБНОГО СКОЛЬЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ.....	9
1.5 А.В. Бервено, В.П. Бервено, С.Е. Когодеев ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОБМЕННЫХ СВОЙСТВ В АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ.....	10
1.6 А.В. Бибин РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ КРИТИЧЕСКОЙ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ.....	11
1.7 К.П. Бирин, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА 13С-ЯМР ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ(III) С ТЕТРАПИРРОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ.....	12
1.8 А.Н. Богданов, Roumen Tsekov, О.И. Виноградова ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ НАНОКАПЛИ.....	13
1.9 А.А. Борисевич, А.Е.Чалых СОРБЦИЯ ВОДЫ ЭФИРАМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ГИДРАТНЫЕ ЧИСЛА КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП.....	14
1.10 Н.Ю. Будылин, А.В. Шапагин, А.Е.Чалых ВЗАИМОДИФфуЗИЯ, РАСТВОРИМОСТЬ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИСУЛФОНЫ – ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ.....	15
1.11 В.В. Виноградов, А.В. Агафонов ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ЗАДАННЫМИ ТЕКСТУРНЫМИ СВОЙСТВАМИ.....	16
1.12 А.С. Ванецев, Е.А. Карпухина, О.М. Гайтко, Ю.В. Орловский, В.В. Осико, Ю.Д. Третьяков СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Y <sub>2</sub> -xEu <sub>x</sub> O <sub>3</sub> и Gd <sub>2</sub> -xEu <sub>x</sub> O <sub>3</sub> С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ.....	17
1.13 Е.В. Виноградова, Ю.Г. Горбунова, А. Лемён, Р. Гилар, А.Ю. Цивадзе РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К СИНТЕЗУ β-ПОЛИФОСФОРИЛПОРФИРИНОВ.....	18



## Содержание

1.14 А.С. Воронцов, А.А. Скаскевич ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ЭМАЛЕЙ.....	19
1.15 А.И. Гаврилов, А.Н. Баранов, Б.Р. Чурагулов ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР ZnO НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА.....	20
1.16 В.А. Герасименко, В.Д. Фролов, А.В. Хомич, В.В. Кононенко, И.И. Власов, С.М. Пименов, Г.Г. Кирпиленко, В.И. Ковалев, Е.Ю. Шелухин ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНКАХ.....	21
1.17 Ю.Ю. Гладких, А.А. Щербина, А.Е. Чалых ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ АКТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ СЕТКИ В СОПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ.....	22
1.18 Е.В. Голубина, Е.С. Локтева, В.В. Лунин ФОРМИРОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА.....	23
1.19 А.В. Дмитриев ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ.....	24
1.20 А.Л. Дубас, М. А. Калинина, В. В. Арсланов, В.И. Золотаревский, В.В. Высоцкий ДИСПЕРСНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА И ЦИКЛЕНА.....	25
1.21 Ю.Ю. Енакиева, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе МЕЗО-ПОЛИФОСФОРИЛПОРФИРИНЫ: СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА.....	26
1.22 К.В. Иванов, А.В. Агафонов, А.Г. Захаров ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОРАЗМЕРНОГО Baх(M)1-хTiO3 (M= Sr <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> ).....	27
1.23 А.А. Исакова, Я.Е. Курочкина, В.Ф. Иванов, О.Л. Грибкова, А.В. Ванников НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОИАНИЛИНА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В БИОЛОГИИ И ВИРУСОЛОГИИ.....	28
1.24 С.А. Гриднев, А.В. Калгин ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК В ДВУХСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТАХ PbZr <sub>0.53</sub> Ti <sub>0.47</sub> O <sub>3</sub> - Mn <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	29
1.25 Е.А. Карпузова, М.Ф. Бобров, Г.В. Попова САМООРГАНИЗАЦИЯ ДИАРИЛЭТЕНОВ – МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ.....	30
1.26 К.П. Катин, А.И. Подливаев О НЕ ПАРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АТОМОВ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ Фуллерена.....	31
1.27 Г.А. Киселев, П.В. Горелкин, И.В. Яминский, О.И. Виноградова, А.А. Кудринский РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ С ЕЕ ПОМОЩЬЮ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ МОНОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК.....	32

## Содержание

1.28 Д.В. Колесов, О.И. Виноградова ИСПАРЕНИЕ КАПЛИ ВОДЫ НА МИКРОТЕКСТУРИРОВАННОЙ СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	33
1.29 Д.А. Коростелёв, И.Г. Богораз, В.Ф. Харламов МЕТОД УВЕЛИЧЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ НАНОСТРУКТУРЫ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ.....	34
1.30 Г.А.Куликова, Е.В. Парфенюк ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ ИХ ВЛИЯНИЕ НА ИММОБИЛИЗАЦИЮ ЧЕЛОВЕЧЕСКОГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА.....	35
1.31 Н.В. Лялина, А.М. Ляхович, А.В. Сюгаев, С.М. Решетников ФОРМИРОВАНИЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ПЛАЗМЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	36
1.32 А.В. Майоров, Б.Э. Крисюк, А.А. Попов СРАВНЕНИЕ ПЕРВИЧНОЙ СТАДИИ ОЗОНОЛИЗА 1,3-БУТАДИЕНА И БУТЕНА-1. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ.....	37
1.33 Е.А. Макалкина, Л. М. Крюкова, В.М.Чернов, С.В. Салихов НАНОСТРУКТУРНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СПЛАВЕ V-4Ti-4Cr ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ.....	38
1.34 Б.Э. Крисюк, А.В. Майоров, Э.А. Мамин, А.А. Попов ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЯ И ДЕФОРМАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ НА СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ С ОЗОНОМ.....	39
1.35 М.М. Маслов ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР, ПОСТРОЕННЫХ ИЗ КУБИЛЕНОВЫХ ЕДИНИЦ.....	40
1.36 О.А. Коновалова, В.А.Миронов, Ф.В. Ширшиков, Н.В.Калачева ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПАНКРЕАТИЧЕСКОЙ И МИКРОБНОЙ РНКаз К ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ.....	41
1.37 Е.А. Михалицына, В.С. Тюрин СИНТЕЗ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУНЗАМЕЩЁННЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ.....	42
1.38 В.П. Исаков, А.И. Лямкин, Д.Н. Никитин, А.В. Солнцев, А.С. Шалимова ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....	43
1.39 В.А. Овчинников, Б.Э. Крисюк, А.В. Майоров, А.А. Попов ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОЛЕФИНОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ.....	44
1.40 О.С. Полежаева, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов МЕХАНИЗМЫ РОСТА ЧАСТИЦ И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ.....	45
1.41 М.А. Половкова, А.Г. Мартынов, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ТРИСФТАЛОЦИАНИНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	46
1.42 С.В. Потапов, А.А. Фомкин, В.А. Сеницын, А.В. Школин АДСОРБЦИЯ АЗОТА, КИСЛОРОДА, КРИПТОНА И КСЕНОНА НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ В ДОКРИТИЧЕСКОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТЯХ.....	47
1.43 А.А. Потеряев, А.Е. Чалых ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ДИФФУЗИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАН.....	48

## Содержание

1.44 А.Б. Разова, О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов, В.Ф. Иванов, В.А. Тверской, А.В. Ванников ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИКИСЛОТЫ НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОИАНИЛИНА.....	49
1.45 А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн, <u>А.Ю. Рашковский</u> , Ю. Голан, А. Ошеров, Н. Ашкенази ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАРОЖДЕНИЯ КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ СУЛЬФИДА СВИНЦА.....	50
1.46 Р.Б. Ромашкина, А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, В.Д. Должикова, Д.А. Пичугина, Н.В. Зык НОВЫЕ НАНОГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	51
1.47 И.В. Росляков, К.С. Напольский СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ.....	52
1.48 П.Г. Рудаковская, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, Н.В. Зык ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Au И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....	53
1.49 Т.Б. Румянцева НАНОЧАСТИЦЫ С Ag-ЯДРОМ И SiO <sub>2</sub> -ОБОЛОЧКОЙ: СИНТЕЗ И ФОРМИРОВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	54
1.50 И.В. Рябинина, О.Г. Ситникова, Е.В. Парфенюк ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНОГО ОРГАНО- НЕОРГАНИЧЕСКОГО КРЕМНЕЗЕМА С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯМИ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОГО АНТИОКСИДАНТА.....	55
1.51 В.М. Спиридонова, В.С. Савельева, Я.В. Андрианова, П.М. Пахомов СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ГИДРОГЕЛЬ НА ОСНОВЕ ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА.....	56
1.52 И.П. Санников, И.В. Михайлов, П.В. Комаров, П.М. Пахомов ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ ЦИСТЕИНА И НИТРАТА СЕРЕБРА. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ.....	57
1.53 Н.А. Саполетова, К.С. Напольский, Д.Ф. Горожанкин, А.А. Елисеев, Ю.Д. Третьяков ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР.....	58
1.54 И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, М.Р. Киселев, А.Е. Чалых, В.И. Ролдугин ОСОБЕННОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ДИАНОВОГО И АЛИФАТИЧЕСКОГО ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ОТВЕРДИТЕЛЕМ АМИННОГО ТИПА.....	59
1.55 А.А. Синельщикова, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ЭРБИЯ С ТЕТРА-15-КРАУН-5-ФТАЛОЦИАНИНОМ....	60
1.56 А.С. Строгова, Н.С. Строгова, А.А. Ковалевский ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ МИКРО- И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ.....	61
1.57 Е.В. Суровяткина, А.Е. Чалых РЕФРАКТОМЕТРИЯ НОВОЛАЧНЫХ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ.....	62

## Содержание

1.58 А.В. Сюгаев, Н.В. Лялина, С.Ф. Ломаева, С.М. Решетников ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	63
1.59 В.В. Терехин КОНСТРУИРОВАНИЕ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ 2D-АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЛИТОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИЦЕЛЛ ДИБЛОКСОПОЛИМЕРОВ.....	64
1.60 А.А. Токарев СКОРОСТЬ АДСОРБЦИИ ТРОМБОЦИТОВ ИЗ ПОТОКА КРОВИ ЛИМИТИРУЕТСЯ ЧАСТОТОЙ ИХ ПРИСТЕНОЧНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ С ЭРИТРОЦИТАМИ.....	65
1.61 М.А. Филиппенко, М.Е. Карцева КОМПОЗИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО/ОБОЛОЧКА»: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В ЛЕЧЕНИИ И ДИАГНОСТИКЕ ОПУХОЛЕЙ.....	66
1.62 К.В. Хилаждинов, Т.Ф. Петрова, А.Е. Чалых ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ НА ПАРОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ.....	67
1.63 Г.О. Хондарь, А.А. Фомкин ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР АДСОРБИРОВАННОГО И ЖИДКОГО ЭТАНОЛА.....	68
1.64 Г.С. Цебрикова, Н.М. Курочкина, В.Е. Баулин, И.А. Замилацков, А.Ю. Цивадзе СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОКТА(БЕНЗО-15-КРАУН-5)ЗАМЕЩЕННЫМ ФТАЛОЦИАНИНОМ.....	69
1.65 А.С. Шапорев, Д.О. Гиль, Е.И. Борисевич, А.Ю. Шумов, В.К. Иванов НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ РЗЭ (Ce, Y, Eu, Yb) И ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	70
1.66 Е.А. Юшкова, И.И. Стойков, И.С. Антипин, А.И. Коновалов САМОСБОРКА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ АМИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ П-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ И РЯДА КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ.....	71
1.67 Ю. П. Ящук, В. С. Тюрин МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ С ПЕРИФЕРИЙНЫМИ ЛИГАНДНЫМИ ЦЕНТРАМИ.....	72

*Секция «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика и адсорбционные процессы»*

2.1 А.А. Волков, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ.....	74
2.2 В.М. Войтова, К.Е. Полунин, А.В. Ульянов, А.К. Буряк ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА ПРОИЗВОДНЫХ СТИЛЬБЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОДИСПЕРСНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ.....	75

## Содержание

2.3 Д.В. Дзарданов, К.Е. Полунин, А.В. Ларин МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ СТИЛЬБЕНОИДОВ НА НАНОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ.....	76
2.4 К.А. Емельяненко ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ САМООРГАНИЗАЦИИ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВАНДЕРВААЛЬСОВЫХ СИЛ.....	77
2.5 Н.А. Иванова, А.К. Зарецкая ПРИДАНИЕ ВОДООТТАЛКИВАЮЩИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ТКАНИ.....	78
2.6 С.В. Ицков, Н.Е. Есипова МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ: ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНОГО НАПРЯЖЕНИЯ СТЕКЛА.....	79
2.7 Т.А. Кулькова, А.Г. Дмитриенкова (Малкова) СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АДСОРБЦИИ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ.....	80
2.8 Е.А. Опарин, К.Г. Саббатовский, В.Д. Соболев ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЕЛЕКТИВНОГО СЛОЯ НАНОФИЛЬТРАЦИОННОЙ КОМПОЗИТНОЙ МЕМБРАН.....	81
2.9 С.А. Парамонов МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ ГОРЮЧИХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ.....	82
2.10 С.А. Паркаева, Л.Д. Белякова АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ДАНЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.....	83
2.11 А.С. Пашинин ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОФОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВОДНЫМИ СРЕДАМИ.....	84
2.12 И.С. Пыцкий ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ $Al-0$ И $Al-6$ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ.....	85
2.13 И.Н. Сенчихин, В.М. Войтова, К.Е. Полунин ТЕРМОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РЕЗВЕРАТРОЛА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОДИСПЕРСНОЙ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ.....	86
2.14 А.В. Сухоженко, О.Г. Ларионов ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОМАРКЕРОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В МОРСКИХ ГИДРОБИОНТАХ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ВВОДА БОЛЬШИХ ОБЪЕМОВ ПРОБЫ.....	87
2.15 Е.В. Ульянова, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КУМАРИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ.....	88
2.16 К.Р. Чамян ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА МАТРИЧНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИОННОЙ ИОНИЗАЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	89
2.17 А.Ю. Эльтеков СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕЗОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМНОГО СОРБЕНТА SBA-15.....	90

## Содержание

### *Секция «Электрохимия»*

3.1 В.М. Андоралов ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА В СИСТЕМЕ PDCORT/C.....	92
3.2 О.В. Батищев ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВИРУСНОГО МАТРИКСНОГО БЕЛКА M1 МЕТОДАМИ АТОМНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ.....	93
3.3 Д.А. Бограчев НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ.....	94
3.4 К. Гришанин О ВОЗМОЖНОСТИ ТРАНСПОРТА ПРОТОНОВ $Na^+$ , $K^+$ , АТР-азой.....	95
3.5 О.В. Корчагин, В.Т. Новиков, М.Р. Тарасевич КАТАЛИЗАТОРЫ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ.....	96
3.6 А.В. Кузов ПУТИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ.....	97
3.7 О.В. Лозовая ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ PTCOSR/C.....	98
3.8 П.В. Мазин РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСПЛАТИНОВЫХ КАТОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ PH.....	99
3.9 Р.Ю. Молотковский, С.А. Акимов СТАБИЛИЗАЦИЯ РОЗЕТКИ СЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИЯМИ МЕМБРАНЫ.....	100
3.10 М.Р. Эренбург, Е.Б. Молодкина, Ю.М. Полукаров, А.И. Данилов, J.M. Feliu ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ НА ГРАНИ PТ(111), МОДИФИЦИРОВАННОЙ АДАТОМАМИ МЕДИ.....	101

### *Секция «Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления»*

4.1 А.В. Агафонкин, Ю.И. Кузнецов ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНОВ.....	103
4.2 М.О. Агафонкина, Н.П. Андреева ПАССИВАЦИЯ СТАЛИ 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ И ЕГО КОМПОЗИЦИЕЙ С ФЕНИЛУНДЕКАНОАТОМ НАТРИЯ.....	104
4.3 Я.Г. Бобер ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОМПОЗИЦИЯМИ МЕФЕНАМИНАТА НАТРИЯ С ОЛЕАТОМ И N-ОЛЕИЛСАРКОЗИНАТОМ НАТРИЯ.....	105
4.4 Р.И. Богданов, А.И. Маршаков, В.Э. Игнатенко ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И ПОТЕНЦИАЛА НА СКОРОСТЬ РОСТА КОРРОЗИОННОЙ ТРЕЩИНЫ В СТАЛИ X70.....	106

## Содержание

4.5 Д.С. Булгаков О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКСИДИРОВАНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ.....	107
4.6 В.Л. Гончаров ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО CVD СИНТЕЗА КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА.....	108
4.7 Ю.М. Зимина БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ЛИТИЙСОДЕРЖАЩЕМ АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 1424.....	109
4.8 Р.В. Игошин ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ В ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ.....	110
4.9 Р.В. Кашковский, Ю.И. Кузнецов ИНГИБИРОВАНИЕ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ ЛЕТУЧИМИ АМИНАМИ.....	111
4.10 Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ В95 С РАЗЛИЧНОЙ ТЕРМООБРАБОТКОЙ.....	112
4.11 А.А. Рыбин, М.Р. Эренбург ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ СУЛЬФАТА НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ НА МОНОКРИСТАЛЛЕ Ag(111).....	113
4.12 И.А. Селянинов АДСОРБЦИЯ 2-МЕРКАПТОБЕЗОТИАЗОЛА НА МЕДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ НЕЙТРАЛЬНОГО ФОСФАТНОГО РАСТВОРА.....	114
4.13 А.А. Чиркунов ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ИНГИБИТОРАМИ ИФХАН-39 И ФОСФОНАТАМИ.....	115

### *Секция «Химия и технология радиоактивных элементов, радиоэкология и радиационная химия»*

5.1 Е.В. Абхалимов КОЛЛОИДНАЯ МЕДЬ И ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ С ИОНАМИ СЕРЕБРА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ.....	118
5.2 А.М. Егорин, В.А. Авраменко, С.Ю. Братская СПОСОБ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПОРИСТЫХ И СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ.....	119
5.3 А.А. Казаченко <sup>1</sup> , А.М. Сафиулина <sup>2</sup> ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОДАНДОВ НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ, ЛАНТАНИДАМ И ЦЕЗИЮ.....	120
5.4 О.А. Кононенко, В.В. Милютин, В.М. Гелис ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И АЛЮМИНАТНЫХ ВЯЖУЩИХ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОСОЛЕВЫХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ.....	121
5.5 Н.Г. Кравченко ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ МОЛИБДАТА ЦИРКОНИЯ В ХОДЕ РАСТВОРЕНИЯ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА.....	122

## Содержание

5.6 Ю.О. Лагунова, А.Ф. Селиверстов, Б.Г. Ершов РАЗЛОЖЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ ОЗОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	123
5.7 А.В. Михайлина ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ $\text{Np(V)}$ НА МИНЕРАЛАХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД.....	124
5.8 А.А. Левцова, В.С. Кожухов, Г.Б. Андреев, И.Г. Тананаев КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ УРАНА(VI) С ПИРИДИН- И БЕНЗОЛКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ.....	125
5.9 Ю.Ю. Маркова, Л.Г. Бондарева, И.Г. Тананаев ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНОЙ ФАЗЫ НА ПРОЦЕССЫ ПОГЛОЩЕНИЯ- ВЫДЕЛЕНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В СИСТЕМЕ «ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ-ВОДА РЕКИ ЕНИСЕЙ».....	126
5.10 А.Б. Мелентьев, И.Г. Тананаев ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ, СОСТАВА И СВОЙСТВ ОСАДКОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНЕЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КИСЛЫХ ГИДРАЗИН-СОДЕРЖАЩИХ СРЕД.....	127
5.11 С.В. Михеев, В.В. Милютин, В.М. Гелис, О.А. Кононенко СООСАЖДЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЦЕЗИЯ С ОСАДКАМИ ФЕРРОЦИАНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ.....	128
5.12 П.А. Морозов ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОЗОНОМ.....	129
5.13 Е.О.Назаров, А.М. Чекмарёв ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ МЕТИЛТРИАЛКИЛАММОНИЯ.....	130
5.14 Н.А. Некрасова, В.М. Гелис, В.В. Милютин, Ю.В. Шумилова, Е.А. Козлитин ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ В РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВАХ.....	131
5.15 Я.А. Обручникова ВЛИЯНИЕ МНОГОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ (Th и Zr) НА СТАБИЛИЗАЦИЮ КОМПЛЕКСОВ ТЕХНЕЦИЯ (IV и V) В ПРИСУТСТВИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ (ГИДРАЗИНА И ГИДРОКСИЛАМИНА).....	132
5.16 А.А. Парсаев, Е.В. Абхалимов ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОНАТ-ИОНОВ.....	133
5.17 А.В. Сафонов, И.М. Косарева, Б.Г. Ершов ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ГЛУБИННОМ ХРАНИЛИЩЕ «СЕВЕРНЫЙ».....	134
5.18 О.С. Тюменцева, В.В. Гуржий, С.В. Кривовичев, И.Г. Тананаев СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{K}_3(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)_2(\text{SeO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_5$ .....	135
5.19 Ю.В.Шумилова, В.М. Гелис, А.Г.Масленников РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ АМЕРИЦИЯ-241 ИЗ ВЫСОКОФОНОВОГО ПЛУТОНИЯ-239.....	136



Московская конференция–конкурс молодых учёных, аспирантов и студентов  
Физикохимия – 2009. 1 ноября – 4 декабря, 2009 г. Москва. ИФХЭ РАН. 146с.

© Учреждение Российской академии наук.  
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, 2009

Тираж 150 экз.

Отпечатано в Учреждение Российской академии наук.  
Институт физической химии и электрохимии им.  
А.Н.Фрумкина, 2009  
Ленинский пр. 31, корп. 4