

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН**

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

ФИЗИКОХИМИЯ – 2010

1 ноября – 30 ноября 2010 г.

Тезисы докладов

Москва 2010

УДК: 541.1; 541.15; 541.18; 543.544; 544.3.03; 620.193; 620.3; 621.9.047; 621.039; 621.384

Утверждено к печати Учреждением Российской академии наук
Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

ФИЗИКОХИМИЯ: V Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН 2010. 1-30 ноября, 2010. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2010. – 121с.

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

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

Научное издание

Научный редактор
Г.С. Матросова

Подготовка материалов: *Т.А. Кулькова, Л.В. Иванова*
Дизайн обложки: *Д.Н. Тюрин*
Печать: *Д.Н. Тюрин*

Отпечатано в Учреждении российской академии наук
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН
Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

© Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и
электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН

Организаторы конференции:

Научно-образовательный комплекс

Ученый совет

и

Дирекция ИФХЭ РАН

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

д.х.н. В.Н. Андреев

Научный редактор

Г.С. Матросова

**Конференция проводится при финансовой поддержке
Комиссии РАН по работе с молодежью**

СЕКЦИЯ

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

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

*Ученый секретарь –
к.х.н. Н.Е. Есипова*

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

*** Д.А. Алпысбаева, ** А.С. Пашинин**

** РХТУ им. Д.И. Менделеева,
123514, Москва, ул. Героев – Панфиловцев, д. 20, e-mail: lizard8787@mail.ru*

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

Применение низкоуглеродистой стали для производства конструкционных материалов требует решения задачи противокоррозионной защиты поверхности. Одним из методов ингибирования коррозии на пористых металлических поверхностях является метод модифицирования поверхности металла с приданием ему супергидрофобных свойств. В данной работе предлагается использовать супергидрофобные нанокompозитные покрытия, содержащие слои различной химической природы и отличающиеся механизмом защитного действия.

Получены и исследованы несколько различных типов покрытий, отличающихся составом и углом смачивания по отношению к воде. Проанализирована стойкость полученных покрытий к коррозии как при непрерывном контакте с водными средами, так и при периодическом смачивании поверхности при нахождении образцов в атмосфере со 100% влажностью. Результаты исследований показывают, что применение супергидрофобных покрытий совместно с оксидированием или фосфатированием приводит к синергетическому эффекту в защитном действии композитного покрытия.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

С.А. Боровикова, Л.Д. Белякова

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-
спектрометрии ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4,
e-mail: lubabelakova@mail.ru*

В последнее десятилетие сформировалось новое научно-техническое направление – нанотехнология, которое стало одним из самых быстроразвивающихся направлений в современной науке. Одним из перспективных направлений в нанотехнологии является - получение наночастиц металлов и модифицирование ими адсорбентов различной природы, в частности кремнеземов. Знание физико-химических свойств получаемых нанокомпозитов необходимо при применении их в различных областях науки и техники. Адсорбция наночастиц палладия (НЧ Pd) на кремнеземе (силохром С-120, удельная поверхность 150 м²/г) изучена методом спектофотометрии. НЧ Pd получены в мицеллярных растворах поверхностно-активного вещества АОТ (бис-(2Этилгексил) сульфосукцинат натрия)) в присутствии ионов Pd под действием γ – облучения. 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 ω_0 .

Газохроматографическим методом изучены адсорбционные свойства модифицированного кремнезема и ультрадисперсного алмаза (УДА), обработанного различными способами. 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 изменяются, что можно объяснить как экранированием адсорбционных центров поверхности кремнезема наночастицами Pd, окруженными углеводородными радикалами АОТ, так и влиянием непосредственно Pd, как нового адсорбционного центра на поверхности силохрома.

Модифицирование УДА изменяет теплоты адсорбции как *n*-углеводородов так и полярных веществ. Наименее полярны образцы, модифицированные CCl₄ или Cl₂. Образец, обработанный NH₃, имеет наиболее функциональную поверхность из исследованных образцов.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗА НА ЕГО ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С.А. Денисов

*Лаборатория кристаллизации алмазных покрытий ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4, e-mail: saldenisov@gmail.com*

Детонационный наноалмаз (НА) в виду своей уникальной природы: твердое ядро и легкодоступная для химической модификации поверхность, позволяет использовать НА в различных областях промышленности и науки: от полировальных систем до газо- и жидкохроматографических систем [1]. Наряду с этим НА может быть использован как материал на основе которого могут быть изготовлены газовые сенсоры [2-3].

В данной работе нами были исследованы образцы: промышленный НА (УДА-СП, НПО СИНТА, Беларусь), образец НА, очищенный газофазным методом ($p=1\text{ атм.}$, $T<350\text{ }^{\circ}\text{C}$), предложенным в нашей лаборатории, вместо промышленный экологически опасной и дорогостоящей жидкофазной технологии очистки порошков НА в сверхкритической азотной кислоте, а также образцы НА с различной химической модификацией поверхности: гидрированный, хлорированный, аминированный.

Функциональные группы, получаемые при модификации порошков НА, изменяют электронные свойства поверхности, влияя на изменение заряжения поверхности и на энергию активации их проводимости. В работе были получены температурные зависимости статической проводимости в вакууме ($5\cdot 10^{-3}\text{ мм.рт.ст}$) в диапазоне температур $273<T<700\text{ К}$ для различных типов порошков наноалмаза и предложен механизм их проводимости.

Нами также были исследованы зависимости проводимости и диэлектрической постоянной порошков НА при адсорбции на его поверхности сухого аммиака в диапазоне частот 25 Гц-1 МГц. При адсорбции аммиака были обнаружены гигантские изменения проводимости (10^6 раз) и диэлектрической постоянной (10^5 раз), что не наблюдалось для порошков нитрида бора и нитрида алюминия нанодисперсной размерности в диапазоне частот 25-500 Гц.

Полученные результаты свидетельствуют о сильном влиянии адсорбирующегося на поверхности НА аммиака на электропроводность и диэлектрическую проницаемость порошков, что может обеспечить возможность создания сенсоров на аммиак на основе НА порошков.

Литература

1. Spitsyn B.V., Denisov S.A. Nanodiamond application in adsorption and chromatography // Daim. Relat. Mater. V. 19. 2010. PP. 123-127.
2. Mose Bevilacqua et al. The influence of ammonia on the electrical properties of detonation nanodiamond // J. Appl. Phys. 106. 2009. 123704.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛОВ

Е.И. Мясникова

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-
спектрометрии ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4,
e-mail: Elena_um@mail.ru*

Азот- и кислородсодержащие макроциклы являются эффективными комплексообразователями. Макроциклические соединения активно используются в разных областях, таких как катализ, селективное распознавание и фармакология. Поэтому разработка хроматографических методов исследования азот- и кислородсодержащих макроциклов является актуальной задачей, решение которой расширит применение этих соединений в органической химии и фармацевтике.

Проведено хроматографическое исследование серии азот- и кислородсодержащих макроциклов с различным числом мономерных звеньев (см. рис. 1 и 2) в системах метанол- вода, ацетонитрил-диоксан-вода и ацетонитрил-вода. Исследования проводились на градиентном хроматографе "Кнауер" с УФ - детектором. Обработку хроматограмм проводили в программе Мультихром.

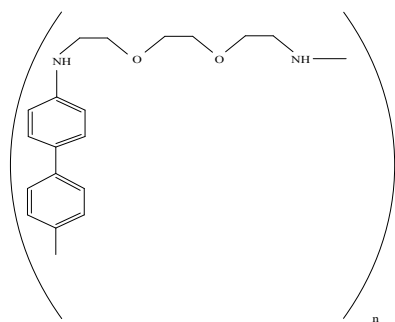


Рис. 1. Образец 1. $n = 2, 3$

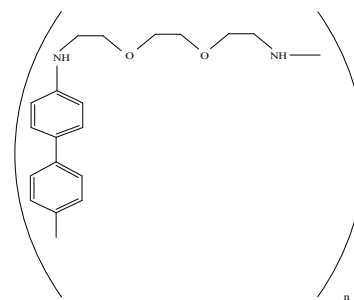


Рис. 2. Образец 2. $n = 3-5$

Показано, что наилучшее разделение достигается в системе метанол: вода 1:1 → метанол 0-99% за 20 мин, расход 1 мл/мин, детектирование 254 нм, колонка Separon SG7 C18 5 μm 4×100 mm (образец 1 два основных пика 17,17 и 19,74 мин; образец 2 три основных пика 17,32 17,77 и 18,80 мин). Достигнутого разделения оказалось достаточно для препаративного выделения всех фракций.

Литература

1. Ранюк Е.Р. Палладий-катализируемое аминирование в синтезе азот- и кислородсодержащих макроциклов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. МГУ. Москва. 2008. 21.
2. Izatt R.M., Pawlak K., Bradshaw J.S. and Braening R.L. Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules. // Chem. Rev. 1995. V.95. P. 2529-2586.
3. Шатц. В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне. 1988. 390.

МЕХАНИЗМ СУПЕРГИДРОФОБНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК НИТРИДА БОРА

А.С. Пашинин

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

Недавно в литературе появились сообщения о создании супергидрофобных покрытий на основе материалов, обладающих высокой поверхностной энергией. Существование подобных материалов вступает в противоречие с теоретическими положениями. Задача настоящего исследования – выяснение механизма супергидрофобности подобных материалов. Исследовались образцы, полученные в рамках совместной работы с Мичиганским технологическим университетом – кремниевые подложки с покрытиями из нитрида бора, имеющими структуру двух различных типов: плоская плёнка и нанотрубки (БННТ) двух различных длин. В качестве основных применялись два экспериментальных метода – измерение угла смачивания посредством цифровой обработки видеоизображений сидячей капли [1] и ИК спектроскопия отражения при скользящем падении. После проведения измерений начальных углов смачивания было установлено, что плоская плёнка нитрида бора является гидрофильной, и, соответственно, обладает высокой поверхностной энергией. При этом, то же вещество в виде нанотрубок, как длинных, так и коротких, нанесённых на аналогичную подложку, демонстрирует устойчивую супергидрофобность – около 155 градусов в случае длинных нанотрубок и 170 градусов в случае коротких. Проведённые нами исследования показали, что наблюдающаяся супергидрофобность связана с шероховатостью поверхности, определяемой упаковкой нанотрубок, и низкой энергией поверхности. Последнее, как было экспериментально выявлено методом ИК спектроскопии, обусловлено присутствием C-H_(n) групп (где n=1,2,3) на поверхности. Таким образом, покрытие можно рассматривать как низкоэнергетическое и противоречия с теорией не возникает. Контакт с водой в течение суток не приводит к потере супергидрофобного состояния. Воздействие высоких температур (850°C в течение 2 ч.) приводит к потере гидрофобности, однако через 4 ч. выдержки образца в лабораторных условиях происходит частичное восстановление значений краевого угла до отметки свыше 90 градусов в результате адсорбции алкильных групп из атмосферы. Мы связываем интенсивную адсорбцию с высоким значением поверхностной энергии БННТ. Важным достоинством покрытий на основе БННТ является их высокая температурная устойчивость. Наши исследования показали, что покрытие сохраняет высокогидрофобное состояние до температуры 500°C. Таким образом, был установлен механизм супергидрофобности БННТ. Исследованные покрытия можно рассматривать как новый класс материалов, имеющий широкие перспективы применения в самых различных областях, в первую очередь, в энергетике и электронике.

Литература

1. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S. Analysis of long-term durability of superhydrophobic properties under continuous contact with water // Appl. Mater. Interfaces. – 2010. - 2(6). - P.1754-1758

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЧЕРНИЛ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

К.В. Пономарев, О.Г. Ларионов

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: pokival@gmail.com*

Записи, выполненные чернилами для авторучек, часто становятся объектом исследования различного рода экспертиз связанных как с определением типа пишущего прибора, которым выполнена запись, так и с определением давности выполнения записи.

Целью данной работы было изучение качественного различия в химическом составе чернил для шариковых и гелевых авторучек, а также исследование процессов старения чернил.

Тип пишущего прибора, в большинстве случаев, можно определить визуально, с помощью микроскопа, но не всегда. В данном исследовании показана применимость метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации для определения типа пишущего прибора. Были исследованы масс-спектры образцов гелевых и шариковых авторучек. Из полученных данных определено качественное различие химического состава чернил шариковых и гелевых авторучек, что даёт возможность идентифицировать тип пишущего прибора.

Для исследования процесса старения образцов чернил шариковых и гелевых авторучек был использован метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для моделирования процесса старения было взято несколько образцов чернил. Образцы, с определённым временным интервалом, наносились на поверхность подложки и исследовались по истечении различных временных периодов.

Общая картина процесса старения представляет собой удаление (испарение, истирание и пр.) некоторых компонентов чернил с поверхности подложки (бумага, пластмасса и пр.) с течением времени. Было выяснено, что концентрация компонентов чернил с течением времени уменьшается нелинейно.

КОМПЛЕКСНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.С. Пыцкий

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-
спектрометрии ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: chrom-ms@mail.ru*

При эксплуатации ракетносителей используют конструкционные материалы, которые находятся в постоянном контакте с агрессивными соединениями компонентов ракетного топлива, такими как несимметричный диметилгидразин и тетраоксид азота. В качестве конструкционных материалов применяются алюминиевые сплавы типа Ад-0 и АМг-6. Указанные сплавы обладают развитой поверхностью с множеством адсорбционных центров. Вследствие этого, на их поверхности легко адсорбируются различные загрязнения технологического цикла и из компонентов топлива, которые могут вызывать коррозию материалов и их последующее разрушение.

Для исследования состояния таких материалов традиционно используют методы химического анализа, оптической и электронной микроскопии, которые позволяют визуально отмечать образовавшиеся на поверхности следы коррозии. Для получения более детальной информации о состоянии поверхности и предсказания сроков эксплуатации материалов необходимо использование комплекса масс-спектрометрических методов.

Для исследования органических загрязнений на поверхности материалов применяли масс-спектрометр для поверхностно- и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия) с ионизацией азотным лазером ($\lambda = 337$ нм). Разработан метод исследования поверхности с использованием веществ-маркеров, наносимых на поверхность для последующего зондирования лазерными импульсами.

Исследование элементного состава сплава проводилось с использованием масс-спектрометра с ионизацией в индуктивно-связанной плазме Agilent 7500 ce (Agilent Technologies, США) В данной работе будут приведены результаты элементного анализа смывов с эксплуатируемых конструкционных материалов. По полученным данным проведено сопоставление двух использованных масс-спектрометрических методов, которые вместе позволяют регистрировать неоднородность поверхности, качественный состав органических загрязнений и количественный элементный состав. Показано, что такой подход является источником дополнительной информации о состоянии материалов.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА АДсорБИРОВАННОЙ ВОДЫ

А.С. Спиридонов

Лаборатория равновесной адсорбции ИФХЭ РАН,

119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: spiridonov-alex@yandex.ru

В настоящей работе разработанный ранее метод, основанный на сочетании молекулярно-динамических расчетов и теории графов, и соответствующая компьютерная программа [1] были модифицированы применительно к задаче количественного определения усредненных концентраций молекулярных наноструктур в адсорбированной в микропорах активных углей и (для сравнения) в жидкой воде.

Молекулярно-динамическое моделирование адсорбированной и жидкой воды проводилось с помощью программного пакета TINKER. Для молекулярно-динамического расчета адсорбированной воды TIP3P были выбраны два варианта: программно закрытая модельная графитовая пора 1.7x1.8 нм шириной 0.8, 1.0 и 1.2 нм с периодическими граничными условиями, и открытая пора - модельная пора помещалась в центр расчетной ячейки размером 4x4x4 нм с ПГУ. Для сравнения были проведены расчеты для 500 молекул жидкой воды, описываемых моделью TIP3P, размер куба выбирался исходя из плотности воды при соответствующей температуре. Для всех систем были проведены расчеты при трех температурах – 278K, 298K и 368K.

Был выбран геометрический критерий определения существования водородной связи. На основании анализа функций радиального распределения было решено принять $R_{\max}(\text{O-O}) = 0.32$ нм, $R_{\max}(\text{O-H}) = 0.24$ нм.

Программа для анализа концентраций молекулярных наноструктур в качестве входных данных использует файлы траекторий программы TINKER. На основании полученных траекторий были построены гистограммы распределения вероятности нахождения молекулы воды в ассоциатах определенного размера.

Из анализа распределения вероятности нахождения молекулы в ассоциате размера N был сделан вывод, что система, состоящая из молекул воды, и система адсорбированной воды в графитовой микропоре с ПГУ, наложенными на границу поры, подобны по характеру распределения ассоциатов – с высокой вероятностью в системе присутствует ассоциат охватывающий все молекулы воды, то есть сетка водородных связей бесконечная. При рассмотрении систем адсорбированной воды с наложением ПГУ на газовую фазу распределение ассоциатов изменяется – повышается вероятность присутствия ассоциатов меньшего размера. При уменьшении плотности адсорбированной воды распределении становится широким и максимальный размер ассоциата уменьшается до половины числа присутствующих в системе молекул воды.

Температурная зависимость для всех систем схожа – при повышении температуры растет вероятность присутствия ассоциатов меньшего размера, среднее число водородных связей на молекулу незначительно увеличивается.

Литература

1. А.М. Толмачев, Г.О. Хондарь, К.М. Анучин, А.В. Кучеров, Т.В. Богдан Топология межмолекулярных наноструктур адсорбированного и жидкого этанола. // Коллоидный журнал 2009, Т. 71, № 6, С. 844-851.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ФЛАВОНОИДОВ И КУМАРИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

* Е.В. Ульянова, * О.Г. Ларионов, * А.А. Ревина,** Д.В. Андриевская,
*** А.А. Фенин

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

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

** *ГУ ВНИИ ПБ и ВП РАСХН, 119021, Москва, ул. Россолимо, д. 7*

*** *РХТУ им. Д.И. Менделеева, 123514, Москва, ул. Героев – Панфиловцев, д. 20*

В последнее десятилетие проявляется большой исследовательский интерес к определению полифункциональной антиоксидантной активности биологически активных веществ, пищевых продуктов и напитков.

Целью данной работы было исследование полифункциональной антиоксидантной активности кумаринов и флавоноидов различными методами: хроматографическим, амперометрическим, а также методом определения радиопротекторного и реактивирующего действий в отношении дрожжей *S. cerevisiae*.

Радиационно-химическое моделирование окислительного стресса (в присутствии кислорода воздуха) проводили на установке РХМ-γ-20. Дрожжевые клетки вводили в одинаковые объемы растворов различных флавоноидов, облучали γ-лучами Co^{60} и затем оценивали их жизнеспособность. Для амперометрического определения антиоксидантной активности кумаринов нами был использован прибор "Цвет Яуза 01-АА". За единицу антиоксидантной активности в этом методе принималась активность, проявляемая раствором кверцетина с концентрацией 1 мг/л. Метод ВЭЖХ был использован для идентификации продуктов радиоллиза флавоноидов и кумаринов, а также расчёта степеней превращения исходных веществ.

Ввиду малой концентрации биологически активных веществ, основное поглощение энергии ионизирующего излучения происходит растворителем. Поэтому радиационно-химические превращения флавоноидов и кумаринов будут происходить в результате их взаимодействия с активными промежуточными частицами радиоллиза, образованными из молекул растворителя. Продукты радиоллиза удалось разделить, зарегистрировать их спектры, однако идентифицировать их с помощью имеющегося набора стандартов не удалось. Предположительно, это могут быть гидрокси- и алкоксипроизводные соответствующих флавоноидов и кумаринов. Кроме того, может происходить деструкция пиранового кольца или присоединение к нему молекул растворителя.

Было установлено, что среди исследованных кумаринов 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.

**ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
В АДсорБИРОВАННЫХ И ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВАХ И ИХ СМЕСЯХ**

*** Г.О. Хондарь, ** А.М. Толмачев, ** Т.В. Богдан, ** А.В. Кучеров,
*А.С. Спиридонов**

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

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

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 применении приложений теории графов. Специальная компьютерная программа, впервые разработанная нами, позволяет выделять и запоминать все структуры (например, в случае одно- и многоатомных 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 «усредненный» состав надмолекулярных структур ($C_2\%$, $C_3\%$ и т. д.) и затем определять структурные характеристики (длины связей, углы и т. п.) каждой из структур в каждой группе.

Программа может работать с наиболее распространенными программами, используемыми в молекулярно-динамических расчетах, и проводить топологический анализ надмолекулярных структур для различных веществ в адсорбированном или жидком состоянии, также применима для анализа смесей произвольного соотношения.

В настоящей работе возможности программы будут продемонстрированы на примерах анализа структур жидких и адсорбированных спиртов, диолов, воды и хлорпроизводных ароматических соединений и соответствующих растворов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНТОКСИФИЛЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТРИЧНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ

К.Р. Чамян

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-
спектрометрии ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: kchamyan@gmail.com*

Метод матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) широко применяют для анализа высокомолекулярных веществ, таких как пептиды, протеины, синтетические полимеры, полисахариды, олигосахариды, олигонуклеотиды [top](#). Преимуществом метода является образование высокоинтенсивного молекулярного пика для соединений разных классов по сравнению с другими масс-спектрометрическими методами. Метод МАЛДИ не получил широкого применения для анализа низкомолекулярных веществ из-за влияния ионов матрицы в низкомолекулярной области. Для анализа лекарственных средств применение метода МАЛДИ является актуальным из-за возможности их определения непосредственно в лекарственной форме (таблетке). Выбор матрицы для МАЛДИ в таких исследованиях часто определяет успех анализа. Большинство соединений, применяемых в качестве МАЛДИ матриц, являются низкомолекулярными органическими молекулами. Самыми распространенными матрицами являются α -циано-4-гидроксикоричная кислота и 2,5-дигидроксibenзойная кислота.

Целью настоящего исследования являлось изучение масс-спектров МАЛДИ фармацевтической субстанции пентоксифиллина. Пентоксифиллин является действующим веществом различных лекарственных форм для снижения вязкости крови. Пентоксифиллин трудноанализируем другими масс-спектрометрическими методами. В данной работе исследованы различные варианты нанесения матрицы и вещества на мишень и установлено, что при последовательном нанесении матрицы и аналита регистрируются катионированные ионы $[M+H]^+$, $[M+Na]^+$, $[M+K]^+$, а при предварительном смешении реагентов данные ионы не образуются. Исследован состав ионов в масс-спектре МАЛДИ в зависимости от матрицы и соотношения матрица/аналит для данной фармацевтической субстанции. Показано, что матрица α -циано-4-гидроксикоричная кислота является более подходящей для определения пентоксифиллина, подобрано соотношение матрица/аналит, при котором достигается наилучшее соотношение сигнал/шум и наиболее низкий предел обнаружения.

АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ГЛИН БЕРБЕРИНОМ

А.Н. Чулков, А.А. Тихова, Л.А. Дейнека, В.И. Дейнека

*ГОУ ВПО Белгородский Государственный Университет,
308015 Белгород, ул. Победы, 85, e-mail: Ach87@mail.ru*

Природные слоистые минералы (и монтмориллонитовые глины в частности) известны как высокоэффективные ионообменные сорбенты, в том числе и по отношению к анионным органическим соединениям. Нами показана высокая эффективность природных глин по отношению к сорбции ряда катионных органических соединений: антоцианов, алкалоидов и др. К особенностям сорбционных свойств слоистых минералов можно отнести возможность интеркаляции некоторых сорбатов - внедрения частиц в межплоскостное пространство. Такой процесс может, например, стабилизировать рН-чувствительную флавилиевую форму антоцианов. Глинистые минералы, изначально обладающие высокой гидрофильностью, могут быть модифицированы для усиления гидрофобных функций предсорбцией некоторых органических соединений, например, четвертичных аммониевых соединений, образуя специфические нанокомпозиты. В таком случае интересным и практически важным является исследование совместной сорбции антоцианов и берберина – двух биологически активных соединений, которые в некоторых растительных материалах присутствуют одновременно.

В настоящей работе было установлено, что сорбционная емкость бентонитовой глины по отношению к берберину оказывается примерно в 4 раза выше по сравнению с антоцианами: 300 и 80 мкмоль/г, соответственно. Сорбция антоцианов приводит к увеличению ζ -потенциала (изначально отрицательного), в то время как при сорбции берберина ζ – потенциал растет (1 моль берберина вытесняет примерно 10 моль H^+). Рентгенофазовый анализ при этом показал увеличения межслоевых расстояний при сорбции берберина и к уменьшению – при сорбции антоцианов. Это может свидетельствовать об поверхностной сорбции антоцианов и интеркаляции берберина в межплоскостное пространство. При насыщении поверхности глины берберинном заметно изменяется сорбционная способность материала по отношению к антоцианам: 1) наблюдается рост константы Генри на начальном участке сорбции антоцианов; 2) при этом также заметен рост предельной избыточной сорбции антоцианов; 3) изменяется механизм сорбции, сказывающийся в изменении термодинамических параметров процесса: изначально эндотермический процесс сорбции антоцианов исходной глине заменяется экзотермическим на модифицированном сорбенте.

**ПРОЯВЛЕНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ ИОНОВ В
СВОЙСТВАХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

*** Ф.М. Шагиева, ** Г.И. Щербина**

**Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект,
д. 31, корп. 4, e-mail: shagieva.farida@physics.msu.ru*

***Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Воробьевы горы, 1*

Ряд физических свойств электролитов зависит от характеристики ионов, присутствующих в растворе. В литературе это явление носит название специфического ионного эффекта. Этот эффект многократно наблюдался при исследовании диэлектрической проницаемости, активности растворов, а также в смачивании, поверхностном натяжении, расклинивающем давлении между плоскими поверхностями. Впервые этот эффект был обнаружен Хофмайстером при исследовании степени осаждения лизоцима в водном растворе соли [1].

В данной работе специфический ионный эффект исследовался при анализе поведения диэлектрических свойств растворов галогенидов щелочных металлов. Измерялись показатели преломления воды и водных 0,5 М растворов KCl, KBr, KI для различных температур в видимой области спектра (644, 589, 546, 486 и 450 нм). На основе 3х осцилляторной модели, предложенной Нинамом и Парседжианом [2], построен спектр диэлектрической проницаемости воды и водных растворов солей. При всех исследованных температурах рассчитаны параметры эффективных осцилляторов данных веществ.

Полученные результаты однозначно указывают на специфическое влияние ионов на диэлектрическую проницаемость раствора при различных температурах. Впервые обнаружено влияние температуры на параметры осцилляторов в УФ области. Выявленное поведение частоты эффективного осциллятора связывается с процессами дегидратации ионов при высоких температурах. Обнаруженные закономерности позволяют предположить значительную зависимость Ван-дер-Ваальсовых сил взаимодействия между телами через прослойки электролитов от температуры.

Литература

1. Barry W. Ninham, Pierandrea Lo Nostro, Molecular Forces and Self Assembly in Colloid, Nano Sciences and Biology, Cambridge Molecular Science, 2010, 146.
2. David B. Hough and Lee R. White, Adv. ColloidInterfaceSci., 1980, 14, 3.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ Н-ОКТИЛТЕТРАОКСИЭТИЛЕНА (C₈E₄) МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМНЫМИ СОРБЕНТАМИ

А. Ю. Эльтеков

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4,
e-mail: A.Eltekov@gmail.com*

Высоко эффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) широко используется в аналитической химии. Однако ВЭЖХ нашла применение в физико-химическом исследовании процесса адсорбции на границе раздела фаз жидкость – твердое тело. В последнее время сорбенты с организованной структурой пор и большой поверхностью (>500 м²) стали широко использоваться в качестве «донорных» матриц для наночастиц металлов, оксидов металлов, в гетерогенном катализе и для иммобилизации аминокислот. Другая потенциальная область применения мезопористых материалов – очистка и разделение смесей. В этой области ключевую роль играет их адсорбционный потенциал и возможность модифицирование поверхности пор.

В этой работе в режиме фронтальной, проявительной и циркуляционной ВЭЖХ были получены изотермы адсорбции в широком интервале концентраций модельного поверхностно активного вещества (ПАВ) н-октилтетраоксиэтилена (C₈E₄) на поверхности синтезированного мезопористого кристаллического кремнеземного сорбента **SBA-15** и коммерческого пористого стекла (**CPG-75**, Primesynthesis, USA) при 25 и 45 °С. В работе была использована хроматографическая система состоящая из насоса высокого давления (Knauer K-1001), дегазатора, смесительной камеры (Knauer), колонка с сорбентом в термостатируемом патроне, дифференциально-рефрактометрического детектора (Knauer).

Были разработаны три методики ВЭЖХ и оценены их преимущества и недостатки для изучения адсорбции ПАВ из растворов.

Из экспериментальных данных для области низких равновесных концентраций были рассчитаны константы адсорбционного равновесия (K_H), изменение энтальпии адсорбции и свободная энергия Гиббса. Были определены температурные зависимости адсорбции исследуемого ПАВ на кремнеземах которые показали обратную температурную зависимость по-видимому связанную с эффектом дегидратации молекулы ПАВ в объемном водном растворе. Ошибки в расчетах величины адсорбции не превышал 5% для области низких концентраций и 3% для области выше критической концентрации мицеллообразования. Информация о строении агрегатов в порах была получена из общего уравнения изотермы адсорбции, которое позволяет определить агрегационное число ПАВ в слое адсорбата. Результаты этой работы помогут улучшить понимание процесса адсорбции и самоорганизации молекул в мезопорах.

Литература

1. G.H. Findenegg et al, in: F. Dondi, G. Guiochon (Eds.), NATO ASI Series C383 (1997) p. 227.
2. G.H. Findenegg, A.Y. Eltekov, J. Chrom. A, 1150, (2007), p. 236.
3. P.P. Yla-Maihaniemi, D.R. Williams, Langmuir, 2007, 23, 4095.
4. А.Ю. Эльтеков, А.К. Буряк, Тез. Докл. Всеросс. Конф. Хроматография – Народному хозяйству, Дзержинск, 2010.

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

*Зам. председателя конференции, ученый секретарь –
д.х.н. В.А. Котенев*

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕКСТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЁНОК ДИБОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.В. Агулов

*Донбасская государственная машиностроительная академия,
Донецкая область, г. Краматорск, ул. Шкадинова, 72*

Наноструктурные плёнки тугоплавких соединений (карбидов, нитридов и боридов) находят широкое применение для защиты поверхности изделий и инструмента, подвергающегося одновременному воздействию высоких температур, агрессивных сред и различных видов износа.

Важным преимуществом наноструктурных плёнок является то, что можно получить сверхтвёрдые материалы с одинаковой твёрдостью (Н), но различными значениями модуля упругости (Е). Для оценки стойкости материалов и упругой деформации разрушения используют величину отношения твёрдости к модулю упругости Н/Е, называемую также индексом пластичности материала, а для оценки сопротивления материала пластической деформации применяется параметр H^3/E^2 [1]. В ряде работ сделана попытка определения взаимосвязи структуры с физико-механическими свойствами боридных плёнок. На рис. 1. приведены дифрактограммы наноструктурных плёнок диборида гафния, находящихся в различном структурном состоянии от аморфно-кластерной, до столбчатой с текстурой роста (00.1).

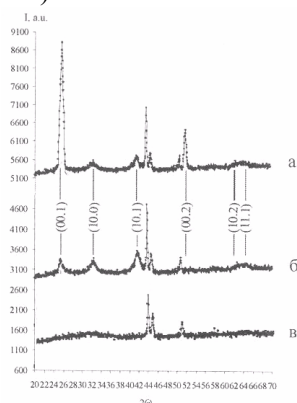


Рисунок 1. – Дифрактограммы плёнок HfB_2 с различной степенью текстурированности.

Таблица 1. – Субструктура и физико-механические характеристики

№	Размер ОКР (по методу Шеррера)		Н, ГПа	Е, ГПа	Н/Е	H^3/E^2
	а	с				
1а.	~20 нм	~30 нм	42	396	0,106	0,472
1б.	15÷20	15÷20	36	340	0,106	0,404
1в.	< 5 нм	< 5 нм	13	187	0,070	0,063

Описание к рисунку

- 1а. – плёнка со столбчатой структурой;
1б. – наноструктурная текстурированная плёнка;
1в. – аморфно-кластерная плёнка.

Наиболее характерной морфологической особенностью формирования структуры плёнок диборидов переходных металлов синтезируемых PVD – методами является столбчатая структура с текстурой роста плоскостью (00.1) (рис. 1а) при этом, плёнки обладающие данной структурой имели наибольшее значение твёрдости ~44 ГПа (HfB_2), ~ 44 ГПа (TaB_2) [3], 42÷49 ГПа (CrB_2) [4], 59÷77 ГПа (TiB_2) [5]. Уменьшение степени текстуры приводит к снижению значения нанотвёрдости до 36 ГПа, что ранее уже имело место для плёнок TaB_2 [3]. Из приведенных результатов (табл. 1.) видно, что имеет место явно выраженная зависимость физико-механических характеристик от структурного состояния плёнки.

Литература

1. Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J.Moore. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких плёнок ФТТ, 2003, т. 45, №6, с. 1122-1129.
2. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil. Surf. and Coat. Technol. 2003, V. 174-175, p. 725-731.
3. Гончаров А.А., Коновалов В.А., Дуб С.Н., Ступак В.А., Петухов В.В. ФММ. – 2009. №3.
4. Dahm K.L., Jordan L.R., Huase J. Surf. and Coat. Tech. 1998. V. 108-109, P. 413-418.
5. Kunc F., Musil J., Mayrhofer P.H., Mitterer C. Surf. And Coat. Techn. 2003 V. 174-175. P. 744-753.

СУБСТРАТ-ИНДУЦИРОВАННАЯ КОНДЕНСАЦИЯ СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЕВ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОКТАДЕЦИЛ АМИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ЦИТРАТ-СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ГИДРОЗОЛЯ ЗОЛОТА

Д.И. Бабенко, М.А. Калинина, В.В. Арсланов

*Лаборатория физической химии и супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4, e-mail: pcss_lab@mail.ru*

В настоящее время существует большое число работ, в которых рассматриваются способы создания упорядоченных структур на основе монослоев Ленгмюра различных поверхностно-активных веществ и гидрозолей. Один из распространенных методов основан на электростатическом взаимодействии разноименно заряженных монослоев и наночастиц различных гидрозолей с последующим применением техники Ленгмюра-Блоджетт для формирования упорядоченных ансамблей наночастиц на твердых подложках. Все эти работы сфокусированы на исследовании природы ПАВ на результирующее структурное упорядочивание наночастиц в ансамблях. Практически не существует работ, в которых рассматривалось бы влияние частиц, контактирующих с монослоем, на структурную организацию и фазовое поведение монослоя.

Данная работа посвящена обсуждению эффекта конденсации смешанных монослоев стеариновой кислоты (СК) и октадецил амина (ОДА), индуцируемой контактом монослоя ПАВ с поверхностью цитрат-стабилизированного гидрозоля золота.

Иммобилизация наночастиц гидрозоля в конденсированном смешанном монослое СК/ОДА реализуется за счет электростатического взаимодействия между компонентами системы: смешанного монослоя ПАВ и частиц цитрат-стабилизированного гидрозоля и сопровождается изменением оптических свойств межфазной границы, которые могут быть зарегистрированы методом UV-vis оптоволоконной спектрофотометрии монослоев Ленгмюра.

Контакт наночастиц с конденсированным монослоем эквивалентен понижению температуры системы, что приводит к увеличению отрицательного отклонения системы от идеальности, по сравнению с наблюдаемым при увеличении двумерного давления в системе на поверхности водной субфазы.

В процессе адсорбции наночастиц на смешанном монослое ПАВ происходит локальная конденсация монослоя за счет увеличения ван-дер-ваальсовых и электростатических взаимодействий между молекулами ПАВ монослоя и создание локального пересыщения материала ПАВ относительно двумерной фазы.

При достижении критического числа центров конденсации ПАВ пересыщенный домен кристаллизуется в трехмерную структуру. В процессе кристаллизации материала монослоя наночастицы, как примесь, оттесняются из объема на поверхность кристалла и образуют «плотноупакованную» металлическую оболочку кристалла, которая минимизирует энергетически невыгодный контакт кристалла с поверхностью субфазы и предотвращает дальнейшее растекание материала ПАВ по поверхности.

Сформированные в процессе контакта монослоя СК/ОДА с поверхностью гидрозоля пленки, были перенесены на поверхность твердой подложки методом Ленгмюра-Блоджетт и охарактеризованы различными микроскопическими методами. Показано, что в неравновесных условиях формируются пленки СК/ОДА, содержащие кристаллические дендритоподобные структуры, латеральный размер которых контролируется количеством проходов подложки через межфазную границу и может достигать сотен микрометров.

Мы предполагаем, что эффект субстрат-индуцированной конденсации заряженных дифильных соединений, которые в монослоях показывают отрицательное отклонение от идеальности, должен наблюдаться и на поверхности раздела фаз при контакте смеси СК/ОДА в неполярном растворителе с водным гидрозодем.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОФИЛЬНОГО ДИСКА И СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПЛОСКОСТИ

***А.В. Беляев, **О.И. Виноградова**

** Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
кафедра физики полимеров и кристаллов*

*** Лаборатория физикохимии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН, 119991
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4, e-mail: oivinograd@yahoo.com*

В ходе данного исследования решена задача о силе гидродинамического сопротивления, действующей на диск большого радиуса, который движется в вязкой жидкости с постоянной скоростью навстречу супергидрофобной поверхности в состоянии Касси. Получено общее решение для произвольной ширины зазора и различных условий скольжения. Выражение для силы сопротивления найдено аналитически для анизотропных и изотропных текстур и сформулировано в терминах поправочного множителя f_{eff}^* к классической формуле Рейнольдса [1] для гидрофильных поверхностей без скольжения:

$$f_{\text{eff}}^* = 2 \cdot \left[\frac{H + 4b_{\text{eff}}^{\square}(H)}{H + b_{\text{eff}}^{\square}(H)} + \frac{H + 4b_{\text{eff}}^{\perp}(H)}{H + b_{\text{eff}}^{\perp}(H)} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где эффективные длины скольжения $b_{\text{eff}}^{\square}(H)$ и $b_{\text{eff}}^{\perp}(H)$ зависят от расстояния H между диском и супергидрофобной текстурой.

Снижение сопротивления, действующего на диск, особенно заметно при $H/L=O(1)$ (где L – характерный размер супергидрофобной текстуры), где поправка (1) становится малой по сравнению с единицей. Было показано, что величина f_{eff}^* не очень чувствительна к геометрии текстуры, но сильно зависит от доли поверхности жидкости в контакте с газовой фазой и локальной длины скольжения. Таким образом, для достижения значительного снижения сопротивления оптимизация геометрии текстуры не так важна, как увеличение локальной длины скольжения и поверхностной доли газовой фазы [2].

Согласно полученным результатам, супергидрофобные поверхности, содержащие стабилизированные текстурой пузырьки газа, способны существенно уменьшить гидродинамическое сопротивление.

Литература

1. Reynolds O., Philos. Trans. R. Soc. London, 1886, 177, 157–234.
2. Belyaev A.V. and Vinogradova O.I., Soft Matter, 2010, 6, 4563–4570.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ИЗ АНТРАЦИТА КУЗБАССА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАНА

А.В. Бербено, В.П. Бербено, С.Ю. Лырщиков, Е.О. Пенцак,
Е.А. Устинов

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,
630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18*

Углеродные молекулярные сита (УМС) используются для выделения чистых газов (O_2 , N_2 из воздуха; H_2 , CO из синтез-газа), концентрирования метана. В России производства УМС нет. В нашей лаборатории разработаны научные основы получения УМС с заданными свойствами.

Цель работы: Изучить сорбционные свойства и распределение микропор по размерам в УМС из каменноугольного сырья Кузбасса.

Объект исследования: адсорбенты из антрацита Кузбасса, с разной степенью обгара.

Методика работы: для определения условий получения УМС из антрацитов изучали характеристики полученных сорбентов в зависимости от степени обгара. Для изучения УМС использовали ИК-спектроскопию, газовую хроматографию, электронную сканирующую микроскопию и энергодисперсионный спектрометр. Для изучения пористости использовали сорбцию в УМС бензола, воды, метанола. Для анализа распределения пор по размерам в качестве сорбата использовали водород, углекислый газ и азот (на сорбомере).

Результаты работы: Изучены углеродные сорбенты с молекулярно-ситовыми свойствами, полученные из антрацита Кузбасса. Установлено, что сорбционная ёмкость адсорбентов увеличивается до обгара 36,6% и далее с увеличением обгара существенно уменьшается – это говорит о схлопывании полученных пор. Из антрацита с обгаром около 15% получено УМС с весьма узким распределением пор по размерам (рисунок 1).

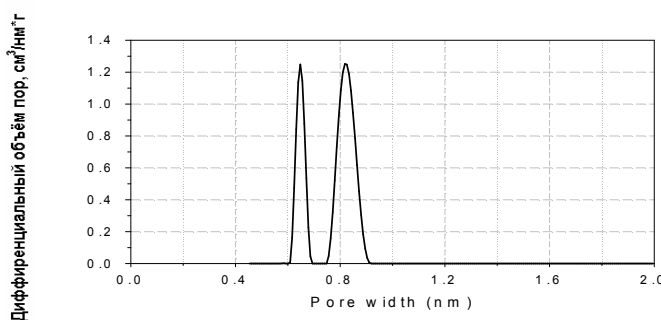


Рис. 1. Распределение пор по размерам в образце акт ширины пор, нм угля из антрацита с обгаром около 15% (по адсорбции водорода при 77К).

Как видно из полученных данных, углеродный сорбент имеет поры двух видов - с размером около 0,65 нм и 0,85 нм. Объем больших пор приблизительно в два раза больше, чем узких. Суммарная площадь поверхности сорбента $S = 408.4 \text{ м}^2/\text{г}$, поверхность мезопор - $S_{me} = 52.3 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор - $V_{mi} = 0.154 \text{ см}^3/\text{г}$. Это объясняется наличием двух видов нанотекстурных фрагментов в исходном углеродном материале. В результате проведения работы из антрацитов Кузбасса наноструктурированные углеродные сорбенты с микропористыми свойствами, эффективные в разделении CO/H_2 .

ПОЛУПРОНИЦАЕМАЯ МЕМБРАНА

А.Н. Богданов, В.А. Лобаскин, О.И. Виноградова

*Лаборатория физикохимии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН, Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп.4, e-mail: bogdanovartem@polly.phys.msu.ru*

Полупроницаемые мембраны являются элементами живых и искусственных систем. Осмотическое равновесие, связанное с ними играет важную роль, как в биологии, так и в технических науках. В этой работе мы изучаем плоскую полупроницаемую двухслойную мембрану в присутствии электролитов. В нашей модели мембраны проницаемы для одного типа ионов, в результате чего заряжается внутреннее пространство бислоя. Мы полагаем, что взаимодействие между слоями мембраны происходит по гармоническому потенциалу. В результате изучения такой системы мы используем как теоретический подход, основанный на уравнении модели Пуассона-Больцмана для получения распределения заряда, потенциала и давления для различных электролитных систем, так и метод молекулярной динамики для компьютерного моделирования данной системы. Компьютерное моделирование такой системы также необходимо для того, чтобы оценить эффект от структуры иона и его валентности. Геометрия исследуемой системы приведена на рис.1.

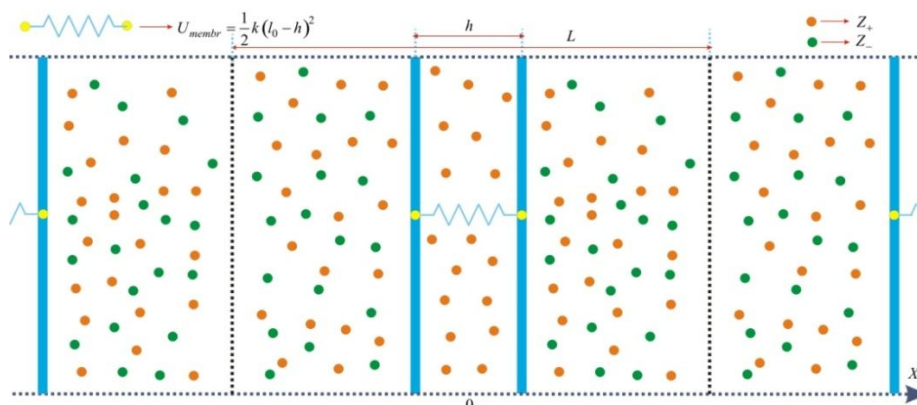


Рис.1.

Мембрану мы сделали непроницаемой для катионов, включая олигомеры, но “невидимой” для анионов. Мы рассматривали электролит трех различных типов: 1) моновалентная соль, 2) ассиметричная соль с трехвалентными катионами и моновалентными контрионами, 3) олигомеры, состоящие из 7 звеньев и моновалентные противоионы.

В результате компьютерной симуляции была изучена данная система, было обнаружено, что из-за диффузии ионов бислой приобретает заряд проникающих ионов (анионов). Однако в моделировании трехвалентной соли и олигомеров мы наблюдаем перезарядку бислоя адсорбированными полиионами, так что знак эффективного заряда бислоя меняет знак, если концентрация электролита достаточно велика. Во всех случаях мы наблюдаем монотонное увеличение осмотического давления на бислой при увеличении концентрации электролита. Бислой сжимается наиболее сильно в случае трехвалентной соли и сжатие примерно в два раза больше чем для моновалентного электролита с той же самой длиной Дебая в режиме $kh \sim 10$.

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОДЛОЖКИ НА УСИЛИЕ РАССЛАИВАНИЯ В ГИБКОМ АДГЕЗИОННОМ СОЕДИНЕНИИ

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

*Лаборатория структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН, 119991 Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: aachalykh@mail.ru*

Первые работы по исследованию влияния геометрии адгезионных соединений на их прочность методом расслаивания были проведены Джентом, Хамедом, Кинлоком [1-3]. Они изучали влияние толщины слоя адгезива и эластичного субстрата в зависимости от угла расслаивания.

В настоящей работе представлены результаты, иллюстрирующие влияние на работу разрушения адгезионного соединения поверхностных характеристик подложки и ее геометрических параметров. Все измерения выполнены при постоянной толщине адгезива.

В качестве подложки был выбран аморфный стеклообразный полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Толщина пленок варьировалась от 4 до 150 мкм. Изменение поверхностных характеристик пленки ПЭТФ проводили с помощью плазмы ВЧ разряда в среде воздуха на приборе Coating System E306A, Edwards. Давление газа составляло 0,09 мм рт.ст., энергия электронов в зоне травления не превышала 4-6 эВ. Время травления изменялось от 1 до 60 минут. Поверхностную энергию пленок определяли по стандартной методике измерения краевых углов смачивания набором тестовых жидкостей. Значение γ для исходных пленок составило 38,6 мДж/м², после травления в плазме - 64,6 мДж/м². Дополнительные исследования касались определения концентрации функциональных групп на поверхности ПЭТФ методами ИК-спектроскопии и ЭСХА.

Образцы адгезионных соединений готовили способом накатки «модельного» адгезива на поверхность пленки ПЭТФ. В качестве «модельного» адгезива применялся скотч на силиконовой основе NT 8512-2 фирмы Dielectric Polymers (USA).

Измерения усилия расслаивания проводили под углом 180° при комнатной температуре на разрывной машине Instron Tensile Tester 1121. Скорость деформирования составляла 10 мм/мин.

Установлено, что сопротивление расслаиванию в исследованных нами системах возрастает по мере увеличения толщины подложки. Адгезионная прочность при толщинах 150 мкм достигает постоянного значения. Модификация поверхностного слоя подложки при всех значениях толщин увеличивает адгезионную прочность соединений в ~2 раза. Общая тенденция изменения адгезионной прочности описывается экспоненциальным уравнением, связывающим усилие расслаивания и толщину подложки.

Анализ результатов выполнен в рамках энергетического подхода Кинлока и Дерягина.

Литература

1. A.N. Gent and G. R. *Hamed*, J. *Adhesion*, 1975
2. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: Наука и технология: пер. с англ. М.: Мир. 1991.
3. A.J. Kinloch, C. C. Lau, and J. G. Williams Int. J. Fracture, 66, (1994)

МЕЗОПОРИСТЫЕ ЧАСТИЦЫ КРЕМНЕЗЕМА КАК НАНОКОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

К.Э. Громан

*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4,
e-mail: kgrohmann@mail.ru*

В настоящее время все большее внимание уделяется изучению систем направленной доставки лекарств, создание которых является одной из наиболее актуальных задач современной медицины. Ее решение позволит снизить риск возникновения побочных эффектов и в то же время увеличить терапевтическую эффективность многих препаратов за счет их локального высвобождения.

В связи с этим основной акцент в таких исследованиях ставится на проблеме создания наночастиц-контейнеров, способных высвобождать свое содержимое под влиянием различных факторов (pH, температуры среды и др.). Подобными свойствами могут обладать и мезопористые наночастицы кремнезема, характеризующиеся упорядоченной системой пор, размер и химию поверхности которых достаточно легко варьировать за счет изменения условий синтеза. Это позволяет контролировать процессы сорбции и десорбции целевого препарата. Существует также возможность управления распределением таких частиц в организме путем модификации их поверхности различными биомолекулами. Кроме того, мезопористые частицы SiO₂ могут быть использованы в качестве «ядер» при синтезе композитных частиц с диэлектрическим ядром и золотой или серебряной оболочкой, являющихся весьма перспективными термосенсибилизаторами при лазерной гипертермии злокачественных новообразований. Таким способом можно решить задачу выполнения подобными частицами сразу двух функций.

В работе мы ставили две задачи. Во-первых, разработать способ получения агрегативно-устойчивой водной дисперсии мезопористых наночастиц SiO₂. Во-вторых, изучить структуру и свойства таких частиц и возможность их применения в качестве контейнеров для доставки лекарственных препаратов. Основные ее результаты состоят в следующем:

1. С использованием в качестве темплата мицелл бромида цетилтриметиламмония синтезированы водные дисперсии мезопористых частиц SiO₂ со средним диаметром ≈ 90 нм.
2. Разработан и реализован способ модификации поверхности мезопористых частиц SiO₂ молекулами силилированного полиэтиленгликоля. Такая модификация позволяет повысить устойчивость коллоидного раствора в присутствии сильных электролитов.
3. Исследованы закономерности жидкофазной адсорбции мезопористыми частицами SiO₂ модельного красителя (метиленового голубого).
4. Продemonстрирована принципиальная возможность загрузки значительных количеств цитостатика цисплатина в поры исходных и пэгелированных наночастиц SiO₂.

ДВУМЕРНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА И ЦИКЛЕНА

А.Л. Дубас, М.А. Калинина, В.В. Арсланов

*Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4, e-mail: pcss_lab@mail.ru*

Полимерные плёнки наноразмерной толщины, содержащие активные функциональные фрагменты, представляют особый интерес с точки зрения создания новых материалов, селективных мембран, функциональных поверхностей и т.д. Цель данной работы состоит в исследовании нового полимерного материала на основе эпоксидного олигомера и макроциклического тетраамина (циклена) путём полимеризации реагентов в монослоях Ленгмюра на межфазной границе воздух/вода. Было исследовано влияние температуры и УФ-излучения на глубину и механизм протекания реакции.

Монослои Ленгмюра формировали на поверхности водной субфазы, с температурой от 20 до 60°C, выдерживали в течение часа, затем сжимали до выбранного значения поверхностного давления и переносили на твёрдую поверхность. Анализ изотерм сжатия монослоев Ленгмюра-Блоджетт позволил установить, жёсткость монослоя увеличивается с повышением температуры, что говорит о термической активации реакции. По данным оптической и просвечивающей электронной микроскопии плёнки, полученные при температуре субфазы >40°C имеют сильно неоднородную (губчатую структуру), вследствие испарения субфазы, сквозь плёнку при полимеризации. Плёнки, полученные при выбранных оптимальных условиях (35°C, время полимеризации 1 час), имеют протяжённую однородную структуру без разрывов и толщину 5 нм.

Кроме того, было установлено, что УФ-облучение монослоя также способствует эффективной полимеризации. По данным ИК-спектроскопии степень полимеризации полученной таким образом системы составляет 43%. При этом структура полимеризованной системы сильно отличается от той, что была получена при термической активации, и представляет собой ансамбль дисперсных полимерных частиц (высота частиц менее 40 нм), что, вероятно, связано с изменением механизма полимеризации на свободно-радикальный.

Таким образом, варьирование экспериментальных условий и способов активации реакции позволяет управлять термодинамическими и кинетическими параметрами системы, и таким образом влиять на структурообразование в планарной системе ЭПО/циклен.

ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОИМПРИНТ-ЛИТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛОВ

А.Л. Дубов^{1,2}, Жереми Тэссэр¹, Этьен Бартель¹

¹ - *Surface du Verre et Interfaces, Unite Mixte CNRS/Saint-Gobain, 39 quai Lucien Lefranc, 93303 Aubervilliers Cedex France*

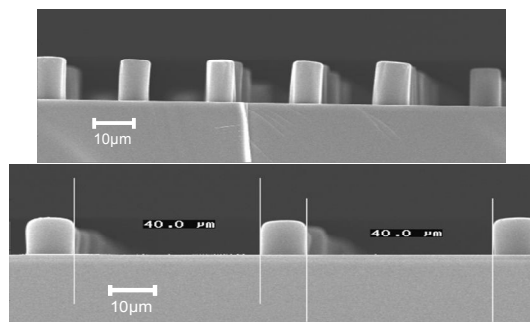
² - *Факультет наук о материалах, Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Воробьевы горы, д. 1, 119991 Москва Россия*

Благодаря активному развитию микроаналитических устройств, одним из актуальных научных направлений является микрофлюидика, которая использует тонкие каналы толщиной не более нескольких сот микрон. Это ведет к значительному влиянию поверхностных эффектов на течение жидкостей. Один из самых важных из них – явление проскальзывания. Актуальной научной проблемой является увеличение длины скольжения – параметра, характеризующего скорость проскальзывания жидкости на стенке. Одним из способов увеличить длину скольжения является использование текстурированных поверхностей, полости которых могут содержать газ.

Для получения микротекстурированных поверхностей нами была предложена методика наноимпринт-литографии, которая состоит в печати заданной текстуры с использованием штампа из полидиметилсилоксана (ПДМС) на предварительно осажденной гелевой пленке. Благодаря возможности изменения реологических и гидрофобных свойств в широком диапазоне неплохими резистами для наноимпринт-литографии являются золь-гель материалы на основе оксида кремния.

Метод наноимпринт-литографии с использованием метилтриэтоксисилана (МТЭОС) был оптимизирован для получения супергидрофобных поверхностей с заданной микротекстурой, которая представляла собой периодически расположенные круглые в сечении колонны с различными значениями шероховатости и доли твердой фазы. Данная текстура представляется одной из наиболее интересных с точки зрения получения поверхностей с большим значением длины скольжения.

С помощью эксперимента по испарению капли воды была исследована смачиваемость полученных текстур и экспериментально определена область устойчивости газа в полостях текстуры. Полученные данные согласуются с предложенной теоретической моделью. Полученные поверхности могут быть использованы в качестве стенок для каналов для микрофлюидики.



Микрофотографии поверхности полученных образцов текстуры с разным периодом текстуры (20-50 мкм)

САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОЛИГОПЕПТИДОВ

^a И.Г. Ефимова, ^a М.А. Зиганшин, ^a В.В. Горбачук, ^b С.А. Зиганшина,
^b А.А. Бухараев

^a Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ,
420008 Казань, Кремлевская ул., 18, e-mail: iefimova@ksu.ru

^b Физико-технический институт им. Е.К. Завойского,
420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7

Способность молекул пептидов к самоорганизации с образованием трубчатых или слоистых наноструктур с различными функциональными особенностями обусловила значительный интерес к ним в последние несколько лет. Основной фундаментальной проблемой в этой области является разработка подходов к управляемой самоорганизации олигопептидов с образованием упорядоченных наноструктур со свойствами подобными цеолитам.

В настоящей работе исследовались рецепторные свойства олигопептидов L-аланил-L-валина, L-валил-L-аланина и L-лейцил-L-лейцил-L-лейцина, находящихся в тонких пленках, по отношению к пареообразным органическим соединениям («гостям») с помощью метода кварцевых микровесов (QCM). Изменение морфологии поверхности тонких пленок олигопептидов в результате связывания паров органических соединений изучалось с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ).

По результатам QCM исследований обнаружено, что сорбционная емкость олигопептидов уменьшается с ростом размеров молекул сорбатов. Показано, что при формировании тонкой пленки трипептида L-лейцил-L-лейцил-L-лейцина из раствора в метаноле на её поверхности образуются микро- и нанокристаллики. А в случае дипептидов исходная пленка ровная и гладкая.

Установлено, что в результате связывания относительно крупных и/или гидрофобных молекул происходит необратимое изменение морфологии поверхности пленки дипептидов, с формированием на ней нанобразований с различной топологией. Обнаружено, что сорбция органических соединений, способных к эффективному связыванию трипептидом, приводит к существенной деформации микрокристаллов L-лейцил-L-лейцил-L-лейцина на поверхности тонкой пленки.

СОЗДАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВЫХ СТАЛЕЙ МНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО НАСЫЩЕНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ СОЛЕЙ С ИНДУКЦИОННЫМ НАГРЕВОМ

Е.В. Зрякина, Ж.В. Еремеева

Кафедра ПМ и ФП НИТУ МИСИС, 119049 Ленинский проспект, д.4,

e-mail: zryakinaelena@yandex.ru

В большинстве случаев причиной выхода из строя машин и механизмов является износ трущихся сопряжений. В процессе износа происходит разрушение поверхностного слоя как компактных, так и порошковых материалов. Многокомпонентное диффузионное насыщение порошковых сталей позволяет создавать на их поверхностях многофункциональные покрытия с повышенными износостойкостью, коррозионной стойкостью, усталостной долговечностью. Получаемый диффузионный слой имеет сложную гетерогенную структуру и повышенную твердость по сравнению с основой.

Образцы изготавливали по двум технологическим схемам:

1. Прессование + диффузионное многокомпонентное насыщение;
2. Прессование + ГШ + диффузионное многокомпонентное насыщение.

Диффузионное многокомпонентное насыщение проводилось в расплаве солей с индукционным нагревом следующего состава:

20 % AlCl_3 + 20 % NaCl + 20 % BaCl_2 + 40 %
[ФХ001А+ФМн90+ФВ50У04].

Температура диффузионного многокомпонентного насыщения варьировалась в пределах 900-1250 °С. Время насыщения от 10 мин до 60 мин.

После проведения диффузионного многокомпонентного насыщения образцы были подвергнуты комплексному трибологическому испытанию по схеме “стержень - диск”, испытаниям на коррозионную стойкость - в 20% растворе азотной кислоты, 20% растворе соляной кислоты, 20% растворе серной кислоты, 30 % растворе NaOH и морской воде, а также испытаниям на усталостную долговечность.

По сравнению с порошковыми сталями без насыщения и литой сталью 45, порошковые стали с многофункциональными диффузионными покрытиями показали, что их износостойкость возросла в 3 раза, коррозионная стойкость в 5 раз, усталостная долговечность в 2 раза.

НОВЕЙШИЕ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ И СЕЛЕКТИВНЫЕ ППР-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИРУСОВ ГРИППА

^a **А.А. Исакова**, ^a **О.А. Райтман**, ^a **В.Ф. Иванов**, ^b **С.В. Трушакова**,
^a **А.В. Ванников**

^a *Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4,*

e-mail: secp@elchem.ac.ru, Isakova_Aleks@list.ru

^b *Институт вирусологии им. Д.И. Ивановского РАМН,
123098 Москва, ул. Гамалеи 16, Россия*

Проводящие полимеры, в том числе полианилин (ПАНИ), и композиционные материалы на их основе могут использоваться в качестве матриц для сенсоров различного типа. В работе представлены результаты исследования сорбции вирусов гриппа пленками ПАНИ. Обсуждаются перспективы использования комплексов ПАНИ для создания высокочувствительных, селективных оптических и потенциостатических биосенсоров для определения таких биологически релевантных объектов, как кДНК вирусов гриппа, вирусы гриппа А(Н1N1), вирусы гриппа В, антитела к вирусу А(Н1N1) и В. Для *in-situ* исследования сорбции вирусов гриппа методом поверхностного плазмонного резонанса и потенциометрическим методом ППР-электроды модифицировали пленками на основе различных комплексов ПАНИ. Установлено, что вирусы гриппа А(Н1N1) и В сорбируются тонкими пленками ПАНИ, что сопровождается значительным изменением резонансного угла (табл.1) и потенциала. Впервые показано, что вирусы гриппа, иммобилизованные на пленках ПАНИ, сохраняют способность образовывать комплексы «антиген-антитело».

Таблица 1. Определение биологических объектов в растворах методом ППР

Схема нанесения	кДНК	Антитела + вг		вг + антитела к вг В + антитела к вг А		
Аналит	кДНК	Антитела к вирусу А(Н1N1)	Вирус А(Н1N1)	Вирус А(Н1N1)	Антитела к вирусу В	Антитела к вирусу А(Н1N1)
$\Delta\theta$, мин	25	22	10	25	2	49

Примечание: $\Delta\theta$ - изменение резонансного угла в результате взаимодействия полианилина с растворами аналитов, вг - вирусы гриппа.

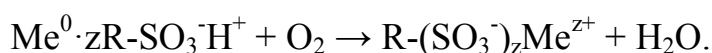
В ходе *in-situ* ППР-электрохимических исследований обнаружено, что на композитных пленках ПАНИ/ПАМПСА активно сорбируются антитела к вирусу гриппа, сохраняя при этом свою реакционную способность. На примере кДНК вирусов гриппа впервые показано, что увеличение толщины пленок ПАНИ приводит к снижению скорости сорбции. Полученные результаты имеют важное практическое значение и открывают широкие перспективы использования ПАНИ для *in-situ* определения различных вирусов, создания биофильтров на основе комплексов полианилина, разработки лекарственных препаратов новейшего поколения.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ИОННОГО ОБМЕНА И ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В НАНОКОМПОЗИТАХ МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННИК

Е.С. Киприянова

*Воронежский государственный университет,
394000 Воронеж, Университетская пл. 1, e-mail: elenakipr@yandex.ru*

Интерес к нанокompозитам металл-ионообменник (НК) обусловлен их бифункциональной природой, представленной с одной стороны высокоактивным дисперсным компонентом, с другой – селективным ионообменным сорбентом. Настоящая работа посвящена анализу вклада ионного обмена в кинетику процесса окислительно-восстановительного взаимодействия кислорода с наночастицами металла в зерне НК:



Процесс лежит в основе системы глубокого обескислороживания жидких и газообразных систем с помощью НК [1].

На основе модели кинетики редокс-сорбции кислорода, учитывающей дисперсность металлических частиц, их распределение по порам зерна и специфику химического окисления металла [1] и модели ионного обмена Гельфериха-Туницкого [2], дана математическая формулировка задачи с учетом трех контролирующих стадий: 1. диффузия молекул кислорода из внешнего раствора внутрь гранулы НК; 2. гетерогенная химическая реакция наночастиц металла и кислорода по уравнению; 3. взаимодиффузия противоионов металла и водорода (ионный обмен) между периферией и центром зерна.

Анализ, проведенный на основе построенной модели, показал, что влияние стадии взаимодиффузии противоионов на кинетику процесса может быть существенным и наиболее ярко выражено для высокеемких образцов с преимущественным расположением металла на поверхности зерна. Изменение вклада взаимодиффузии при варьировании радиуса частиц металла и радиуса гранулы НК определяется соотношением скоростей двух других стадий, т.е. является неоднозначным. Предсказать особенности кинетики процесса при заданных параметрах НК возможно с помощью предложенной модели.

Литература

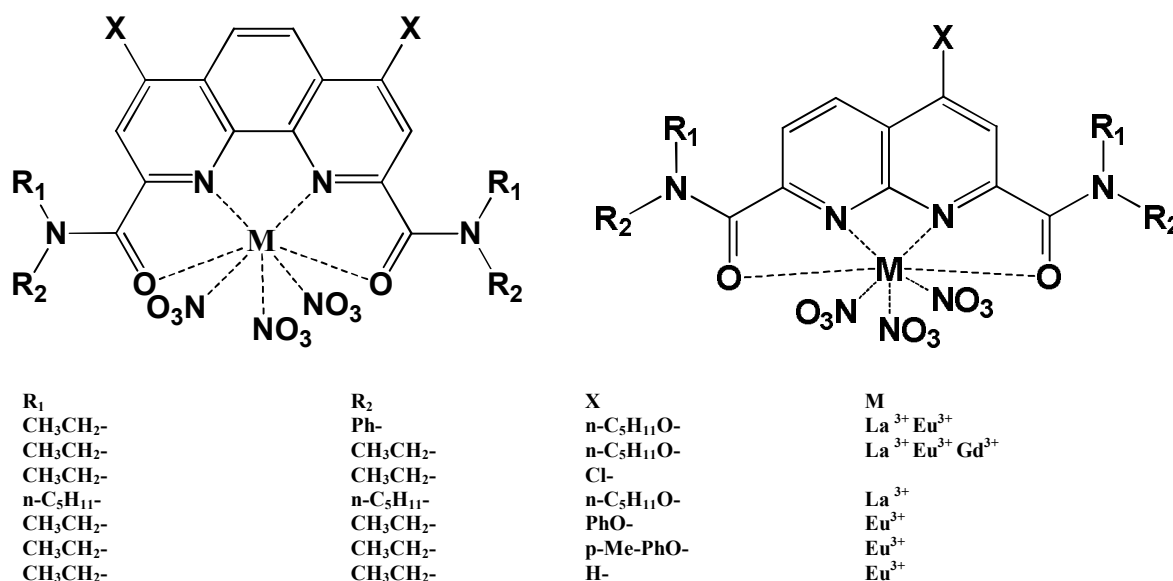
1. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Калиничев А.И., Конев Д.В. Нанокompозиты металл-ионообменник. М.: Наука, 2009. 391 с.
2. Знаменский Ю.П., Быков Н.В. Кинетика ионообменных процессов. Обнинск: принтер, 2000. 204 с.

СИНТЕЗ НОВЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФЕНАНТРОЛИНА И НАФТИРИДИНА

Е.Н. Кириченко, М.Д. Решетова, Н.Е. Борисова

*МГУ им. Ломоносова, химический факультет,
119991 Москва, Ленинские горы, д.1., стр.3, e-mail: kirichenko_elena@mail.ru*

При переработке радиоактивного топлива образуется значительное количество жидких радиоактивных отходов. Поэтому необходимо создание новых экстракционных систем, обладающих высокой селективностью. Целью данной работы является разработка и оптимизация синтеза новых фенантролиновых и нафтиридиновых лигандов следующего строения:



Производные бисамидов 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты и 1,8-нафтиридин-2,7-дикарбоновой кислоты являются перспективными соединениями для экстракции ионов редкоземельных элементов и актинидов, поскольку имеют большой радиус и высокие координационные числа. В таких структурах атомы азота пиридиновых колец зафиксированы в сближенном положении друг к другу, а заместители при амидном атоме азота вынуждают всю амидную группу развернуться атомом кислорода во внутреннюю часть структуры, образуя удобную координационную псевдополость. Введение электронодонорных заместителей в паразположение к азоту в одно из колец нафтиридина позволит различать эти кольца при исследовании комплексобразовательной способности полученных лигандов.

Комплексы бис-(N,N-диэтил) амида 4,7-дипентокси-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты с нитратами лантана, европия, гадолиния были получены в виде кристаллов, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа.

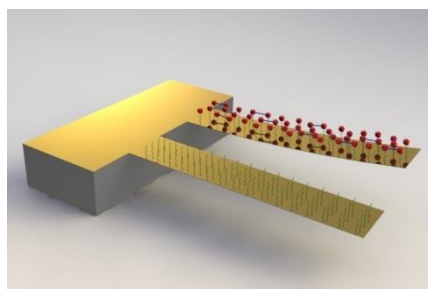
Исследование выполнено в рамках научно-образовательного центра «Супрамолекулярная химия переходных и пост-переходных металлов – новые материалы и приложения» при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и РФФИ 10-03-01163 и 10-03-90031.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОСЛОЙНЫХ БИОПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА РАЗВИТИЕ В НИХ ПРИ ВНЕШНЕМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАТЕРАЛЬНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

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

*Лаборатория физикохимии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*

Для оценки сил, действующих в тонких пленках, сформированных на твердофазной поверхности, на данный момент существует единственный прямой способ, основанный на деформации тонких микромеханических пластин – кантилеверов.

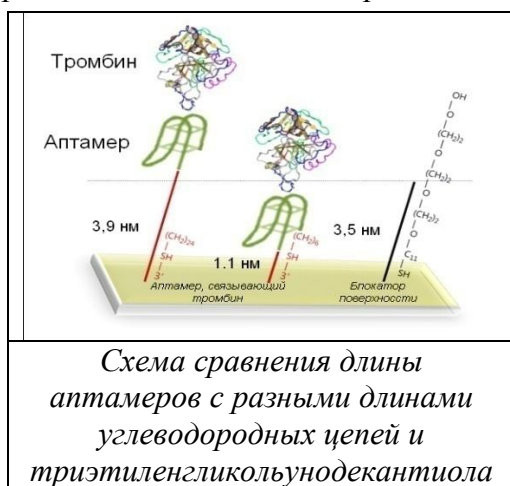


При внешнем воздействии на слой молекулярных рецепторов, помещенных на одну из поверхностей кантилевера, происходит изгиб микромеханической пластины. Величина изгиба, в общем случае, зависит от двух составляющих, первая это молекулы рецептора, которыми модифицирован датчик, а вторая – молекулы вещества посредством которых осуществляется внешнее воздействие на

систему.

В докладе будут рассмотрены преимущественно рецепторные системы, имеющие в своем составе молекулы полинуклеотидов, привитых поверхности кантилевера, - это комплиментарные пары молекул ДНК и аптамеры, селективные к молекулам тромбина. Было показано, что с помощью наномеханических кантилеверных систем можно детектировать наличие вторичной структуры ДНК. Предложен механизм гибридизации для молекул ДНК, обладающих вторичной структурой.

Экспериментально посчитано значение энергии водородных связей между нуклеотидами молекул ДНК, иммобилизованных на поверхности.



В другом случае исследовались особенности формирования латеральных напряжений в тонких слоях триэтиленгликольундекантиола с интегрированными в него аптамерами - рецепторами на белковые макромолекулы тромбина. Исследовались два аптамера с одинаковыми последовательностями нуклеотидов, но с разной длиной углеводородного «хвоста», оканчивающегося

тиольной группой.

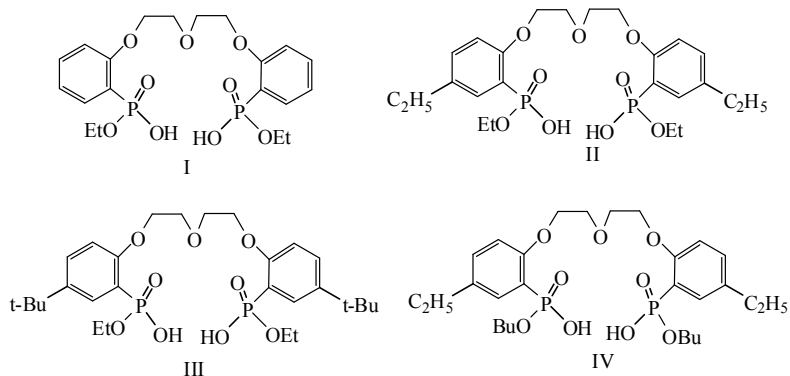
Было показано, что изменяя структуру рецептора кантилеверного датчика за счет использования аптамеров различного строения, можно управлять знаком латеральных сил в слое, а также повысить чувствительность измерений (в случае использования молекул аптамеров как на рисунке слева), либо значительно их ускорить (аптамер на рисунке в центре).

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ U(VI) И Th(IV) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПРЕГНИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ

О.В. Коваленко

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

Осуществлено разделение U(VI) и Th(IV) с использованием новых импрегнированных сорбентов на основе фосфорилподандов (I-IV), производных дифосфоновых кислот. В качестве полимерного носителя использовались сополимеры стирола с дивинилбензолом (размер частиц 40-250 мкм, площадью поверхности 800-1000 м²/г).



Сорбцию актиноидов изучали методом экстракционной хроматографии из азотнокислых растворов, снимая фронтальные и элютивные кривые. Определены условия сорбции и десорбции U(VI) и Th(IV). Рассчитаны динамические коэффициенты распределения актиноидов (D_w) и практически осуществлено количественное разделение и определение U(VI) и Th(IV). Предложена схема экстракционно-хроматографического разделения U(VI) Th(IV). Совокупность полученных данных свидетельствуют об эффективности полученных сорбентов для селективного разделения U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов. По своим сорбционным и стоимостным характеристикам разработанные сорбенты могут конкурировать с зарубежными аналогами, например продукцией «Eichrom Technologies, Inc.»

Литература

1. Fukuma H. T., Fernandes E. A. N., Nascimento M. R. L., Quinelato A. L. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2001. – V. 248. – № 3. – P. 549 – 553
2. Lopez-Martinez L., Guzman-Mar J. L., Lopez-de-Alba P. L. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2001. – V. – 247. – № 2. – P. 413–417.
3. Афиногенов А.М. Экстракционное и экстракционно-хроматографическое отделение плутония от урана и тория / А.М. Афиногенов, Ю.А. Сапожников и др. // Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия. – 2000. – Т.41. – №1. – С. 62-65.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА МОНОКАРБОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА ПО ОТНОШЕНИЮ К АРОМАТИЧЕСКИМ АМИНОКИСЛОТАМ

М.О. Койфман, Н.Ж. Мамардашвили

Институт химии растворов РАН, 153045 Иваново, ул. Академическая, д.1

В настоящей работе спектрофотометрическим методом в дихлорметане исследована комплексообразующая способность синтезированных нами монокарбокси замещенных порфиринов цинка с реакционным центром в конформационно подвижном *мезо*-арильном фрагменте макроцикла [*орто*-(**1**), *пара*-(**2**), *Арил*₁= феноксиуксусная кислота (**3**) и *Арил*₂= 4-феноксиметил-4-бензойная кислота) (**4**)] по отношению к метиловым эфирам различающихся расположением функциональных групп (NH₂- и HOOC-) трех ароматических аминокислот (**L1-L3**). Установлено, что в системах **1-L2**, **1-L3**, **2-L1**, **2-L2**, **2-L3**, **3-L1**, **3-L3** и **4-L3** образуются комплексы с одним центром связывания (Zn-N).

Таблица. Константы устойчивости комплексов порфиринов-аминокислота (K_y , М⁻¹) в CH₂Cl₂ при 20° С

Порфиринат	L1	L2	L3
1	2800	980	920
2	920	1070	980
3	900	3080	940
4	2560	3960	890

Ошибка в определении K_y – 7%

Резкое увеличение констант устойчивости K_y (**табл.**) в системах **1-L1**, **3-L2**, **4-L1** и **4-L2** свидетельствует о том, что в этих случаях между порфиринами и эфирами образуются комплексы с двумя центрами связывания – донорно-акцепторной Zn-N и водородной связью между карбонильным атомом кислорода эфира и гидроксильной группой порфирина. Таким образом, при комплексообразовании карбокси-замещенных порфиринов цинка с метиловыми эфирами аминокислот в случае наличия хорошего геометрического соответствия между реакционными центрами реагентов одновременно реализуются координационные взаимодействия по катиону металла реакционного центра порфирина и водородное связывание (образование Н-связей) на периферии макроцикла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-03-90000-Бел_а, 09-03-00040_а, 09-03-97500-р_центр_а) и федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0857).

НОВЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕЦЕПТОРЫ НА ПЕРТЕХНЕТАТ- И ПЕРРЕНАТ-ИОНЫ

^a Г.В. Колесников, ^b Г.В. Лавров, ^a Е.А. Катаев, ^b В.Н. Хрусталеv,
^b К.Э. Герман, ^b И.Г. Тананаев, ^a Ю.А. Устынюк

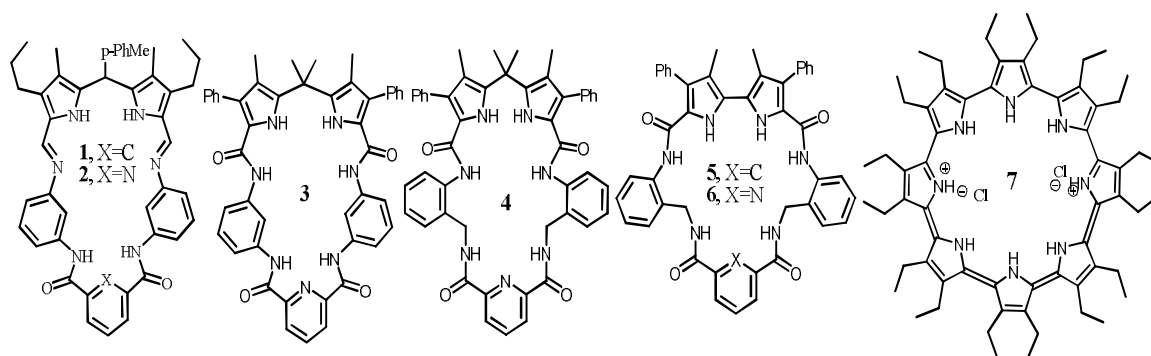
^a МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3

^b ИИЭОС РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, д. 28

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

e-mail: grinjah@gmail.com

Долгоживущий радионуклид ^{99}Tc ($\zeta_{1/2} = 2.13 \times 10^5$ лет) образуется в реакторах атомных электростанций, как один из основных продуктов деления ^{235}U и ^{239}Pu и стабилизируется в процессе переработки ОЯТ в виде пертехнетат-иона $\text{TcO}_4^{(-)}$. Получаемые в специальных генераторах радионуклиды $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($\zeta_{1/2} = 6,02$ час) и ^{188}Re ($\zeta_{1/2} = 17$ час), также выделяемый в виде изоструктурного перренат-иона $\text{ReO}_4^{(-)}$, широко используются в ядерной медицине. Создание эффективных и высокоселективных рецепторов на эти тетраэдрические анионы представляет исключительный интерес для обеих областей применения. На основании результатов суперкомпьютерного моделирования с использованием методов квантовой химии высокого уровня нами осуществлен отбор оптимальных структур искусственных макроциклических рецепторов для этих анионов, разработана стратегия их сборки из укрупненных блоков- предшественников, а затем проведен синтез серии макроциклов с помощью темплатных и бестемплатных методов. Результаты теоретического прогноза подтверждены измерением констант связывания анионов с помощью титрований в УФ-видимой области и ^{99}Tc -ЯМР титрований: полученные рецепторы проявляют высокое сродство к пертехнетат- и перренат-ионам на уровне рекордных значений ($K_a \approx 10^5 \text{ M}^{-1}$) и уникальную селективность. Структуры комплексов «хозяин – гость» установлены методами РСА и ЯМР. В экстракционных экспериментах с модельными водными растворами и реальными образцами воды озера Карачай, достигнуто полное извлечение пертехнетата в органическую фазу.



Синтезированные макроциклические рецепторы.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДИФФУЗИОННОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО НАСЫЩЕНИЯ ПОРШКОВЫХ СТАЛЕЙ, ВЛИЯЮЩИХ НА ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е.В. Костюхина, Ж.В. Еремеева

*Кафедра ПМ и ФП НИТУ МИСИС, 119049 Ленинский проспект, д.4.,
e-mail: zhenulechka88@mail.ru*

В большинстве случаев причиной выхода из строя машин и механизмов является износ трущихся сопряжений. В процессе износа происходит разрушение поверхностного слоя как компактных, так и порошковых материалов. Многокомпонентное диффузионное насыщение порошковых сталей позволяет создавать на их поверхностях многофункциональные покрытия с повышенными износостойкостью и абразивной стойкостью. Получаемый диффузионный слой имеет сложную гетерогенную структуру и повышенную твердость по сравнению с основой.

Образцы изготавливали по двум технологическим схемам:

1. Прессование + диффузионное многокомпонентное насыщение;
2. Прессование + ГШ + диффузионное многокомпонентное насыщение.

Диффузионное многокомпонентное насыщение проводилось в расплаве солей с индукционным нагревом следующего состава:

20 % AlCl_3 + 20 % NaCl + 20 % BaCl_2 + 40 %
[ФХ001А+ФМн90+ФВ50У04].

Температура диффузионного многокомпонентного насыщения варьировалась в пределах 900-1250 °С. Время насыщения от 10 мин до 60 мин. Время насыщения от 10 мин до 60 мин., скорость нагрева 50 до 300 град/сек.

Технологические параметры – время, скорость нагрева, температура оказывают существенное влияние на толщину и структуру получаемых диффузионных слоев. Была проведена оптимизация режимов многокомпонентного диффузионного насыщения.

После проведения диффузионного многокомпонентного насыщения образцы были подвергнуты комплексному трибологическому испытанию по схеме “стержень - диск”, а также абразивным испытаниям в различных средах.

По сравнению с порошковыми сталями без насыщения и литой сталью 45, порошковые стали с многофункциональными диффузионными покрытиями показали, что их износостойкость возросла в 3 раза, абразивная стойкость повысилась в 4-5 раз.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ В АНАЛИЗЕ АМИНОКИСЛОТ И ИХ АССОЦИАТОВ МЕТОДАМИ ВЭЖХ, МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ MALDI И МОЛЕКУЛЯРНО- СТАТИСТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Е.С. Кузнецова, А.К. Буряк

*Лаборатория синтеза и исследования сорбентов ИФХЭ РАН, 119991 Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп.4, e-mail: eskuznetsova8@yandex.ru*

В настоящее время углеродные сорбенты находят широкое применение для анализа аминокислот, пептидов и белков методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ). Целью работы являлось исследование влияния геометрии и химии поверхности углеродных материалов на анализ аминокислот и их ассоциатов методами ВЭЖХ, МАЛДИ и молекулярно-статистического расчета.

Молекулярно-статистический расчет термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) веществ для молекул разных классов, в том числе изомерных, на поверхности модельного углеродного сорбента – графитированной термической сажи (ГТС) является фактически единственно надежным подходом для теоретической оценки констант адсорбционного равновесия аминокислот и их ассоциатов. Рассчитаны ТХА аминокислот, их ассоциатов с трифторуксусной кислотой (ТФУ), нонафторпентановой кислотой (НФПК) и их изомеров на ГТС. Методом ВЭЖХ проведено разделение аминокислот (фенилаланин, тирозин, триптофан) на углеродном сорбенте Гиперкарбе с удельной поверхностью 120 м²/г, имеющем близкую к ГТС химию поверхности. Установлена удовлетворительная корреляция между экспериментальными характеристиками удерживания аминокислот на Гиперкарбе и ТХА этих веществ, рассчитанных молекулярно-статистическим методом.

При идентификации аминокислот методом МАЛДИ использовали углеродные сорбенты – ГТС с удельной поверхностью 7.6 м²/г и неграфитированные сажи ПМ-75 и Vulcan XC 72R с удельной поверхностью 75 и 265 м²/г, состоящие из наноразмерных частиц (диаметром ≤ 50 нм). Показано, что применение неграфитированных саж приводит к резкому возрастанию интенсивности пиков протонированных молекулярных ионов и аддуктов с катионами щелочных металлов по сравнению с проведением эксперимента на ГТС и нержавеющей стали. Это, возможно, обусловлено увеличением удельной поверхности саж ПМ-75 и Vulcan XC 72R, присутствием на поверхности различных функциональных групп, прежде всего карбоксильных (–COOH, –COONa, –COOK) и образованием супрамолекулярных структур между ассоциатами аминокислот и наночастицами саж.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФУЛЛЕРЕНА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ

*** М.С. Кузьмина, ** Н.А. Багровская, ** О.В. Алексеева**

**Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново*

***Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
г. Иваново, e-mail: ova@isc-ras.ru*

В настоящее время ведутся интенсивные исследования, направленные на создание композиционных материалов на основе полимеров и фуллеренов. Полимеры, модифицированные наночастицами углерода, существенно изменяют свои характеристики, приобретая уникальные сорбционные, транспортные свойства и могут быть использованы как сорбенты, разделительные мембраны. Для количественной оценки степени изменения поверхности модифицированного полимера можно использовать его адсорбционные характеристики.

Целью настоящей работы является исследование процесса сорбции ионов тяжелых металлов фуллеренсодержащими нанокompозитами на основе полистирола.

Модификацию полистирола (ПС) наночастицами углерода проводили путем растворения отдельно навесок полимера и фуллерена C_{60} в о-ксилоле и далее смешивали эти растворы в необходимой пропорции. Содержание C_{60} в композите варьировали от 0,01% до 0,1% масс. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии были исследованы кинетика и равновесие процесса сорбции ионов меди, никеля, кадмия и цинка исходными и фуллеренсодержащими полистирольными пленками из водных растворов сульфатов этих металлов.

Установлено сокращение времени достижения равновесия примерно с 40 до 20 мин при сорбции ионов меди на модифицированных пленках. Обнаружено, что эффективность сорбции ионов меди композитом, содержащим 0,03% фуллерена, более чем в 4 раза выше по сравнению с этим показателем для немодифицированной ПС пленки. Однако дальнейшее увеличение количества фуллерена до 0,1% несущественно влияет на эффективность сорбции по сравнению с характеристиками композита, содержащего 0,03% C_{60} . Показано, что избирательная сорбционная способность композитов по отношению к ионам металлов различной природы характеризуется рядом $Cu(II) \geq Cd(II) > Ni(II) > Zn(II)$.

На основании данных ИК-спектроскопии высказано предположение о межмолекулярном взаимодействии фуллерена с макромолекулой полимера с невысокой степенью переноса электронной плотности с молекулы донора (полистирола) на акцептор (фуллерен).

ОПТИЧЕСКАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ТРЕТЬЕГО ПОРЯДКА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**А.С. Ларюшкин, В.В. Савельев, В.И. Золотаревский,
А.Д. Гришина, Т.В. Кривенко, А.В. Ванников**

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: scenter@phych.ac.ru*

Проведен анализ восприимчивости третьего порядка тетрахлорэтановых дисперсий закрытых одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) методом z-сканирования с использованием фемтосекундного лазера, а также представлено изображение SWCNT, полученное методом атомной силовой микроскопии (рис.1). Образцы для получения изображения методом атомно-силовой микроскопии получали поливом на слюдяные подложки дисперсионной смеси SWCNT в тетрахлорэтаноле.

При анализе восприимчивости третьего порядка использовали дисперсии 0.1 мг и 0.2 мг SWCNT в 1 мл ТХЭ. На рис. 2 приведены кривые пропускания образцов с закрытой диафрагмой T_{CA} и открытой диафрагмой T_{OA} . Ход кривых (падение пропускания в предфокальной области) свидетельствует о том, что при $S = 0.27$ коэффициент преломления в фокальной области возрастает, следовательно, основной вклад в пропускание T_{CA} вносит восприимчивость третьего порядка, обуславливающая вклад $+n_2 I_0$, а не нагревание образца. Действительная составляющая восприимчивости третьего порядка была оценена, как $\chi^{(3)} = n_2 * (n_0^2 / 0.0394) = 0.574 \times 10^{-10}$ esu. Мнимая часть восприимчивости определяется коэффициентом нелинейного поглощения β и составила $\chi^{(3)} = (\beta \lambda / 4\pi) \times (n_0^2 / 0.0394) = 0.89 \times 10^{-11}$ esu. Таким образом, суммарная восприимчивость образца, содержащего 0.2 мг SWCNT в 1 мл ТХЭ, равна $\text{Re}\chi^{(3)} + \text{Im}\chi^{(3)} = 0.66 \times 10^{-10}$ esu или для 1мг SWCNT в 1 мл ТХЭ составляет 3.3×10^{-10} esu. Измеренная методом z-сканирования восприимчивость третьего порядка заметно не изменяется при увеличении времени воздействия интенсивного излучения в фокальной области от 40 мкс до 450 мкс, что свидетельствует о значительном превышении восприимчивости третьего порядка над термо-оптическим эффектом.

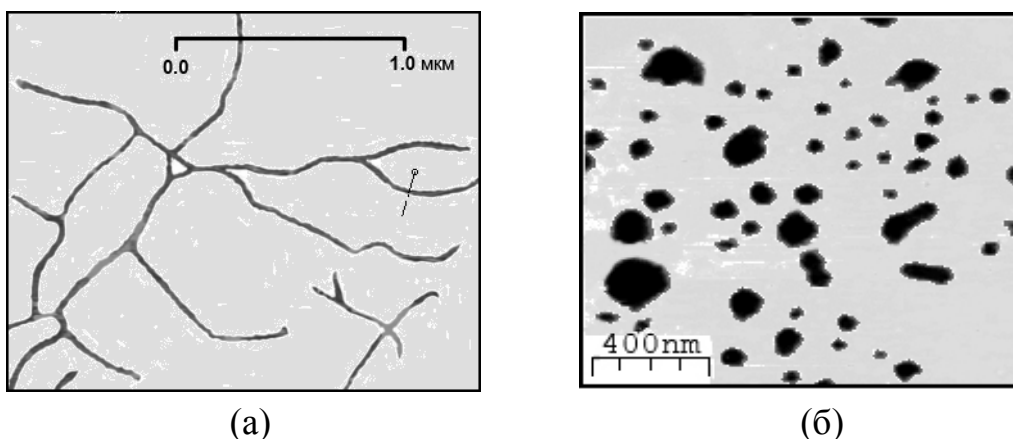


Рис.1. AFM изображение нанотрубок. (а) очистка с использованием водного раствора соли NaCl, (б) очистка без использования водного раствора соли NaCl

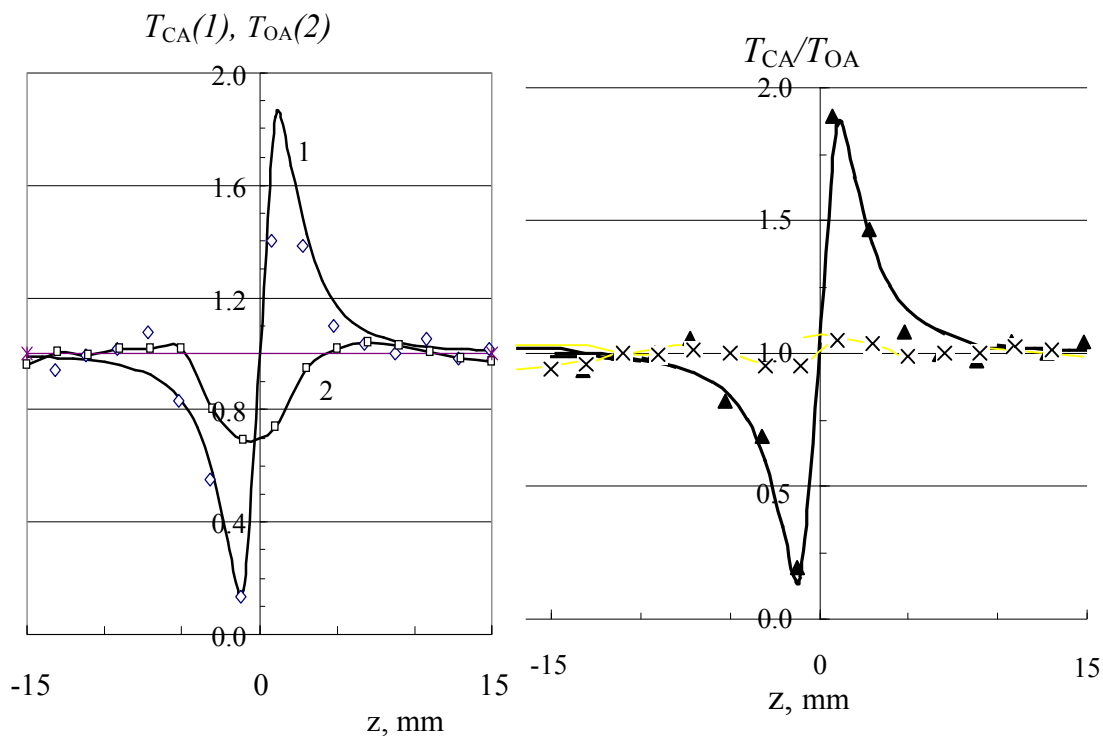


Рис.2. Кривые пропускания образцов с закрытой диафрагмой T_{CA} и с открытой диафрагмой T_{OA}

Литература

1. Sheik-Bahae M, Said A.A, Wei T-H, Hagan D.J, Van Stryland E.W. // IEEE J.Quantum Electron., 1990. V. 26. No 4. P. 760.
2. Гришина А.Д., Горбунова Ю.Г., Енакиева Ю.Ю., Кривенко Т.В., Савельев В.В., Ванников А.В., Цивадзе А.Ю. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 4. С. 339.
3. Gnoli A., Razzari L., Righini M. // Optics Express. 2005. V. 13. No 20. P. 7976.
4. Ахманов С.А., Никитин С.Ю. Физическая оптика. М.:Изд-во Моск. Ун-та, 1998, С. 371.
5. Curran S., Davey A.P., Coleman J., Dalton A., McCarthy B., Maier S., Drury A., Gray D., Brennan M., et al. // Synth Met.. 1999. Vol.103. No 1-3. P. 2559-2562.
6. Sutherland, R.L. Handbook of Nonlinear Optics, New York: Marcel Dekker, 1996, P. 3.
7. Krivenko T.V., Pereshivko L.Ya., Grishina A.D., Savel'ev V.V., Rychwalski R.W., Vannikov A.V. // High Energy Chemistry, 2009. Vol. 43, No. 7, pp. 540–542.
8. Dalton A.B., Coleman J.N., Panhuis M.I.H., McCarthy B., Drury A., Blau A., Paci B., Nunzi J.-M., Byrne H.J // J Photochem. and Photobiol. A: Chem. 2001. Vol. 144. №1. P. 31-41.
9. Тамеев А.Р., Перешивко Л.Я., Ванников А.В. // Высокомолек. соедин. А. 2009. Т.51. №2. С.235-240.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00125) и Международного научно-технического центра (грант № 3718).

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕРОКСОГИДРАТЫ АМИНОКИСЛОТ

¹ **А.Г. Медведев, ¹ А.В. Чураков, ¹ А.В. Жубриков, ¹ Т.А. Трипольская,**
² **О. Лев, ¹ В.М. Новоторцев, ¹ П.В. Приходченко**

¹ ИОНХ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, e-mail: sashka21ru@gmail.com

² Институт прикладной химии, Иерусалимский университет, 91904 Иерусалим, Израиль

Пероксид водорода играет важную роль в ряде биохимических процессов. Значительный интерес представляет изучение механизмов мембранного транспорта и биоокислительных процессов с участием пероксида водорода, происходящих в клетках живых организмов. Модельными соединениями для таких исследований могут служить пероксогидраты аминокислот, позволяющие изучать водородные связи, образуемые между пероксидом водорода и аминокислотами.

В данной работе представлены данные о девяти пероксогидратах природных аминокислот, охарактеризованных методом РСА, проведено сравнение параметров водородных связей. В пероксогидратах аминокислот, включающих боковые углеводородные цепи, обнаружена слоистая структура. Показано, что донорные водородные связи, образуемые молекулами пероксида водорода в пероксогидратах, значительно сильнее, чем донорные водородные связи, образуемые молекулами воды в гидратах соответствующих аминокислот.

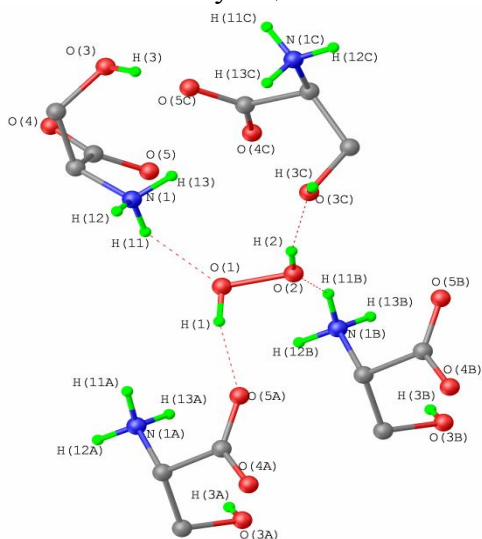


Рис. 1 Кристаллическая структура пероксогидрата L-серина

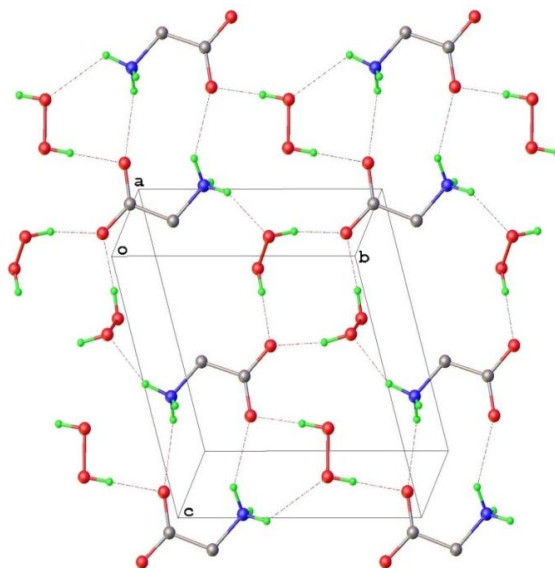


Рис. 2 Кристаллическая структура пероксогидрата глицина

Литература

1. Churakov A.V., Prikhodchenko P.V., Howard J.A.K. and Lev O.. Glycine and L-serine crystalline perhydrates.// Chemical communications. 2009. № 28. pp. 4224-4226.
2. Wolanov Y., Lev O., Churakov A.V., Medvedev A.G., Novotorsev V.M., Prikhodchenko P.V.. Preparation of pure hydrogen peroxide and anhydrous peroxide solutions from crystalline serine perhydrate. // Tetrahedron. 2010. V. 66. Iss. 27-28. pp. 5130-5133.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-12151-офи-м, 09-03-92476 и 11-03-00551), Научная школа НШ-8503.2010.3.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ АТО ИЗ ПЕРОКСИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ: НОВЫЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА ИЗ ОСНОВНЫХ РАСТВОРОВ

¹ **А.А. Михайлов**, ² **С. Сладкевич**, ¹ **Т.А. Трипольская**, ² **О. Лев**,
¹ **В.М. Новоторцев**, ¹ **П.В. Приходченко**

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия,
119994 Москва, Ленинский проспект 31, e-mail: Leshkin21@gmail.com

²Институт прикладной химии, Израиль, 91904 Иерусалим, Иерусалимский
университет

Диоксид олова известен как полупроводник n-типа, и его электропроводность значительно увеличивается при введении различных легирующих компонентов. Прозрачность и электропроводность покрытий на основе допированного оксида олова делает возможным его применение в оптоэлектронике, в производстве элементов солнечных батарей, сенсорных дисплеев, светодиодных устройств. Способность диоксида олова изменять свою проводимость в присутствии молекул восстановителей и окислителей лежит в основе работы металлооксидных газочувствительных сенсоров.

В данной работе предложен новый способ формирования прозрачного проводящего покрытия диоксида олова, допированного сурьмой, (АТО) на поверхности минералов, в том числе, неустойчивых в кислых средах. Формирование пленки осуществляется из раствора пероксиданната и пероксиантимоната, не содержащего органических лигандов, и происходит преимущественно на поверхности субстрата. Прозрачная проводящая (15 Ω см) пленка представляет собой наночастицы АТО диаметром 5 нм. Механизм формирования наночастиц и отсутствие агломерации в растворе объясняется кислотными и координационными свойствами пероксида водорода. Предполагается, что предпочтительное осаждение наночастиц АТО на поверхности субстрата обусловлено образованием водородных связей между частицами гидропероксостанната и активированной пероксидом водорода поверхностью минерала.

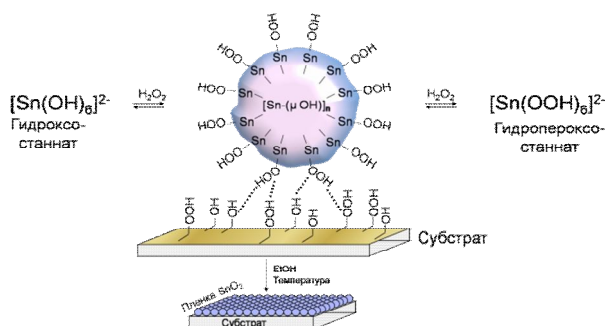


Схема формирования нанопокрывтия АТО на поверхности минерала.

Литература

1. S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, P.V. Prihodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev. Antimony Tin Oxide (ATO) Nanoparticle Formation from H_2O_2 Solutions: a New Generic Film Coating from Basic Solutions. // *Inorganic Chemistry*. 2010. 49 (20). pp. 9110–9112.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-12151-офи-м, 11-03-00551, 09-03-92476), Научная школа НШ-8503.2010.3.

СИНТЕЗ РЕЦЕПТОРОВ НА ОСНОВЕ МОНОАЗАКРАУН ЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНАТОВ МЕТАЛЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ И ЭКЗОБИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Е.А. Михалицына, В.С. Тюрин

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: silwija@mail.ru*

Благодаря уникальным оптическим, структурным и физико-химическим свойствам супрамолекулярные комплексы металлопорфиринов могут быть использованы для создания функциональных устройств молекулярных размеров, которые могут применяться для переноса заряда и энергии, молекулярных рецепторов, материалов для молекулярной электроники. В данной работе мы осуществили подбор оптимальных условий для направленного синтеза моноазакраун замещённых порфиринов металлов, способных к созданию донорно-акцепторных взаимодействий с катионами щелочных металлов с образованием сэндвичевых димеров, и изучили их строение и структуру с помощью физико-химических методов анализа. Исходные порфирины 5,15-бис(4'-бромфенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетра-н-амил (I) и 5 (4'-бромфенил)-3,7,12,13, 17, 18-гексаметил-2,8-диамил (II) порфирины были синтезированы по стандартной методике [1]. При взаимодействии с ацетатами цинка и меди в хлористом метиле были получены металлокомплексы соответствующих порфиринов с выходом 94%. В дальнейшем в ходе палладий-катализируемой реакции аминирования, проходящей по механизму Бухвальда – Хартвига при взаимодействии металлопорфиринов с моноаза-15-краун-5 эфиром были получены моно- и дизамещённые порфирин-краунэфирные конъюгаты (Рис.1). В качестве катализатора был использован 4 мол.% Pd(dba)₂ в присутствии лиганда 4мол.% DavePhos, t-BuONa в качестве основания. Выход монозамещённого продукта после выделения составил 91% (III), дизамещённого – 16% (IV). Получение данных соединений было подтверждено методами ¹H, ¹³C ЯМР спектроскопии, MALDI ToF масс-спектрометрии и PCA. С помощью спектральных методов анализа были исследованы особенности формирования димерных структур при добавлении к порфирин-краун эфирным конъюгатам катионов калия и диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO).

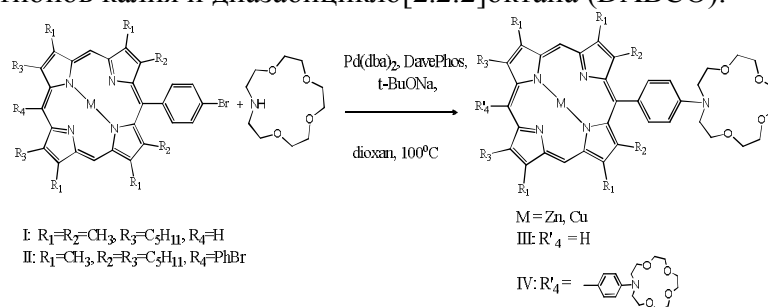


Рис.1. Получение моно- и дизамещённых порфирин-азакраунэфирных рецепторов

Литература

1. Syrбу, S. A.; Lyubimova, T. V.; Semeikin, A. S. Steric and Electronic Effects of Substituents on the Yield of 5,15-Substituted Octaalkylporphines// Russian Journal of General Chemistry, Vol. 71, No. 10, 2001, pp. 1656 31659.

НЕАДДИТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИАНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ СМЕСЕЙ ЖЕСТКО- И ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СУЛЬФОКИСЛОТ

*** О.Д. Омельченко, ** О.Л. Грибкова, ** А.А. Некрасов,
** В.Ф. Иванов, * В.А. Тверской, ** А.В. Ванников**

**МГАТХТ им. М.В. Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского 86*

***Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект 31, Россия*

В работе представлены результаты исследования процесса матричного синтеза полианилина (ПАНИ) в присутствии смесей полимерных сульфокислот: гибкоцепной поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты) (ПАМПСК) и жесткоцепного поли-*n,n'*-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефталамида (тере-ПАСК) и свойств образующихся интерполимерных комплексов ПАНИ. Характер изменения электронных спектров поглощения при полимеризации анилина в присутствии смесей ПАМПСК:тере-ПАСК (от 3:1 до 1:6 г-экв./г-экв.), а также спектральные и спектроэлектрохимические свойства полученных интерполимерных комплексов ПАНИ, свидетельствуют о доминировании жесткоцепной матрицы в процессе формирования комплексов ПАНИ со смесью поликислот и возможном образовании интерполимерных комплексов со структурой подобной структуре ПАНИ с жесткоцепным тере-ПАСК. В то же время наблюдается корреляция между проводимостью и морфологией пленок комплексов ПАНИ со смесями поликислот, которые отличаются от таковых для индивидуальных комплексов ПАНИ-ПАМПСК и ПАНИ-тере-ПАСК. Преобладающее влияние тере-ПАСК отражается на продолжительности индукционного периода полимеризации, которая отклоняется от аддитивной кривой в зависимости от соотношений поликислот в смеси. Электронные спектры растворов ПАНИ после окончания полимеризации не аддитивны спектрам растворов, полученных смешиванием ПАНИ, синтезированных в присутствии индивидуальных поликислот. Предположение о межмолекулярном взаимодействии используемых поликислот как причины различий электронной структуры ПАНИ и кинетики полимеризации анилина в растворах индивидуальных поликислот и их смесей подтверждается вискозиметрическими исследованиями растворов смесей полимерных сульфокислот.

СОПОСТАВЛЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ДАННЫХ И ДАННЫХ ПОЛУЧЕННЫХ ДРУГИМИ МЕТОДАМИ ДЛЯ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТРИЦЫ ИЗ ПОРИСТОГО ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.С. Погосян, О.К. Красильникова

*Лаборатория кинетики и динамики адсорбции ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4,
e-mail: <mailto:aspworkbox1@list.rupogalex@rambler.ru>*

Путем окисления парами воды металлического алюминия были получены монолитные аэрогели оксида алюминия (ПМОА), имеющие удельную поверхность до 400 м²/г и плотность до 0.004 г/см³. Исследование полученных аэрогелей методами сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии показало, что свежеприготовленный аэрогель представляет собой аморфную структуру из волокон диаметром около 5 нм. Параметры пористой структуры аэрогелей определены из изотерм адсорбции паров азота при 77 К.

Затем полученные аэрогели использованы в качестве матрицы для получения новых углеродных материалов с использованием различных прекурсоров углерода: нефтяной пек, фурфуриловый спирт и другие. Параметры пористой структуры полученных углеродных материалов определены из изотерм низкотемпературной адсорбции паров азота при 77 К. Исследование полученных изотерм адсорбции паров азота и применение сравнительного метода, показало, что полученные новые углеродные материалы обладают узким распределением пор по размерам.

На основе проведенных ЯМР исследований новых углеродных наноматериалов (криоскопии) и сопоставление с данными полученными адсорбционными методами (сравнительный метод, построение сравнительных изотерм адсорбции) можно сделать вывод о том, что данные материалы являются ультрамикропористыми с узким распределением пор по размерам, т.е. содержат поры порядка 4 нм.

Из данных РФА можно сделать вывод, что металлы (Fe, Sr и др.), содержащиеся в исходной пластинке алюминия окисляющейся влажным воздухом для получения ПМОА, переходят из матрицы в углеродные наноматериалы при темплатном синтезе.

Из совокупности данных полученных ЯМР и другими методами исследования (адсорбционными, СЭМ, ПЭМВР и др.) можно сделать вывод о том, что новые углеродные материалы относятся к новому классу соединений называемых графенами, которые представляют собой плоскости SP² гибризованного углерода.

СТРОЕНИЕ И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ J-АГРЕГАТОВ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

С.И. Позин, О.М. Перелыгина

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4*

Полимеры с полупроводниковыми свойствами являются перспективными функциональными материалами для использования в полимерной оптоэлектронике. Они применяются при изготовлении эффективных светоизлучающих и инжектирующих слоев *p*-типа в органических светоизлучающих диодах (ОСИД). Практические возможности этих материалов значительно расширяются в присутствии определенного типа супрамолекулярных структур. К числу последних относятся наноразмерные кристаллические частицы на основе молекул цианиновых красителей, известные как J-агрегаты. Они обладают не только электронно-дырочными транспортными свойствами, но и являются эффективными электролюминесцентными центрами благодаря своей способности акцептировать энергию возбужденных состояний. Кроме того, известно, что J-агрегаты имеют очень узкие полосы оптического поглощения и фотолуминесценции. Надмолекулярное строение агрегатов во многом определяет их оптоэлектронные свойства. Особое значение представляет исследование морфологии этих структур в сверхтонких (до 10 нм) электролюминесцентных полимерных слоях.

В работе представлены результаты изучения методом атомно-силовой микроскопии высокого разрешения (АСМ) строения J-агрегатов некоторых типов молекул цианиновых красителей как на атомно-гладкой поверхности слюды, так и в слоях проводящих полимеров, которые используются в ОСИД. Показано, что изученные нами красители образуют агрегаты различной геометрической формы – это одно-, двух- и трехмерные структуры. Подробно исследованы электролюминесцентные свойства J-агрегатов 2D формы. На основе анализа статистики результатов АСМ измерений установлено их строение. На рисунке представлены некоторые из изученных структур J-агрегатов.

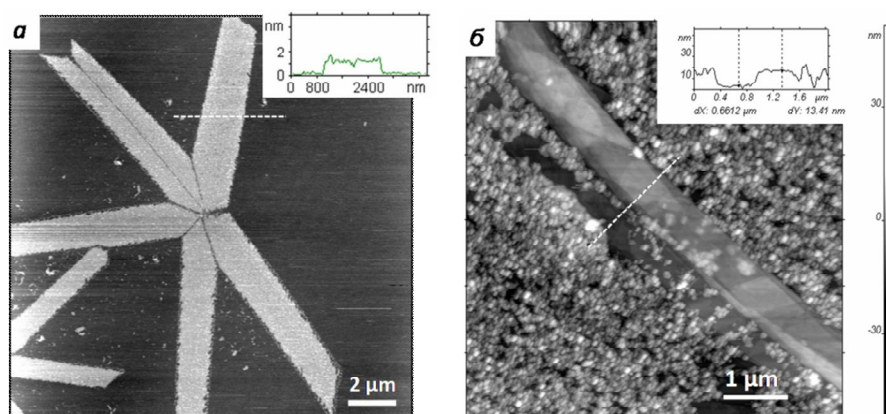


Рис.1. АСМ изображения лентообразных J-агрегатов (а) на слюде, (б) в слое полианилина.

Работа была поддержана Международным научно-техническим центром (проект № 3718).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ДИФФУЗИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИСТИРОЛ- ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАН

А.А. Потеряев, А.Е. Чалых

*Лаборатория структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4, e-mail: apoteryaev@gmail.com*

В настоящей работе проведено комплексное исследование структуры и взаимодиффузии в системах полистирол (ПС) – олигодиметилсилоксан (ПМС). Объектами исследования были ПС с $M_n=15000$ и карбофункциональные олигодиметилсилоксаны с общей формулой $RMe_2SiO[SiMe_2O]_nSiMe_2R$, где R - различные концевые группы. Молекулярные массы второго компонента изменялись в пределах от 900 до 2700.

Для определения составов сосуществующих фаз и коэффициентов взаимодиффузии был использован микроинтерференционный метод. Измерения проводились по стандартной методике в диапазоне температур от 120 до 180°C.

Было обнаружено, что исследуемые компоненты ограничено растворимы друг в друге в исследуемом диапазоне температур, на интерферограммах (рис.1) наблюдается граница раздела фаз (Ф). Имеет место процесс растворения ПМС в ПС (зона I на рис.1), а ПС в ПМС не растворяется. Определены коэффициенты диффузии в указанном диапазоне температур, рассчитаны кажущиеся энергии активации процесса диффузии. Их значения немного меньше энергий в-перехода, характеризующих движение сегментов полимерной цепи, что говорит о рептационном механизме диффузии в выбранных системах.

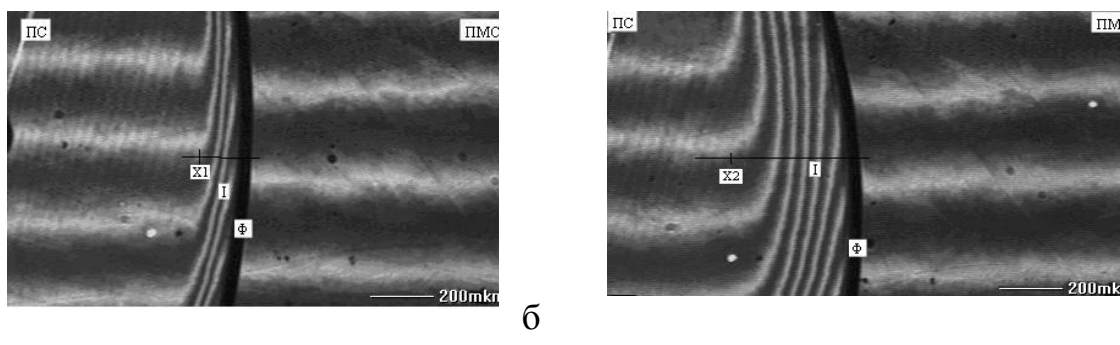


Рис 1. Интерферограммы зон взаимодиффузии при 160 °С системы ПС-ПМС(R1) ($M_w=1706$), 9 мин(а) и 25 мин(б). X1, X2 – положения фронта диффузии в соответствующие моменты времени.

На основании этих данных построены диаграммы фазового состояния. Системы характеризуются диаграммами аморфного расслоения в ВКТС, располагающейся в области температур деструкции полимеров. Прослежено влияние молекулярных масс олигодиметилсилоксанов и концевых функциональных групп на совместимость и положение ветвей диаграммы фазового состояния. Предложена модель формирования фазовой структуры смеси в процессе полимеризации мономера.

ИЗУЧЕНИЕ КОАГУЛЯЦИИ ЗОЛЕЙ ЗОЛОТА МЕТОДОМ ЛОКАЛИЗОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

С.А. Семенов

*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: aldorus@rambler.ru*

Модифицированным методом Френса синтезированы гидрозолы золота с наночастицами разного размера (в диапазоне 10–30 нм), стабилизированные цитрат-ионами и характеризующиеся достаточно низкой степенью полидисперсности. Методом UV-Vis спектроскопии исследована коагуляция синтезированных золей под действием индифферентного электролита (NaCl).

Предложена методика, позволяющая определять для гидрозолей золота критическую концентрацию коагуляции, т.е. минимальную концентрацию соли, при которой происходит быстрая (безбарьерная) коагуляция. Эта методика основана на анализе изменений экстинкции золей, обусловленной плазмонным резонансом, в ходе их агрегации.

Обнаружено, что критическая концентрация коагуляции возрастает со снижением концентрации золей и уменьшением размеров наночастиц золота.

Анализ изменения спектров экстинкции золей в ходе коагуляции позволяет предположить, что структура образующихся агрегатов зависит от режима коагуляции. В режиме быстрой коагуляции, по-видимому, сначала образуются анизотропные агрегаты (вероятно, разветвленной структуры), которые затем трансформируются в более плотные, обладающие меньшей степенью анизотропии агрегаты. При этом интенсивность процесса изменения структуры агрегатов возрастает с увеличением концентрации гидрозоля. В то же время, агрегаты, образующиеся в режиме медленной коагуляции, являются, очевидно, более плотными, а их структура не зависит от концентрации золя и размера частиц.

Эффект формирования анизотропных агрегатов не может быть объяснен в рамках классической теории ДЛФО устойчивости коллоидных систем. Предположительно, в режиме быстрой коагуляции между частицами действуют, наряду с силами Ван-дер-Ваальса, дополнительные силы притяжения. Природа этих сил пока неясна и требует дальнейшего изучения.

ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ЭПОКСИАМИННЫХ СИСТЕМАХ

И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых, В.И. Ролдугин

*Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4, e-mail: s.i.n._68@mail.ru*

Работа посвящена изучению процессов, протекающих в области стеклования в отверждающихся смесях эпоксидных олигомеров с различной реакционной способностью в присутствии аминного отвердителя.

В качестве объектов для исследования выбраны: диановый ЭО марки Epikote 828 (E828) с $M_n=375$ и $f_{эп}=1.99$, алифатический полифункциональный ЭО марки Лапроксид 703 (Л703) с $M_n=732$ и $f_{NH}=2.43$, а также аминный отвердитель марки Jeffamine D230 (J230) с $M_n=230$ и $f_{NH}=4.0$. ЭО смешивали в широком диапазоне соотношений, а отвердитель вводили в стехиометрическом соотношении в расчете на общее содержание эпоксидных групп в смеси ЭО. Отверждающиеся образцы выдерживали при температурах (T_{cure}) $20\pm 2^\circ\text{C}$, $40\pm 2^\circ\text{C}$, $60\pm 0,5^\circ\text{C}$ и $80\pm 1^\circ\text{C}$ в течение заданного времени. Исследования проводили на приборе TA Instruments DSC Q100 в динамическом режиме при постоянной скорости нагрева 10 К/мин. в диапазоне температур от -80 до 250°C . Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы TA Universal Analysis 2000 (V.4.7A)

В работе изучены и количественно охарактеризованы зависимости изменения удельной теплоемкости при расстекловывании системы (ΔC_p), а также энергии активации стеклования ($E_{act,g}$) от времени отверждения; исследованы эндотермические эффекты, проявляющиеся вблизи перехода стеклования в отвержденных эпоксиаминных системах и связанных с их физическим старением. Определены зависимости параметров теплового эффекта от времени старения и состава отверждающейся системы.

УПРАВЛЕНИЕ АГРЕГАЦИЕЙ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ В МОНОСЛОЯХ НОВОГО ДИФИЛЬНОГО ХРОМОИОНОФОРА НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ВОЗДУХ/ВОДА

^аС.Л. Селектор, ^аД.А. Силантьева, ^аО.А. Райтман, ^бО.А. Федорова,
^бЕ.В. Луковская, ^вГ. Йонушаускас, ^аВ.В. Арсланов

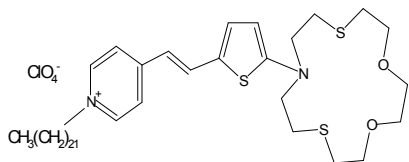
^аЛаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4, e-mail: pcss_lab@mail.ru

^бМГУ им. Ломоносова, Химический факультет, Москва

^вЦФМОЭк Университета Бордо I, Франция

Необходимым условием реализации преимуществ планарных супрамолекулярных систем как базовых элементов наноразмерных информационных устройств является управление структурой ультратонких пленок, определяющей стерические условия протекания межмолекулярных взаимодействий.

KRAS-21



В данной работе исследовано поведение монослоев Ленгмюра нового дифильного краун-замещенного хромоионофора KRAS-21 на водной субфазе. Показано, что входящий в состав молекулы KRAS-21 дитиа-азакраун-эфир, благодаря наличию в макрокольце двух гетероатомов серы, избирательно связывает катионы Hg^{2+} как в органических растворителях, так и из водной субфазы. Электронные спектры поглощения монослоя, зарегистрированные в процессе двумерного сжатия, показали, что присутствие в субфазе катионов Na^+ или Ba^{2+} приводит к эффективному ингибированию Н-агрегации, которая активно протекает на деионизованной воде, препятствуя процессу комплексообразования. Такой вывод подтверждают и результаты спектро-флуориметрических исследований монослоев красителя, имеющего аналогичное строение. Агрегация монослоев на деионизованной воде уже при поверхностных давлениях $2\div 3$ мН/м приводит к тушению флуоресценции в $3\div 5$ раз, а при сжатии монослоя на катион-содержащих субфазах наблюдается рост интенсивности флуоресценции и сохранение ее высоких значений вплоть до давлений $12\div 14$ мН/м. Аналогичные эффекты наблюдаются при формировании смешанных монослоев с участием цетилового спирта или октадециламина (ODA) в качестве инертного разбавителя. Установлено, что в обоих случаях соотношение краситель/разбавитель 1/5 является пределом, при котором дополнительный компонент ингибирует Н-агрегацию и не препятствует процессу связывания. Показано, что снижение степени агрегации красителя облегчает процессы комплексообразования в монослое.

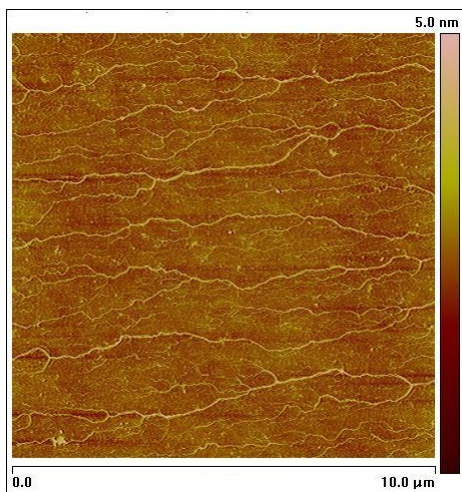
Таким образом, установлено, что изменение состава субфазы и монослоя позволяет управлять степенью агрегации и эффективностью процесса распознавания катионов.

НАНОПРОВОЛОКИ НА ОСНОВЕ ДНК

П.А. Соколов, А.О. Пучкова, Н.А. Касьяненко

Физический Факультет СПбГУ, Кафедра Молекулярной Биофизики

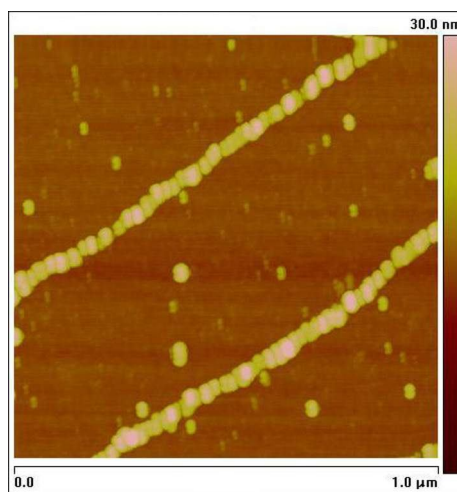
Современное развитие и миниатюризации электроники требует разработки новых технологий для создания уменьшенных до наноразмеров базовых элементов микросхем, таких, как контакты. Обладая свойством самоорганизации (используемым, например, в технологии ДНК-оригами), большой жесткостью молекулярной цепи, высокой плотностью заряда и толщиной 2 нанометра, молекула ДНК является претендентом на лидерство в качестве материала для их создания. Невысокая проводимость ДНК при низкой влажности ограничивает ее применение в электронных схемах. Модификация ДНК металлом позволяет значительно повысить проводимость. Получаемые таким образом нанопроволоки могут быть использованы при создании высокочувствительных биосенсоров.



Современная электроника имеет кремниевую основу, и, как следствие, контакты микросхем располагаются на поверхности кремния. Поэтому часть задачи по созданию контактов для микросхем на основе ДНК сводится к изучению способа фиксации макромолекулы на поверхность кремния и исследованию окислительно-восстановительных свойств поверхности в процессе металлизации ДНК-шаблонов.

В работе представлены исследования, направленные на изучение механизма фиксации молекул ДНК на поверхность кристалла кремния n-типа в виде ориентированных протяженных фибриллярных структур (АСМ-изображение слева). На основе полученных данных предложена модель фиксации ДНК. Представлен новый простой и эффективный метод покрытия металлическим серебром ДНК на поверхности кремния n-типа (АСМ-изображение справа). Предложено объяснение возможного механизма металлизации. Проведен сравнительный анализ металлизации молекул ДНК, зафиксированных на поверхностях слюды, стекла и кремния p-типа.

Фиксация молекул ДНК на подложку из кремния и процесс металлизации ДНК контролировали с помощью атомного силового (NanoScope 4a), сканирующего электронного (ZEISS Supra) и ионного гелиевого (Zeiss ORION) микроскопов при поддержке МРЦ СПбГУ «Нанотехнологии».



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕР-ФЕРМЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Д.О. Соловьева, С.Ю. Зайцев, Е.В. Тульская

ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина», 109472 Москва, ул. Академика Скрябина, 23

Исследования биокаталитических систем на основе липаз являются важными и актуальными как по фундаментальной, так и по прикладной направленности. Липазы – это сериновые гидролазы, катализирующие ряд ключевых биохимических реакций на границе раздела фаз: гидролиз, этерификация, трансэтерификация, алкоголиз, ацидолиз. Липазы применяются в пищевой, фармакологической, агрохимической, кожевенной промышленности, производстве моющих средств и др.

Целью данной работы является исследование зависимости изменения каталитической активности липазы из поджелудочной железы свиньи от полиэлектролитного окружения.

Активность липазы из поджелудочной железы свиньи в присутствии ПСС при соотношениях 1:10 и 1:100 была выше контроля на 17 и 15 %, что может быть связано с увеличением микрогетерогенности системы в результате взаимодействия липазы с полиэлектролитом, т.е. образования супрамолекулярных комплексов (рис. 1). Использование смеси липаза: ПСС 1:1 приводит к значительной инактивации липазы (до 23%), поскольку недостаточно ПСС для образования микрогетерогенности системы. В присутствии ПАМА активность фермента при соотношении липаза:полиэлектролит равном 1:10 оказалась ниже контроля на 6 %. По-видимому, отрицательно заряженная при нейтральных значениях рН липаза в процессе комплексообразования оказывается расположенной внутри глобулы положительно заряженного полимера и становится менее доступной для субстрата.

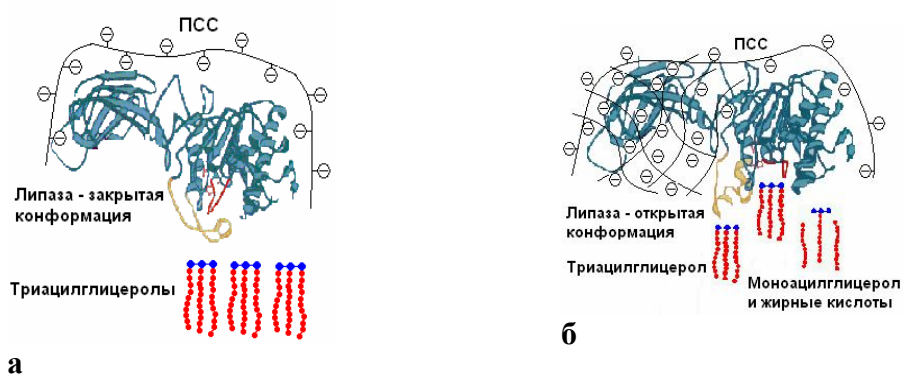


Рис. 1 - Модели систем липаза: ПСС, равных (а) 1:1 - «низкая активность» и (б) 1:10 - «высокая активность».

Таким образом, активность липазы прежде всего зависит от заряда полиэлектролита и от концентрации его относительно фермента. Наилучшими являются системы с ПСС 1:10 и 1:100, которые перспективны для практического использования.

ОКРАШИВАНИЕ КЛЕТОК ЧЕЛОВЕКА И ЖИВОТНЫХ НОВЫМИ ФОТОАКТИВИРУЕМЫМИ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В БИОНАНОТЕХНОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

М.Н. Шапошников, С.Ю. Зайцев

ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина», 109472 г. Москва, ул. Академика Скрябина, 23

Одним из перспективных и активно развиваемых направлений современной инструментальной биохимии и клеточной биологии является разработка и применение фотоактивируемых флуоресцентных красителей (ФФК), обладающих селективными свойствами окрашивания тканей, клеток и субклеточных органелл животных. Такие красители обеспечивающие сверхвысокое оптическое разрешение в биологической микроскопии.

Целью данной работы являлось исследование новых фотоактивируемых флуоресцентных красителей (ФФК) – производных родамина, обеспечивающих возможность окрашивания клеток и субклеточных структур. Новые флуоресцентные красители: ФФК-813 и ФФК-814 были синтезированы в рамках совместного проекта (ГК 02.740.11.5013 от 20.07.2009 г.) В.Н. Беловым и сотрудниками (Макс-Планк-Институт биофизической химии, г. Гёттинген, Германия) и ими предложена схема фотоактивации ФФК (рис. 1).

Отработана методика окрашивания клеток и приготовления препаратов для микроскопии. Окрашены клеточные линии «кератиноцитов человека» HaCaT и «карциномы шейки матки человека» HeLa, «мышинной меланомы» М-3, «почки теленка» ПТ-80. Детальное исследование препаратов клеток методом флуоресцентной микроскопии позволило подобрать оптимальную концентрацию ФФК и растворителей для них. Для ФФК-813 и ФФК-814 – 5 мкг/мл в сыворотке, предварительно растворили в ДМФА 10 мг/мл и в ДМСО 2 мг/мл соответственно. Фотоактивацию проводили с помощью лазера с длиной волны 408 нм. По-видимому, основными окрашиваемыми субклеточными структурами является эндоплазматический ретикулум, митохондрии и комплекс Гольджи (рис. 1).

Для расшифровки процесса связывания ФФК с клетками и его транспорта через клеточную мембрану, начаты работы по моделированию биологических мембран с встроенными молекулами ФФК.

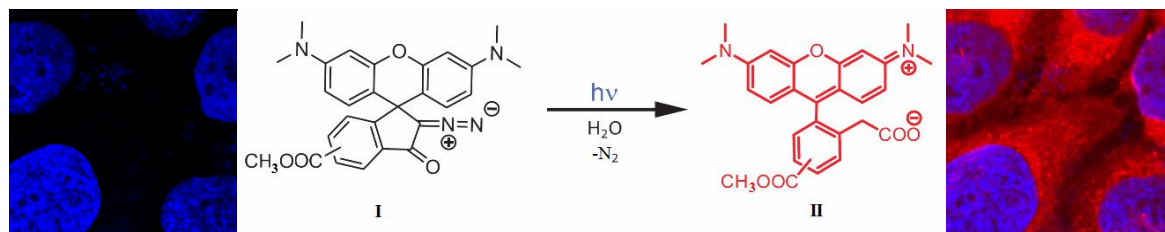


Рис. 1 – Схема фотоактивации ФФК, и микрофотографии клеток HaCaT до фотоактивации (слева) и после (справа); синий ядерный краситель «Хёхст».

АДСОРБЦИОННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ

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

*Лаборатория равновесной адсорбции ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: shkolin@bk.ru*

Известно, что при адсорбции пористые тела деформируются. Наиболее ярко деформационный эффект проявляется на микропористых адсорбентах, поры которых соизмеримы по размерам с молекулами адсорбата, что определяет особое состояние адсорбированного вещества.

В работе представлены результаты измерений относительной адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК ($W_0 = 0.51 \text{ см}^3/\text{г}$; $E_0 = 29.0 \text{ кДж/моль}$; $x_0 = 0.41 \text{ нм}$) при адсорбции метана, азота, *n*-гептана и *n*-октана в интервалах давлений до 6 МПа и температур от 177 до 393 К.

Показано, что при адсорбции относительно небольших молекул (метан, азот) в области малых заполнений θ (до 0.2) адсорбент сжимается в среднем на 0.01...0.05 %, и с дальнейшим ростом адсорбции, сжатие плавно переходит в расширение, достигающее при предельных заполнениях 0.25...0.35 %. Для крупных молекул, с высокой энергией адсорбции (*n*-гептан, *n*-октан) в области малых и средних заполнений θ , вплоть до 0.5...0.7, деформация адсорбента не наблюдается, и лишь в области высоких заполнений адсорбент резко расширяется на величину 0.6...0.8 %.

Для определения причин, вызывающих различия в поведении деформационных зависимостей, эти адсорбционные системы были исследованы двумя независимыми методами: численным методом молекулярной динамики и термодинамическим методом. Результаты работы показали, что подобные деформационные эффекты, наиболее вероятно, связаны с изменением механизма адсорбции (делокализованная - частично локализованная). Для относительно небольших молекул, с невысокой энергией адсорбции, характерно неориентированное расположение в поре, особенно в области сверхкритических температур. В области малых заполнений молекулы могут взаимодействовать с противоположными стенками микропор «стягивая» их на себя, что приводит к первоначальному сжатию. С ростом адсорбции, увеличивается внутреннее давление в порах и адсорбент расширяется. Для крупных молекул, с высокой энергией адсорбции в порах, молекулы планарно располагаются вдоль стенок микропор, что приводит к ослаблению взаимодействия с противоположными стенками, и отчасти экранированию энергетической гетерогенности поверхности пор. Это приводит с ростом заполнения к преимущественному взаимодействию «адсорбат – адсорбат» и как следствие к увеличению теплоты адсорбции. В этой области начальных и средних заполнений деформационные эффекты отсутствуют (*n*-гептан, *n*-октан). Однако, с ростом давления, также как и в случае небольших молекул, нарастает внутреннее давление в порах, что приводит к резкому расширению адсорбента.

ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛОЦЕНТРА И РЕДОКС ПЕРЕХОДЫ В УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДВУХПАЛУБНЫХ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЦЕРИЯ

**А.В. Шокуров, С.Л. Селектор, В.В. Арсланов, Ю.Г. Горбунова,
О.А. Райтман, Л.С. Шейнина, К.П. Бирин, А.А. Исакова, А.Ю. Цивадзе**

*Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: pcss_lab@mail.ru*

Для эффективного использования уникальных возможностей сэндвичевых краунфталоцианинатов лантанидов необходима разработка четких представлений о природе и характере редокс переходов в них. В данной работе проведены оптические и электрохимические исследования пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) нового двухпалубного комплекса церия с тетра-15-краун-5-фталоцианином ($\text{Ce}(\text{R}_4\text{Pc})_2$). Способность катиона церия изменять свое валентное состояние расширяет функциональные возможности собираемых на основе комплексов этого металла супрамолекулярных устройств. Спектрофотометрические исследования монослоев комплекса $\text{Ce}(\text{R}_4\text{Pc})_2$ и краунфталоцианинатов нескольких представителей ряда лантанидов на поверхности раздела воздух-вода позволили получить корреляционную зависимость положения полосы неспаренного электрона комплекса от ионного радиуса металлоцентра и выявить процессы внутримолекулярного переноса электрона в комплексе. Показано, что при формировании монослоя комплекса на поверхности водной субфазы происходит перенос электрона с фталоцианинового лиганда на гибридизированную 4f-орбиталь катиона церия, а при высоком поверхностном давлении в монослое наблюдается обратная делокализация электрона. Установлено, что катион церия в монослое и пленке Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) находится в 3-валентном состоянии. Впервые обнаружен эффект механически-индуцированного внутримолекулярного переноса электрона в планарной супрамолекулярной системе. По результатам электрохимических и спектроскопических исследований ПЛБ двухпалубных краунфталоцианинатов Ce, Pr, Tb и Lu были построены корреляционные зависимости положений пиков на вольтамперограммах пленок комплексов от ионного радиуса металлоцентра и зафиксированы изменения спектров поглощения ПЛБ в ходе редокс превращений. Предложена схема редокс превращений, протекающих в ПЛБ ($\text{Ce}(\text{R}_4\text{Pc})_2$). Продемонстрированные методом поверхностного плазмонного резонанса быстрое действие и обратимость переключений между стабильными состояниями комплекса в таких ультратонких пленках могут служить основой для создания переключаемых оптоэлектронных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Программы П18 Президиума РАН.

ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВАЯ СИСТЕМА В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМ ОТОБРАЖЕНИЕМ СМЫСЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ДОКУМЕНТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Д.Н. Тюрин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: m-protect@phych.e.ac.ru*

Разработана концептуальная модель и архитектура информационно-поисковой системы с улучшенным отображением смыслового содержания документированных источников физико-химической информации (ИПСД). В представленной системе с помощью самоорганизующихся нейросетевых алгоритмов выявляются и исследуются зависимости между различными характеристиками входных образов и выделяются сегменты по схожим признакам. Конкретные информационные документы при этом связываются со своими областями пространства образов, причем к каждой области может относиться множество близких по смысловому содержанию документов - тематический класс. Полученные тематические классы могут использоваться для анализа закономерностей в больших выборках физико-химических данных и документов, полученных поисковой машиной в результате запроса пользователя поисковой системе. При этом могут быть обнаружены неожиданные скопления близких документов и содержащихся в них данных, последующая интерпретация которых пользователем может привести к получению нового знания об исследуемой физико-химической системе.

Разработанная модель ИПСД протестирована на примере сетевого поиска нанотехнологий для формирования металл-оксидных наноструктур заданной морфологии и состава на основе железа в условиях низкотемпературного окисления core-shell нанокompозитов железа. В качестве компонент исходного обучающего вектора использовались размер core-shell наноструктур, наноморфологические признаки и состав наноструктур, соответствующие низкотемпературному окислению железа с формированием поверхностной структуры вполне определенной наноморфологии. После обучения данная нейросеть использовалась для распознавания наноструктур, получаемых в найденных в ИНТЕРНЕТЕ документах, описывающих различные виды окислительно-восстановительной обработки железа при различных температурах и давлениях из вышевыбранного диапазона низких температур и давлений окислителя. В результате поиска был определен ряд специфических электрофизических режимов формирования металл-оксидных core-shell структур на основе железа, позволяющих при определенных условиях окислирования сформировать металл-оксидные вис커еры и core-shell – структуры на основе железа с контролируемым в больших пределах размером.

СЕКЦИЯ

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

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

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

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ АЗОМЕТИНОВ

А.В. Агафонкин

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
e-mail: agafonkin84@gmail.com*

Низкая основность азометинов играет позитивную роль при использовании летучих ингибиторов коррозии (ЛИК) на их основе (ИФХАН-67) для защиты металлов от атмосферной коррозии. Благодаря этому облегчается защита алюминиевых сплавов и не повреждаются лакокрасочные покрытия.

Дальнейшего увеличения эффективности ИФХАН-67 можно ожидать от повышения необратимости адсорбции сформированной на металле наноразмерной плёнке ингибитора. С этой целью нами впервые исследована возможность совместного применения ЛИК с алкоксисиланом (3-амино-пропил)-триэтоксисиланом, способным гидролизаться парами воды, а затем частично полимеризоваться.

Физико-химическими методами показано послойное формирование плёнки ингибитора ИФХАН-67 и (3-амино-пропил)-триэтоксисилана на поверхности металла, где (3-амино-пропил)-триэтоксисилан является верхним слоем [1].

Композиция ИФХАН-67 с (3-амино-пропил)-триэтоксисиланом при защите чёрных и цветных металлов от коррозии во влажной атмосфере способна обеспечить длительное последствие плёнок, сформированных на поверхности металлов в газопаровой фазе этой смеси. Натурные испытания этой композиции в агрессивной промышленной атмосфере города подтверждают её эффективность.

Литература

1. Агафонкин А.В., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. // Коррозия: материалы, защита.- 2010.- №8.- С.24

ВЗАИМОВЛИЯНИЕ ФЛЮФЕНАМИНАТА НАТРИЯ И БЕНЗОТРИАЗОЛА НА АДсорбЦИЮ И ЗАЩИТУ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ

М.О. Агафонкина

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
e-mail: agafonkina@inbox.ru*

Проведено исследование флюфенамина натрия *o*-[3-(CF₃)C₆H₄NH]C₆H₄COONa (ФФН), 1,2,3-бензотриазола C₆H₅N₃ (БТА) и их композиции на защиту низкоуглеродистой стали Ст3 от коррозии в водных растворах. Изучена способность такой смеси переводить металл в пассивное состояние и стабилизировать его, предотвращая локальную коррозию в боратном буфере pH 7.40, содержащем 10 ммоль/л NaCl.

БТА не способен препятствовать локальной депассивации Ст3 хлоридами [1, 2], в то время как ФФН уменьшает токи пассивации и сдвигает потенциал питтингообразования в хлоридсодержащих средах в анодную сторону [3]. Показано, что смесь ФФН+БТА способна при меньших концентрациях, чем при самостоятельном использовании компонентов этой смеси, обеспечивать самопроизвольную пассивацию и улучшать защитные свойства Ст3.

Стабилизация пассивного состояния ингибитором связана с его адсорбцией на защищаемой поверхности. Изотермы адсорбции ингибиторов получены эллипсометрическим методом. Показано, что адсорбция композиции начинается при $C_{см}$ на несколько порядков меньших, чем аналогичная концентрация ФФН или БТА. Для адсорбции смеси ФФН+БТА величина свободной энергии адсорбции ($-\Delta G_a^0$) = 53.5 кДж/моль, которая значительно превосходит таковую для БТА (26.4 кДж/моль) и ФФН (21.1 кДж/моль).

Предварительное частичное заполнение поверхности окисленной стали анионами ФФН ($\square\square = 0.10 - 0.84$) повышает адсорбционную активность БТА, что подтверждено и коррозионными испытаниями в условиях принудительной конденсации влаги.

Литература

1. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Агафонкина М.О. // Электрохимия. 2010. Т.46. № 5. С. 593-598.
2. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П., Агафонкина М.О. // Физикохимия поверхности и защита металлов. 2010. Т.46. №5. С.531-536.
3. Kuznetsov Yu. I., Bober Ya. G., Andreeva N. P., Kazansky L. P On passivation of iron by anions of sodium mefenamate, fluphenamate and their compositions with sodium oleate // The European corrosion congress «Eurocorr-2008»- Edinburg, UK, -2008.- CD with full text of paper- Paper № 1223

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГРУНТОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА И ПОТЕНЦИАЛА НА СКОРОСТЬ РОСТА ТРЕЩИНЫ В ТРУБНОЙ СТАЛИ X70 ПРИ СТАТИЧЕСКОЙ И ЦИКЛИЧЕСКОЙ НАГРУЗКЕ

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

*Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: roman.corlab@gmail.com*

Коррозионное растрескивание под напряжением (КРН) является причиной большинства аварий, происходящих на магистральных трубопроводах. В настоящей работе изучается влияние состава грунтового электролита и потенциала на скорость роста трещины в трубной стали X70, с целью установления ведущего механизма процесса КРН.

Скорость роста трещины определяли используя измерение электросопротивления образцов, изготовленных из трубной стали марки X70. Электрохимические измерения проводили в ячейки Деванатхана-Стахурского на мембранах из стальной фольги. Цитратный буфер (рН 5.5) и смесь грунтового электролита NS-4 и боратного буфера с рН 7 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 изученных добавок 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 рост трещины в цитратном буфере, но ускоряет его в боратном растворе. Этот факт согласовывают с различным влиянием тиомочевины на скорость АР металла в этих средах.

Анодная поляризация железа ускоряет, а катодная замедляет скорость роста трещины. Однако 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. Действие промоторов АВ на распространение трещины определяется закономерностями влияния атома водорода на анодное растворение железа.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ АДАТОМАМИ МЕДИ ЭЛЕКТРОДЕ Pt(100)

И.Г. Ботрякова, Е.Б. Молодкина, А.И. Данилов

*Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: mnemozina86@list.ru*

Кинетика и механизм восстановления нитрат-ионов на модифицированном адатомами электроде Pt(100)+Cu были изучены в растворах хлорной и серной кислот с помощью циклической вольтамперометрии в сочетании с потенциостатической обработкой и in-situ FTIRS измерениями. Эксперименты с различными фоновыми электролитами проводились с целью установления влияния аниона фона на редокс процессы при различных потенциалах.

Модификацию поверхности платины адатомами меди или небольшим количеством 3D-кристаллитов проводили при циклировании потенциала в диапазоне 0.0-0.15 В в растворах с низкой концентрацией ионов меди, это давало возможность плавно варьировать степень покрытия θ_{Cu} . Последующая десорбция меди в ходе развёртки потенциала до 0.9 В позволяла рассчитать реальную степень покрытия поверхности платины адатомами меди.

Было обнаружено, что при потенциалах 0.6-0.85 В в хлорной кислоте и при 0.5-0.85 В в серной кислоте восстановление нитрата на Pt(100) приводит к образованию насыщенного адслоя NO со степенью заполнения около 0.5 монослоя. При 1.1 В протекают обратимые процессы окисления-восстановления $NO_{ad} \leftrightarrow NO_2^-_{ad}$ [1]. Пара необратимых пиков наблюдается на ЦВА при 0.7-0.8 В в хлорной кислоте и при 0.6-0.8 В в серной. В соответствии с нашими предварительными данными анодный пик соответствует окислению NH_2OH до нитрат-ионов, а катодный может быть приписан к восстановлению нитрата до адсорбированного NO.

Восстановление нитрата на модифицированных медью электродах Pt(100) в растворах хлорной кислоты протекает гораздо быстрее по сравнению с чистой платиной. Плотность тока при 0.05 В примерно на три порядка выше. Скорость восстановления растет с увлечением степени заполнения поверхности адатомами меди, т.е. адатомы меди обладают каталитическим эффектом.

Анализ результатов экспериментов по восстановлению нитрата на модифицированных адатомами меди электродах Pt(100) в хлорной и серной кислотах, показал, что поверхностный редокс процесс с участием гидроксиламина при 0.6-0.9 В протекает только на платине, свободной от адатомов меди. Причинами этого явления могут быть низкая энергия адсорбции гидроксиламина и NO на меди или изменение состава продуктов восстановления нитрата, однако окончательные выводы будут сделаны после проведения дополнительных исследований.

Литература

[1] A. Rodes, V. Climent, J.M. Orts, J.M. Perez, A. Aldaz, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1077

АДСОРБЦИЯ ОЛЕАТА НАТРИЯ НА СТАЛИ С МАГНЕТИТНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Д.С. Булгаков, Ю.И. Кузнецов, Д.Б. Вершок

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: bulgakovdm-ipc@yandex.ru*

Магнетитные покрытия (МП), получаемые на изделиях из низкоуглеродистых сталей методом оксидирования, сами по себе недостаточно хорошо защищают от коррозии, поэтому их необходимо пропитывать различными композициями. Первоначально [1] конверсионные покрытия пропитывались маслами с добавками ингибиторов коррозии, но более экологически чистыми и пожаробезопасными являются пассивирующие водорастворимые составы, такие как разработанный в нашей лаборатории состав марки ИФХАН-39. Он хорошо защищает как стальные изделия при межоперационном хранении, так и оксидированные материалы [2]. Вместе с тем, механизм формирования пассивирующего покрытия изучен недостаточно. В связи с этим нами рассмотрена адсорбция на поверхности стали с МП одного из основных компонентов ИФХАН-39 – олеата натрия (ОЛН). Ингибитор адсорбировался из боратного буферного раствора при потенциале 0.2 В. Исследование проводилось методом спектроскопии электрохимического импеданса.

Показано, что в приближении мономолекулярной адсорбции ОЛН на окисленной поверхности стали Ст.3 она может быть описана уравнением Фрумкина с положительной аттракционной постоянной $a = 0,235 \pm 0,055$, свидетельствующей о притягательном взаимодействии частиц адсорбата, и $(-\Delta G_a^0) = 34,0 \pm 1,5$ кДж/моль

В случае наличия на поверхности МП адсорбция не описывается изотермой Фрумкина, но подчиняется уравнению Тёмкина, в котором фактор f качественно может указывать на степень неоднородности покрытия. Рассчитанные величины $(-\Delta G_a^0)$ существенно выше, чем при адсорбции на неоксидированной пассивной Ст.3 (более 50 кДж/моль). Лучшая адсорбируемость ОЛН на стали с МП является одной из причин более высокого защитного действия пассивирующих составов ИФХАН-39, содержащего этот ингибитор, на стальных поверхностях с МП, чем на той же стали без ее оксидирования.

Литература

1. Самарцев А.Г. Оксидные покрытия на металлах. М.: Изд-во АН СССР, 1944. 107 с.
2. Кузнецов Ю. И., Подгорнова Л. П., Вершок Д. Б. и др. // Защита металлов. 1998. Т. 35. № 1. С.22-27.

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛФОСФОНАТОВ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В БОРАТНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ

А.С. Горбачев, Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: gorbachev1987@mail.ru*

Фосфоновые кислоты и их комплексы с катионами различных металлов хорошо известны как ингибиторы коррозии металлов в нейтральных водных средах и широко применяются для водообработки в системах водяного охлаждения [1]. Защитные свойства фосфонатных ингибиторов связаны с образованием защитной пленки состоящей из труднорастворимых комплексов и гидроксидов [2]. Наличие в молекуле фосфоновой кислоты гидрофобного радикала может увеличивать ее поверхностную активность, в то время как фосфоновая группа будет обеспечивать прочную связь с поверхностью стали за счет адсорбции или комплексообразования, в результате чего в водных растворах может быть достигнуто стабильное пассивное состояние низкоуглеродистой стали [1-3].

Нами проведены исследования анодного поведения низкоуглеродистой стали в боратном буферном растворе в присутствии натриевых солей алкилмонофосфоновых кислот (АФ) общей формулы $C_nH_{2n+1}PO_3Na_2$, при $n = 7 \div 10$.

Установлено, что эффективность АФ зависит от длины углеводородного радикала, и они способны ингибировать анодное растворение стали в нейтральном хлоридсодержащем боратном буфере вплоть до полной ее пассивации. В то же время, при комнатной температуре пассивное состояние устанавливается медленно. Повышение температуры до 60°C увеличивает эффективность АФ, ускоряя процесс пассивации и снижая концентрацию, при которой сталь самопроизвольно пассивируется.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТВЕРДЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ

В.В. Душик, Ю.В. Лахоткин, Н.Г. Ануфриев

*Лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: v.dushik@gmail.com*

Метод химического газофазного осаждения (CVD) является перспективным способом получения композиционных покрытий на основе вольфрама. Полученные покрытия обладают уникальными свойствами: высокими трибологическими характеристиками, микротвёрдостью, низкой пористостью, а также высокой адгезией к подложке. Основным достоинством метода является возможность плавного регулирования твёрдости и вязкости нанокompозитных покрытий, что представляет собой новое направление в "инженерии поверхности". Суть метода состоит в проведении гетерогенной реакции восстановления галогенидов вольфрама водородом при участии пропана на поверхности изделия при относительно низких (от 350 °С до 500 °С) температурах и при пониженном давлении реакционной смеси (2-15 торр). Общий расход реагентов составляет в среднем 30 л/ч, продолжительность процесса — около 2 ч. Покрытия, полученные методом CVD, могут применяться в условиях высокого абразивного износа при повышенных температурах в коррозионно-активных средах.

Гравиметрическим методом и методом поляризационного сопротивления изучалась коррозионная стойкость композиционного наноструктурного покрытия на основе вольфрама в растворах серной и азотной кислот при температуре 25 °С. В качестве объекта исследования были выбраны образцы никеля с покрытием на основе вольфрама (микротвёрдость 1000 кгс/мм² и 1700 кгс/мм²), а также образцы никеля без покрытия. Показано, что коррозионная стойкость полученных покрытий не уступает коррозионной стойкости технического вольфрама в данных средах, притом скорость коррозии материала подложки существенно выше скорости коррозии покрытия, что свидетельствует об отсутствии пористости полученных покрытий. В докладе обсуждается механизм коррозионного разрушения полученных покрытий в неорганических кислотах.

БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМ Al-Mg И Al-Mg-Li

Ю.М.Зимина

*Лаборатория высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах ИФХЭ
РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: zimina_ifhan@bk.ru*

Для оксидирования алюминиевых сплавов в настоящее время вместо токсичных хроматных конвертирующих составов (КС) предлагается использовать щелочные КС, содержащие различные модификаторы. Однако, проблема разработки универсального состава для различных систем алюминиевых сплавов остаётся актуальной. Исследования бесхроматных конверсионных покрытий (КП) на алюмомагниевого и медьсодержащих алюминиевых сплавах системы Al-Mg-Cu и сплаве В95 привели к разработке раствора ИФХАНАЛ-3. В настоящей работе исследована возможность получения защитных КП на алюминиевых сплавах с различным содержанием магния, в том числе и на литийсодержащих сплавах.

С использованием коррозионно-электрохимических и физических методов изучения поверхности изучена кинетика формирования КП на литийсодержащих алюминиевых сплавах 1441, 1424 и 1469. Показано, что рост КП происходит впервые 20-30 мин оксидирования, а в дальнейшем формируется структура покрытия, обуславливающая его защитные свойства. Продемонстрирована возможность многократного использования КС ИФХАНАЛ-3 для получения КП с высокими защитными свойствами на этих сплавах. По результатам микроанализа при каждом последующем использовании КС содержание соединений Si, Cu и Mg в КП уменьшается почти вдвое, что положительно сказывается на их защитных свойствах. Результаты коррозионных испытаний при периодической конденсации влаги и в камере соленого тумана подтверждают результаты электрохимических исследований.

Исследовано влияние содержания магния в сплавах типа AlMg на процесс формирования и защитные свойства КП, полученных в щелочном конвертирующем растворе ИФХАНАЛ-3. Показано, что после оксидирования в КС ИФХАНАЛ-3 на всех исследуемых сплавах сформировались хорошо сцепленные с подложкой КП, причем толщина покрытий увеличивалась с увеличением содержания магния в сплаве. Результаты электрохимических исследований показали, что потенциалы локальной анодной активации ($E_{пр}$) Al-Mg сплавов с покрытием в хлоридсодержащем буфере были ниже по сравнению с таковыми для хроматных покрытий. Однако наполнение полученных КП в растворе ингибитора ИФХАН-25 приводит к значительному повышению ($E_{пр}$), на ряде сплавов превосходящее таковое для хроматных покрытий.

АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ: МОДЕЛИРОВАНИЕ И КАРТОГРАФИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Т.Н. Игонин, А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко, М.Н. Сулоева,
В.В. Ковтанюк, Л.В. Маркина**

*Сектор натурно-климатических испытаний на коррозионных станциях и опорных
пунктах ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: igonin@ipc.rssi.ru*

Впервые разработаны функции доза-ответ (ФДО) для углеродистой стали и цинка для обширных географических зон с очень холодным, холодным, умеренным и субтропическим климатом. База данных для анализа включает результаты, полученные в атмосферах с повышенными уровнями SO₂ различных регионов мира, в том числе холодный и очень холодный регионы России. ФДО учитывают влияние сухих и влажных осадков.

Представлены карты ежегодных температур, относительной влажности, количества осадков. Масштаб картографирования 150 x 150 км. По основе многолетних данных (30-100 лет) интервал ежегодных температур составляет от -18 до 14 °С, ежегодной относительной влажности – от 62 до 91% и ежегодного уровня осадков – от 116 до 1700 мм/год. На 75% территории России ежегодная температура ниже нуля, в основном на территории Сибири и Дальнего Востока. На 85% территории ежегодная относительная влажность находится в интервале 62-80%. Эта зона проходит по всей территории Российской Федерации (на территории Сибири и Дальнего Востока с юга России до 70-й широты). Низкий уровень осадков (<300 мм/год на 22% и 300-400 мм/год на 25% территории Российской Федерации) главным образом также наблюдается на Дальнем Востоке и Сибири. Это приводит к низким скоростям коррозии углеродистой стали и цинка на большей части территории.

На основе климатических данных, данных загрязнений в городах и промышленных центрах рассчитаны скорости коррозии углеродистой стали и цинка за 1986, 1990 годы.

Литература

1. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Серия 3. Многолетние данные. Части 1-6. Л., Гидрометеиздат. 1988-1989 гг. Выпуски 2, 9, 23-26, 33.
2. Справочник по климату СССР. Часть II. Температура воздуха и почвы. Гидрометеорологическое издательство. Л., 1964. Часть IV. Влажность воздуха, атмосферные осадки, снежный покров. Гидрометеиздат. Л., 1965-1968 гг. Выпуски 2, 3, 6, 8, 9, 12, 13, 15, 17, 20-29, 33, 34.
3. Ежегодник. Состояние загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2007 год и за 2001 год. Гл. геофизическая обсерватория им. А.И.Воейкова. С.-П. 2009 г и 2002 г.
4. Ежегодник состояния загрязнения воздуха и выбросов вредных веществ в атмосферу городов и промышленных центров Советского Союза. Ленинград. 1981-1987 гг., 1990 г.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ИНГИБИРОВАНИЯ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ ЛЕТУЧИМИ АМИНАМИ

Р.В. Кашковский

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: KashkovskiyRV@rambler.ru*

Оборудование и сооружения нефтегазоперерабатывающих заводов, по некоторым оценкам, составляют около 30% всего металлофонда РФ [1]. В связи с этим одной из важнейших задач нефтегазового комплекса является обеспечение эффективного и безопасного использования металлоемкого оборудования. Высокая агрессивность рабочих сред (природного и попутного газов, нефти и углеводородного конденсата) обусловлена присутствием в нем кислых газов, в частности H_2S и CO_2 .

Возможность применения в таких средах летучих ингибиторов коррозии (ЛИК) обсуждалась довольно широко [2]. ЛИК по сравнению с контактными ингибиторами обладают несомненными достоинствами (проникают в труднодоступные зоны металлоконструкций, способны самозалечивать дефекты защитных пленок и т.д.). Однако большинство испытаний ЛИК для защиты от СВК, проводились после окунания образцов в ингибированный раствор [3], что не учитывало такие важные свойства ЛИК как летучесть и способность к самостоятельной адсорбции из газовой фазы.

В связи с этим в настоящей работе ЛИК вводился непосредственно в жидкую H_2S -содержащую среду, из которой он испарялся, насыщал газопаровую фазу, а затем адсорбировался на стальной поверхности [4]. В этих исследованиях подтверждена принципиальная возможность использования в качестве ЛИК ряда N-содержащих органических оснований, в частности, алифатических аминов. В работе продолжены исследования защитных свойств летучих аминов, отмечены важные особенности, влияющие на процесс ингибирования СВК в паровой фазе.

Литература

1. Гафаров Н.А., Гончаров А.А., Кушнаренко В.М. Определение характеристик надежности и технического состояния оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений. - М.: Недра, 2001. 239 с.
2. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 8. С. 755 – 767.
3. Мельников В. Г., Муравьева С. А., Шехтер Ю. Н., Ульяненко В. И., Юрьев В. М. // Защита металлов. 1999. № 4. С. 412-417.
4. Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 4. С. 13-18.

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИНЫХ СЛОЕВ АЗОЛАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

И.А. Селянинов

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: selyannov_ia@mail.ru*

Среди органических ингибиторов коррозии важное место занимают гетероциклические соединения класса азолов, среди которых хорошо известные ингибиторы 1,2,3-бензотриазол (БТА), 2-меркаптобензотиазол и менее исследованные 5-фенил-1,2,3,4-тетразол (ФТА), 4,5-динитробезимидазол.

В работе исследованы состав и строение наноразмерных слоев, формирующихся в растворах перечисленных выше соединений на меди и стали. Особый интерес представляет исследование формирования первичного адсорбционного слоя, поскольку он является подслоем для создания защитного покрытия.

Для выявления возможного расположения на поверхности БТА было использовано его производное 5(6)-хлорбензотриазол (Cl-БТА), в котором хлор выступает в качестве «метки» и позволяет определить ориентацию молекулы на поверхности. Для этого была измерена угловая зависимость РФЭС спектров от угла вылета электронов. В случае стали Ст3 был выбран образец, на котором слой ингибитора составляет 0,6 нм, что должно соответствовать мономолекулярному слою. Анализ изменений отношения интенсивностей хлора и азота, а также других элементов в зависимости от угла согласуется с моделью, согласно которой Cl-БТА хемосорбируется на поверхности оксида железа за счет образования химической связи Fe-N, вытесняя OH анионы и принимая вертикальное положение. Расстояние между катионами железа в оксиде вполне пригодно для того, чтобы БТА выступал в качестве бидентаного лиганда и служил «мостиком» между двумя катионами металлов.

В случае адсорбции ДНБИ на меди были проанализированы РФЭ N1s спектры, снятые при различных углах. В N1s спектре наблюдаются два пика, соответствующих атомам азота нитрогрупп и имидазольного кольца. Анализ спектров позволил сделать вывод о том, что молекулы ДНБИ вертикально располагаются на поверхности, образуя связь с медью через азот имидазольного кольца.

Обобщенный анализ экспериментальных данных дает достаточные основания полагать, что формирование хемосорбированных монослоев азолами на поверхности металлов происходит с образованием химических связей с металлами именно с азотом азольных колец, при этом молекулы азолов принимают вертикальное положение относительно поверхности металлов.

Мы предполагаем, что именно такие мономолекулярные хемосорбированные слои служат подложкой для формирования более толстых (до нескольких нанометров) защитных барьеров, препятствующих коррозии металлов.

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

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

*Ученый секретарь –
к.х.н. С.П. Раздрокина*

СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ Pt@Ag В ВОДНОМ РАСТВОРЕ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е.В. Абхалимов

*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: abkhalimov@ipc.rssi.ru*

Гетерометаллические наноструктуры различного состава и структуры проявляют ряд свойств отличных от наночастиц гомогенного состава. Обладание подобными свойствами делает их чрезвычайно интересными объектами исследования в свете разработки новых материалов для высокоточных сенсоров, оптических и электронных устройств, высокоэффективных катализаторов. Создание подобных материалов невозможно без проведения фундаментальных исследований, направленных на выяснение природы формирующихся частиц, механизмов и закономерностей реакций, протекающих в процессе их формирования.

Был изучен процесс восстановления платины на поверхности наночастиц серебра в водном растворе, в результате чего были получены биметаллические НЧ типа ядро-оболочка. Основная доля полученных НЧ имела размеры 5-10 нм, при этом толщина платиновой оболочки достигала размеров до 2-3 нм. Формирование платиновой оболочки сопровождалось смещением максимума поглощения в оптическом спектре в коротковолновую область от 390 нм до 320 нм.

Установлено что биметаллические наночастицы Pt@Ag проявляют способность, свойственную наночастицам платины, катализировать реакцию восстановления метилвиологена (MV^{2+}) водородом в водном щелочном растворе. При этом стоит отметить, что при концентрации платины 0-30% от общей концентрации металла процесс восстановления метилвиологена не происходил. В ранее проведенных работах показано, что НЧ серебра не способны катализировать реакцию восстановления метилвиологена водородом [1]. По всей видимости, в данном случае тонкий слой платиновой оболочки приобретал сходные свойства со свойствами серебряного ядра. Установлено что эффективная константа скорости реакции восстановления метилвиологена водородом падает с ростом соотношения $[Ag]/[Pt]$.

Литература

1. Henglein A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. pp. 5457-5471.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00432), Фонда Президента РФ (грант НШ-65264.2010.3) и Президиума Российской Академии наук (программа "Направленный синтез неорганических веществ и создание функциональных материалов").

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПАУНДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОТРАБОТАННОЕ МАСЛО

Т.С. Волкова

ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
ФГУП «ПО «Маяк», 456790 Озерск, ул. Ермолаева, д. 18а
e-mail: cpl@po-mayak.ru

В настоящее время на предприятиях ЯТЦ существует проблема обращения с отработанными техническими маслами (ОТМ), загрязненными радионуклидами. Весьма перспективным направлением в области переработки ОТМ является их адсорбционная очистка. При этом регенерированное масло может быть повторно использовано в производстве, а отработанные адсорбенты, содержащие загрязняющие примеси и масло, должны подвергаться отверждению в органические или неорганические матрицы.

Проведенные ранее исследования показали, что наиболее эффективными адсорбентами являются оксид кальция и портландцемент. Соотношение «масло : адсорбент» в суспензии, полученной после очистки, составляло 1,5 : 1 и 0,7 : 1 для оксида кальция и портландцемента, соответственно.

Цель настоящей работы заключалась в изучении химической стойкости масла в полимерных компаундах на основе смеси эпоксидно-диановой смолы и отвердителя аминного типа (полиэтиленполиамин). Состав образцов представлен в таблице 1.

Таблица 1 — Физические свойства компаундов

Состав	Тип суспензии	Масл.суспензия/ полимерная композиция	Содержание масла в образце, %	Плотность, г/см ³	Прочность на сжатие, кг/см ²
1	ПЦ + масло	0,75	17,6	1,26	400
2	СаО + масло	0,45	18,2	1,16	370

Испытания проводили согласно ГОСТ 29114-91. Концентрацию масла в среде выщелачивания определяли методом инфракрасной спектроскопии. Результаты испытаний представлены на рисунке 1.

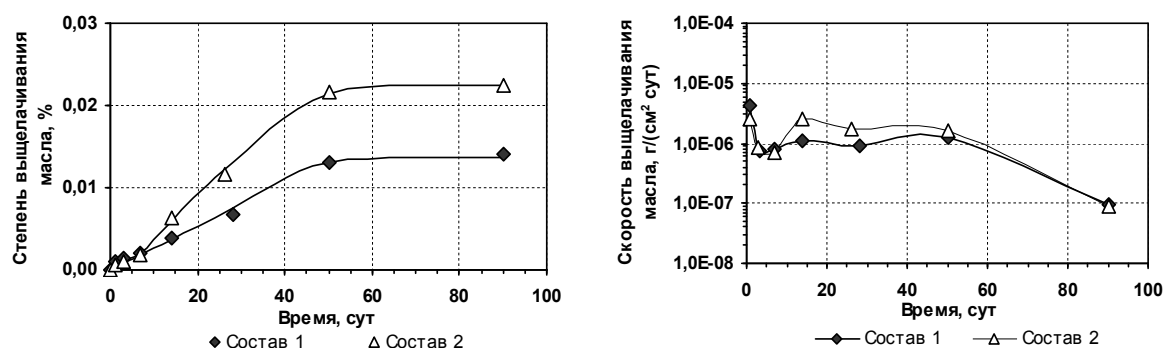


Рисунок 1 — Результаты испытаний химической стойкости

СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ ГИДРОТАЛЬКИТА: АНАЛИЗ И СОРБЦИЯ

И.В. Гредина

*Лаборатория физико-химических методов локализации радиоактивных элементов
ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
e-mail: gredinaiv@gmail.com*

Одной из актуальных проблем современности в области промышленного использования атомной энергии является очистка значительных количеств жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Для извлечения радионуклидов из ЖРО широкое применение находят различные сорбенты как природные, так и синтетические. При этом в процессах переработки ЖРО все большее применение находят неорганические сорбенты. Поскольку радионуклиды накапливаются в различных геологических формациях, в данной работе были использованы синтетические аналоги минерала гидроталькита в качестве сорбентов радионуклидов. Гидроталькит, как минерал, имеющий в своем составе одновременно катион- и анионообменные группировки, способен одновременно выступать как катионо-, так и анионообменный материал. Его синтетическими аналогами являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ). СДГ представляют собой соединения состава: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2 [(Anion^n^-)_{x/n} mH_2O]]$, где M^{2+} и M^{3+} - катионы в степенях окисления 2+ и 3+ соответственно, а $Anion^n^-$ - практически любой анион или анионный комплекс. Интерес к этому классу соединений обусловлен возможностью вариации их свойств путем замещения ионов в межслоевом пространстве. Для синтезированных образцов СДГ провели анализы на электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализаторе фирмы "CAMEBAX" (Франция) при ускоряющем напряжении 15 кВ, определяя процентное содержание основных элементов, а также с помощью спектрального эмиссионного метода на ИСП спектрометре SPECTRO CIROS VISION (Германия). Также были получены порошковые рентгенограммы на дифрактометре АДП-10 фирмы «Филипс» с излучением SiK_α . Для синтезированных соединений СДГ был проведен термогравиметрический анализ с использованием дериватографа марки Q-1500 фирмы «МОМ» (Будапешт, Венгрия).

В работе исследована сорбция $^{137}Cs^+$, $^{85,90}Sr^{2+}$, $^{90}Y^{3+}$, $^{131}I^-$, $^{131}IO_3^-$ из водных растворов на твердой фазе слоистого двойного оксида (СДО) и СДГ различного состава. Установлено, что наиболее эффективным сорбентом в отношении $^{90}Sr^{2+}$ и $^{90}Y^{3+}$ является СДГ-Mg-Nd- CO_3 . Для промежуточных составов СДГ-Mg-Al-Nd коэффициенты распределения K_d для стронция увеличиваются с ростом содержания неодима в составе твердой фазы. Что касается $^{90}Y^{3+}$, то значения K_d более 10^3 мл/г уже наблюдаются в случае фазы, в которой мольное отношение $Al^{3+} : Nd^{3+} = 4 : 1$. Коэффициенты распределения K_d СДО-Mg-Al для $^{131}I^-$ и $^{131}IO_3^-$ в 1000 раз превышают K_d для СДГ-Mg-Al в карбонатной и нитратной формах. Сорбция на СДГ в карбонатной, нитратной формах в отношении $^{137}Cs^+$ и $^{85}Sr^{2+}$ практически не происходит (значения порядка 2 мл/г), коэффициенты для СДГ в ЭДТА-форме возрастают примерно до 100 мл/г при сорбции на $^{85}Sr^{2+}$, в отношении $^{137}Cs^+$ увеличения K_d не происходит.

Литература

1. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 9. С. 974 - 998.
2. Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Румер И.А. и др. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 5. С. 437 - 441.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ФЕРРОЦИАНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ АНАЛИЗА ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСВОРОВ

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

Институт химии ДВО РАН

e-mail: egorin@ich.dvo.ru

В результате эксплуатации объектов атомной промышленности образуется большое количество радиоактивных отходов, основной вклад в активность которых при длительном хранении вносит Cs^{137} . Всегда существует реальная опасность того, что Cs^{137} может попасть в окружающую среду в результате аварий или происшествий на объектах атомной промышленности. Поэтому актуальной задачей всегда был и остается высокочувствительный и точный радиохимический анализ природных и технических вод. Для анализа удобнее использовать минимальные по объему и удобные для измерений концентраты радионуклидов, для получения которых могут быть использованы хорошо зарекомендовавшие себя ферроцианиды поливалентных металлов.

Современные тенденции развития сорбционных материалов требуют увеличения эффективности извлечения целевого компонента, при сохранении простоты получения, удобства использования, низкой цены и доступности исходного сырья. Поэтому при одинаковой эффективности предпочтение отдается простым и дешевым материалам. Хорошо известно, что ферроцианиды, малорастворимые в воде, образуют стабильный коллоидный раствор в избытке $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ионов, это может быть использовано для получения удобных по форме и химическим характеристикам материалов для извлечения микроколичеств цезия.

В докладе описывается процесс получения фильтрующего материала, который заключается в образовании пленки ферроцианида на целлюлозном фильтре в результате испарения жидкой фазы коллоидного раствора. Рассмотрены зависимости коэффициента распределения от содержания нитрата калия и натрия в модельном растворе. Коэффициент распределения зависит не только от количества солей, но и от эффекта пептизации, который значительно возрастает в диапазоне низких концентраций солей при увеличении толщины пленки. Показано, что хитозан нанесенный на фильтр перед получением пленки ферроцианида, подавляет эффект пептизации в диапазоне низких концентраций, и увеличивает коэффициент распределения в результате более прочного закрепления коллоидных частиц на поверхности. В докладе предложена схема подавления пептизации, за счет образования больших заряженных областей на поверхности целлюлозной мембраны. С использованием полученных фильтров диаметром 4.5 см, со скоростью 100 мл/час, было очищено более 1000 мл водопроводной воды, жесткостью 4.5 мг-экв/л, солесодержанием 0.23 г/л и pH-7.3, с заранее внесенной меткой радиоцезия. Степень извлечения цезия составила свыше 95%.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ f-ЭЛЕМЕНТОВ С МОНОЛАКУНАРНЫМИ ГЕТЕРОПОЛИВОЛЬФРАМАТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ВНЕШНЕСФЕРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

А.А. Зайцев, Г.Б. Андреев

Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4, e-mail: lunatik89@list.ru

Гетерополисоединения - обширный класс координационных соединений, содержащих оксометаллатные группы VIВ и VB элементов, объединенные в единый трехмерный каркас. Сегодня ГПС находят свое применение в стабилизации редких валентных состояний различных элементов, переработке радиоактивных отходов для извлечения и разделения элементов, радиохимическом анализе, в качестве сенсоров, в катализе, аналитической химии и биохимии. Наиболее интересной и перспективной областью в химии ГПС является синтез и исследование комплексов с f-элементами в различных степенях окисления.

В ходе проделанной работы удалось выделить и охарактеризовать методом рентгеноструктурного анализа соединения Th(IV), U(IV) и Nd(III) с монолакунарным анионом $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, содержащие внешнесферные органические катионы: $(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_7)_5\text{K}_7[\text{U}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, $(\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_7)_7\text{K}_5[\text{Th}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, $(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{K}_9[\text{Nd}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Во всех структурах центральный атом связан с анионами $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ в *syn*-конформации со стехиометрическим соотношением $\text{M:L}=1:2$. Четыре атома кислорода образованной при щелочной деструкции лакуны каждого аниона координируют атом металла. При этом образуются комплексные анионы состава $[\text{An}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{12-}$ или $[\text{Ln}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ (рис. 1). Катионы имидазолия, метилимидазолия и калия находятся во внешней по отношению к центральному атому координационной сфере.

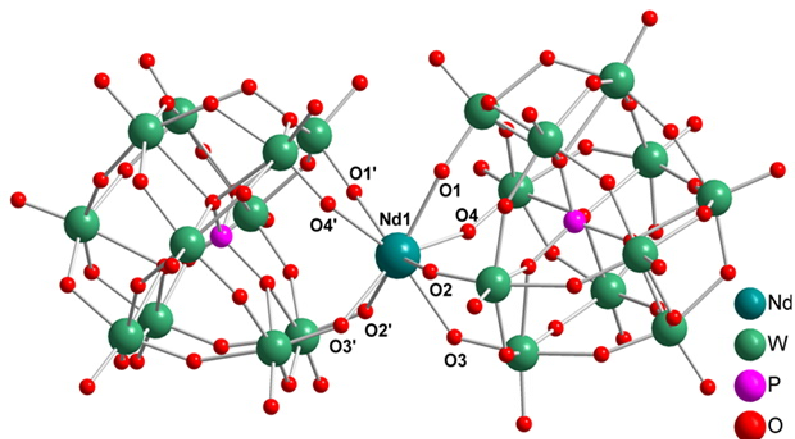


Рис. 1. Строение комплексного аниона $[\text{Nd}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ в структуре соединения $(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{K}_9[\text{Nd}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ В НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ

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

*Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, e-mail: koal978@mail.ru*

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по иммобилизации ионообменных смол (ИОС) в портландцементные (ПЦ) матрицы и матрицы на основе алюмината кальция (АК) состава $\text{CaO} \cdot (1,5-1,7)\text{Al}_2\text{O}_3$.

В матрицы ПЦ нельзя включить более 7 масс.%. Дальнейшее увеличение доли смол приводит к разрушению матриц. В работе показано, что разрушение матриц ПЦ происходит вследствие ионного обмена одновалентных ионов в ИОС на ион Ca^{2+} , возникающий в процессе формирования матриц ПЦ. Обработка катионных ИОС солями поливалентных металлов, катионы в которых имеют большее сродство к катиониту, чем Ca^{2+} , приводит к получению прочных матриц с наполнением по набухшим ИОС до 35масс.%, имеющих прочность 50-95 кг/см².

Матрицы АК не обладают ионообменными свойствами и прочно удерживают кальций. Это позволяет включать в них до 44 масс.% ИОС, без предварительной обработки ИОС солями поливалентных металлов. Полученные матрицы имеют прочность 60-105 кг/см².

Показано, что прочность матриц ПЦ и АК, наполненных ИОС, растёт с ростом содержания ИОС с 10 до 45 масс.%; ограничение по наполнению смолами связано только со снижением подвижности растворо-цементных суспензий с увеличением доли ИОС в них. Полученные матрицы имеют более низкую пористость и скорость выщелачивания цезия по сравнению с матрицами ПЦ и АК, не содержащими ИОС. Введение в матрицы до 10 масс.% селективных сорбентов на цезий, например диатомита или клиноптилолита, позволяет получить матрицы со скоростью выщелачивания ^{137}Cs порядка $(1-5) \cdot 10^{-4}$ г/см²·сут., удовлетворяющие требованиям ГОСТ к цементированным радиоактивным отходам.

СОРБЦИЯ Тс(VII) ИЗ РАСТВОРОВ HNO_3 НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ X18H9T

Н.Г. Кравченко, Д.И. Митрошин

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

Содержание технеция(VII) в растворах, образующихся при растворении ОЯТ в ПУРЕКС процессе, в зависимости от его типа и выгорания может достигать $400 - 600 \text{ мг.л}^{-1}$. В первом цикле экстракции ПУРЕКС процесса до 90 % Тс(VII) соэкстрагируется с U(VI), Pu(IV) и Zr(IV). Поэтому, значительные содержания технеция (до $80 - 100 \text{ мг/л}$) могут наблюдаться на всех стадиях ПУРЕКС процесса вплоть до восстановительной реэкстракции плутония. На всех стадиях существует электрохимическое взаимодействие с внутренними поверхностями аппаратуры из стали X18H9T. В связи с этим поставлена следующая задача – исследовать процесс сорбции Тс(VII) в растворах HNO_3 на поверхности стали X18H9T и влияния этого процесса на коррозионные свойства стали.

В данной работе исследован процесс восстановления Тс(VII) на электроде из нержавеющей стали X18H9T в растворах $0,1 - 2,0 \text{ моль/л HNO}_3$ при различных окислительных потенциалах раствора.

Определены потенциалы коррозии нержавеющей стали X18H9T в растворах, содержащих от $0,1$ до $2,0 \text{ моль/л HNO}_3$. С увеличением концентрации кислоты значения потенциалов коррозии увеличивались от $0,30 \pm 0,05$ до $0,70 \pm 0,05 \text{ В / Ag/AgCl}$, указывая на то, что в разбавленных растворах HNO_3 потенциалоопределяющей электродной реакцией является окисление хрома с образованием ионов Cr^{6+} , а при концентрациях более 1 моль/л - восстановление ионов NO_3^- .

Определены потенциалы коррозии нержавеющей стали X18H9T в растворах, содержащих от $0,1$ до $2,0 \text{ моль/л HNO}_3$ и $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л Тс(VII)}$. С увеличением концентрации кислоты значения потенциалов коррозии увеличивались от $0,4 \pm 0,05$ до $0,8 \pm 0,05 \text{ В / Ag/AgCl}$, указывая на то, что в разбавленных растворах HNO_3 потенциалоопределяющей электродной реакцией является окисление хрома с образованием ионов Cr^{3+} , а при концентрациях более 1 моль/л - восстановление ионов TcO_4^- до TcO(OH)_2 с последующим его окислением до растворимых форм Тс(V) как ионами NO_3^- , так и продуктами их электрохимического восстановления HNO_2 . Смещение потенциалов в область положительных значений при добавлении технеция в систему объясняется тем, что гидроксид Тс(IV) является ингибитором коррозии нержавеющей стали.

Исследована кинетика восстановления ионов TcO_4^- на поверхности электрода из стали X18H9T в растворе $0,1 - 2,0 \text{ моль/л HNO}_3$. Показано, что процесс восстановления лимитируется диффузией ионов TcO_4^- в растворе. Процент адсорбируемого технеция при увеличении концентрации HNO_3 от $0,1$ до $2,0 \text{ моль/л}$ уменьшался от $65 \pm 5\%$ до $8 \pm 2\%$. Толщина слоя TcO(OH)_2 , образовавшегося в течение двух часов составила $10,1 \pm 0,8 \text{ мкг Тс / см}^2$ для $0,1 \text{ моль/л HNO}_3$, и $1,26 \pm 0,1 \text{ мкг Тс / см}^2$ для $2,0 \text{ моль/л HNO}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №23 «Научные основы эффективного природопользования, развития минерально-сырьевых ресурсов, освоения новых источников природного и техногенного сырья».

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСАЛАТ-ИОНОВ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ ОЗОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 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 разложения оксалат-ионов с использованием концентрированного озона в растворах и методам его активации.

Установлены зависимости изменения концентрации оксалат-ионов, озона и pH растворов от времени озонирования раствора. Показано, что разложение оксалат-ионов имеет сложный характер в зависимости от pH среды. Степень разложения возрастает с увеличением pH от 2 до 10, а далее падает, при этом, после pH = 12 очень значительно. Показан экстремальный характер зависимости эффективности процесса разложения оксалат-ионов озоном от температуры. При этом максимальная эффективность процесса зависит от pH среды и составляет: 50 °С при pH 10, 70 °С при pH 2,0. Исследовано влияние концентрации озона в озон-кислородной смеси (ОКС) на эффективность разложения оксалат-ионов. Показано, что с увеличением концентрации озона, время необходимое для разложения оксалат-ионов пропорционально снижается.

Установлена зависимость степени разложения оксалат – ионов от концентрации нитрата натрия в растворе. Показано, что увеличение концентрации нитрата натрия до 400 г/л приводит увеличению времени разложения оксалат - ионов в 3 раза. Однако, даже в этом случае, в результате применения концентрированного озона и повышенных температур процесс разложения происходит в технологически оправданные сроки.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ УРАНА(VI) С *o*-МЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

А.А. Левцова, Г.Б. Андреев, И.Г. Тананаев

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

Испытания ядерного оружия в атмосфере и под землей, деятельность предприятий топливного цикла по наработке оружейного плутония и атомных электростанций привело к тому, что техногенные радионуклиды стали компонентом биосферы. Их накопление в природных объектах возрастает, что связывается с образованием значительного объема радиоактивных отходов. Поведение актинидов в биосфере и организме человека определяется протекающими процессами их комплексообразования с природными и биоорганическими веществами. Для определения актинидов в объектах окружающей среды, разработки методов их концентрирования и выделения, необходимо располагать данными по комплексообразованию урана с широко распространенными в природной среде лигандами. Такими комплексообразующими веществами являются гуминовые кислоты, в состав которых входят ароматические фрагменты с различными заместителями. Целью настоящей работы стало синтез и определение структур новых комплексов урана (VI) с *o*-метоксибензойной (*o*-МБА) кислотой, которая может рассматриваться как фрагмент гуминовых кислот.

В ходе исследований нами были получены и исследованы три новых комплекса урана(VI) с *o*-МБА и различными внешнесферными катионами (метилимидазолий – HMeIm, 1-этилимидазолий – 1-EtIm, 2-этилимидазолий – 2-EtIm): HMeIm[$\text{UO}_2(\text{o-MBA})_3$] $\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1), 1-EtIm[$\text{UO}_2(\text{o-MBA})_3$] $\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2), 2-EtIm[$\text{UO}_2(\text{o-MBA})_3$] $\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3). Структуры полученных соединений были определены методом рентгеноструктурного анализа. Измерены электронные и ИК спектры соединений.

Основу полученных структур образуют анионы $[(\text{UO}_2)(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3]^-$, при этом анионы $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3^-$ выполняют функцию бидентатных лигандов и связываются с атомом урана через карбоксильные атомы кислорода. Координационным полиэдром атома урана является гексагональная бипирамида, экваториальные позиции которой заняты атомами кислорода анионов $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3^-$. Наличие метокси-групп вызывает значительное отклонение бензольных колец от экваториальной плоскости. Внешнесферные катионы метилимидазолия, 1-этилимидазолия, 2-этилимидазолия и кристаллизационные молекулы воды участвуют в образовании водородных связей.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ МЕЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОСЕМИКАРБАЗИДА ТЕХНЕЦИЕМ-99М

¹ А.Я.Марук, ² Т.А. Хаустова, ¹ А.Б. Брускин, ³ Я.А.Обручникова,
³ К.Э. Герман

¹ФМБЦ ФМБА России им. А.И. Бурназяна, г. Москва

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

³ Лаборатория радиохимических исследований ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: amaruk@list.ru

Исследование гипоксических процессов в раковых опухолях является болезненной, дорогостоящей и малодостоверной процедурой, применимой только для немногих опухолей [1]. Перспективными препаратами для визуализации гипоксических процессов считаются производные тиосемикарбазида. Был синтезирован и исследован ряд комплексов меди с N₂S₂-бис-тиосемикарбазонато-лигандами [2-4]. Комплекс меди-II с лигандом АТСМ был признан перспективным соединением для создания радиофармпрепарата. Также перспективными были признаны производные тиосемикарбазида, меченые цинком, йодом-123 и фтором-18 [5, 6]. Тем не менее, коммерчески успешного препарата на основе тиосемикарбазида еще не создано. Поэтому производятся все новые и новые попытки получения таких соединений.

Комплексы производных тиосемикарбазида с технецием-99m на сегодняшний день практически не освещены в литературе. В настоящем исследовании изучено получение шести комплексов, в качестве лигандов для которых были использованы следующие соединения: диацетил-2-(4-N-метил-3-тиосемикарбазон)-3-(4-N-амино-3-тиосемикарбазид) (АТСМ), (2E,2'E)-2,2'-(этан-1,2-диилидин)-бис-(гидразинкарботио-амид) (ГТС), 1,2-циклогександион-бис-(4-метилтиосемикарбазид) (ОЦ), диацетил-2-(4-N-этил-3-тиосемикарбазид)-3-(4-N-амино-3-тиосемикарбазид) (АТСЭ), этилтиосемикарбазид-гидразинопирин (ПП), диацетил-2-(4-N-этил-3-тиосемикарбазид)-3-(4-N-амино-3-тиосемикарбазид)-аланин (АТСЭ-ала).

Мечение производилось с использованием SnCl₂ в качестве восстанавливающего агента. Процесс комплексообразования технеция-99m с названными лигандами был изучен с помощью метода тонкослойной хроматографии. Изучалось влияние природы лиганда, времени реакции, температуры, состава и кислотности буферной смеси, количества восстановителя.

Было обнаружено, что для протекания реакции комплексообразования необходима повышенная температура (90°C) и время не менее 1 часа. Максимальный выход реакции мечения (60-65%) был получен при использовании реакционных смесей, описанных в таблице 1.

Таблица 1. Качественный состав реакционных смесей, показавших наибольший выход мечения

Лиганд	Буферный раствор	pH	Концентрация восстановителя
АТСМ	0,1 М CH ₃ COOH	3	0,1-0,15 мг/мл
ПП	0,2 М Na ₂ HPO ₄	7	0,1-0,15 мг/мл

В ходе работы также было обнаружено и исследовано взаимодействие лигандов с восстановителем, препятствующее восстановлению технеция-99m, что объясняет низкую эффективность мечения. Решением этой проблемы может быть использование методики предварительного восстановления технеция-99m или использование другого восстановителя, например, KBH₄.

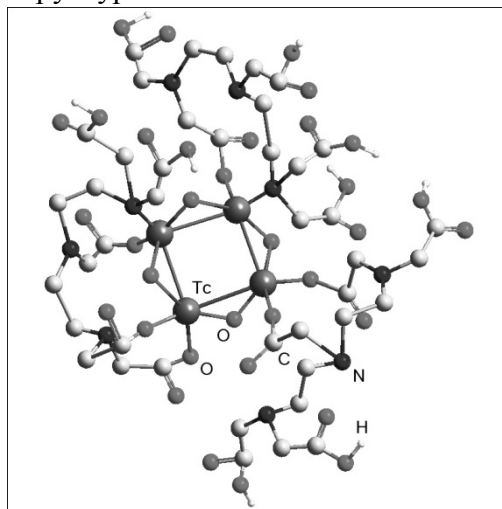
СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НОВЫХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕХНЕЦИЯ С ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

А.Б. Мелентьев

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

Для выявления причин образования малорастворимых соединений Тс с диэтилентриаминпентауксусной кислотой (ДТПА), применяемой в экстракционной технологии переработки отработавшего ядерного топлива, произведено исследование указанных соединений методами рентгеновской дифракции, ИК-, КР-, УФ- и оптической, EXAFS и ЭПР спектроскопии, а так же рассмотрены особенности процесса восстановления Тс в азотнокислых растворах под действием гидразина, предшествующие образованию Тс-содержащего осадка.

Показано, что преципитат формируется в исследованных растворах на фоне постепенного окисления восстановленного Тс(IV) до Тс(VII), протекающего с образованием промежуточных валентных форм элемента после расходования большей части введенного в систему гидразина. Полученное вещество является полиаминокарбоксилатом технеция и имеет неупорядоченную полимерную и полиядерную природу. Соотношение Тс : ДТПА в осадках определено равным 1 : 1, превалирующее валентное состояние технеция - Тс(IV). В формировании соединения участвуют как amino-, так и карбоксильные группы комплексона, для которых возможна координация к различным атомам технеция. Последние могут образовывать сложные ансамбли, в которых присутствуют связи Тс-Тс; так же обнаруживается наличие мостиковых оксо-групп. По мере старения увеличивается вклад оксо- и карбоксильных групп в структуре комплексного соединения технеция, далее образец может эволюционировать в направлении формирования $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -подобной структуры.



На основании полученных сведений предложен ряд способов, позволяющих исключить осадкообразование, например - поддержание достаточной концентрации восстановителя на всех стадиях процессов, предполагающих его использование, что позволит не допустить окисления Тс(IV) и последующей преципитации. С помощью программных средств произведено моделирование структуры соединения. Возможная структура центрального ансамбля Тс-ДТПА приведена на рисунке 1.

Рис. 1 - Модель возможной структуры центрального ансамбля соединения Тс-ДТПА

Автор выражает благодарность К.Э. Герману, Я.В. Зубавичусу, С.Н. Калмыкову, А.А. Ширяеву и И.Г. Тананаеву за помощь в получении и интерпретации спектральных данных.

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ХИТИНА И ЛИГНИНА, ИНИЦИИРУЕМЫЕ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

А.К. Метревели, П.К. Метревели

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

В рамках решения проблемы получения топлива и ценных химических реагентов из биомассы важное значение приобретает детальное изучение химических превращений макромолекул природного происхождения и оптимизация методов глубокой переработки биомассы и отдельных её компонентов. Хитин и лигнин, наряду с целлюлозой, являются наиболее распространенными компонентами возобновляемого природного сырья. Поэтому выяснению условий и методов их химической конверсии уделяется повышенное внимание. В настоящей работе впервые исследована продуктивность электронно-лучевой и пост-радиационной перегонки хитина и лигнина в зависимости от мощности дозы и поглощенной дозы электронного излучения.

Исследовали дезаэрированные образцы хитина и лигнина, высушенные при 107°C. Источником излучения служил линейный ускоритель УЭЛВ-10-10Т (энергия 8 МэВ, средний ток пучка ≤ 800 мкА). Облучение проводилось при атмосферном давлении. Отгоняемые продукты анализировали с помощью хромато–масс–спектрометра "Q-Mass, Perkin Elmer AutoSystem XL", а также методами рефрактометрии и вискозиметрии.

Показано, что в режиме пост-радиационной сухой перегонки обоих типов сырья состав и выходы основных продуктов мало зависят от поглощенной дозы электронного излучения вплоть до дозы 2.4 МГр. Выход продуктов перегонки, растворимых в воде, увеличивается с ростом дозы.

Важнейшими компонентами дегтя, получаемого при сухой перегонке лигнина, являются гваякол и креозол. Суммарное содержание метоксифенолов в дегте по мере роста дозы до 2.4 МГр возрастает от 80 до 91 вес.%. Предварительное облучение лигнина ведет к понижению выхода алкилбензолов и алкилфенолов, что вероятно обусловлено значимой ролью радиационно-инициируемых реакций присоединения Н-атомов к ароматическим ядрам и нестабильностью ароматических Н-аддуктов.

Выход конденсируемых продуктов перегонки хитина, затвердевающих при комнатной температуре, снижается с ростом дозы и обусловлен преимущественно образованием легкоплавких пиррол-производных. Важнейшими компонентами конденсата являются уксусная кислота, ацетамид и 2-пирролкарбальдегид. Предварительное облучение способствует росту содержания пиррол-производных в конденсате ведет к некоторому понижению выхода газообразных продуктов сухой перегонки, что вероятно связано с «эффектом клетки», способствующим реакциям присоединения малых радиолитических интермедиатов к образующимся ненасыщенным связям.

Установлено, что снижение мощности дозы сопровождается уменьшением выхода как жидких, так и газообразных продуктов радиолитического распада. Доля органических продуктов в конденсате сокращается. При мощности дозы ниже 0.5 кГр/с преобладают процессы дегидратации – доминирующим компонентом конденсата становится вода. Обнаруженный эффект перспективен с точки зрения разработки нового способа экстремально глубокой дегидратации биомассы.

2-ДИФЕНИЛФОСФОРИЛАЛКИЛ– И 2-ДИФЕНИЛФОСФОРИЛАМИДОЗАМЕЩЕННЫЕ 1,8- НАФТИРИДИНЫ – ЭФФЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ ЛАНТАНИДОВ(III) ИЗ КАРБОНАТНЫХ СРЕД

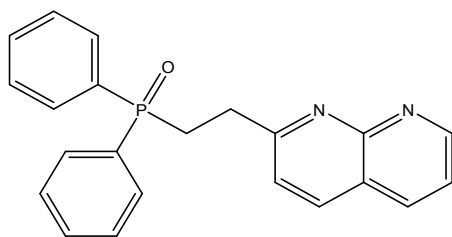
Е.Ф. Мишина¹, А.М. Сафиулина², О.А.Синегрибова¹, Е.И. Горюнов³

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

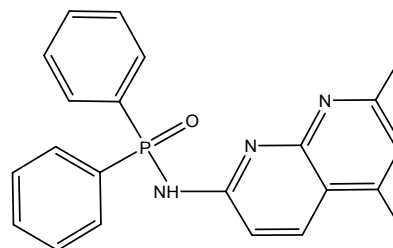
²Лаборатория радиозокологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН, 119991
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

³ИНЭОС РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, д.28

Установлено, что впервые синтезированные нами гибридные фосфоразотсодержащие лиганды - 2-[2-(дифенилфосфорил)этил]-1,8-нафтиридин (I) и 2-(дифенилфосфориламидо)-5,7-диметил-1,8-нафтиридин (II) обладают уникальной способностью экстрагировать лантаниды цериевой и иттриевой подгрупп [лантан(III), неодим(III), гольмий(III) и иттербий(III)] из карбонатных сред.



(I)



(II)

Показано, что при экстракции всех этих металлов 0,01 М раствором лиганда (I) в хлороформе наблюдаются относительно низкие коэффициенты распределения элементов. В случае лиганда (II) (0,01 М раствор в хлороформе) коэффициенты распределения для всех исследованных лантанидов значительно выше (на 1-2 порядка), чем при использовании лиганда (I), причем для лантана и неодима коэффициенты распределения проходят через максимум, а в случае гольмия и иттербия эти коэффициенты убывают с ростом концентрации карбоната натрия.

На примере неодима(III) были найдены условия, при использовании которых удается осуществлять практически полную реэкстракцию лантанидов из насыщенной органической фазы.

Таким образом показано, что гибридные фосфорилсодержащие нафтиридиновые лиганды способны извлекать трехвалентные лантаниды из нейтральных и карбонатных сред, причем особую эффективность проявляет лиганд (II), в котором нафтиридиновый и фосфорильный фрагменты соединены NH-линкером.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ АКТИНИДОВ V И VI С 2,6-ПИРИДИНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

В.И. Мишкевич, А.М. Федосеев, М.С. Григорьев

*Лаборатория химии трансурановых элементов ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский
проспект, д.31, корп. 4, e-mail: fedosseev@ipc.rssi.ru*

В последние годы получено большое количество соединений актинилов с 2,6-пиридиндикарбоневой (дипиколиновой) кислотой, имеющих как островные, так и полимерные структуры. Наиболее изученными являются комплексы тория и урана. Соединений с трансурановыми элементами известно крайне мало. Поэтому представляло интерес выяснить, будет ли изменяться способ координации лиганда к атому актинида и характер структуры в целом при переходе от урана к трансурановым элементам.

Получены в виде монокристаллов соединения $[\text{Li}_3\text{NpO}_2(\text{PDC})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Li}_3\text{AnO}_2(\text{PDC})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} = \text{Pu}, \text{Am}$, $\text{PDC} = [2,6-(\text{OOC})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]^{2-}$) и $[\text{Li}_2\text{AnO}_2(\text{PDC})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}$), проведено их рентгеноструктурное исследование при температуре 100 К.

Установлено, что во всех соединениях структурной единицей является комплексный анион $[\text{AnO}_2(\text{PDC})_2]^{n-}$ ($n = 2, 3$). Координационный полиэдр (КП) атома актинида представляет собой искаженную гексагональную бипирамиду, в вершинах которой находятся атомы кислорода «ильной» группировки, а в экваториальной плоскости два атома азота двух дипиколилат-анионов и четыре атома кислорода карбоксильных групп этих же анионов. КП атомов лития – искаженные тетраэдры, образованные атомами кислорода карбоксильных групп дипиколилат-анионов и молекулами воды.

В комплексах An(V) Два катиона лития связывают комплексные анионы в бесконечные цепочки. Третий катион лития в комплексе $[\text{Li}_3\text{NpO}_2(\text{PDC})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ объединяет цепочки в слои, а в комплексах Pu и Am в ленты. Возможно, что изменение характера структуры связано с увеличением числа молекул воды, которая входит в координационную сферу лития, изменяя его мостиковую функцию. Также, стоит отметить увеличение числа водородных связей в соединениях Pu и Am .

Все три комплекса An(VI) изоструктурны, катионы лития связывают комплексные анионы в бесконечные цепи. Каждый комплексный анион одной цепи связан двумя парами водородных связей с комплексными анионами двух соседних цепей.

Кроме того, было показано, что актинидное сжатие в рядах $\text{Np(V)}\text{-Pu(V)}\text{-Am(V)}$ и $\text{U(VI)}\text{-Np(VI)}\text{-Pu(VI)}$ проявляется только в уменьшении расстояний An-O в «ильных» группировках, что согласуется с результатами исследований [1] и [2].

Литература

1. Grigoriev M.S., Fedoseev A.M., Den Auwer C., Charbonnel M.-C., Berthon L., Antipin M. Yu. Crystal structures of Am(III) and Ln(III) complexes with terpyridine. Proceedings 35^{ièmes} Journées des Actinides. Schloss Weikensdorf, Baden, Austria, 23rd to 26th April 2005. P-23
2. J.-C. Berthet et al. The affinity and selectivity of terdentate nitrogen ligands towards trivalent lanthanide and uranium ions viewed from the crystal structures of the 1:3 complexes. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2002, 3265

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНА

П.А. Морозов

*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: morozov.peter@gmail.com*

Озон находит все более широкое применение в технологиях переработки радиоактивных отходов и отработанного ядерного топлива. При этом основным направлением научно-исследовательских работ является изучение реакций O_3 с растворимыми органическими и неорганическими соединениями. Однако неполно освещенным остается вопрос о поведении твердых взвешенных веществ, взаимодействующих с озоном.

Удобным объектом для моделирования систем подобного типа является коллоидное серебро, проявляющее значительную более высокую, чем большинство других металлов и их соединений, устойчивость к действию окислителей.

Установлено, что процесс взаимодействия озона с гидрозолями Ag является цепным: окисление одного атома серебра приводит к деструкции трех молекул озона. Частично металл в коллоидной форме окисляется и кислородом, содержащемся в используемой газовой смеси; доля окисленного кислородом Ag^0 не превышает 2%. Окислительный процесс сопровождается увеличением среднего диаметра наночастиц от 9 ± 2 до 24 ± 7 нм, одновременно с этим в растворе формируются крупные дендритоподобные агрегаты, характеристические размеры которых достигают 0.5 – 2 мкм.

ЭКСТРАКЦИЯ PU ИЗКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ КАРБОНАТОМ МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ

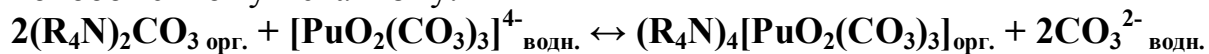
Е.О. Назаров, А.М. Чекмарёв

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: egor.nazarov@bk.ru*

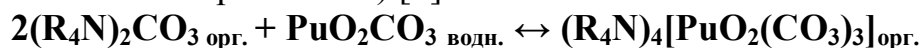
В соответствии с разработанной концепцией переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в карбонатных средах – КАРБЭКС-процессом – одной из основных его стадий является экстракционный аффинаж урана(VI) и плутония(VI) из карбонатных сред.

В литературе [1] подробно описана экстракция U(VI) из карбонатных растворов солями метилтриалкиламмония (МТАА), однако экстракция Pu(VI) из карбонатных сред практически не изучена. Известна работа японских исследователей по экстракции микроколичеств различных элементов, в том числе и Pu(VI), 10 %-ным раствором хлорида метилтриоктиламмония в толуоле в зависимости от содержания $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в исходном растворе [2].

С учетом комплексообразования иона PuO_2^{2+} с карбонатным лигандом, в том числе и в органической фазе, экстракция Pu(VI) из карбонатных растворов карбонатом МТАА могла бы протекать как по ионообменному механизму:



так и по механизму присоединения (конкурентного комплексообразования) [1]:



R_4N^+ - четвертичный аммониевый катион.

Целью настоящей работы явилось исследование экстракции Pu(VI) из карбонатных сред растворами карбоната МТАА в толуоле для определения возможности проведения экстракционного карбонатного аффинажа.

Установлено, что Pu(VI) может быть извлечён на 99,7% за 8 стадий исчерпывающей экстракции карбонатом МТАА с суммарным коэффициентом распределения $D_{\text{Pu(VI)}} = 307$.

Проведенные исследования показали, что карбонат МТАА является эффективным экстрагентом для извлечения Pu(VI) из карбонатных растворов. Методами сдвига равновесия и насыщения показано, что основным экстрагируемым соединением является комплекс состава $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$.

Литература

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ. 2004. 348 с.
2. Ueno K., Saito A. Extraction of several elements with tri-octylmonomethylammonium chloride // *Analyt. Chim. Acta*. 1971. V.56. № 3. P.427–434.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ РАСТВОРОВ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.А. Некрасова, В.В. Милютин, В.М. Гелис

*Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: nnekrassova@rambler.ru*

Проведены исследования возможности извлечения урана из растворов подземного выщелачивания на различных образцах современных ионообменных материалов (сильноосновные и слабоосновные аниониты, а также хелатные сорбенты). В качестве объектов исследования были рассмотрены сернокислые и солянокислые растворы, с содержанием урана до 1 г/л.

Результаты статических и динамических экспериментов показали, что среди исследованных сорбентов наибольшими емкостными характеристиками по отношению к уранил-иону обладает сорбент S-957 (хелатный сорбент с сульфо- и фосфоновыми группами). Значение максимальной емкости сорбента в данных условиях достигает 400 мг/г. Другие исследованные сорбенты показывают величину статической обменной емкости в 4-5 раз меньше. Изменение концентрации сульфат- и хлорид-ионов в растворе не оказывает значительного влияния на сорбционную емкость сорбента S-957.

Исследование механизма сорбции урана методом ИК-спектроскопии показывает, что сорбция ионов уранила происходит сразу на двух функциональных группах – сульфо- и фосфовых.

Совместное рассмотрение результатов ИК-спектров, структуры сорбента, а также полученных сорбционных характеристик позволяет предположить, что повышенная селективность данного сорбента связана с образованием прочной координационной связи ионов уранила с сульфо- и фосфовыми группами.

РАСТВОРЕНИЕ КАРБИДА УРАНА В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕРИЯ (IV), ГЕНЕРИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

С.А. Никитин

ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: Nikitin-SA@bk.ru

Ядерное топливо для твэлов реакторов должно обладать следующими характеристиками: стабильностью структуры и минимальным изменением геометрических размеров под воздействием нейтронных потоков; максимальным удержанием газообразных и твердых продуктов деления; высокой теплопроводностью и высокой точкой плавления или возгонки; химической совместимостью с материалами покрытия и продуктами деления при рабочих температурах 1000—1300°C достаточными прочностными характеристиками во всем диапазоне рабочих температур. Урановое или уран-плутониевое карбидное топливо по сравнению с оксидным имеет существенно более высокую теплопроводность, более высокую плотность ядер деления и низкую замедляющую способность, однако химическая совместимость его с наиболее распространенными материалами оболочек, в частности, нержавеющей сталью и цирконием, гораздо хуже. Карбидное топливо сравнительно хорошо удерживает продукты деления. По сравнению с карбидным топливом нитриды обладают еще большей плотностью делящегося вещества при сохранении высоких значений теплопроводности и температуры плавления. В связи с этим поставлена следующая задача – исследовать процесс растворения UC в растворах HNO_3 .

В данной работе исследован процесс электрохимического растворения UC в растворах 2 - 4 моль/л HNO_3 в присутствии Ce(IV). Предложен спектрофотометрический метод для определения U(VI) в азотнокислых растворах, образующихся в ходе электрохимического растворения UC в присутствии Ce(IV) и содержащих определенное количество Ce(III).

Определены условия приготовления азотнокислых растворов Ce(IV) с помощью гальваностатического электролиза для использования в процессе электрохимического растворения UC в присутствии Ce(IV).

Исследована зависимость скорости электрохимического растворения UC в растворах HNO_3 в присутствии Ce(IV) от концентраций HNO_3 и Ce(IV), а также от температуры. Показано, что при начальной концентрации Ce(IV) менее 0,05 моль/л скорость электрохимического растворения UC зависит от данной концентрации, дальнейшее же увеличение количества Ce(IV) не влияет на процесс.

Исследована возможность окисления образующихся в процессе растворения органических соединений электрохимическим путем.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

А.В. Родин, Е.В. Белова, Г.П. Тхоржницкий, И.Г. Тананаев

*Лаборатория радиохимических исследований ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4,
e-mail: alexrodin2605@mail.ru*

Многие специалисты считают, что причинами крупных аварий при проведении высокотемпературных операций экстракционного передела заключены в образовании, накоплении и экзотермическом разложении смесей деградированного экстрагента с азотнокислыми окислителями. В процессе эксплуатации экстрагент подвергается нагреванию и радиолизу в присутствии азотной кислоты и нитратов, вследствие чего в нем образуются и накапливаются весьма реакционноспособные продукты, которые снижают термическую стабильность. Смесей, полученные таким образом, получили название «красное масло».

Для эксперимента мы различными способами «деградировали» экстрагент (ТБФ и его растворы в углеводородных разбавителях) с экстрагированной азотной кислотой, подвергая его нагреванию, облучению или совместно нагреванию и облучению. Затем обработанный экстрагент смешивали с водным раствором, содержащим 12 моль/л азотной кислоты, и определяли термическую стабильность смесей в условиях минимального теплообмена реагирующих образцов с окружающей средой. Эти условия, близкие к адиабатическим, наиболее благоприятны для возникновения и развития экзотермических процессов.

Анализ результатов исследований показал, что в результате такой обработки содержание экстрагированной азотной кислоты снижается до 1-1.5 моль/л. В растворах ТБФ в разбавителе она еще ниже. При таких концентрациях HNO_3 её взаимодействие с продуктами деградации экстрагента будет очень слабым или вовсе сведется к нулю. Таким образом, деградированный экстрагент сам по себе, без водных растворов HNO_3 , не представляет опасности в отношении интенсивного разложения.

Испытания в открытом сосуде показали, что при нагревании облученного экстрагента (только орг.фазы) наблюдается два экзотермических процесса: при температурах 70-78°C и 120-128°C.

Первый процесс, относительно кратковременный, возникает при температурах на 12-20°C меньших, чем в смесях со «свежим» экстрагентом, и обусловлен окислением продуктов деструкции экстрагента. Второй - не зависит от типа обработки, растягивается на десятки минут; температуры его возникновения весьма близки к «стартовым» температурам теплового взрыва, полученным при нагревании экстракционных систем в закрытом сосуде. Подъем температуры смесей за счет этих экзотермических процессов не превышает 10-14°C и это мало влияет на интенсивность и общий объем газовыделения.

Термическая стабильность смесей азотной кислоты с деградированным экстрагентом не столь низка, как предполагалось. Температуры начала экзотермических процессов в них превышают 100°C. Значит, операции упаривания азотнокислых растворов и ректификации азотной кислоты при температурах ниже 100°C в открытом варианте взрывобезопасны, даже при случайном попадании органики в нагреваемые растворы.

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ ДИОРГАНО(2-ГИДРОКСИ-5-ХЛОРФЕНИЛ) ФЕНИЛЭТЕНФОСФИНОКСИДАМИ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕД

Ю.В. Сапрыкин, А.М. Сафиулина

*Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: alfiya_safiulina@mail.ru*

В работе изучали экстракционную способность следующих соединений: (I) – бис(2-метоксифенил)(2-гидрокси-5-хлорфенил)-фенил-этенфосфиноксид, (II) – бис(2-метоксифенил)(2-гидрокси-4-метил-5-хлор-фенил)-фенилэтенфосфиноксид, (III) – дибензил(2-гидрокси-4-метил-5-хлорфенил)фенилэтенфосфиноксид, (IV) – дитоллил(2-гидрокси-5-хлор-фенил)фенилэтенфосфиноксид, (V) – диметил(2-гидрокси-5-хлор-фенил)-фенилэтенфосфиноксид, (VI) – дифенил(2-гидрокси-5-хлор-фенил)-фенилэтенфосфиноксид. Выявлено влияние природы заместителей у атома фосфора на экстракционную способность по отношению к актинидам и лантанидам.

При экстракции урана с экстрагентами (I)-(VI) кривая зависимости коэффициентов распределения от концентрации азотной кислоты проходит через минимум. В области низких концентраций HNO_3 соединения подвергаются диссоциации, и экстракция урана протекает по ионно-обменному механизму, при этом фосфорильная группа вносит дополнительный координирующий вклад. Однако такое явление возможно только при малых концентрациях кислоты. С дальнейшим ростом концентрации азотной кислоты гидроксигруппа не диссоциирует и соединение координируется к металлу только за счет фосфорильной группы по высаливающему механизму. При экстракции тория(IV) экстрагентами (I)-(VI), наблюдается типичная картина взаимодействия нейтрального соединения с металлом в азотнокислых средах. В области малых концентрациях азотной кислоты происходит высаливающее действие до 2 моль/л при этом коэффициенты распределения растут. При дальнейшем увеличении концентрации азотной кислоты коэффициенты падают из-за возрастающего конкурирующего взаимодействия экстрагента и HNO_3 . В случае экстракции лантана(III) выше перечисленными соединениями из азотнокислых сред наблюдается типичная картина экстракции нейтральными экстрагентами трехвалентных редкоземельных элементов цериевой группы.

В случае экстракции неодима(III) и гольмия(III) соединениями (I) – (VI) из азотнокислых сред коэффициенты распределения с ростом концентрации кислоты увеличиваются, а также необходимо отметить коэффициенты распределения неодима(III) значительно выше, чем в случае лантана(III).

Таким образом, показано влияние природы заместителей у атома фосфора на экстракционную способность по отношению к актинидам и лантанидами.

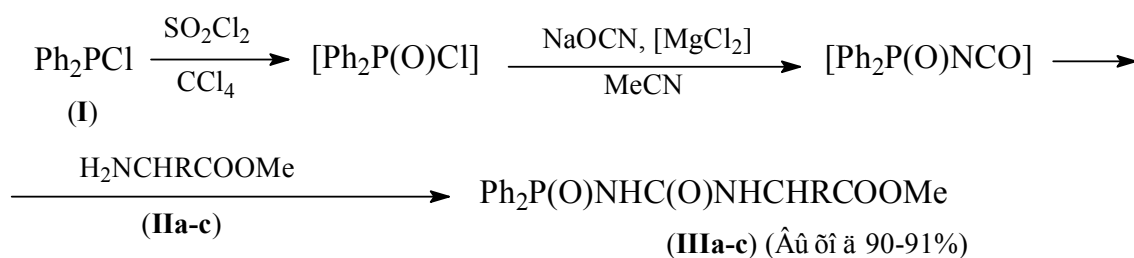
N-ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМОЧЕВИНЫ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ПРИРОДНЫХ α -АМИНОКИСЛОТ: «ONE-POT» СИНТЕЗ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

**А.М. Сафиулина¹, Е.И. Горюнов², А.Э. Шипов²,
И.Б. Горюнова², Г.К. Генкина²**

¹ Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4, e-mail: alfiya_safiulina@mail.ru

² ИИЭОС РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, д.28, e-mail: zaq@ineos.ac.ru

С целью создания новых типов мультидентатных фосфорорганических экстрагентов, сочетающих в себе дешевизну и высокую эффективность разработан простой и технологичный «one-pot» метод синтеза N-дифенилфосфорилированных мочевины (**IIIa-c**), содержащих фрагменты природных α -аминокислот, в котором в качестве исходных соединений используются коммерчески доступные дифенилхлорфосфин (**I**) и диметилвые эфиры этих кислот (**IIa-c**):



II, III: **a** R = H, **b** R = CH₂COOMe, **c** R = CH₂CH₂COOMe

Установлено, что мочевины (**IIIb,c**) в виде 0,05 М растворов в хлороформе способны эффективно извлекать U(VI) из азотнокислых сред (см. рисунок).

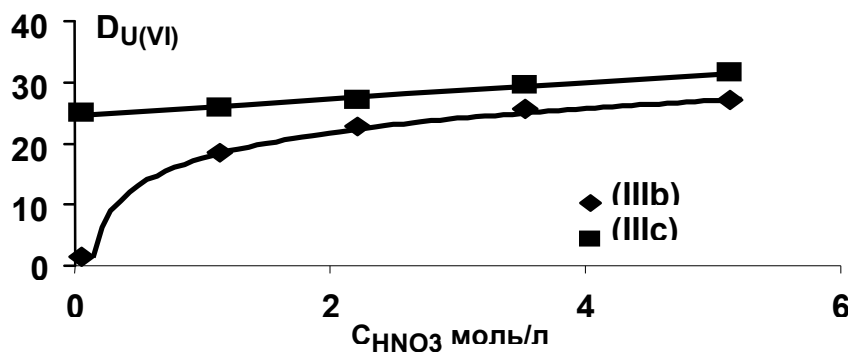


Рис. Экстракция U(VI) 0,05 М растворами мочевины (**IIIb,c**) в хлороформе в зависимости от концентрации HNO₃ (отношение фаз 1 : 1)

Более того, эти лиганды, в отличие от всех типов дифенилфосфорилированных мочевины, изученных нами ранее, обладают уникальной способностью экстрагировать нитрат уранила даже из нейтральных водных растворов, причем особенно эффективным в этом отношении является соединение (**IIIc**) [D_{U(VI)} = 7.22].

СНИЖЕНИЕ РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ХРАНИЛИЩ РАО БИОЛОГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

А.В. Сафонов¹, И.М Косарева¹, Б.Г. Ершов¹, Н.Б Градова²

¹Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., д.9, e-mail:
alexeyasafonov@gmail.com

В настоящее время актуальной проблемой является обеспечение радиоэкологической безопасности глубинных хранилищ жидких радиоактивных отходов, как при их эксплуатации, так и при последующей консервации. При хранении ЖРО, в глубинных пластах-коллекторах и в поверхностных водоемах, основное внимание уделяется изучению сорбции и предотвращению миграции радионуклидов [1], однако в отходах присутствуют макрокомпоненты, в первую очередь нитратные натриевые соли (в концентрациях от нескольких до сотни г/дм³), которые снижают сорбционные свойства пород по отношению к радионуклидам [2]. В то же время, токсичность нитратных солей высока и их мобильность трудно контролируема.

Целью данной работы является проведение комплексного изучения биологической трансформации нитрат-ионов в условиях глубинного хранилища отходов низкого уровня активности «Северный» для разработки биотехнологического метода направленного на уменьшение распространения радионуклидов и снижение токсичности макрокомпонентов ЖРО.

Ранее на полигоне глубинного захоронения ЖРО низкого уровня активности «Северный» Горно-химического комбината был исследован состав микробного сообщества, и обнаружено, что при попадании отходов в пласт-коллектор денитрифицирующие микроорганизмы, при благоприятных условиях, были способны переводить большую часть нитрат-ионов в экологически безопасный молекулярный азот [3]. В настоящей работе проведена оценка возможности использования денитрифицирующих микроорганизмов, обитающих в пластовых условиях для повышения радиоэкологической безопасности хранилища и снижения токсичности ЖРО.

Подобные исследования будут актуальны для поверхностных хранилищ РАО, не отвечающих современным требованиям радиоэкологической безопасности и подлежащих ликвидации. Известны факты аэрозольного уноса и утечки растворов, содержащих нитрат-ионы в открытую гидросеть. Применение биологических методов снижения концентрации нитрат-ионов в поверхностных хранилищах РАО способно существенно снизить риск загрязнения окружающей среды.

Литература

1. Сабодина М.Н., Захарова Е.В., Калмыков С.Н., Похолок К.В., Меняйло А.А. Сорбция ²³⁷Np(V), ²³⁸U(VI) и ¹³⁷Cs на глинистых породах: роль поверхностных пленок соединений Fe(III). // Радиохимия, 2008, т. 50, № 1, с. 81-86.
2. Зависимость задержки стронция-90 песчано-глинистыми породами района оз. Карачай от концентрации нитрата натрия в техногенных растворах. Орлова Е.И. и др. ВРБ, 2003, №1 – С.27-34.
3. Сафонов А.В. Экологические аспекты локализации жидких радиоактивных отходов в хранилище «Северный»: автореферат на соискание уч. ст. к.х.н. по спец. 03.00.16./ ИФХЭ им. Фрумкина РАН. Ин-т микробиологии им. Виноградского РАН.- М., 2009.

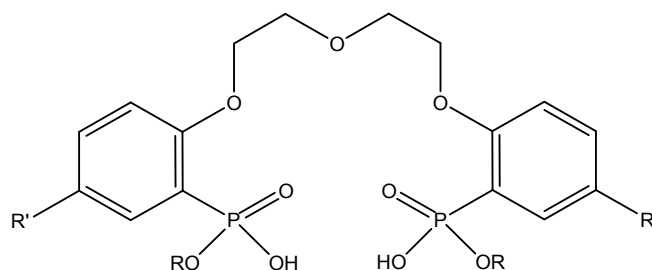
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОДАНДОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ И ЛАНТАНИДАМ

А.Д. Трунов¹, А.М. Сафиулина², В.Е. Баулин²

¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., д.9
e-mail: fafnir8@yandex.ru

²ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: alfiya_safiulina@mail.ru

В настоящей работе изучена экстракция урана(VI), тория(IV), лантана(III), неодима(III) и гольмия(III) кислотными фосфорилсодержащими подандами (**рис.1**) из азотнокислых сред.



R=Et, R'=H (**I**); R=Bu, R'=H (**II**); R=R'=Et (**III**); R=Bu, R'=Et (**IV**); R=Et, R'=tert-Bu (**V**); R=Bu, R'=Bu (**VI**)

Рис.1. Схема кислотных фосфорилсодержащих подандов

При извлечении урана(VI) и тория(IV) фосфорилсодержащими кислотными подандами наблюдалась типичная картина экстракции кислотами, т.к. с ростом концентрации азотной кислоты в равновесных растворах коэффициенты распределения резко уменьшались. Тогда как коэффициенты распределения трехвалентных лантана, неодима и гольмия возрастали с увеличением концентрации азотной кислоты, что характерно для нейтральных экстрагентов. Необходимо отметить, что актиниды U(VI) и Th(IV) экстрагировались гораздо лучше, чем лантаниды La(III), Nd(III) и Ho(III). Значения коэффициентов распределения U(VI) и Th(IV) составили 25 при 0,05 моль/л HNO₃, а уже при 1 моль/л HNO₃ – 4, в то время как для La(III), Nd(III) и Ho(III) при 0,05 моль/л HNO₃ коэффициенты распределения составили 0,01, а при 5 моль/л HNO₃ – 0,7.

Таким образом, показана возможность применения фосфорилсодержащих кислотных подандов для группового разделения актинидов от лантанидов с высоким фактором разделения.

СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛИЕВЫХ УРАНИЛ-СЕЛЕНАТОВ

О.С. Тюменцева¹, В.В. Гуржий², С.В. Кривовичев², И.Г. Тананаев¹

¹Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН, 119991
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4, e-mail: circumstance-ol@mail.ru

²СПбГУ, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб. 7/9

Монокристаллы $K_3(H_3O)[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_2](H_2O)_5$ [1] и $K_2(H_5O_2)(H_3O)[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_2](H_2O)_4$ [2] получены методом изотермического испарения при комнатной температуре из 2 мл водного раствора нитрата уранила ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), гидроксида калия (KOH) и селеновой кислоты (H_2SeO_4). Для структурного анализа были отобраны кристаллы и помещены на дифрактометр Stoe IPDS II, оснащённый плоским детектором типа Image Plate.

Параметры элементарной ячейки соединения **1** определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 24448 рефлексов с 2θ в пределах $3.44\text{--}58.48^\circ$. Ячейка имеет моноклинную симметрию, $a = 17.8377(5) \text{ \AA}$, $b = 8.1478(5) \text{ \AA}$, $c = 23.696(1) \text{ \AA}$, $\beta = 131.622(2)^\circ$, $V = 2574.5(2) \text{ \AA}^3$. Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу $P2_1/c$. Поправка на поглощение введена с учётом формы кристалла. Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.0516$ ($wR_2 = 0.1233$) для 4075 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$. Соединение **2** кристаллизуется в моноклинной сингонии, $a = 17.879(5)$, $b = 8.152(5)$, $c = 17.872(5) \text{ \AA}$, $\beta = 96.943(5)^\circ$, $V = 2585.7(19) \text{ \AA}^3$ (параметры элементарной ячейки определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 11734 рефлексов с 2θ в пределах $4.60\text{--}58.58^\circ$). Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу $C2/c$. Поправка на поглощение введена с учётом формы кристалла. Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.0449$ ($wR_2 = 0.0952$) для 2600 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$.

Основу структур **1** и **2** составляют слоистые комплексы состава $[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$, образованные объединением координационных полиэдров урана и селена через общие вершины – мостиковые атомы кислорода. Селенатоуранилатные слои в структуре **1** параллельны плоскости (100), а в структуре **2** – (10-1). В структуре **1** присутствуют два кристаллографически неэквивалентных атома урана, а в структуре **2** – один, координационным полиэдром которых является пентагональная бипирамида. Селенатные тетраэдры SeO_4 являются бидентатно-мостиковыми.

Заряд неорганического слоя $[(UO_2)_2(SeO_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$ компенсируется атомами калия и молекулами оксония (H_3O^+), расположенными в межслоевом пространстве. Молекулы представляют собой водные протонированные комплексы $(H_5O_2)^+$ и $(H_3O)^+$, которые за счет сильных водородных связей скрепляют уранил-селенатные слои.

Кристаллографически независимый атом калия в структуре занимает позицию между слоями Se – U полиэдров. Он удерживается на расстоянии $2.7\text{--}3 \text{ \AA}$ от концевых атомов кислорода координационных полиэдров урана и селена, а также молекул воды из межслоевого пространства.

РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРУЕМАЯ КОНВЕРСИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЖИДКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

Е.М. Холодкова, В.С. Ерасов

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

Нефтяная экономика утрачивает свои глобальные позиции. Одновременно возрастает актуальность развития методов переработки биомассы, способных удовлетворить потребности разных секторов рынка в исходном сырье. Современные технологии конверсии биомассы пока не могут соперничать с технологиями переработки нефти по ассортименту получаемого сырья для химических производств.

Целлюлоза выполняет функцию важнейшего структурного компонента растительной биомассы. Поэтому вопросам оптимизации условий и методов химической переработки целлюлозы уделяется повышенное внимание.

Ранее нами было исследовано влияние исходной температуры, степени измельчения и типа целлюлозы на выход жидких продуктов её электронно-лучевой перегонки. Было показано, что по сравнению с обычной сухой перегонкой, режим электронно-лучевого нагрева увеличивает выход жидких органических продуктов в ~6 раз. Высокий выход конверсии целлюлозы в органическую жидкость может стать ключом к разработке продуктивной технологии переработки целлюлозного сырья в ценные химические реагенты и жидкое топливо.

В настоящей работе впервые исследовано влияние мощности дозы (в диапазоне 0.2-4.0 кГр/с) на эффект электронно-лучевой перегонки целлюлозы, а так же продуктивность режима пост-радиационной сухой перегонки (в диапазоне доз 0-3 МГр).

Показано, что снижение мощности дозы сопровождается уменьшением выхода как жидких, так и газообразных продуктов радиолитического распада. Доля органических продуктов в конденсате сокращается. При мощности дозы ниже 0.5 кГр/с преобладают процессы дегидратации – доминирующим компонентом конденсата становится вода (как межмолекулярного, так и внутримолекулярного происхождения). Мощность дозы менее 0.2-0.3 кГр/с недостаточна для перегонки целлюлозы – масса образца в процессе облучения остается практически неизменной. Диапазон низких мощностей доз исследовался с точки зрения оценки влияния поглощенной дозы на эффективность пост-радиационной сухой перегонки.

Установлено, что выход конденсата при пост-радиационной сухой перегонке увеличивается по мере роста дозы, поглощенной в ходе предварительного облучения, но остается меньшим, чем в режиме электронно-лучевой перегонки. Два исследованных режима перегонки целлюлозы различаются также по составу получаемого конденсата.

Результаты исследования свидетельствуют о более низкой продуктивности режима пост-радиационной перегонки по сравнению с режимом электронно-лучевой перегонки. Разработан новый способ экстремально глубокой дегидратации целлюлозы и её гомологов, позволяющий удалять не только воду, удерживаемую в объеме фибрилл, но и дегидратировать глюкопиранозные звенья целлюлозы. Новый способ представляется перспективным с точки зрения подготовки целлюлозы для последующего получения безводных жидких органических продуктов различными методами.

РАЗРАБОТКА СОВРЕМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ АМЕРИЦИЯ-241 ИЗ ВЫСОКОФОНОВОГО ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ

Ю.В. Шумилова, В.М. Гелис

*Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: yuliya.shumilova@gmail.com*

Изучена возможность интенсификации существующей технологии выделения америция-241 из высокофонов (ВФ) диоксида плутония, образующегося при переработке отработавшего ядерного топлива энергетических реакторов.

На модельной системе Ce(III)/Ce(IV) показано повышение скорости растворения диоксида урана в присутствии высококонцентрированной озono-кислородной смеси (ОКС).

Исследование процесса окисления америция в азотной кислоте в присутствии ОКС с концентрациями озона 25 и 180 мг/л показало, что в растворе образуются оксо-катионы америция Am(V) и Am(VI) в количестве, достаточном для использования их в качестве переносчика заряда при окислительном растворении диоксида плутония. Использование высококонцентрированной ОКС и ионов америция позволяет значительно ускорить процесс растворения ВФ плутония.

Для разделения америция от плутония в азотнокислых растворах предложено использование фосфорсодержащего сорбента S-957, который, как было установлено, в растворах 3,0-4,0 моль/л азотной кислоты селективно сорбирует плутоний в степени окисления +4, в то время как ионы америция Am⁺³ не сорбируются.

Для глубокой очистки препарата америция от примесей РЗЭ и продуктов коррозии предложен хроматографический метод, где в качестве ионообменного материала - сорбент S-957, а для разделения используют раствор комплексообразующего реагента

В результате проведенных исследований предложена современная технология выделения препарата америция-241 с высокой производительностью применительно к существующему оборудованию ПО «Маяк».

СЕКЦИЯ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

Зам. председателя конференции –
д.х.н. А.Д. Давыдов
д.х.н. В.Н. Андреев

Ученый секретарь –
к.х.н. Г.М. Корначева

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛИНЕЙНОГО НАТЯЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ ДОМЕНА В БИСЛОЙНОЙ МЕМБРАНЕ

С.А. Акимов, П.И. Кузьмин, Ю.А. Чизмаджев

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

Разработана общая модель для вычисления линейного натяжения границы домена в бислойной мембране. Предполагается, что домен находится в термодинамическом равновесии с окружением. Считается, что толщина бислоя домена больше толщины окружающей мембраны. Вследствие несовпадения толщин на границе возникают деформации. В модели учитываются как химические парные взаимодействия молекул, так и упругие деформации мембраны. Энергия деформаций учитывается в рамках теории упругости жидких кристаллов, адаптированной к липидным мембранам. Химические взаимодействия описываются на основе теории регулярных растворов. Вблизи границы фаз имеется переходная зона шириной несколько нанометров; ширина резко возрастает при приближении к критической точке. Модель позволяет рассчитать температурную зависимость линейного натяжения. Показано, что наличие спонтанной кривизны приводит к уменьшению эффективной критической температуры фазового перехода. При малом отличии толщин домена и окружающей мембраны линейное натяжение достаточно точно определяется учетом только химических взаимодействий. При большем несоответствии и химические взаимодействия, и упругие деформации дают существенный вклад. Расчеты проведены для двухкомпонентной мембраны. Показано, каким образом разработанный подход может быть применен для вычисления линейного натяжения границы рафтов в трехкомпонентных мембранах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВАКЦИННЫХ ПРЕПАРАТОВ ВИРУСА ГРИППА МЕТОДОМ АТОМНОЙ СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

О.В. Батищев

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

Вирус гриппа является серьёзным патогеном человека, который на протяжении XX столетия вызвал три пандемии с высоким уровнем смертности. Именно высокий пандемический потенциал сделал вирус мишенью для углублённых исследований. Более того, имеется достаточно высокая вероятность появления в ближайшем будущем новых высокопатогенных штаммов вируса.

Размер отдельного вириона гриппа составляет около 100 нм в диаметре, поэтому понятно, что все процессы, происходящие в ходе вирусного инфицирования клетки, также происходят на масштабах нанометров. Поэтому наиболее адекватным, на наш взгляд, методом изучения механизма проникновения вируса гриппа внутрь клетки является метод атомной силовой микроскопии. С помощью данной методики были исследованы вакцинные препараты вируса гриппа А (H1N1) двух типов, в одном из которых была введена одиночная мутация в белке слияния – гемагглютинине. В ходе работы изучалась адсорбция вирионов гриппа на липидной мембране, имитирующей поверхность клетки-мишени, и содержащей молекулы дисиалганглиозидов – естественных рецепторов для вируса гриппа. Известно, что ганглиозиды могут инициировать появление фазового разделения в липидном бислое. Однако после адсорбции вирусных частиц происходило существенное изменение структуры доменов в бислое. Возможная причина наблюдаемого явления – связывание молекул ганглиозидов в местах адсорбции вирионов, что приводило к изменению их концентрации в липидном бислое в целом, и, как следствие, к практически полному исчезновению доменов. Активация же слияния вируса гриппа с мембраной-мишенью при понижении pH приводило к высвобождению молекул ганглиозидов и практически полному восстановлению первоначальной картины фазового разделения. Таким образом, подобные изменения фазовой структуры бислоя позволяют определять условия активации и эффективность различных вакцинных препаратов вируса.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00971) и программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология», и выполнялась в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы (Госконтракт №П337).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ENTH ДОМЕНА БЕЛКА ЭПСИНА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЛИПИДНОГО БИСЛОЯ

П.В. Башкиров

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

Функции эндоплазматической мембраны определяются ее липидным и белковым составом, который постоянно обновляется и модифицируется в процессе жизнедеятельности клетки. Доставка новых молекул и удаление старых осуществляется транспортной системой клетки, роль переносчиков в которой играют маленькие (около 100 нм) мембранные пузырьки – везикулы. Их формирование сопряжено со значительными изгибными деформациями мембраны, которые обеспечиваются специализированными белковыми машинами. Изучение молекулярных механизмов, лежащих в основе действия таких машин, является крайне важной и интересной задачей. В данной работе представлено исследование влияния ENTH домена эндоцитозного белка эпсина на механические и геометрические параметры липидного бислоя. Известно, что ENTH домен белка эпсина ответственен за создание первоначальной инвагинации эндоплазматической мембраны, из которой впоследствии развивается транспортная везикула. Предполагают, что домен сорбируется и может частично встраиваться в мембрану благодаря специфическому взаимодействию с фосфатидилинозитолами (липидами, обладающими большим отрицательным зарядом). Нами показано, что адсорбция эпсина на поверхности заряженной мембраны неспецифична и необратима. Наличие фосфатидилинозитолов увеличивает степень адсорбции ENTH домена. Исследование влияния сорбции ENTH домена на механические параметры липидного бислоя позволило определить значение спонтанной кривизны мембраны, которая возникает в результате сорбции домена. Установлена регуляторная роль фосфатидилинозитола в данном процессе.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (госконтракты №№ П2362, П337, 02.740.11.5011), Гранта Президента РФ МК.352.2009.4, гранта РФФИ № 08-04-00085, Программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология».

АДСОРБЦИЯ БЕЛКА М1 В СИСТЕМАХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЬ КЛЕТОЧНОЙ МЕМБРАНЫ

В.В. Бревнов

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

Белок М1 формирует внутренний каркас вируса гриппа, находясь в тесном контакте с отрицательно заряженным липидным бислоем. Для выхода генетического материала вируса в цитоплазму клетки-хозяина необходимо разрушение М1 каркаса. Это происходит при слиянии везикулы, содержащей вирус при $\text{pH} \approx 7$, с эндосомой, внутренняя среда которой кислая ($\text{pH} \approx 5$). Для понимания процесса формирования и разрушения вирусного белкового каркаса была изучена адсорбция М1 на отрицательно заряженных поверхностях, моделирующих мембрану вириона при различных pH . В качестве таких модельных систем были выбраны слой молекул карбоксигексадекантиола и липидный монослой.

Методом рефрактомерии поверхностного плазмонного резонанса обнаружено, что в нейтральной среде М1 адсорбируется на слое молекул карбоксигексадекантиола в 3-4 раза сильнее, чем в кислой, указывая на формирование более толстого адсорбционного слоя. Этот результат коррелирует с последними данными о том, что в растворе с низким значением pH белок М1 присутствует преимущественно в виде димеров, а в нейтральной – в виде крупных агрегатов.

Взаимодействие белка М1 с липидным монослоем (смесь 70% DPhPC + 30% DPhPS) существенно образом зависело от pH . В кислой среде наблюдалось формирование адсорбционного слоя белка. В нейтральной среде введение белка приводило к десорбции липидного монослоя. Этот факт, по-видимому, обусловлен более сильным электростатическим взаимодействием белка с липидами, которые в при переходе от кислой среды к нейтральной приобретают значительный отрицательный заряд.

Таким образом, в данной работе было показано, что взаимодействие М1 с мембраной вириона носит преимущественно электростатический характер, более выраженный в нейтральной среде.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАССОПЕРЕНОСА В ПЛОСКОМ КАНАЛЕ ЭЛЕКТРОДИФфуЗИОННОГО ДАТЧИКА

Д.А. Бограчев

*Лаборатория физической электрохимии ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский
проспект, д.31, корп. 4, e-mail: bograchev@mail.ru*

Проведен анализ массопереноса в планарном электродиффузионном датчике с двумя парами электродов: анод 1, катод 1, катод 2, анод 2. Электроды – два анода и два катода включены по дифференциальной схеме.

За счет внешнего механического воздействия в канале датчика возникает пропорциональный величине ускорения градиент давления, приводящий к конвекции раствора. Конвективное движение раствора изменяет условия массопереноса к электродам, что приводит к различию величин токов, протекающих через пары электродов. Амплитуда и фаза выходного сигнала электрохимического устройства зависят от частоты внешнего воздействия, геометрических параметров (ширины канала, размеров электродов и расстояний между ними), транспортных свойств раствора электролита и параметров, характеризующих кинетику электродной реакции. Наличие большого числа параметров, влияющих на выходной сигнал электрохимического устройства, существенно ограничивает экспериментального определения рациональных значений параметров, поэтому в данной работе для определения рабочих характеристик электрохимического устройства были использованы методы математического моделирования.

В качестве математической модели было использовано уравнение нестационарной конвективной диффузии электроактивных ионов (вследствие избытка фонового электролита миграционный перенос электроактивных ионов не учитывался), в котором для гидродинамической скорости применялось точное решение уравнений Навье-Стокса для течения в канале, обусловленного периодически изменяющимся градиентом давления, и уравнение Лапласа для электрического потенциала. Для описания кинетики окислительно-восстановительной электрохимической реакции использовались уравнения Батлера-Фольмера.

Численное решение осуществлялось методом конечных элементов с использованием неравномерной сетки. Были получены вольт-амперные характеристики при различных наложенных стационарных гидродинамических потоках (число Пекле изменялось от 0 до 100), показывающие, что при небольших величинах приложенного напряжения вольт-амперные кривые практически не зависят от числа Пекле, однако при увеличении приложенного напряжения наблюдается быстрый рост выходного сигнала при увеличении числа Пекле. Затем были получены амплитудно-частотные характеристики устройства для различных величин приложенного напряжения. Проведен анализ результатов моделирования, обсуждается возможность их использования для улучшения характеристик электрохимического устройства для регистрации механических колебаний малой интенсивности.

ОБ УЧАСТИИ ПРОТОНОВ В ТРАНСПОРТНОМ ЦИКЛЕ $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{АТР-АЗЫ}$

К.О. Гришанин, В.Ю. Ташкин

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

$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{АТР-аза}$ переносит три иона натрия из клетки и два иона калия – в клетку за счет гидролиза одной молекулы АТР. Она относится к семейству АТР-аз Р-типа, многие представители которого способны осуществлять обменный транспорт ионов металлов на протоны. Обменный транспорт происходит в результате депротонирования/протонирования аминокислот в активном центре белка, сопряженного со связыванием/освобождением в нем ионов металлов. Высказывалась гипотеза, что аналогичный процесс происходит и в $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{АТР-азе}$, благодаря чему обмен двух из трех ионов натрия между раствором и центром связывания в физиологических условиях не сопровождается переносом заряда, но становится электрогенным в условиях низкой концентрации этих ионов или высоких значений рН. Экспериментальной проверке этой гипотезы посвящена настоящая работа.

Измерения проводились методом адмиттанса на модельной системе - БЛМ с адсорбированными на ней мембранными фрагментами с $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{АТР-азой}$. Получены частотные зависимости приращения емкости и проводимости мембраны, вызванные функционированием $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{АТР-азы}$ в ответ на фотоактивируемое высвобождение АТР из связанного состояния (Caged-АТР) при разных рН в широком диапазоне концентраций ионов натрия (от 3 до 150 мМ). Обнаружено, что при низкой концентрации ионов натрия, с увеличением рН амплитуда изменения емкости на низкой частоте уменьшается. Эффект наблюдался в диапазоне рН от 6 до 8, что соответствует литературным данным о влиянии рН на связывание ионов натрия, полученным с помощью флуоресцентных зондов. Зависящее от частоты изменение емкости наблюдалось и в отсутствие ионов натрия, причем ее вид в области низких частот был аналогичен зависимости, полученной в присутствии ионов натрия в низкой (до 10 мМ) концентрации. Изменение емкости в безнатриевой среде подавлялось ингибитором связывания АТР ортованадатом, а также специфическим ингибитором $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{АТР-азы}$ оубаином. Эффект ингибиторов указывает, что в безнатриевой среде $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{АТР-аза}$ способна частично осуществлять транспортный цикл, включая конформационный переход E1-E2.

Полученные результаты объясняются участием протонов в транспорте ионов $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{АТР-азы}$, который в области физиологических значений рН представляет собой электронейтральный обмен натрия на протоны, при высоких рН – электрогенный перенос ионов натрия, а при низких концентрациях (или в отсутствии) ионов натрия – электрогенный транспорт протонов. Полученные результаты подтверждают предложенный ранее механизм функционирования $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{АТР-азы}$, согласно которому протоны могут связываться в тех же центрах, что и два иона натрия, причем рК их связывания в цитоплазматическом канале находится около 7.

АДСОРБЦИЯ И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ЭТАНОЛА НА ПЕРСПЕКТИВНЫХ НЕПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ДЛЯ ПРЯМОГО ЭТАНОЛЬНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА СО ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

О.В. Корчагин

*Лаборатория электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4, e-mail: oleg-kor83@mail.ru*

Формирование научных подходов к оптимизации токообразующих процессов в прямом спиртовом топливном элементе (ТЭ) требует проведения комплексных исследований по изучению влияния состава системы катализатор/носитель на закономерности хемосорбции и электроокисления спирта. Настоящая работа, посвященная развитию перспективных неплатиновых катализаторов Ru-MO_x/C для электроокисления этанола в щелочной среде, включает исследование влияния природы носителя на активность системы Ru-VO_x/C и разработку модели адсорбции этанола на катализаторах Ru/C и Ru-MO_x/C (M=V, Ni).

Проведена оптимизация каталитической системы Ru-VO_x/C по составу и содержанию активной фазы, а также типу используемого углеродного носителя. Наиболее высокую активность в модельных условиях показал катализатор состава 30 масс.% (Ru+V) при мольном соотношении Ru/V=3/1, сформированный на многослойных нанотрубках (МСНТ). Активность данного катализатора превосходит как характеристики коммерческого платинового катализатора 20% Pt (E-TEK), так и монорутениевого катализатора. Максимальная плотность мощности прямого этанольного ТЭ с анодом на основе оптимизированного катализатора Ru-VO_x/C, составила 43 мВт/см² при температуре 80°C, что сопоставимо с характеристиками платиновых катализаторов.

Методами нестационарной вольтамперометрии исследованы особенности адсорбции и дегидрирования этанола на рутений содержащих катализаторах, синтезированных на саже XC – 72. Полученные зависимости адсорбции этанола от его концентрации и времени адсорбции в области средних заполнений формально описываются уравнениями Темкина и Рогинского-Зельдовича соответственно. На основании результатов адсорбционных измерений и данных по кинетике и глубине электроокисления, полученных в квазистационарных условиях, высказано предположение о двухточечной адсорбции этанола на бинарных катализаторах Ru-MO_x/C, что определяет путь дальнейшего окисления адсорбата через разрыв C – C связи. Для монорутениевого катализатора предложена модель линейной адсорбции с образованием слабосвязанных частиц, окисляющихся до ацетальдегида и уксусной кислоты.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНУ, НА НАНОРАЗМЕРНОМ TiO_2

О.В. Лозовая

*Лаборатория электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, e-mail: lozovaya.o@yandex.ru*

В настоящее время в топливных элементах, используют в качестве катодных катализаторов дисперсные моноплатиновые системы на углеродных носителях. У таких систем существуют недостатки, поэтому в настоящее время ведутся исследования по замене как платины на более дешевые системы, так и углеродного носителя на более коррозионно устойчивые материалы. Целью настоящей работы являлись разработка синтеза катодных катализаторов на высокодисперсном коммерческом диоксиде титана и нанотрубках TiO_2 (HTTiO_2), модифицированных продуктами пиролиза ТМФПСо (тетра(п-метоксифенил)порфирина кобальта) и их исследование. При нанесении N_4 -комплекса Со на HTTiO_2 значительное увеличение активности фиксируется в том случае, если комплекс Со наносится на непрогретый образец HTTiO_2 с последующим прогревом до 400°C . Для коммерческого TiO_2 , модифицированном ТМФПСо, максимальные значения активности в кинетической области наблюдаются при 700°C , что соответствует глубокому пиролизу N_4 – комплекса с образование активных центров. На рис. 1. представлены зависимости удельной активности в расчете на количество прекурсора (ТМФПСо) для систем $15\text{ТМФПСо}/\text{TiO}_2$ и $30\text{ТМФПСо}/\text{XC72R}$ при различном количестве катализатора на поверхности ВДЭ. Как видно, для обеих систем близки и значения максимальной удельной активности достигаются при количестве катализатора на ВДЭ около $150\text{--}200\text{мкг}/\text{см}^2$. Следовательно, наноразмерный носитель TiO_2 не уступает по эффективности использования высокодисперсной саже XC72R.

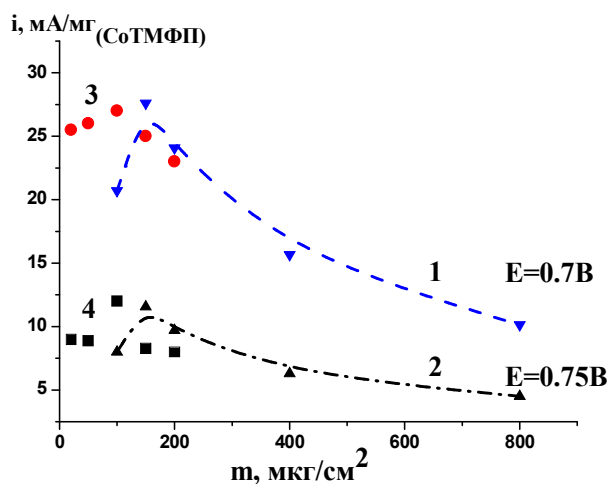


Рис.1 Зависимость удельной активности в расчете на массу ТМФПСо от количества катализатора (m) на ВДЭ при $E = 0.7\text{В}$ (1,3) и $E = 0.75\text{В}$ (2,4) для $15\text{ТМФПСо}/\text{TiO}_2$ (1,2) и $30\text{ТМФПСо}/\text{XC72R}$ (3,4).

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ СВЕРХВЫСОКОЙ ЕМКОСТИ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

А.А. Михалин

*Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4*

В рамках работы по электрохимическим суперконденсаторам в специально сконструированной ячейке исследованы электрохимические свойства электродов на основе активированного углерода (АУ): уголь АДГ и АУ ткани СН-900 и ТСА с удельной поверхностью 1000 - 1500 м²/г - в концентрированных растворах H₂SO₄ в широком диапазоне потенциалов от -1 до +1 В о.в.э. Проведено сравнение циклических вольтамперных кривых, измеренных в двух областях потенциалов: в области обратимости (от 0,1 до 0,9 В) и в области глубокого заряжения (от -0,8 до 1 В). В области обратимости происходит заряжение двойного электрического слоя (ДЭС) и быстрые редокс реакции поверхностных групп. В области отрицательных потенциалов (< -0,1 В) наблюдается протекание фарадеевских процессов с очень большой псевдоемкостью. Предполагается, что протекают также процессы хемосорбции водорода и электрохимической интеркаляции водорода в углерод. Впервые в литературе для углеродных электродов получен максимальный суммарный удельный заряд Q_{max} более 1500 Кл/г.

Предположено, что заряжение ДЭС и адсорбция водорода происходят в основном при временах, меньших нескольких минут, а интеркаляция водорода имеет место при больших временах вплоть до десятков (и даже до 100) часов. Исходя из полученной величины Q_{max} и закона Фарадея, предположено, что в предельном случае глубокого катодного заряжения АУ образуется химическое соединение C₆H.

Возрастание элетросопротивления по мере катодного заряжения можно объяснить изменением химического состава объемной фазы, поскольку электропроводность соединения C₆H значительно ниже, чем C₆ (графит). Поскольку из литературы известно, что кислоты способны интеркалировать между графеновыми слоями и раздвигать их, а также предполагая, что образующаяся полость может служить для переноса водорода, то в нашем случае существующие процессы можно назвать **двойной интеркаляцией**. Серная кислота интеркалирует в АУ, расширяя межслоевое (межграфеновое) пространство. В это пространство при глубоком катодном заряжении АУ устремляются атомы водорода. Это межслоевое пространство служит транспортным путем для водорода. Затем он взаимодействует с графеновыми слоями с образованием в пределе соединения C₆H.

На основании полученных данных была разработана двумерная математическая модель заряда - разряда высокодисперсного углеродного электрода, учитывающая: диффузионно - миграционный ионный перенос в порах, заряжение ДЭС, кинетику электрохимической реакции, кинетику адсорбции, интеркаляцию водорода в углерод, твердофазную диффузию, распределение поляризации по толщине электрода и характеристики его пористой структуры. Разрядные кривые, полученные на основании данной модели, хорошо согласуются с экспериментальными, что говорит о корректности принятой модели.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ВИРУС-ИНДУЦИРОВАННОГО СЛИЯНИЯ

Р.Ю. Молотковский, С.А. Акимов

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

Исследовалось образование мембранных выпуклостей во время вирус-индуцированного слияния, что является его начальной стадией. В частности, исследовалась гипотеза об образовании розетки белков слияния под действием мембранных деформаций. Энергия розетки белков слияния 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 угол α от нормали к поверхности мембраны. Минимальное расстояние между мембранами задавалось равным 1,5 нм.

Получена зависимость энергии розетки от ее радиуса, имеющая минимум. Величина минимальной энергии составляет $220\ kT$. Радиус розетки в этом случае составляет 10 нм. 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.

Также исследовалась розетка белков слияния, не обладающая цилиндрической симметрией. Белковые включения моделировались бесконечно тонкими стержнями, расположенными в бислое под разными углами по отношению друг к другу. Было показано, что двух белков слияния недостаточно для образования стабильной розетки слияния, в то время как три белка слияния могут образовать стабильную конфигурацию.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ЗОЛОТЕ И НАНОЧАСТИЦАХ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ pH

О.В. Трипачев

*Лаборатория электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4 e-mail: tochem@rambler.ru*

Изучение механизма восстановления кислорода на золоте представляет значительный интерес. Исследователи, как правило, ограничиваются изучением протекания реакции в кислом, либо в щелочном растворе. Существует ряд работ, где предпринята попытка изучить закономерности процесса в широком диапазоне pH (1,2), однако подобных работ очень мало, а вопрос протекания реакции в широком диапазоне pH на наночастицах золота и вовсе остается открытым. Однако, связанные с размерным эффектом, различия между наночастицами и компактным золотом могут быть весьма существенны и требуют детального изучения.

В работе исследован процесс электровосстановления золота на поликристаллическом образце, а также наночастицах золота 20 Au/C, синтезированных в нашей лаборатории. Вторая система, охарактеризованная физическими методами, представляет собой нанесенные на поверхность турбостратного углерода частицы золота диаметром 5-7 нм.

Исследование электрохимической активности проводилось методами измерения циклических вольтамперограмм (ЦВА) и поляризационных кривых. Полученные ЦВА были использованы для определения истинной поверхности золота, пропорциональной площади под пиком десорбции кислородсодержащих частиц.

Поляризационные кривые были получены в растворах с одинаковой ионной силой электролита и различным pH: аэрированных кислородом, либо содержащих пероксид водорода с аналогичной концентрацией - $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Сопоставление поляризационных кривых восстановления кислорода в растворах с различным pH позволило установить, что потенциал первой полуволны восстановления кислорода на поликристаллическом золоте и катализаторе 20 Au/C зависит от pH среды. Величина наклона dE/dpH составляют -25 мВ для компактного металла, -27 мВ для катализатора.

Также было установлено, что при переходе от компактного металла к катализатору происходит смещение потенциалов первой полуволны восстановления кислорода в анодную сторону, объясняемое, в первую очередь, размерным эффектом. Значительное влияние размерный эффект оказывает и на ход восстановления пероксида водорода: при сохранении величин наклонов dE/dpH для этой реакции потенциал полуволны смещается (в кислой среде) в анодную сторону на величину 0,35-0,5 В.

Литература

1. S. Strbac, R.R. Adzic. *Electrochimica Acta*, 41(1996) 2903-2908
2. C. Paliteiro. *Electrochimica Acta*. 39(1994)1633-1639

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЫ ПРИ СИЛЬНОМ ИЗГИБЕ

К.В. Чекашкина, П.В. Башкиров

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, e-mail: krels@mail.ru*

При топологических перестройках клеточных мембран в таких процессах как их слияние и деление определяющую роль играет молекулярный состав липидного бислоя. Считают, что неоднородность липидного бислоя в клеточной мембране поддерживается липид-белковыми взаимодействиями или фазовым разделением [1]. Липиды обладают различной молекулярной геометрией (спонтанной кривизной), что характеризует их предпочтения к той или иной геометрии мембраны. Однако вопрос о достаточности этого фактора для поддержания гетерогенного перераспределения молекул липида в мембране остается открытым. В этой работе было продемонстрировано, что изгиб мембраны до кривизны, сравнимой с обратной толщиной липидного бислоя (4 нм^{-1}), приводит к существенному перераспределению липидов, обладающих близкой по величине спонтанной кривизной, таких как диолеоилфосфатидилэтаноламин (ДОФЭ). Для создания сильноизогнутых мембран использовались липидные нанотрубки (НТ), которые вытягивались из бислойных липидных мембран (БЛМ) [2]. Радиус НТ определяется отношением модуля изгиба мембраны к ее латеральному натяжению [3], и составлял, примерно, 6 нм. Было показано, что для мембран, содержащих ДОФЭ, сразу после формирования НТ наблюдалась медленная релаксация ее формы (уменьшение радиуса), что регистрировалось как плавное уменьшение ее проводимости. Такая кинетика проводимости отсутствовала у НТ, не содержащих ДОФЭ. Значение спонтанной кривизны ДОФЭ определялось из соотношения между начальной проводимостью НТ и ее конечной величиной после релаксации формы. Полученное значение составило 0.35 нм^{-1} , что хорошо согласуется с литературными данными [4]. Это позволяет утверждать, что причиной наблюдаемого нами изменения проводимости НТ сразу после их формирования действительно является изменение концентрации ДОФЭ в монослоях мембраны НТ, первоначально имеющих одинаковый состав.

Литература

1. Frolov V.A., Zimmerberg J. Cooperative elastic stresses, the hydrophobic effect, and lipid tilt in membrane remodeling // FEBS Lett. - 2010. –V. 584. -P. 1824-1829.
2. Frolov V.A., Lizunov V.A., Dunina-Barkovskaya A.Y., Samsonov A.V., Zimmerberg J. Shape bistability of a membrane neck: a toggle switch to control vesicle content release // Proc. Natl. Acad. Sci. U S A. - 2003. –V. 100. -P. 8698–8703.
3. Башкиров П. В. Мембранные нанотрубки, вытянутые из бислойной липидной мембраны (БЛМ), как модель для исследования механических свойств сильно изогнутых бислоев // Биол. мембраны. - 2007. –Т. 24. -С. 183-192.
4. Fuller N., Rand R.P. The influence of lysolipids on the spontaneous curvature and bending elasticity of phospholipid membranes // Biophys. J. - 2001. –V. 81. P. 243-254.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (госконтракты №№ П2362, П337, 02.740.11.5011), Гранта Президента РФ МК.352.2009.4, гранта РФФИ № 08-04-00085, Программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология»

СОДЕРЖАНИЕ

Секция «ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ»

Д.А. Алпысбаева, А.С. Пашинин

Супергидрофобные нанокompозитные покрытия для антикоррозионной защиты низкоуглеродистой стали.....	6
--	---

С.А. Боровикова

Физико-химические свойства поверхности различных наноматериалов по данным спектрофотометрии и газовой хроматографии.....	7
--	---

С.А. Денисов

Влияние модифицирования поверхности наноалмаза на его электрофизические свойства.....	8
--	---

Е.И. Мясникова

Хроматографическое исследование азот- и кислородсодержащих макроциклов.....	9
--	---

А.С. Пашинин

Механизм супергидрофобности высокотемпературных покрытий на основе нанотрубок нитрида бора.....	10
--	----

К.В. Пономарёв

Исследование химического состава чернил физико-химическими методами.....	11
---	----

И.С. Пыцкий

Комплексный масс-спектрометрический подход к исследованию конструкционных материалов.....	12
--	----

А.С. Спиридонов

Молекулярная структура адсорбированной воды.....	13
--	----

Е.В. Ульянова

Исследование полифункциональной антиоксидантной активности флавоноидов и кумаринов с применением хроматографических методов.....	14
--	----

Г.О. Хондарь

Топографический анализ надмолекулярных структур в адсорбированных и жидких веществах и их смесях.....	15
--	----

К.Р. Чамян

Определение пентоксифиллина с использованием матрично- активированной лазерной десорбции/ионизации.....	16
--	----

А.Н. Чулков

Адсорбционное модифицирование природных глин берберинном.....	17
--	----

Ф.М. Шагиева

Проявление специфического влияния ионов в свойствах водных растворов галогенидов щелочных металлов. Исследование диэлектрических свойств..... 18

А.Ю. Эльтеков

Хроматографическое изучение адсорбции н-октилтетраоксиэтилена (C_8E_4) мезопористыми кремнеземными сорбентами..... 19

**Секция «ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И СУПРА-
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»**

А.В. Агулов

Взаимосвязь текстуры физико-механических характеристик плёнок диборидов переходных металлов..... 21

Д.И. Бабенко, М.А. Калинина, В.В. Арсланов

Субстрат-индуцированная конденсация смешанных монослоев стеариновой кислоты и октадецил амина на поверхности цитрат-стабилизированного гидрозоля золота..... 22

А.В. Беляев, О.И. Виноградова

Гидродинамическое взаимодействие гидрофильного диска и супергидрофобной плоскости..... 23

А.В. Бервено, В.П. Бервено, С.Ю. Лырщиков, Е.О. Пенцак, Е.А. Устинов

Исследование сорбционных свойств углеродных молекулярных сит из антрацита кузбасса для выделения водорода и концентрирования метана..... 24

А.Н. Богданов, В.А. Лобаскин, О.И. Виноградова

Полупроницаемая мембрана..... 25

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

Влияние толщины подложки на усилие расслаивания в гибком адгезионном соединении..... 26

К.Э. Громан

Мезопористые частицы кремнезема как наноконтейнеры для лекарственных препаратов..... 27

А.Л. Дубас, М.А. Калинина, В.В. Арсланов

Двумерные полимерные сетки на основе эпоксидного олигомера и циклена..... 28

А.Л. Дубов, Жереми Тэссэр, Этьен Бартель

Получение супергидрофобных поверхностей с использованием наноимпринт-литографии на основе золь-гель материалов..... 29

<u>И.Г. Ефимова, М.А. Зиганшин, В.В. Горбачук, С.А. Зиганшина, А.А. Бухараев</u>	
Самоорганизация наноструктурированных тонких пленок на основе олигопептидов.....	30
<u>Е.В. Зрякина, Ж.В. Еремеева</u>	
Создание на поверхности порошковых стале́й многофункциональных покрытий методом многокомпонентного насыщения из расплавов солей с индукционным нагревом.....	31
<u>А.А. Исакова, О.А. Райтман, В.Ф. Иванов, С.В. Трушакова, А.В. Ванников</u>	
Новейшие высокочувствительные и селективные ППР-сенсоры на основе полианилина для определения вирусов гриппа.....	32
<u>Е.С. Киприянова</u>	
Взаимосвязь ионного обмена и химической реакции в наноконпозитах металл-ионообменник.....	33
<u>Е.Н. Кириченко, М.Д. Решетова, Н.Е. Борисова</u>	
Синтез новых селективных экстрагентов на основе фенантролина и нафтиридина.....	34
<u>Г.А. Киселев, П.В. Горелкин, И.В. Яминский, О.И. Виноградова</u>	
Влияние структуры и физико-химических свойств монослойных биополимерных покрытий на развитие в них при внешнем воздействии латеральных напряжений.....	35
<u>О.В. Коваленко</u>	
Экстракционно-хроматографическое разделение U(VI) и Th(IV) с использованием импрегнированных сорбентов на основе фосфорилподандов.....	36
<u>М.О. Койфман, Н.Ж. Мамардашвили</u>	
Комплексообразующие свойства монокарбокси-замещенных порфиринов цинка по отношению к ароматическим аминокислотам.....	37
<u>Г.В. Колесников, Г.В. Лавров, Е.А. Катаев, В.Н. Хрусталеv, К.Э. Герман, И.Г. Тананаев, Ю.А. Устынюк</u>	
Новые макроциклические рецепторы на пертехнетат- и перренат-ионы.....	38
<u>Е.В. Костюхина, Ж.В. Еремеева</u>	
Изучение технологических параметров диффузионного многокомпонентного насыщения порошковых стале́й, влияющих на трибологические свойства.....	39

Е.С. Кузнецова, А.К. Буряк

Применение углеродных сорбентов в анализе аминокислот и их ассоциатов методами ВЭЖХ, масс-спектрометрии MALDI и молекулярно-статистического расчета..... 40

М.С.Кузьмина, Н.А. Багровская, О.В. Алексеева

Влияние добавок фуллера на сорбционные свойства полистирольных композитов..... 41

А.С. Ларюшкин, В.В. Савельев, В.И. Золотаревский, А.Д. Гришина, Т.В. Кривенко, А.В. Ванников

Оптическая восприимчивость третьего порядка одностенных углеродных нанотрубок..... 42-43

А.Г. Медведев, А.В. Чураков, А.В. Жубриков, Т.А. Трипольская, О. Лев, В.М. Новоторцев, П.В. Приходченко

Кристаллические пероксигидраты аминокислот..... 44

А.А. Михайлов, С. Сладкевич, Т.А. Трипольская, О. Лев, В.М. Новоторцев, П.В. Приходченко

Образование наночастиц АТО из пероксидсодержащих растворов: новый способ формирования пленок диоксида олова из основных растворов..... 45

Е.А. Михалицына, В.С. Тюрин

Синтез рецепторов на основе моноазакраун замещённых порфиринов металлов и изучение их взаимодействия с катионами металлов и экзобидентатными лигандами..... 46

О.Д. Омельченко, О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов, В.Ф. Иванов, В.А. Тверской, А.В. Ванников

Неаддитивные явления при синтезе полианилина в присутствии смесей жестко- и гибкоцепных полимерных сульфокислот..... 47

А.С. Погосян, О.К. Красильникова

Сопоставление адсорбционных данных и данных полученных другими методами для новых углеродных материалов, полученных с помощью матричного синтеза с использованием матрицы из пористого оксигидроксида алюминия..... 48

С.И. Позин, О.М. Перелыгина

Строение и оптоэлектронные свойства некоторых J-агрегатов цианиновых красителей..... 49

А.А. Потеряев, А.Е. Чалых

Исследование фазовых равновесий и диффузии в системе полистирол - олигодиметилсилоксан..... 50

С.А. Семенов

Изучение коагуляции зольей золота методом локализованного поверхностного плазмонного резонанса..... 51

<u>И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых, В.И. Ролдугин</u>	
Особенности релаксационных процессов в отверждающихся эпоксиаминных системах.....	52
<u>С.Л. Селектор, Д.А. Силантьева, О.А. Райтман, О.А. Федорова, Е.В. Луковская, Г. Йонушаускас, В.В. Арсланов</u>	
Управление агрегацией и комплексообразованием в монослоях нового дифильного хромоионофора на поверхности раздела воздух/вода.....	53
<u>П.А. Соколов, А.О. Пучкова, Н.А. Касьяненко</u>	
Нанопроволоки на основе ДНК.....	54
<u>Д.О. Соловьева, С.Ю. Зайцев, Е.В. Тульская</u>	
Супрамолекулярные полимер-ферментные системы.....	55
<u>М.Н. Шапошников, С.Ю. Зайцев</u>	
Окрашивание клеток человека и животных новыми фотоактивируемыми флуоресцентными красителями для применений в бионанотехнологии и медицине.....	56
<u>А.В. Школин, А.А. Фомкин, С.В. Потапов</u>	
Адсорбционная деформация микропористых адсорбентов.....	57
<u>А.В. Шокуров, С.Л. Селектор, В.В. Арсланов, Ю.Г. Горбунова, О.А. Райтман, Л.С. Шейнина, К.П. Бирин, А.А. Исакова, А.Ю. Цивадзе</u>	
Валентное состояние металлоцентра и редокс переходы в ультратонких пленках двухпалубных краунфталоцианинатов церия.....	58
<u>Д.Н. Турин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе</u>	
Информационно-поисковая система в области металл-оксидных наноматериалов с улучшенным отображением смыслового содержания документированных источников.....	59
 Секция «ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ, ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ КОРРОЗИИ И ОКИСЛЕНИЯ»	
<u>А.В. Агафонкин</u>	
Ингибирование коррозии металлов композициями на основе азометинов.....	61
<u>М.О. Агафонкина</u>	
Взаимовлияние флюофенамината натрия и бензотриазола на адсорбцию и защиту низкоуглеродистой стали от коррозии.....	62

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

Влияние состава грунтового электролита и потенциала на скорость роста трещины в трубной стали X70 при статической и циклической нагрузке..... 63

И.Г. Ботрякова, Е.Б. Молодкина, А.И. Данилов

Электровосстановление нитрат-ионов на модифицированном адатомами меди электроде Pt(100)..... 64

Д.С. Булгаков, Ю.И. Кузнецов, Д.Б. Вершок

Адсорбция олеата натрия на стали с магнетитным покрытием..... 65

А.С. Горбачев, Ю.И. Кузнецов, А.А. Чиркунов

Влияние алкилфосфонатов на анодное поведение стали в боратном буферном растворе..... 66

В.В. Душик, Ю.В. Лахоткин, Н.Г. Ануфриев

Коррозионное поведение твердых слоев на основе вольфрама, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, в растворах серной и азотной кислот..... 67

Ю.М. Зимина

Бесхроматные конверсионные покрытия на алюминиевых сплавах систем Al-Mg и Al-Mg-Li 68

Т.Н. Игонин, А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко, М.Н. Сулоева,**В.В. Ковтанюк, Л.В. Маркина**

Атмосферная коррозия углеродистой стали: моделирование и картографирование территории российской федерации..... 69

Р.В. Кашковский

Об особенностях ингибирования сероводородной коррозии стали летучими аминами..... 70

И.А. Селянинов

Начальные стадии формирования защитных слоев азолами на поверхности металлов..... 71

Секция «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
РАДИОЭКОЛОГИЯ И РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ»

Е.В. Абхалимов

Синтез биметаллические наночастицы Pt@Ag в водном растворе и их каталитические свойства 73

Т.С. Волкова

Изучение химической стойкости полимерных компаундов, содержащих отработанное масло..... 74

И.В. Гредина

Синтетические аналоги гидроталькита: анализ и сорбция 75

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

Синтез и свойства материалов на основе целлюлозы и ферроцианидов переходных металлов, для анализа цезийсодержащих расворов..... 76

А.А. Зайцев, Г.Б. Андреев

Комплексообразование f-элементов с монолакунарными гетерополивольфраматами в присутствии внешнесферных органических катионов..... 77

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

Разработка методов иммобилизации радиоактивных ионообменных смол в неорганические матрицы..... 78

Н.Г. Кравченко, Д.И. Митрошин

Сорбция Tc(VII) из растворов HNO₃ на поверхности стали X18H9T..... 79

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

Исследование разложения оксалат-ионов концентрированным озоном в водных растворах 80

А.А. Левцова, Г.Б. Андреев, И.Г. Тананаев

Синтез и свойства комплексов урана(VI) с о-метоксибензойной кислотой 81

А.Я. Марук, Т.А. Хаустова, А.Б. Брускин, Я.А. Обручникова, К.Э. Герман

Изучение условий мечения производных тиосемикарбазида технецием-99М 82

А.Б. Мелентьев

Синтез, исследование структуры и свойств новых малорастворимых комплексных соединений технеция с диэтилентриаминпентауксусной кислотой 83

А.К. Метревели, П.К. Метревели

Преобразования хитина и лигнина, инициируемые ускоренными электронами 84

Е.Ф. Мишина, А.М. Сафиулина, О.А.Синегрибова, Е.И. Горюнов

2-Дифенилфосфорилалкил– и 2-дифенилфосфориламидозамещенные 1,8-нафтиридины–эффективные экстрагенты лантанидов(III) из карбонатных сред..... 85

В.И. Мишкевич, А.М. Федосеев, М.С. Григорьев

Кристаллическая структура комплексов актинидов V и VI с 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой..... 86

П.А. Морозов

Окислительное растворение коллоидного серебра с использованием озона..... 87

Е.О. Назаров, А.М. Чекмарёв

Экстракция Рu из карбонатных растворов карбонатом метилтриалкиламмония..... 88

Н.А. Некрасова, В.В. Милютин, В.М. Гелис

Извлечение урана из растворов подземного выщелачивания с использованием современных ионообменных материалов..... 89

С.А. Никитин

Растворение карбида урана в растворах азотной кислоты в присутствии церия (IV), генерированного электролизом..... 90

А.В. Родин, Е.В. Белова, Г.П. Тхоржницкий, И.Г. Тананаев

Термическая стабильность экстракционных систем при атмосферном давлении 91

Ю.В. Сапрыкин, А.М. Сафиулина

Экстракция актинидов и лантанидов диоргано(2-гидрокси-5-хлорфенил) фенилэтенфосфиноксидами из азотнокислых сред..... 92

А.М. Сафиулина, Е.И. Горюнов, А.Э. Шипов, И.Б. Горюнова, Г.К. Генкина

N-дифенилфосфорилмочевины на основе эфиров природных α-аминокислот: «one-pot» синтез и экстракционные свойства..... 93

А.В. Сафонов, И.М. Косарева, Б.Г. Ершов, Н.Б. Градова

Снижение радиоэкологической опасности хранилищ РАО биологическим способом..... 94

А.Д. Трунов, А.М. Сафиулина, В.Е. Баулин

Комплексообразующие и экстракционные свойства фосфорилсодержащих подандов по отношению к актинидам и лантанидам..... 95

О.С. Тюменцева, В.В. Гуржий, С.В. Кривовичев, И.Г. Тананаев

Структурное исследование калиевых уранил-селенатов..... 96

Е.М. Холодкова, В.С. Ерасов

Радиационно-инициируемая конверсия целлюлозы в жидкие органические продукты..... 97

Ю.В. Шумилова, В.М. Гелис

Разработка современной технологии выделения америция-241 из высокофонового диоксида плутония..... 98

Секция «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

С.А. Акимов, П.И. Кузьмин, Ю.А. Чизмаджев

Механохимическая модель линейного натяжения границы домена в бислойной мембране..... 100

О.В. Батищев

Исследование эффективности вакцинных препаратов вируса гриппа методом атомной силовой микроскопии..... 101

П.В. Башкиров

Исследование влияния ENTH домена белка эпсина на механические параметры липидного бислоя 102

В.В. Бревнов

Адсорбция белка M1 в системах, моделирующих поверхность клеточной мембраны 103

Д.А. Бограчев

Численное моделирование массопереноса в плоском канале электродиффузионного датчика..... 104

К.О. Гришанин, В.Ю. Ташкин

Об участии протонов в транспортном цикле Na, K, АТР-АЗЫ..... 105

О.В. Корчагин

Адсорбция и электроокисление этанола на перспективных неплатиновых катализаторах для прямого этанольного топливного элемента со щелочным электролитом 106

О.В. Лозовая

Синтез и исследование катодных катализаторов, не содержащих платину, на наноразмерном TiO_2 107

А.А. Михалин

Разработка и исследование суперконденсаторных электродов сверхвысокой емкости на основе активированного углерода..... 108

Р.Ю. Молотковский, С.А. Акимов

Исследование начальной стадии вирус-индуцированного слияния..... 109

О.В. Трипачев

Электровосстановление кислорода и пероксида водорода на поликристаллическом золоте и наночастицах в широком диапазоне рН..... 110

К.В. Чекашкина, П.В. Башкиров

Изменение состава липидной мембраны при сильном изгибе..... 111

**ФИЗИКОХИМИЯ: V Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ
РАН 2010.** 1-30 ноября, 2010. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2010. – 121с.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в Учреждении российской академии наук
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН
Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

© Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и
электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН