

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

VI КОНФЕРЕНЦИЯ  
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН

## **ФИЗИКОХИМИЯ – 2011**

1 ноября – 30 ноября 2011

**Тезисы докладов**

Москва 2011

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: VI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН 2011. 1-30 ноября, 2011. Сборник тезисов докладов.** – М.: ИФХЭ РАН, 2011. – 113с.

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*

Подготовка материалов: *Д.Н. Тюрин, И.С. Пыцкий, Ю.А. Кузенков,*

*А.М. Сафиулина, О.В. Батищев*

Корректор: *Т.А. Кулькова*

Дизайн обложки: *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. В.А. Котенев

д.х.н. Ю.И.Кузнецов

д.х.н. А.Д. Давыдов

д.х.н. В.Н. Андреев

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

**СЕКЦИЯ**  
**«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И**  
**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»**

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

## ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ГЕЛЕЙ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ НЕВОДНОГО РАСТВОРА ИОНОГЕННЫХ ПАВ И ГИДРОЗОЛЯ ЗОЛОТА

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

*Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)*

В данной работе исследовано образование коллоидных гелей золота на межфазной границе раствора ионогенных ПАВ стеривой кислоты (СК) и октадециламина (ОДА) в гексане и цитрат-стабилизированного гидрозоля золота.

Образование двумерных гелей обусловлено эффектом субстрат-индуцированной конденсации монослоя ПАВ в контакте с твердой поверхностью частиц гидрозоля. Этот эффект эквивалентен понижению температуры системы и приводит к снижению температуры фазовых переходов и увеличению плотности молекулярной упаковки монослоя ПАВ.

В случае смеси разноименно заряженных молекул СК и ОДА, которые показывают отрицательное отклонение от идеальности в монослоях, адсорбция коллоидных частиц на межфазной границе приводит к увеличению межмолекулярных ван-дер-ваальсовых и электростатических взаимодействий между компонентами системы. В результате слой ПАВ конденсируется с образованием смешанной жирной соли СК/ОДА. Конденсация органической фазы приводит к агрегации частиц и образованию коллоидных гелей, морфология которых зависит от локальной концентрации молекул ПАВ. Отличительная особенность гелей заключается в том, что в качестве дисперсионной среды для наночастиц золота выступает конденсированная органическая фаза (смешанная соль СК/ОДА). Такая среда химически инертна по отношению к золотым частицам, но термодинамически чувствительна к адсорбции частиц на межфазной границе.

Изменение оптических свойств системы в процессе адсорбции регистрировалось методом оптоволоконной спектроскопии по изменению положения и интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц золота. Сформированные на межфазной границе пленки были перенесены на поверхность твердых подложек и исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Проведено сопоставление спектрального отклика системы в процессе формирования пленок и результирующей морфологии коллоидных гелей.

Плотность и тип упаковки коллоидных частиц в геле определяется количеством вещества ПАВ в контактном растворе. Дисперсная фаза образует плотноупакованные кластеры, соединенные тонкими перешейками или линейные агрегаты коллоидных частиц, которые формируют разветвленную пространственную сетку в дисперсионной среде смешанной соли СК/ОДА. При достижении определенного количества ПАВ в растворе, нанесенном на поверхность гидрозоля, двумерный гель агрегирует в полислойные ансамбли коллоидных частиц, а органический материал выделяется в виде кристаллов смешанной соли ПАВ.

Подбор экспериментальных условий формирования пленок, таких как, например, количество наносимой смеси, изменение концентрации или состава частиц дисперсного субстрата, время выдержки смеси на поверхности гидрозоля, температуры и т.д. позволяет получать коллоидные гели с различным пространственным упорядочением, как частиц золота, так и органического материала ПАВ.

## СИНТЕЗ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ТРЕХПАЛУБНЫХ (ПОРФИРИНАТО)(ФТАЛОЦИАНИНАТОВ) ЛЕГКИХ ЛАНТАНИДОВ

**К.П. Бирин<sup>1,2</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>1,2</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [kirill.birin@gmail.com](mailto:kirill.birin@gmail.com), [yulia@igic.ras.ru](mailto:yulia@igic.ras.ru)

<sup>2</sup>ИОНХ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31

Комплексы лантанидов с тетрапиррольными лигандами (порфиринами и фталоцианинами) привлекают интерес исследователей как перспективные исходные соединения для разработки устройств мультибитовой записи информации, в качестве каталитических систем и систем специфического молекулярного распознавания. Разработанные к настоящему времени подходы к направленному синтезу сэндвичевых комплексов заданного строения, содержащих лиганды различных типов, представляют многоступенчатые процессы, характеризующиеся низким выходом целевых соединений.

Нами разработан эффективный метод направленного синтеза гетеролептических трехпалубных (порфириinato)(фталоцианинатов) легких лантанидов состава  $[\text{Br}_4\text{TPP}]\text{Ln}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{Ln}[\text{Br}_4\text{TPP}]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ;  $\text{Br}_4\text{TPP} =$  тетра-мезо-(4-бромфенил)-порфирин;  $(15\text{C}5)_4\text{Pc} =$  тетра-(15-краун-5)-фталоцианин), позволяющий получать целевые комплексы в одностадийном процессе с высокими выходами (42 - 63%) [1]. Варьирование условий взаимодействия позволило оптимизировать процесс и получить изучаемые соединения в виде единственного продукта реакции. Исследование полученных соединений методом ЯМР позволило обнаружить затрудненное вращение мезо-заместителей порфириновых палуб. Изучение температурных зависимостей положения сигналов резонанса в  $^1\text{H}$ -ЯМР спектрах изучаемых соединений, а также спектров NOESY позволило определить барьеры вращения мезо-заместителей и скорость инверсии при комнатной температуре [2]. Обнаруженные высокий барьер инверсии (70.8 кДж/моль) и низкая скорость обращения при комнатной температуре ( $6.6 \text{ c}^{-1}$ ) позволили предположить возможность существования комплексов в виде набора ротационных изомеров при снижении симметрии мезо-заместителей порфиринового лиганда. Это предположение было подтверждено путем синтеза родственных комплексов лантана и неодима, содержащих тетра-мезо-(3-бромфенил)-порфириновый лиганд. Было обнаружено, что эти соединения по данным ЯМР представляют собой статистическую смесь ротационных изомеров.

### Литература

1. К.П. Birin, Yu.G. Gorbunova, A.Yu. Tsivadze // *Dalton Trans.* **2011**, 40 (43), 11539.
2. К.П. Birin, Yu.G. Gorbunova, A.Yu. Tsivadze // *Dalton Trans.* **2011**, 40 (43), 11474.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00968а) и совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (грант МК-212.2010.3).

## КОМПОЗИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО/ОБОЛОЧКА» КАК КОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

К.Э. Громан

*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4;  
e-mail: [kgrohmann@mail.ru](mailto:kgrohmann@mail.ru)*

В настоящее время создание систем направленной доставки лекарств является одной из наиболее актуальных и интересных задач, стоящих перед исследователями. Ее решение позволит снизить возникновения побочных эффектов и в то же время увеличить терапевтическую эффективность многих препаратов за счет их локального высвобождения.

В связи с этим становится необходимым создание наночастиц-контейнеров, способных высвобождать свое содержимое под влиянием различных факторов (рН, температуры среды и др.). Подобными свойствами обладают, например, мезопористые наночастицы кремнезема, характеризующиеся упорядоченной системой пор, размер и химию поверхности которых достаточно легко варьировать за счет изменения условий синтеза.

Кроме того, существует возможность использования частиц мезопористого  $\text{SiO}_2$  в качестве ядер при синтезе плазмонно-резонансных бифункциональных структур с диэлектрическим ядром и золотой или серебряной оболочкой, являющихся весьма перспективными термосенсибилизаторами лазерной гипертермии опухолей. Для таких структур существует возможность настройки локализованного поверхностного плазмонного резонанса на заданную длину волны, например в диапазоне 600-1100 нм, т.е. «окне прозрачности» биологических тканей. Под воздействием лазерного излучения оболочка разрушается, и загруженный препарат выходит в окружающее пространство.

Перед нами стояла задача получения водной дисперсии бифункциональных композитных наночастиц с серебряной оболочкой, ядра которых состоят из мезопористого диоксида кремния и представляют собой контейнеры для того или иного лекарственного препарата. Основные результаты работы состоят в следующем.

1. Методом темплатного синтеза были получены водные дисперсии мезопористых частиц  $\text{SiO}_2$  заданного размера.
2. Продемонстрирована возможность загрузки в поры таких частиц значительного количества препарата фотосенс, применяющегося для фотодинамической терапии опухолей.
3. Исследована возможность формирования на мезопористых ядрах  $\text{SiO}_2$  (в том числе содержащих фотосенс) серебряных оболочек заданной толщины риск.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ OLED-СТРУКТУР С БЕЛЫМ СПЕКТРОМ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

**А.В. Дмитриев, Д.А. Лыпенко, Е.И. Мальцев, А.В. Ванников**

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах  
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4;  
e-mail: [oleduff@mail.ru](mailto:oleduff@mail.ru)*

Создание принципиально нового поколения высокоэффективных источников освещения – актуальная проблема современности. Особое внимание уделяется получению новых высокоэкономичных твердотельных источников освещения большой площади. Ключевым элементом этих изделий является органический светоизлучающий диод (ОСИД), в англоязычной литературе – OLED. Успехи в развитии OLED-технологий напрямую связаны не только с уровнем фундаментальных исследований в области материаловедения, но и с совершенствованием технологических методов формирования OLED-структур. Несмотря на достигнутые успехи в синтезе новых высокоэффективных люминофоров, электронно-дырочных проводящих материалов, а также понимании природы процессов на межслойных границах многослойных OLED, структуры и свойств самих слоев, остаётся ряд фундаментальных и технологических задач, ждущих своего решения. Особое внимание направлено на поиск новых материалов и разработку технологических подходов к получению и формированию на их основе OLED-структур белого цвета свечения.

Лабораторная технология получения многослойных светодиодных структур адаптирована к замкнутой технологической линии на базе многоцелевого модульного комплекса MBRAUN.. Методом вакуумной сублимации проведена глубокая очистка синтезированных соединений. При использовании методики термического вакуумного испарения при давлении остаточных газов  $7 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. разработана технология формирования особо тонких инжекционных, транспортных и светоизлучающих слоев толщиной от 1 до 100 нм. Одновременно использован измерительный комплекс, обеспечивающий сбор и обработку данных об основных оптоэлектронных свойствах органических светодиодов.

В ходе работы получен и исследован ряд высокоэффективных белых светоизлучающих органических структур. Получены спектры фото- и электролюминесценции, а также вольтамперные и яркостные характеристики OLED-структур. В результате многочисленных экспериментов удалось получить гибридные многослойные структуры с рекордной величиной яркости излучения, превышающей  $3000 \text{ кд/м}^2$  при потенциале 8 В. Полученные значения координат цветности разработанных ОСИД-структур полностью соответствуют требуемым стандартам. Обсуждается механизм оптоэлектронных процессов в этих системах.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки в рамках работы «Перспективные источники света на основе органических светодиодов» (гос. контракт № 16.516.11.6072 от 28 апреля 2011)



## ДВУМЕРНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПЕНТАКОЗАДИИНОВОЙ КИСЛОТЫ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ТЕТРААМИНА

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

*Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)*

Создание современных функциональных материалов, сочетающих в себе как высокие прочностные характеристики, так и различные рецепторные, сенсорные, фотохромные свойства требует изучения новых двумерных наноструктурированных объектов объектов. В частности, проводящие полимеры являются перспективным материалом для применения в электронике вследствие сочетания своих электрических и механических свойств. В данной работе впервые были сформированы и изучены смешанные монослои на основе 10,12-пентакозадииновой кислоты (РСАс), способной к полимеризации при облучении с образованием проводящего полимера, и 1,4,7,10 – тетразациклододекана (циклена) – комплексообразователя для ряда переходных металлов. Для эффективной полимеризации РСАс, реагирующие молекулы должны находиться на расстоянии, соизмеримом с длиной образующейся С-С связи. В результате проведенных исследований были определены оптимальные условия формирования устойчивых смешанных монослоев с необходимыми структурными характеристиками (смешанный растворитель этанол/гексан (1/9), субфаза – водный трис-буфер с рН=7.5). Выбранные условия позволяют достичь требуемой плотности молекулярной упаковки монослоя, избегая его частичного разрушения и образования бислоев, что является обычно главной проблемой при работе с этими соединениями. Полимеризация ненасыщенного матричного компонента с получением  $\pi$ -сопряжённого полимера на основе РСАс и циклена проводилась с помощью УФ-облучения смешанного монослоя на поверхности водной субфазы с заданным значением рН. Для исследования проводящих свойств образующегося полимера ПЛБ на основе РСАс/циклен (1/4) переносили на поверхность кремния методом Ленгмюра – Блоджетт. Присоединяя электроды к поверхности кремния, измеряли латеральную проводимость. Для исследования влияния присутствия ионов металлов на величину проводимости, проводили аналогичные измерения для полимера РСАс/циклен (1/4), сформированного на поверхности водного раствора хлорида меди. Проводимость в этом случае оказалась существенно выше и составила  $10^{-5}$  См/м. В качестве альтернативного метода для измерения проводимости тонких плёнок использовали резистивную атомно-силовую микроскопию. ПЛБ на основе РСАс/циклен/Cu переносили на поверхность пиролитического графита. В результате были получены вольт-амперные характеристики для контакта кантилевера с поверхностью плёнки, используя которые можно рассчитать локальную проводимость полимера в поперечном направлении. Расчётная локальная проводимость для системы РСАс/циклен/Cu составляет порядка 100 См/м. Чрезмерно высокие значения вероятно связаны с особенностями строения полимера, высоким уровнем стекинга между слоями ПЛБ. Исследованная в данной работе смешанная система РСАс/циклен, представляет собой новый двумерный материал, перспективный с точки зрения его использования в наноразмерных устройствах различного назначения (миниатюрных сенсорах, переключателях и др.).

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АНТРАХИНОНОВОГО ПРОИЗВОДНОГО МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИАМИНА С КАТИОНАМИ МЕДИ В РАСТВОРАХ И МОНОСЛОЯХ

**Е.В. Ермакова, Е.Р. Ранюк, А.Г. Бессмертных-Лемён, В.В. Арсланов**

*Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)*

Работа колориметрических сенсоров, используемых для определения ионов токсичных и биологически значимых металлов предусматривает растворимость в воде их основного элемента – комплексообразователя. Проблема совмещения лиганда с водными растворами решается путем введения в уже готовую для работы молекулу-хозяина гидрофильных групп, не всегда полезных с точки зрения выполнения основных функций сенсора. В тоже время молекулы, непригодные с позиций водных колориметрических сенсоров, т.е. нерастворимые в воде, могут быть включены в пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Для формирования пленок ЛБ используют прекурсоры – монослои Ленгмюра, наносимые на поверхности водных растворов аналитов, что также позволяет оценить эффективность работы нерастворимых в воде молекул хромоионофоров.

В настоящей работе методами поверхностных весов Ленгмюра, спектрофотометрии растворов и оптоволоконной спектрофотометрии монослоев *in situ* на поверхности раздела воздух/вода исследованы комплексообразующие свойства лиганда на основе макроциклического полиамина (ионофорная функция) и антрахинона (сигнальная функция).

Показано, что лиганд формирует устойчивые монослои на поверхности водных растворов, причем структура и фазовое состояние монослоя определяются значением рН субфазы и ее составом. Для каждого состояния пленки предложена схема строения монослоя (ориентации молекул). Установлено, что для слабокислых рН субфазы протонирование аминогрупп лиганда обеспечивает перпендикулярную поверхности ориентацию антрахиноновых фрагментов и их агрегацию, тогда как для щелочных рН хромофорная группа располагается параллельно поверхности субфазы и молекулы не агрегируют. Катионы  $\text{Cu}^{2+}$ , введенные в водную субфазу, не связываются монослоем лиганда при любых рН субфазы. На водной субфазе, содержащей 20% метанола, между лигандом в монослое и катионами меди образуется комплекс с характеристической полосой в спектре отражения, батохромно смещенной на десятки нм относительно полосы лиганда.

---

Работа выполнена в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН.

## РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОЛИГОПЕПТИДОВ

**И.Г. Ефимова<sup>а</sup>, М.А. Зиганшин<sup>а</sup>, В.В. Горбачук<sup>а</sup>, С.А. Зиганшина<sup>б</sup>,  
А.А. Бухараев<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань;*

<sup>б</sup>*Физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Казань;*

*e-mail: [iefimova@ksu.ru](mailto:iefimova@ksu.ru)*

Разработка новых пористых наноматериалов на основе олигопептидов с требуемой топологией и сорбционными свойствами позволит существенно продвинуться в создании новых биосовместимых наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами, представляющих значительный интерес для химической технологии, экологии и биомедицины.

В настоящей работе исследовались рецепторные свойства олигопептидов L-аланил-L-валина, L-валил-L-аланина, L-валил-L-валина и L-лейцил-L-лейцил-L-лейцина, находящихся в тонких пленках, по отношению к парообразным органическим соединениям («гостям») с помощью метода кварцевых микровесов (QCM). Изменение морфологии 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 в целом уменьшается с ростом размеров молекул сорбатов. Показано, что при формировании тонкой пленки трипептида L-лейцил-L-лейцил-L-лейцина и дипептида L-валил-L-валин из раствора в метаноле на поверхности пленки образуются микро- и нанокристаллики. А в случае дипептидов L-аланил-L-валин и L-валил-L-аланин исходная пленка ровная и гладкая.

Установлено, что в результате связывания относительно крупных и/или гидрофобных молекул происходит необратимое изменение морфологии пленки дипептидов L-аланил-L-валин и L-валил-L-аланин, 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. Значительные изменения морфологии пленки при сорбции крупных молекул «гостей» наблюдаются и в случае дипептида L-валил-L-валин.

---

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 09-03-97011-р\_поволжье, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы Госконтракт №П2345

## ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ БИОМИМЕТИЧЕСКАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ЛИПИДНОЙ МАТРИЦЫ, МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО РЕЦЕПТОРА И СИГНАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЫ

**А.И. Жамойтина<sup>1</sup>, У. Sauerwein<sup>2</sup>, В. König<sup>2</sup>, М.А. Калинина<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)*

<sup>2</sup>*Institut fuer Organische Chemie Universitaet Regensburg GERMANY*

Использование кооперативной самоорганизации молекулярных фрагментов на поверхности раздела фаз воздух/вода в качестве супрамолекулярного дизайна биомиметических ансамблей представляет собой новую важную область химии наноразмерных систем. Целью данной работы является создание прототипа супрамолекулярного устройства на основе липидной матрицы (дистеароилфосфатидилхолин DSPC), в которой рецептор (бис-циклический цинковый комплекс полиамина циклена  $Zn_2BC$ ) катализирует гидролиз пирофосфатного субстрата (бис-нитрофенил фосфата BNPP), что в свою очередь, вызывает изменение оптических характеристик сигнальной молекулы (карбофлуоресцеина). Эту идея была реализована с помощью метода монослоев Ленгмюра, который обеспечивает предорганизацию компонентов мембраны и позволяет контролировать межмолекулярные расстояния и ориентацию.

Методами оптоволоконной спектроскопии поглощения и флуоресценции установлено, что каталитическая активность рецептора, иммобилизованного в липидной матрице, возрастает на порядок по сравнению с каталитической активностью монослоя чистого рецептора при гидролизе BNPP. Выявлено увеличение квантового выхода флуоресценции флуорофора в липидной матрице по сравнению с монослоем чистого компонента, а также продемонстрирована высокая чувствительность смешанной системы флуорофор-липид в присутствии фосфата в субфазе. Показано, что в смеси рецептор-сигнальная молекула в результате взаимодействия компонентов подавляется каталитическая функция рецептора и сигнальная функция флуорофора, что говорит о необходимости иммобилизации активных компонентов в липидной матрице. Показано, что трехкомпонентный монослой состава 1%  $Zn_2BC$  – 5%Fluor – 94%DSPC является сигнально-каталитической системой с оптическим откликом на образование продукта каталитического гидролиза органического фосфата.

Исследованные двумерные системы могут быть использованы в качестве компактных и высокоэффективных планарных элементов химических сенсоров для физиологически важных фосфатосодержащих молекул, биомиметических моделей, воспроизводящих процессы молекулярного распознавания, катализа и отклика в биосистемах.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА ПОЛИАНИЛИНОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ

**А.А. Исакова<sup>а</sup>, В.Ф. Иванов<sup>а</sup>, В.А. Тверской<sup>б</sup>, И.А. Коршунова<sup>б</sup>,  
А.В. Ванников<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах  
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
<sup>б</sup>МИТХТ, 119571, Москва, проспект Вернадского, д.86;  
e-mail: [secp@elchem.ac.ru](mailto:secp@elchem.ac.ru); [Isakova\\_Aleks@list.ru](mailto:Isakova_Aleks@list.ru)

Одним из приоритетных направлений развития нанотехнологии является поиск новых перспективных методов и приемов, направленных на модифицирование материалов на разных уровнях их структурной организации (вплоть до молекулярного) с целью создание новых веществ с заданными свойствами, значительно превосходящими свойства их современных аналогов, а также исследование физико-химических свойств этих материалов. Большое внимание уделяется работам по созданию мембранных композитных материалов, в том числе композитов, где одним из компонентов являются проводящие полимеры, например полианилин (ПАНи). В настоящей работе представлены результаты исследования синтеза ПАНи на пленках полиэтилена с интеркалированной гибкоцепной полистиролсульфокислотой (ПАНи/ПЭ-ПССК). Синтез ПАНи на пленках ПЭ-ПССК проводился методом встречной диффузии. Для исследования процессов полимеризации анилина *in situ* применялся метод электронной спектроскопии. В процессе формирования композиционного материала ПАНи/ПЭ-ПССК, также как и в случае синтеза ПАНи/ПССК, наблюдается формирование основных полос поглощения ПАНи (~430 нм, ~600 нм, ~750-780 нм). Была выявлена корреляционная зависимость между содержанием сульфогрупп в матрице ПЭ-ПССК и скоростью полимеризации анилина, а также физико-химическими свойствами и морфологией конечных продуктов. Показано, что скорость полимеризации анилина уменьшается с увеличением толщины матрицы и уменьшением концентраций исходного полимеризационного раствора. Показано, что полученные композитные пленки могут быть использованы в качестве перспективных материалов при создании пленочных сенсорных устройств.

---

Работа выполнена при частичной финансовой поддержки Гранта Президента РФ №882.2011.3

## ТЕСТИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ *IN VITRO* С ПОМОЩЬЮ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЬНЫХ СРЕД

**Е.С. Климашина**

*Московский государственный университет, Факультет наук о материалах,  
119991, Москва, Воробьевы горы, МГУ, д.1-73;  
e-mail: [klimashina@inorg.chem.msu.ru](mailto:klimashina@inorg.chem.msu.ru), [alenaakovaleva@gmail.com](mailto:alenaakovaleva@gmail.com)*

Одним из важных направлений современного неорганического материаловедения является разработка материалов для медицины - биоматериалов. Биоматериалы на основе фосфатов кальция широко используются для восстановления и замены костной ткани после различных травм, операций, для исправления челюстно-лицевых дефектов, а также после удаления раковых клеток в силу сходства химического состава. Наряду с «естественным» имплантатами, находят применение и искусственно синтезированные биоматериалы различного типа.

Практически важная процедура оценки такой интегральной характеристики биоматериала как «биоактивность» подразумевает тестирование *in vivo*. Такая процедура является дорогостоящей, требует больших временных затрат, сопряжена с риском, требует больших временных затрат, сопряжена с риском, её моральный и законодательный аспекты недостаточно проработаны и по сей день.

В силу указанных обстоятельств целью данной работы является подбор, разработка, усовершенствование и апробация методики приготовления модельных сред, позволяющих на раннем этапе, т.е. на доклинической стадии, ранжировать материалы по степени биоактивности в ходе выполнения относительно простых экспериментов *in vitro*. Основная задача - проверка адекватности методики оценки биоактивности материалов в модельных условиях. Для улучшения биоактивности на заключительном этапе работы биомиметические растворы планируется использовать для получения биосовместимых изолирующих покрытий на поверхности токсичных/инертных материалов.

В настоящее время, для такой характеристики как биоактивность активно используют модельные среды, максимально близкие по химическому составу, рН, температуре и другим характеристикам к условиям функционирования в организме. В качестве модельной среды в последнее время широко используется SBF-раствор (англ. *synthetic body fluid*). Этот раствор идентичен по своему химическому составу (концентрации ионов) человеческой межтканевой жидкости (плазме крови), рН=7.4.

Указанные эксперименты призваны моделировать реальные процессы в организме человека – растворение материала и осаждение ГАП на поверхности материала из растворов, подобных жидкостям организма. Результаты демонстрируют применимость метода модельных реакций для предварительной оценки биоактивности материалов, в том числе кальцийфосфатных. Главной составляющей является оценка поведения неорганической фазы, а также композитов и керамики в растворной среде организма, моделирующей межтканевую жидкость.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК

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

*\*ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,  
г. Иваново, Россия;*

*Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов  
им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия;*

*e-mail: [ova@isc-ras.ru](mailto:ova@isc-ras.ru)*

Композиты полимеров с наночастицами углерода – фуллеренами – перспективны для практического применения в качестве сенсоров, сорбентов, катализаторов. Однако физико-химические и структурные свойства фуллеренсодержащих полимерных систем изучены недостаточно.

Цель данной работы состояла в исследовании структуры и термодинамических свойств композиционных материалов на основе полистирола, допированных  $C_{60}$ .

Модификацию полистирола наночастицами углерода проводили путем растворения отдельно навесок полимера и фуллерена  $C_{60}$  в о-ксилоле с последующим смешением этих растворов в необходимой пропорции. Содержание  $C_{60}$  в композите варьировали от 0.01 % до 0.1 % (масс.). Пленки получали методом полива полимерного раствора на стеклянную подложку с дальнейшей выдержкой до полного испарения растворителя.

Методом дифракции рентгеновских лучей исследованы структурные характеристики полистирольных композитов. Обнаружено, что в фуллеренсодержащих пленках присутствуют структуры с межплоскостными расстояниями 3.9 Å. На основании данных малоугловой рентгенографии выявлено, что во всех исследованных системах полимерные цепи имеют персистентный характер (значения персистентной длины и сегмента Куна изученных композитов составляют 1.27 нм и 2.54 нм, соответственно). Методом ДСК определены температура стеклования и удельная теплоемкость полученных пленочных материалов в температурном интервале 20÷150°C. Установлено, что концентрационные зависимости указанных величин имеют минимум при содержании фуллеренов в композите 0.01÷0.02 масс. %. Высказано предположение, что при малых концентрациях наполнителя имеет место явление пластификации полистирола фуллеренами, проявляющееся в ослаблении межцепного взаимодействия в полимере. При увеличении концентрации фуллеренов в пленке выше 0.01÷0.02 масс. % доминирующим становится эффект взаимодействия молекул  $C_{60}$  с полистирольными цепями.

## КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИНЧАТЫХ ЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ, ОБЛАДАЮЩИЕ МАГНИТОЗАВИСИМЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

**С.Е. Кушнир<sup>1</sup>, Д.С. Кошкодаев<sup>1</sup>, Д.М. Зуев<sup>1</sup>, А.И. Гаврилов<sup>1</sup>,  
П.Е. Казин<sup>1,2</sup>, Ю.Д. Третьяков<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Московский государственный университет, Факультет наук о материалах,  
119991, Москва, Воробьевы горы, МГУ, д.1-73;  
e-mail: [kushnirsergey@gmail.com](mailto:kushnirsergey@gmail.com)*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет, Химический факультет,  
119991, Москва, Воробьевы горы, МГУ, д.1-3.*

Под действием внешнего магнитного поля частицы магнитной жидкости ориентируются, изменяя таким образом оптические свойства жидкости. В случае ориентации анизотропных частиц возникает эффект линейного дихроизма, т.е. зависимость оптического поглощения жидкости от взаимной ориентации плоскости поляризации (**P**) света и вектора напряжённости приложенного магнитного поля (**H**). Чем больше анизотропия формы частиц и степень их ориентации, тем сильнее проявляется эффект дихроизма, который можно количественно описать как соотношение оптических плотностей при перпендикулярной и параллельной ориентации **P** и **H**. Частицы магнитотвёрдого гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  обычно обладают пластинчатой формой и под действием магнитного поля ориентируются перпендикулярно силовым линиям. В тоже время синтез стабильных коллоидных растворов на основе магнитотвёрдых частиц гексаферрита представляет проблему, вследствие их термодинамической нестабильности.

Целью данной работы являлась разработка методики синтеза коллоидных растворов гексаферрита стронция, проявляющие зависимость оптического пропускания в магнитном поле, и исследование их свойств.

Для полученных коллоидных растворов максимальное отношение оптической плотности в различных направлениях при 550 нм в поле 114 Э составляет 3,8, при этом оптическое пропускание (при длине оптического пути 1 см) изменяется в 2 раза уже в поле 3,5 Э. Время реакции такой системы на магнитное поле составляет менее 1 мс. Подобные магнитные жидкости могут применяться в оптических модуляторах и детекторах магнитного поля.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (16.740.11.0201) и РФФИ (грант №10-03-00694 и №11-08-01256).



## ВЛИЯНИЕ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

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

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах  
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [van@elchem.ac.ru](mailto:van@elchem.ac.ru)*

Анализ фотоэлектрических, ФР и нелинейно-оптических свойств показал, что введение цианинового красителя с высоким сродством к электрону (низким потенциалом восстановления) в композит ПВК/SWCNT приводит к двукратному увеличению фактора усиления  $g_0$  и, следовательно, к увеличению коэффициента двулучевого усиления  $\Gamma$ . При этом квантовая эффективность образования свободных носителей заряда возрастает почти в 14 раз. Эти эффекты связаны с захватом красителем электронов в фотогенерированных электрон-дырочных парах ПВК<sup>+</sup>...SWCNT<sup>-</sup>. Это снижает вероятность обратной рекомбинации, что приводит к увеличению числа свободных дырок в ПВК. Кроме этого, захват электрона красителем уменьшает длину пробега электрона, что приводит к увеличению фазового сдвига  $\psi$  в направлении движения дырок. Введение красителя приводит к снижению объемной восприимчивости в 5 раз.

Коэффициент двухлучевого усиления и полезный коэффициент равны  $\Gamma = 80 \text{ см}^{-1}$  и  $\Gamma - \alpha = 70 \text{ см}^{-1}$ , соответственно, при поле  $E_0 = 100 \text{ В/мкм}$  и  $I(0)_1 = I(0)_2 = 0.24 \text{ Вт/см}^2$ . Предосвещенное (воздействие лазера 633 нм в полосе поглощения красителя перед измерением ФР свойств) приводит к дальнейшему почти двукратному увеличению фактора усиления, по-видимому, вследствие заполнения глубоких дырочных ловушек и увеличения длины пробега дырок до захвата.

### Литература

1. Ванников А.В., Гришина А.Д. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С.531-549.
2. 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.
3. Ванников А.В., Ruchwalski R.W., Гришина А.Д., Перешивко Л.Я., Кривенко Т.В., Савельев В.В., Золотаревский В.И. // Оптика и спектроскопия 2005, Т. 99.№ 4, С. 672–677.

---

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-00260), Программы отделения химии и наук о материалах в 2011 г (проект № 3)

## ПРОТОТИПЫ НОВЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ФЕНАНТРОЛИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

**А.Г. Мартынов<sup>1,2</sup>, Ю.Г. Горбунова<sup>1,2</sup>, Ж.-П. Соваж<sup>3</sup>, А.Ю. Цивадзе<sup>1,2</sup>**

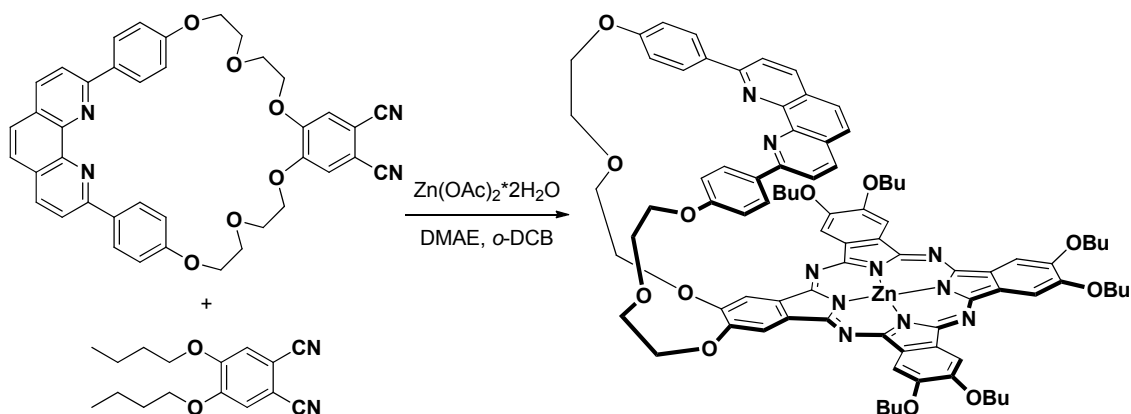
<sup>1</sup>Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [Martynov.Alexandre@gmail.com](mailto:Martynov.Alexandre@gmail.com)

<sup>2</sup>ИОНХ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31;

<sup>3</sup>Институт супрамолекулярной инженерии (Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaires), Страсбург, Франция.

Для направленного получения молекулярных устройств широко применяется самосборка молекулярных компонент, индуцированная ионами переходных металлов за счет их связывания с макроциклическими лигандами на основе фенантролинов. В частности, такой подход был использован для получения различных катенанов и ротаксанов, содержащих в своем составе порфирины и их металлокомплексы для моделирования процессов электронного транспорта и фотосинтеза в живых системах<sup>1</sup>. Вместе с тем, молекулярные ансамбли, построенные из фталоцианинов, функционализированных фенантролин-содержащими макрогетероциклическими лигандами, до настоящего времени описаны не были.

Нами синтезирован новый прекурсор для получения таких фталоцианинов - макрогетероциклический фталонитрил, содержащий фрагмент 2,9-ди(4-гидроксифенил)-фенантролина. На основе полученного нитрила были синтезированы симметричный и несимметричный фталоцианинаты цинка  $Zn[(Mc)_4Pc]$  и  $Zn[(BuO)_6(Mc)Pc]$ . Характерной особенностью синтезированных соединений, установленной на основании анализа спектров ЯМР ( $^1H$ - $^1H$  ROESY и  $^1H$  DOSY), является свернутая конформация макроциклических заместителей, обеспечивающая внутримолекулярное взаимодействие между  $\pi$ -системами фталоцианина и фенантролиновых фрагментов.



### Литература

1. Sauvage J.-P., Collin J.-P., Faiz J.A., Frey J., Heitz V., Tock C., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2008, 12(8), 881

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-93117-НЦНИЛ\_а), Европейской исследовательской ассоциации SUPRACHEM и гранта МК-3595.2011.3.

## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА ПЕРВИЧНЫМИ И ВТОРИЧНЫМИ ДИАМИНАМИ

**Е.А. Михалицына, В.С. Тюрин, И.П. Белецкая**

Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [silwija@mail.ru](mailto:silwija@mail.ru)

Получение новых материалов на основе функционализированных порфиринов металлов, обладающих уникальными оптическими, структурными и фото-химическими свойствами, является перспективным направлением современной химии супрамолекулярных систем и нанотехнологии. Самосборка строительных блоков за счёт слабых нековалентных связей обеспечивает быстрый и эффективный способ получения материала с заданными свойствами.

Наша работа посвящена синтезу и изучению свойств новых супрамолекулярных агрегатов на основе порфириновых макроциклов, функционализированных ди- и полиаминами. Целевые соединения были получены путём Pd-катализируемой реакции аминирования по Бухвальду - Хартвигу 5-(4'-бромфенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диамил (**ZnP,1**) и 5,15-ди(4'-бромфенил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраамил (**ZnP,2**) порфиринов цинка со вторичными диаминами (этилендиамин, N,N-диметилэтилендиамин, пиперазин, диаза-18-краун-6 эфир) и полициклическими аминами (циклен). В качестве катализатора использовали Pd(dba)<sub>2</sub> (8 мол. %), лиганд BINAP ((±)-2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил) (16 мол. %) или DavePhos (16 mol %) (Рис.1).

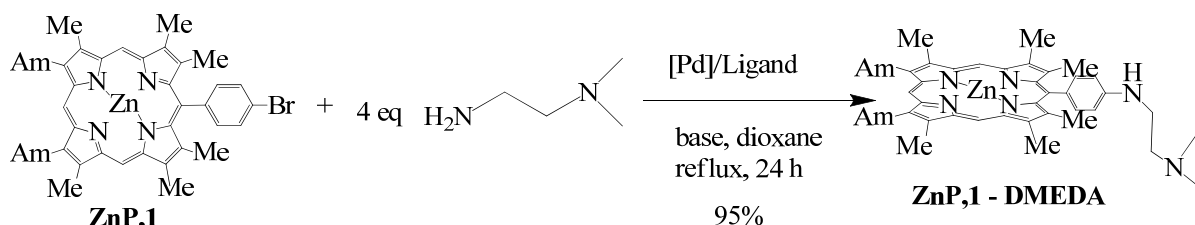


Рис.1. Pd – катализируемая реакция аминирования мезо-бромфенилпорфирината цинка **ZnP,1** N,N - диметилэтилендиамином

Ди- и полиамины, введённые в фенильное кольцо в мезо-положение порфирината цинка, могут приводить к самосборке порфириновых фрагментов друг с другом и образованию димерных и полимерных агрегатов за счёт аксиальной координации “head-to-tail” (Рис.2).

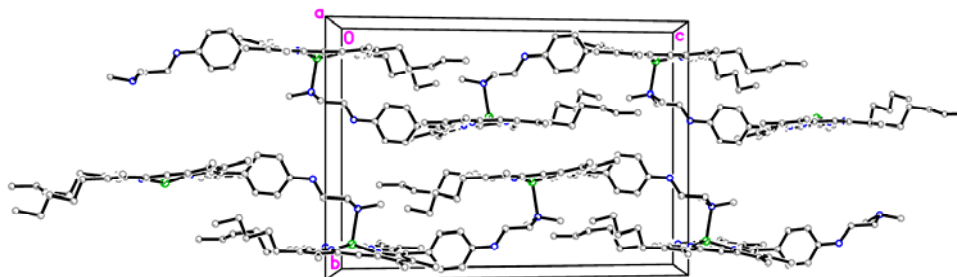


Рис. 2. Полимерные агрегаты аксиально координированных молекул **ZnP,1-DMEDA**

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ГИБКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КИСЛОТ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ИХ СМЕСЕЙ

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

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных системах ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [Gribkova@elchem.ac.ru](mailto:Gribkova@elchem.ac.ru); [olgaomelchenk@yandex.ru](mailto:olgaomelchenk@yandex.ru)*

В работе исследована матричная полимеризация анилина в присутствии индивидуальных полисульфокислот с различным строением и гибкостью полимерной цепи и их смесей, изучены свойства образующихся интерполимерных комплексов полианилина (ПАНИ). Синтез ПАНИ проводили в присутствии гибкоцепных поликислот: поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты) (ПАМПСК) и полистиролсульфокислоты (ПССК), полужесткоцепного поли-*n,n'*-(2,2'-дисульфокислота)дифениленизофталамида (изо-ПАСК), жесткоцепного поли-*n,n'*-(2,2'-дисульфокислота)дифенилентерефталамида (тере-ПАСК) и их смесей. Обнаружено, что при проведении полимеризации анилина в присутствии смесей ПАМПСК с изо-ПАСК и ПАМПСК с тере-ПАСК более жесткоцепная поликислота оказывает доминирующее влияние на характер протекания синтеза и свойства образующихся комплексов ПАНИ. Методами вискозиметрии и ИК-спектроскопии показано, что причиной доминирующего влияния более жесткоцепной поликислоты является межмолекулярное взаимодействие в смеси поликислот, приводящее к изменению конформационного состояния гибкоцепной поликислоты. Способность поликислот к взаимодействию определяется наличием функциональных групп в составе поликислот и достаточной гибкостью цепи макромолекулы, позволяющей гибкоцепной поликислоте занимать оптимальное положение и участвовать во взаимодействии.

В случае проведения полимеризации анилина в присутствии смесей ПССК с тере-ПАСК и изо-ПАСК с тере-ПАСК протекание процесса синтеза ПАНИ и свойства образующихся интерполимерных комплексов ПАНИ определяются более гибкоцепной поликислотой. Это, вероятно, связано с тем, что в данных смесях отсутствует взаимодействие между поликислотами, о чем также свидетельствуют вискозиметрические исследования.

Направленное регулирование свойств образующихся комплексов полианилина при изменении состава смесей поликислот открывает широкие возможности для их практического применения.

## ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА НАНОУГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ТЕМПЛАТЫ ИЗ НАНОВОЛОКНИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.С. Погосян

*Лаборатория кинетики и динамики адсорбции ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [logos81@inbox.ru](mailto:logos81@inbox.ru)*

Углеродные мезопористые адсорбенты обладающие узким распределением пор по размеру представляют значительный интерес как для использования в качестве электродов для топливных элементов, так и для адсорбции крупных молекул (белков, красителей и различных полимеров). В настоящее время активно развивается матричный или темплатный метод получения таких адсорбентов. С этой целью специально синтезированные нанонити оксида алюминия (диаметром 5 нм) были покрыты слоем полимерного прекурсора углерода, после чего провели пиролиз полученного композита.

Затем матрицу из оксида алюминия удалили растворением. В лаборатории кинетики и динамики адсорбции Института физической химии и электрохимии РАН разработана методика и создана установка для получения новой переходной формы оксида алюминия, представляющий собой монолитный аэрогель, образованный из нанонитей аморфного оксида алюминия. Ранее было показано, что рост аэрогеля происходит через амальгамный слой ртути на поверхности пластинки чистого алюминия при постоянной влажности и температуре. Полученный монолитный аэрогель оксида алюминия представляет собой белый опалесцирующий материал, имеющий форму основания исходной пластинки алюминия. Установлено, что полученный монолитный аэрогель имеет «войлочную» структуру из переплетенных между собой нанонитей диаметром 5 нм оксида алюминия, имеющих состав  $Al_2O_3 \cdot 4H_2O$ .

Композит из аэрогеля оксида алюминия, пропитанного прекурсором – сахарозой, фурфуролиловым спиртом или нефтяным пеком и его раствором в бензоле был подвергнут пиролизу. После удаления матрицы из оксида алюминия растворением в спиртовом растворе щелочи были исследованы некоторые физико-химические свойства полученных углеродных материалов. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии получены электронно-микроскопические снимки синтезированных образцов. Параметры пористой структуры определены из измеренных (ASAP 2020-MP Micromeritics, USA) изотерм низкотемпературной адсорбции паров азота и сравнены с данными РФА и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Рентгенограммы измеряли в вакууме на специализированном дифрактометре SAXSess (Anton Paar, Austria). Адсорбция паров воды исследована для определения количества первичных адсорбционных центров углеродных материалов. Изучена подвижность протонов воды в пористой структуре полученных углеродных материалов методом импульсных градиентов ЯМР. Структура и химическое состояние поверхности полученных углеродных материалов были исследованы спектральными методами.

Полученные углеродные материалы имели различную пористую структуру в зависимости от природы используемого прекурсора углерода. Если источником углерода была сахароза, то наноуглеродный материал (НУМ) является ультрамикропористым с узкими микропорами. Из фурфуролилового спирта получен НУМ имеющий супермикропоры. При использовании в качестве прекурсора нефтяного пека получен однороднопористый материал имеющий исключительно супермикропоры. При изменении условий синтеза также получен мезопористый НУМ. В работе проведено сравнение методов определения параметров пористой структуры НУМ на основе адсорбционных данных и метода криопорометрии ЯМР (для области мезопор).

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСМОСА НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

**А.С. Потапов<sup>1,2</sup>, А.В. Беляев<sup>1,2</sup>, В.А. Лобаскин<sup>3</sup>, О.И. Виноградова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,  
Москва. 119992, Ленинские горы, д.1 стр.2;

<sup>2</sup>ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

<sup>3</sup>School of Physics at University College Dublin (UCD), Belfield, Dublin 4, Ireland.  
e-mail: [alexandrows@mail.ru](mailto:alexandrows@mail.ru)

На границе жидкость-газ всегда присутствует избыточный поверхностный заряд, что было экспериментально доказано в [1]. При электроосмотическом течении жидкости адсорбированный поверхностный заряд подвижен. Её динамика описывается уравнением Стокса:  $\eta \nabla^2 \vec{U} = -\rho_e \vec{E}$ . Нами были предложены граничное условие для описания подвижности заряда:  $\eta \partial_y U - q_H E_0 = 0$ , которое показывает, что при адсорбции зарядов на границе сред, в присутствии внешнего поля, на эту границу будет действовать дополнительная электростатическая сила, которой нельзя пренебречь.

Для проверки данного предположения была смоделирована система, состоящая из твердого нижнего слоя, и верхнего газового слоя, между которыми помещен электролит, с помощью пакета программ ESPResSo (Extensible Simulation Package for Research on Soft matter) и компьютерного термостата Диссипативной Динамики Частиц на суперкомпьютере «Чебышев» МГУ.

Полученные в компьютерном эксперименте результаты профиля скорости жидкости были сопоставлены с теоретическими профилями скорости. На рисунке 1 видно, что теоретический и смоделированный профиль совпали, что подтверждает правильность описания поведения жидкости граничным условием, используемым в теории.

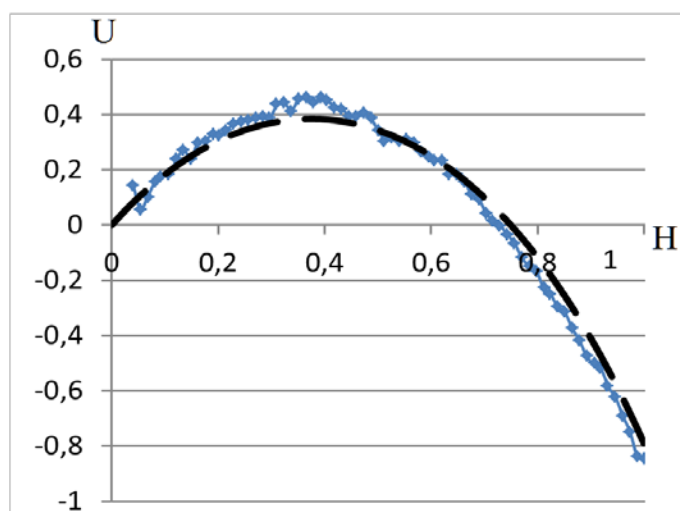


Рис. 1. Пример теоретического (пунктир) и смоделированного профиля скорости.

### Литература

1. A.S. Najafi, J.Drelich, A.Yeung, Z.Xu, J.Masliyah, aJ. Coll. Int. Sci. 308 (2007) 344–350

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР – РАСТВОРИТЕЛЬ – ОСАДИТЕЛЬ

**Т.П. Семёнов, А.А. Щербина, А.Е. Чалых**

*Лаборатория структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [setimka@yahoo.com](mailto:setimka@yahoo.com)*

Получение полимерных покрытий и мембран методом фазового распада широко используется в настоящее время. Однако, подбор технологических параметров формирования покрытия, таких как состав коагуляционной ванны, время осаждения, температурные режимы, осуществляется хаотично и случайно. Построение диаграмм в системах полимер-растворитель-осадитель и изучение кинетики структурообразования являются обязательным условием в технологии получения мембран и покрытий методом фазового распада. В настоящей работе исследована кинетика структурообразования в системе полимер-растворитель-осадитель, а также фазовое поведение компонентов данной системы.

В качестве высокомолекулярного компонента использовали полиамидокислоту на основе бензофенонтетракарбоновой кислоты и мета-фенилендиамина (ПАК-1) и на основе диангида пиромеллитовой кислоты и оксидианилина (ПАК-2). В результате получали растворы 30% масс. ПАК в ДМФА и 20% масс. ПАК-2 в ДМФА, которые далее концентрировали и разбавляли для получения информации о составах сосуществующих фаз в широком диапазоне концентраций. Исследования проводили методами рефрактометрии, оптической микроскопии и интерферометрии. В качестве осадителя использовали дистиллированную воду и ее смеси с ДМФА в широком концентрационном диапазоне (содержание ДМФА от 10 до 90% масс.).

Построены изотермические сечения (296К) фазовых диаграмм в системах ПАК-1 – ДМФА– вода и ПАК-2 – ДМФА– вода. Рассчитаны спинодальные кривые и определено положение критической точки, зон лабильных, метастабильных и истинных растворов. Рассмотрены и описаны движения фигуративной точки на концентрационном поле диаграммы в момент взаимодействия раствора полимера со смесевым осадителем.

Получены опытные образцы мембран в различных условиях осаждения. С помощью метода сканирующей электронной микроскопии проанализирована структура и морфология полученных мембран. Показано, что формирующиеся структуры зависят от жесткости осадителя. При снижении градиента концентраций на границе осадительная ванна – раствор ПАК в мембране наблюдается исчезновение крупных вакуолей и появляется простая пористая (ячеистая) структура с мономодальным распределением пор по размерам.

## СРЕДНЯЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА МЕЖДУ УЗЛАМИ СШИВКИ В ЭПОКСИ-АМИННЫХ ПОЛИМЕРАХ

**И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.И. Ролдугин**

*Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [s.i.n.\\_68@mail.ru](mailto:s.i.n._68@mail.ru)*

Для нескольких эпоксиаминных систем различного состава с сопоставимой молекулярной массой (ММ) эпоксидного олигомера (ЭО) и отвердителя дана оценка средней молекулярной массе между узлами сетки  $M_c$ , которая определялась по экспериментальным данным о температуре стеклования.

Показано, что известное уравнение Нильсена не позволяет оценить  $M_c$  для отверждающихся систем с сопоставимой ММ олигомера и отвердителя, а именно, не учитывает влияние природы и длины цепи отвердителя. Сочетанием уравнения Нильсена и уравнения Флори-Фокса, описывающих сшивание и удлинение полимерной цепи при отверждении, было получено уравнение, которое дает возможность оценить среднюю  $M_c$  для таких систем. Установлено, что константа, связывающая температуры стеклования отверждаемой и исходной (неотвержденной) эпоксиаминных смесей, зависит от природы эпоксиаминной системы и, прежде всего, по-видимому, от жесткости полимерной цепи между узлами сетки. Получены аналитические выражения для зависимости данной константы от температуры стеклования сшитой эпоксиаминной системы и разницы температур стеклования исходной (неотвержденной) и предельно отвержденной эпоксиаминной системы. Рассмотрена взаимосвязь  $M_c$  и некоторых свойств эпоксиаминных полимеров.

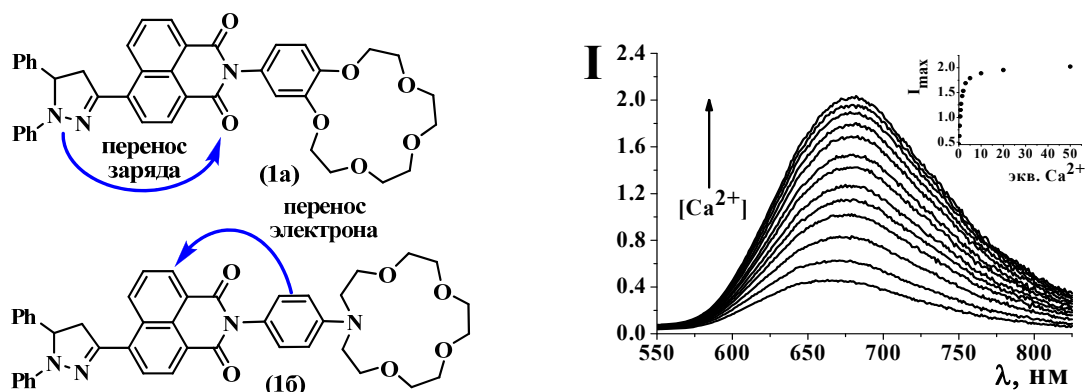


## СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ПИРАЗОЛИНИЛ-1,8-НАФТАЛИМИДА

**А.Н. Сергеева, П.А. Панченко, О.А. Федорова, Ю.В. Федоров**

*Институт элементарноорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
119991, Москва, ул. Вавилова, д.28;  
e-mail: [antonina@ineos.ac.ru](mailto:antonina@ineos.ac.ru)*

Органические люминофоры на основе имида нафталевой кислоты имеют большое практическое значение. Они широко используются в качестве красителей для природных и синтетических волокон, оптических отбеливателей, лазерных красителей, а также флуоресцентных маркеров в медицине и биологии. В последние годы на основе нафталимидов было разработано большое количество молекулярных устройств сенсорного типа, способных при связывании с ионом изменять свои спектральные флуоресцентные характеристики. В настоящей работе предложен синтез и исследование спектральных характеристик новых краунсодержащих производных 4-пиразолинилнафталимида (**1a**, **16**).



**Рис. 1.** Структуры полученных нафталимидов (**1a**, **16**). Спектрофлуориметрическое титрование раствора соединения (**16**) в ацетонитриле перхлоратом кальция.  $\lambda_{ex} = 490$  нм. Концентрация лиганда  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Верхний график показывает зависимость интенсивности флуоресценции в точке максимума от количества добавленных эквивалентов  $Ca^{2+}$ .

Методом оптической спектроскопии исследовано комплексообразование соединений (**1a**, **16**) с катионами металлов ( $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ ) в ацетонитрильных растворах. Показано, что связывание катионов  $Mg^{2+}$  бензокраунсодержащим производным (**1a**) сопровождается тушением флуоресценции, в случае 4-пиразолинилнафталимида (**16**), содержащего азакраун-эфирный фрагмент в *N*-арильном заместителе, при комплексообразовании с катионами  $Ca^{2+}$  наблюдалось разгорание флуоресценции (рис. 1). Наблюдаемые спектральные изменения связаны с протеканием процессов переноса заряда и электрона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-00041, 09-03-93116).

## УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ В ВЫСОКООРГАНИЗОВАННЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ НОВЫХ ДИФИЛЬНЫХ ХРОМОИОНОФОРОВ

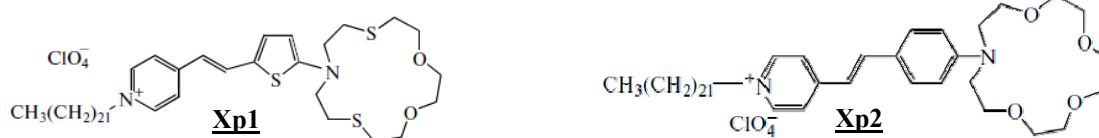
Д.А. Силантьева<sup>а</sup>, С.Л. Селектор<sup>а</sup>, О.А. Райтман<sup>а</sup>, О.А. Федорова<sup>б</sup>,  
Е.В. Луковская<sup>б</sup>, В.В. Арсланов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)

<sup>б</sup>МГУ им. Ломоносова, Химический факультет, Москва.

Тенденция к миниатюризации сенсорных устройств при повышении их эффективности требует разработки тонкопленочных наноструктурированных мембран, технология получения которых предусматривает управление организацией функциональных единиц.

В данной работе проведены исследования структуры и оптических свойств монослоев Ленгмюра дифильных хромоионофоров Хр1 и Хр2, содержащих краун-эфирные фрагменты. Показано влияние структуры монослоя на процессы распознавания катионов, а также возможность управления степенью и типом



агрегации. Установлено, что на катион-содержащей субфазе, а также в смешанном монослое на деионизированной воде благодаря ингибированию Н-агрегации повышается эффективность связывания катионов, комплементарных краун-эфирным фрагментам хромоионофора. Показано, что наиболее чувствительной к различным типам агрегации оптической характеристикой организованной планарной системы является флуоресценция монослоев Ленгмюра исследуемых красителей. Впервые обнаружено, что на субфазе, содержащей катионы металлов, в монослоях дифильных хромоионофоров при увеличении поверхностного давления происходит обратимое формирование эксимеров. Исследованы условия образования эксимеров и для  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  получены зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации катионов в субфазе. Обнаружено, что облучение монослоя при стационарном высоком давлении светом с длиной волны, соответствующей максимуму полосы поглощения, приводит к затуханию флуоресценции эксимеров и изменению спектра поглощения. Причем при последующей экспозиции монослоя под «жестким» УФ-излучением эксимеры восстанавливаются. Такое поведение системы, по-видимому, обусловлено обратимым протеканием в сжатом монослое реакции циклоприсоединения. Таким образом, полученные результаты указывают на возможность управления структурой ультратонких пленок хромоионофоров на жидкой подложке, а, следовательно, их физико-химическими и фотофизическими свойствами.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-93118) и Программы П18 Президиума РАН

## СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА С ДОБАВЛЕНИЕМ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

**С.Н. Степаненко, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников**

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

Исследована структура и особенности транспорта носителей заряда в пленках поли-N-винилкарбазола (ПВК), допированных одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ). Структура пленок была изучена с помощью малоуглового рентгеновского рассеивания, а поверхностная топография – с помощью атомно-силовой микроскопии. Результаты малоуглового рассеивания свидетельствуют о наличии конгломератов размерами 24 – 30 нм, а для концентрации 1% - появление второго пика в области 110 – 130 нм. Атомно-силовая микроскопия показала, что в тонких пленках образуются клубки из нанотрубок. Для пленок толщиной ~1 мкм клубки не наблюдались. Подвижность электронов и дырок в образцах времяпролетным (ВП) методом, а также рассчитывали по вольтамперным характеристикам стационарных токов. Согласно ВП измерениям, в пленках композиции ПВК и 0,21 мас. % ОУНТ дрейфовая подвижность электронов лежит в пределах  $(0,2 - 4,5) \times 10^{-6} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  и превышает подвижность дырок в 5 раз. Форма переходного тока свидетельствует о дисперсионном характере транспорта и электронов, и дырок. С увеличением концентрации ОУНТ от 0,21 до 0,46 мас. % проводимость пленок композиции возросла на два порядка величины, т.е. был достигнут порог перколяции проводимости. Предложена простая модель для описания транспорта носителей заряда в изученной полимерной системе и связь ее с изменением структуры пленок, за счет внесения нанотрубок.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ $\delta$ -Mn-СЛОЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВОЙ ЯМЫ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ $\text{InGaAs/GaAs}/\delta$ -<Mn> НА СИНГУЛЯРНЫХ И ВИЦИНАЛЬНЫХ ГРЯНЯХ GaAs

А.Д. Таланцев<sup>1</sup>, А.И. Дмитриев<sup>1</sup>, С.В. Зайцев<sup>2</sup>, Р.Б. Моргунов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка;  
e-mail: [artgtx32@mail.ru](mailto:artgtx32@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт физики твёрдого тела, РАН, г. Черноголовка;  
e-mail: [morgunov2005@yandex.ru](mailto:morgunov2005@yandex.ru)

Одним из ключевых направлений современной спинтроники является создание светодиодов, в которых возможно управление поляризацией излучаемого света. Один из способов создания такого светодиода – изготовление гетероструктуры, содержащей квантовую яму и магнитный слой. В данной работе исследовано влияние намагниченности  $\delta$ -легированного слоя марганца ( $\delta$ -Mn-слоя) на поляризацию фотолюминесценции квантовой ямы  $\text{GaAs/In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As/GaAs}$  в полупроводниковых гетероструктурах  $\text{InGaAs/GaAs}/\delta$ -Mn, выращенных на сингулярных и вицинальных подложках GaAs. Использование подложек GaAs (001): точно ориентированных и с отклонением  $3^\circ$  нормали к  $\delta$ -<Mn>-слою от направления [001], позволяло выращивать, соответственно, однородные и неупорядоченные ферромагнитные  $\delta$ -<Mn>-слои. Установлено, что в гетероструктурах, выращенных на точно ориентированных подложках, температурная зависимость намагниченности описывается законом  $T^{3/2}$  (Блоховский тип магнитного упорядочения). В гетероструктурах, выращенных на подложках с отклонением  $3^\circ$  нормали от направления [001] (vicinal), температурная зависимость намагниченности имеет ход, характерный для неупорядоченных ферромагнетиков (перколяционный тип магнитного упорядочения):

Зависимости степени поляризации фотолюминесценции от магнитного поля и спектры электронного спинового резонанса также чувствительны к типу ферромагнитного упорядочения в  $\delta$ -<Mn>-слое: в случае неупорядоченных  $\delta$ -<Mn>-слоёв линия ФМР, соответствующая резонансу в  $\delta$ -Mn-слое, существенно шире, чем таковая для упорядоченных слоёв. Несмотря на то, что в исследуемых гетероструктурах магнитный слой и квантовая яма отделены друг от друга, температурная зависимость поляризации фотолюминесценции квантовой ямы качественно повторяет температурную зависимость намагниченности  $\delta$ -Mn-слоя. Это даёт возможность, с одной стороны, управлять *величиной* поляризации излучения квантовой ямы, посредством *приложения внешнего магнитного поля*, и, с другой стороны, получать гетероструктуры с заданным *характером температурной зависимости* поляризации излучения квантовой ямы, посредством *выбора угла разориентации подложки*.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОДНОЙ «МАТЕРИНСКОЙ» СТРУКТУРЫ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМИ РАЗМЕРАМИ УПОРЯДОЧЕННЫХ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ

**В.В. Терехин**

*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [mendeleeveckm@mail.ru](mailto:mendeleeveckm@mail.ru)*

Так называемая «мягкая» литография является одним из наиболее удобных подходов к созданию наноструктур с заданным расположением элементов<sup>1</sup>. Нами разработан принципиально новый метод конструирования двумерных ансамблей наночастиц (НЧ), сочетающий диблоксополимерную мицеллярную литографию<sup>2</sup> и механическую деформацию пленки из двуосно-ориентированного полистирола (ПС). Он позволяет формировать высокоупорядоченный ансамбль НЧ металла с заданным расстоянием между ними, используя в качестве темплата монослой плотноупакованных мицелл дифильного диблоксополимера (ДБС), содержащих в ядрах прекурсор металла.

На первом этапе монослой гексагонально-упакованных мицелл сополимера переносится на поверхность ПС. Затем, за счет механического растяжения ПС-пластины расстояние между центрами мицелл увеличивается на необходимую величину. На заключительном этапе деформированный мицеллярный темплат используется для формирования упорядоченного ансамбля НЧ металла непосредственно на поверхности ПС-подложки путем обработки мицеллярной пленки в низкочастотной плазме. Показано, что в зависимости от характеристических размеров ансамблей (размера НЧ и расстояния между ними) существенно изменяются оптические свойства материала, что, в первую очередь, обусловлено взаимодействием локализованных плазмонных резонансов (ЛППР) соседних НЧ.

Кроме того, продемонстрировано, что положением ЛППР можно управлять, формируя серебряную оболочку разной толщины на затравочных НЧ Au, образующих ансамбль.

Таким образом, в совокупности эти два подхода позволяют конструировать из НЧ сложные одно- и двумерные структуры с варьируемыми геометрическими характеристиками и оптическими свойствами, которые могут быть использованы, например, в качестве сенсоров.

### **Литература**

1. Zhang J., Yang B. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 3411.
2. Spatz J.P., Mössmer S., Hartmann C. et al. *Langmuir*, 2000, **16**, 407.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 10-03-00834.

## БИОСОВМЕСТИМЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ МИКРОГЕЛИ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

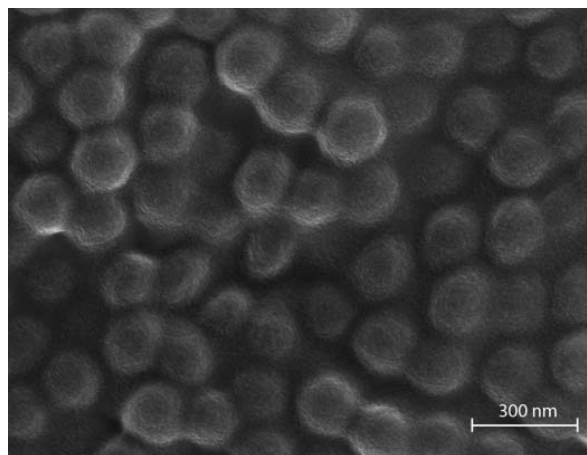
**С.С. Терехов, О.И. Виноградова**

*Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [sterekhoff@mail.ru](mailto:sterekhoff@mail.ru)*

Микрогели представляют собой новый класс частиц, представляющих собой сшитые гидрофильные полимеры [1]. Возможность введения в реакцию полимеризации мономеров различного типа открывает широчайший простор для создания наноматериалов с уникальными физико-химическими свойствами. Особый интерес представляют собой микрогели, содержащие заряженные мономеры. Получаемые полиэлектролиты находят широкое применение в качестве нанореакторов, химических и биологических сенсоров, имплантатов и, наконец, как средства для направленной доставки [2].

Нами были синтезированы два типа микрогелей, содержащие положительно и отрицательно заряженные мономеры N-винилимидазол и акриловую кислоту соответственно. Полученные наночастицы обладали крайне малой полидисперсностью (PDI около 0,02 по данным DLS). Варьируя состав и долю заряженного мономера, мы имеем возможность получать частицы в интервале 200-800 нм.

Одним из важнейших моментов в направленной доставке является контролируемое высвобождение лекарственного препарата. В случае полиэлектролитных микрогелей это достигается за счет протонирования/депротонирования ионогенных аминных или карбоксильных групп. Взаимное отталкивание ионов и осмотическое давление внутри сетки микрогеля приводят к его набуханию, что было показано нами при помощи измерений DLS.



*Рисунок: SEM микрогелей*

### Литература

1. Motornov M., Yu. Roiter, I. Tokarev, S. Minko Stimuli-responsive nanoparticles, nanogels and capsules for integrated multifunctional intelligent systems. *Progress in Polymer Science* 35 (2010) 174–211
2. Kabanov AV, Vinogradov SV. Nanogels as pharmaceutical carriers: finite networks of infinite capabilities. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2009; 48(30):5418-29.

## ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СТИРИЛГЕТЕРОЦИКЛОВ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦИКЛОДЕКСТРИНА

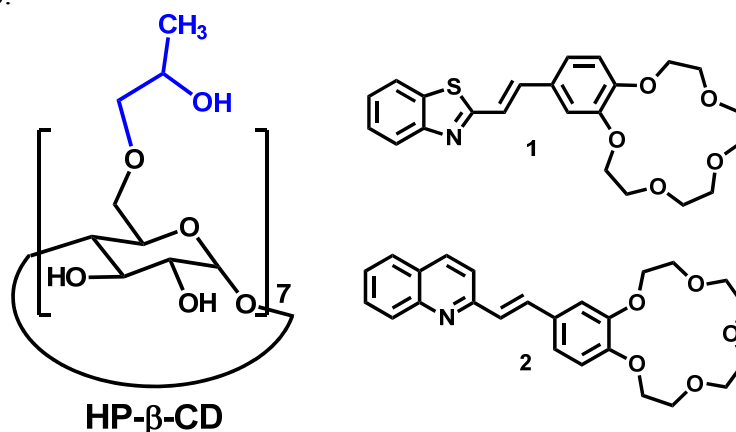
С.В. Ткаченко<sup>1</sup>, Е.Ю. Черникова<sup>2</sup>, Е.Н. Гулакова<sup>2</sup>, И.А. Годовиков<sup>2</sup>,  
Ю.В. Федоров<sup>2</sup>, О.А. Федорова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский Химико-Технологический Университет им Д. И. Менделеева,  
125047, Москва, Миусская пл., д.9;

<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
119991, Москва, ул. Вавилова, д.28;  
e-mail: [s.tkach.8@gmail.com](mailto:s.tkach.8@gmail.com)

Известно, что полость циклодекстрина является эффективной молекулярной ячейкой для проведения ряда химических реакций в воде – гидролиза амидов пенициллина и фениловых эфиров, расщепления диарилметилфосфатов, декарбоксилирования цианоацетатов, а также реакции Дильса-Альдера. Инкапсулирование позволяет модифицировать реакционную способность молекул-гостей, упрощая условия протекания химических превращений.

Целью данной работы является исследование протекающих под действием УФ-облучения фотохимических реакций соединений **1** и **2** в полости 2-гидроксипропил-β-циклодекстрина (HP-β-CD). Предполагается, что использование молекулярных ячеек циклодекстрина позволит проводить данные реакции в водном растворе с высокой эффективностью.



Методами оптической и 1D и 2D ЯМР-спектроскопии было изучено взаимодействие по типу «гость-хозяин» краунсодержащих стирилгетероциклов **1** и **2** с HP-β-CD в водном растворе. Методом спектрофлуориметрического титрования определен состав супрамолекулярных комплексов, рассчитаны константы устойчивости комплексов. УФ-облучение было использовано для фотохимической трансформации комплексов. Было установлено, что фотохимические превращения супрамолекулярных комплексов включают реакции *транс-цис*-фотоизомеризации и фотоциклизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00241-а и Государственных контрактов №№ 02.740.11.5221 и 16.740.11.0446 Министерства образования и науки Российской Федерации.

## **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,  
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4;  
e-mail: [m-protect@phych.e.ac.ru](mailto: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 формирование 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 вискеры и core-shell – структуры на основе железа с контролируемым в больших пределах размером.



## ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ, СОВМЕСТИМОСТЬ И АГРЕГАЦИЯ В СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА ЖИРНЫХ КИСЛОТ

**Т.А. Шерстнева, В.В. Арсланов**

*Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [pcss\\_lab@mail.ru](mailto:pcss_lab@mail.ru)*

Фазовое состояние природных и синтетических мембран во многом определяет их функциональные возможности. Установление взаимосвязи фазового поведения, структуры и динамики мембран является фундаментальной проблемой физической химии нано- и супрамолекулярных систем.

Важный аспект этого научного направления состоит в том, что природный объект (бислойная мембрана или ее один слой) может быть сопоставлен со своим искусственным аналогом с высокой степенью биомиметического соответствия благодаря использованию такого элегантного «молекулярного ассемблера», как метод монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт.

В большинстве работ по созданию и изучению мономолекулярных пленок и бислоев в качестве зонда используют поверхностно-активные производные пирена. Их применение для определения свойств таких мембран основано на анализе спектров эмиссии флуоресценции.

В настоящей работе на примере смешанных монослоев двух жирных кислот, одна из которых, содержащая пиренильную группу, выступает в 2D-слоях в качестве спектральной метки, впервые обнаружена высокая степень корреляции спектров отражения с фазовыми переходами и организацией монослоев этих ПАВ. Установлено, что в области фазового перехода смешанных монослоев наблюдаются наиболее высокие батохромные сдвиги спектральных полос отражения и наиболее значительные изменения формы и интенсивности этих полос. Продемонстрирована более высокая информативность спектров отражения монослоев по сравнению со спектрами флуоресценции. Впервые методом отражательной спектроскопии с использованием хромофора в качестве зонда определены концентрационные профили в диффузионной зоне 2-D системы.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа № 18) и РФФИ (Проект № 09-03-93118).

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

**А.В. Школин, А.А. Фомкин**

*Лаборатория равновесной адсорбции ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [shkolin@bk.ru](mailto:shkolin@bk.ru)*

Широко известно, что с изменением температуры изменяется и объем твердых тел в связи с несимметричностью результирующего потенциала взаимодействия атомов в их структуре. Данное явление широко изучено для непористых материалов, имеющих кристаллическую структуру. В то же время, исследования обратимой термической деформации пористых тел – адсорбентов, проводилось крайне мало. Особенно это касается жестких микропористых углеродных адсорбентов. Однако эти исследования крайне важны, т.к. при изменении объема происходит не только изменение свободного пористого пространства, но и меняется баланс сил в твердом теле, что приводит к существенному изменению поведения самого тела при адсорбции, и изменению термодинамических функций процесса адсорбции.

В работе проведены исследования обратимой термической деформации микропористых углеродных адсорбентов АУК и АР-В, в вакууме, в интервале температур от -25 до 300 С. Выбор адсорбентов связан с существенными различиями в их пористой структуре, что связано с методикой синтеза этих адсорбентов. Адсорбент АУК получен путем термохимического синтеза карбида кремния в потоке хлора, АР-В – путем парогазовой активации каменноугольной пыли и смолы. Данные электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, сравнительный анализ, анализ по ТОЗМ, а также представления о структуре образования адсорбентов позволили сделать вывод о структуре адсорбентов. АУК является микропористым адсорбентом с узким распределением пор по размерам, имеющим вюрцитоподобную структуру и высокую гетерогенность поверхности. АР-В микропористый адсорбент с широким распределением пор по размерам, с небольшим ( $0.04 \text{ см}^3/\text{г}$ ) наличием мезопор, имеющим графитоподобную структуру. Адсорбенты имеют следующие структурно-энергетические характеристики, определенные по ТОЗМ: АУК – удельный объем микропор –  $W_0 = 0.51 \text{ см}^3/\text{г}$ ; характеристическая энергия адсорбции –  $E = 29.0 \text{ кДж/моль}$ ; эффективная полуширина микропор –  $x_0 = 0.41 \text{ нм}$  и АР-В –  $W_0 = 0.26 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $E = 13.6 \text{ кДж/моль}$ ;  $x_0 = 0.88 \text{ нм}$ .

В результате работы установлено, что адсорбент АУК линейно расширяется с увеличением температуры и имеет коэффициент линейный коэффициент обратимой термической деформации  $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$  во всем исследованном температурном интервале. Адсорбент АР-В линейно расширяется в интервале температур от 40 до 300 С и имеет  $\alpha \approx 9 \cdot 10^{-5} \text{ 1/К}$ , а при температурах ниже 40 С коэффициент  $\alpha$  меняет знак, и при температурах ниже 5 С адсорбент сжимается с увеличением температуры.

Полученные результаты являются крайне важными для развития теории деформации микропористых адсорбентов, т.к. термическая деформация оказывает существенное влияние на поведение зависимостей адсорбционной деформации, и термодинамические функции процесса адсорбции, особенно в области высоких давлений. В работе на примере адсорбционных систем «АУК –  $\text{CH}_4$ » и «АР-В –  $\text{CH}_4$ » в интервале температур от -30 до 120 С и давлений от 0.2 Па до 6 МПа показано, что при температурах выше 40, т.е. в области линейного термического расширения адсорбента, качественные различия в поведении кривых не наблюдаются. В области отрицательного коэффициента  $\alpha$  для адсорбента АР-В наблюдается более выраженная область сжатия (при 0 С адсорбент АР-В переходит в область расширения  $\approx 10 \text{ МПа}$ , а АУК при 0.2 МПа).

## УЛЬТРАТОНКИЕ ПЛЕНКИ ДВУХПАЛУБНЫХ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

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

*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [cotique@gmail.com](mailto:cotique@gmail.com)*

Для эффективного использования уникальных возможностей сэндвичевых краунфталоцианинатов лантанидов, обусловленных их мультстабильностью, которая связана с большим числом обратимых редокс-превращений, необходимы исследования, направленные на выявление характера и природы таких превращений.

В данной работе получены и исследованы монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) двухпалубных тетра-15-краун-5-фталоцианинатов Pr, Tb, Lu и Ce, в последнем из которых металлоцентр способен принимать степень окисления +4. Ранее было установлено, что именно такую степень окисления атом церия проявляет в растворе, однако, проведенные *in situ* спектральные исследования показали, что после нанесения раствора комплекса на поверхность водной субфазы, спектр поглощения комплекса приобретает вид, характерный для соединения с 3-валентным металлоцентром, а при сжатии монослоя происходит обратное изменение спектра. Для комплексов Pr, Tb и Lu подобные изменения электронного спектра поглощения не наблюдаются. В сэндвичевых комплексах церия было впервые обнаружено явление индуцируемого латеральным давлением внутримолекулярного переноса электрона. Такое явление может найти применение в устройствах молекулярной электроники.

Спектро-электрохимические исследования ПЛБ комплексов Pr, Tb и Lu в диапазоне потенциалов от -0,3 В до 0,9 В позволили зарегистрировать 2 редокс-перехода и характеристические спектры нейтрального, восстановленного и окисленного состояний комплексов. Для ПЛБ комплекса церия в том же диапазоне потенциалов было обнаружено 3 редокс-перехода, один из которых обусловлен изменением степени окисления металлоцентра. Установлено, что при восстановлении всех исследуемых пленок спектры комплексов претерпевают однотипные изменения. Подробное сканирование потенциала показало, что для всех комплексов в диапазоне потенциалов 0,1 - -0,3 В спектры поглощения изменяются монотонно и не имеют изобестических точек. Однако при этом спектры не принимают вид характерный для восстановленных форм комплексов. По-видимому, при этих потенциалах происходит только первая стадия восстановления, в ходе которой образуются промежуточные соединения комплексов с компонентами раствора (например, с протонами или катионами металлов). Предложена новая схема последовательности редокс-переходов в таких комплексах, в соответствии с которой, валентное состояние иона церия изменяется при одноэлектронном окислении комплекса, а не при его восстановлении, как это происходит в растворе. Методами спектроскопии электрохимии и поверхностного плазмонного резонанса были продемонстрированы быстродействие и обратимость переключений между стабильными состояниями комплекса, что может найти свое применение в различных оптоэлектронных устройствах.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа №18) и РФФИ (грант № 09-03-93118)

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА

**А.А. Щербина<sup>\*</sup>, Ю.Ю. Гладких, А.Е. Чалых**

*ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

*<sup>\*</sup>e-mail: [aachalykh@mail.ru](mailto:aachalykh@mail.ru)*

Изучение кинетики формирования адгезионных соединений неизменно представляет интерес как для решения практических задач, связанных с прогнозированием и оптимизацией температурно-временных условий создания соединений, так и для установления механизма межфазного взаимодействия компонентов системы адгезив – субстрат. Именно кинетические исследования изменения прочности (А) при формировании и эксплуатации адгезионных соединений различной химической и фазовой природы послужили исходным материалом для создания диффузионной и реологической теорий адгезии полимеров, теории основанной на смачиваемости, а также специальных теорий адгезии, таких как теории контактного окисления адгезивов, теории фазовых превращений в адгезионных системах и др. В дальнейшем к описанию кинетики образования адгезионной связи была привлечена репутационная модель Де Жена–Дойя –Эдвардса. В практике адгезионных измерений при интерпретации экспериментальных кинетических данных А(t) используются два типа аналитических выражений: экспоненциальное соотношение, полученное в рамках гипотезы о кинетике смачивания и эмпирический степенной закон (модель Воюцкого-Васенина). Предполагается, что обработка экспериментальных данных по нарастанию адгезионной прочности в соединениях позволяет получить реологические параметры адгезива или коэффициенты диффузии компонентов адгезионного соединения. Экспериментально установлено, что оба уравнения в равной степени успешно описывают возрастание А с увеличением времени контакта, изменением температуры и молекулярной массы адгезива.

В нашей работе методом электронно-зондового рентгеновского микроанализа исследована структура переходных зон в адгезионных системах ПВХ – СЭВА, ПЭТФ – СЭВА, сталь – СЭВА. Показано, что система ПЭТФ – СЭВА относится к числу несовместимых, а ПВХ – СЭВА - частично-совместимых систем. В интервале температур от 100 до 180°C определены коэффициенты диффузии ПВХ в СЭВА и сополимера в ПВХ и энергии активации диффузии. Рассчитана глубина проникновения макромолекул сополимеров в фазу ПВХ. Кинетика формирования адгезионных соединений исследована во всех указанных системах в интервале температур от 100 до 160°C. Показано, что нарастание прочности соединений на расслаивание носит единый характер и сопровождается при каждой температуре установлением стационарного состояния.

Полученные результаты проанализированы в рамках теории смачивания и диффузии. Установлено, что обе модели удовлетворительно описывают кинетику формирования соединений как в совместимых, так и не совместимых системах, в том числе сталь - СЭВА. Определены эффективные энергии активации кинетики формирования адгезионных соединений, которые сопоставлены с энергиями активации диффузии, вязкого течения сополимеров, β-перехода, скорости конформационных перестроек в поверхностных слоях СЭВА. Высказано предположение, что всю совокупность полученных данных можно обобщить в рамках теории «слабого граничного слоя» по Бикерману.

**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*

## ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИЗОТРОПНЫХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

**А.В. Беляев, О.И. Виноградова**

*Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова,  
119071, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2;  
e-mail: [al\\_belyaev@inbox.ru](mailto:al_belyaev@inbox.ru)*

Развитие микрофлюидики стимулирует интерес к разработке новых эффективных методов транспорта жидкости, управления течениями и перемешивания в микро-каналах [1]. Комбинация явлений электроосмоса и скольжения на супергидрофобных поверхностях считается перспективным способом решения указанной проблемы [2]. Однако отсутствие детального анализа электрокинетических явлений на гетерогенных супергидрофобных поверхностях делало практически невозможной оптимизацию течений вблизи них, что затрудняло использование таких текстур.

Данная работа посвящена исследованию линейного электроосмотического течения симметричного электролита вдоль электрически заряженной анизотропной супергидрофобной поверхности [3]. В работе исследуется зависимость скорости электроосмоса от свойств параметров супергидрофобной поверхности, главным образом, длины скольжения на гидрофобных (газовых) участках, доли скользких участков и распределения электрического заряда. В пределе тонкого двойного электрического слоя (по сравнению с характерным масштабом текстуры) нам удалось выразить компоненты тензора электроосмотической подвижности в виде простых аналитических формул.

Результаты данной работы могут быть использованы при создании электроосмотических насосов и микро-миксеров для «лабораторий-на-чипе», а также микро-электро-механических устройств (MEMS), в которых требуется эффективное преобразование электрической энергии в механическую.

### **Литература**

1. Squires T. M., Quake S. R. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale// Rev. Mod. Phys. 2005, **77**, p. 977-1026.
2. Муллер В. М., Сергеева И. П., Соколов В. Д., Чураев Н. В. Учет граничных слоев в теории электрокинетических явлений. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48, N 4, С. 718 - 727.
3. Belyaev A. V., Vinogradova O. I. Electro-osmosis on Anisotropic Superhydrophobic Surfaces // Phys. Rev. Letters 2011, 107, 098301

## **АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ**

**Д.С. Гудеева**

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [jastina\\_92@mail.ru](mailto:jastina_92@mail.ru)*

В настоящее время проблема большую опасность представляет обледенение конструктивных элементов ЛЭП. Современные способы борьбы с обледенением включают в себя механические, электротермические и физико-химические методы. Последняя группа методов предполагает получение покрытий с низкой адгезией к водным средам, снегу и льду. Одним из наиболее перспективных методов снижения адгезии является создание супергидрофобных покрытий.

Нами был разработан способ получения супергидрофобных покрытий, предназначенных для защиты алюминиевых проводов от обледенения. В рамках представляемой работы нами решались следующие задачи: отработка режимов получения текстурированных супергидрофобных покрытий с использованием электрохимических методов, анализ устойчивости супергидрофобных свойств при длительном контакте покрытия с водной средой, механическая стойкость покрытий, контактирующих с жидкой средой при циклической заморозке/разморозке, анализ противообледенительных свойств покрытия в условиях низких температур, высокой влажности и скорости ветра.

Проведенные исследования показали, что разработанное супергидрофобное нанотекстурированное покрытие на основе нановолокон оксида алюминия выдерживает до 100 циклов заморозки/разморозки без существенной деградации текстуры и супергидрофобного состояния. Полученный результат позволяет говорить о новом физико-химическом подходе в борьбе с обледенением проводов ЛЭП, эффективность которого существенно превышает возможности традиционных методов.

---

Исследования проводятся в рамках госконтракта № 16.516.11.6096.

## ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ МИКРОТЕКСТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА НАНОИМПРИНТ-ЛИТОГРАФИИ

**А.Л. Дубов<sup>1,2</sup>, J. Teisseire<sup>2</sup>, E. Barthel<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [alexander.dubov@gmail.com](mailto:alexander.dubov@gmail.com)*

<sup>2</sup>*Surface du Verre et Interfaces, Unite Mixte CNRS/Saint-Gobain,  
39 quai Lucien Lefranc, 93303 Aubervilliers Cedex France.*

Получение микротекстурированных супергидрофобных поверхностей заданной геометрии является одной из актуальных проблем современной науки о материалах. Возможность управления поверхностными свойствами с помощью изменения геометрии микротекстуры и химического состава таких поверхностей делает перспективным их использование для различных приложений, в том числе в микрофлюидике при создании тонких каналов с оптимизированным течением жидкости.

Настоящая работа была посвящена дизайну и получению супергидрофобных поверхностей, обеспечивающих максимальное пристенное проскальзывание жидкости в тонких каналах. Поверхности с микротекстурами, представляющими собой квадратную решетку цилиндрических колонн различного периода, были получены методом наноимпринт-литографии на гелевых пленках алкоксисилановых прекурсоров. Важными достоинствами данного метода являются мягкие условия текстурирования и использование органических производных оксида кремния в качестве материала поверхности, что делает их механические и оптические свойства очень близкими к свойствам стеклянной подложки, а также дает возможность для варьирования химического состава поверхности в широком диапазоне.

На основе анализа топологии и геометрии полученных поверхностей был оптимизирован процесс литографии для получения практически бездефектных поверхностей с различным расстоянием между колоннами. Кроме того, с использованием темплатных наночастиц полиметилметакрилата получены пористые поверхности, в которых открытая система пор нанометрового масштаба внутри колонн микронного размера представляет собой вторичную нанотекстуру. В дальнейшем были исследованы параметры смачивания, наиболее важные для достижения максимального проскальзывания жидкости: устойчивость захваченного газа и гистерезис краевого угла, – в зависимости от геометрических параметров текстуры. Было оценено влияние дефектов текстуры и пористости на смачивание поверхностей.

В работе показаны широкая вариативность предложенного метода для получения супергидрофобных поверхностей и перспективность использования таких поверхностей в микрофлюидике.



## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ - МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В АНАЛИЗЕ ПРОТИВОВИРУСНЫХ ПЕПТИДОВ

**К.В. Зайцева<sup>1</sup>, Т.М. Гараев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрологии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
*e-mail: kseniya\_mitht@rambler.ru*

<sup>2</sup>ФГУ НИИ Вирусологии им. Д.И. Ивановского Минздравсоцразвития РФ,  
Москва, 123098, Гамалеи 16;  
*e-mail: gtim@fmradio.ru*

В решении проблемы направленного подавления репродукции возбудителей инфекционных заболеваний особое внимание уделяется поиску антивирусных ингибиторов, способных избирательно подавлять репродукцию вируса без побочного действия на жизненные функции клеток организма. Предпочтение отдается естественным, так называемым, эндогенным иммуномодуляторам, принимающим участие в регуляции иммунных процессов в организме человека и животных.

Известно, что функцию иммуномодуляторов могут выполнять соединения, представляющие собой фрагменты иммуноглобулинов в организме. Полипептидный «скелет» иммуноглобулинов представлен двумя параллельными полипептидными цепями, которые соединяются между собой дисульфидными связями. Эти участки характеризуются высокой вариабельностью, благодаря чему, иммунная система способна реагировать на широкий спектр чужеродных агентов, так как именно они ответственны за специфическое взаимодействие с антигенами.

Синтезирован подобный полипептид, потенциальный индуктор интерферона: H-Cys(StBu)-Pro-Ala -Pro-Glu-Leu-Phe-OH-. После снятия защитных групп в процессе синтеза свободная SH-группа цистеина способна образовывать дисульфидную связь с другой молекулой пептида, образуя тем самым димер. Необходимо идентифицировать продукты синтеза и определять процентное соотношение димера и мономера в системе, с целью выявить какая форма вызывает действие иммунной системы на выработку интерферона в организме человека.

Идентификацию полученного соединения проводили методом масс-спектрометрии с иницированной матрицей лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ-МС). Полученная информация о массовых числах продуктов синтеза позволила определить наличие в системе мономерной формы пептида, с защитной S-трет-бутильной группой на цистеине.

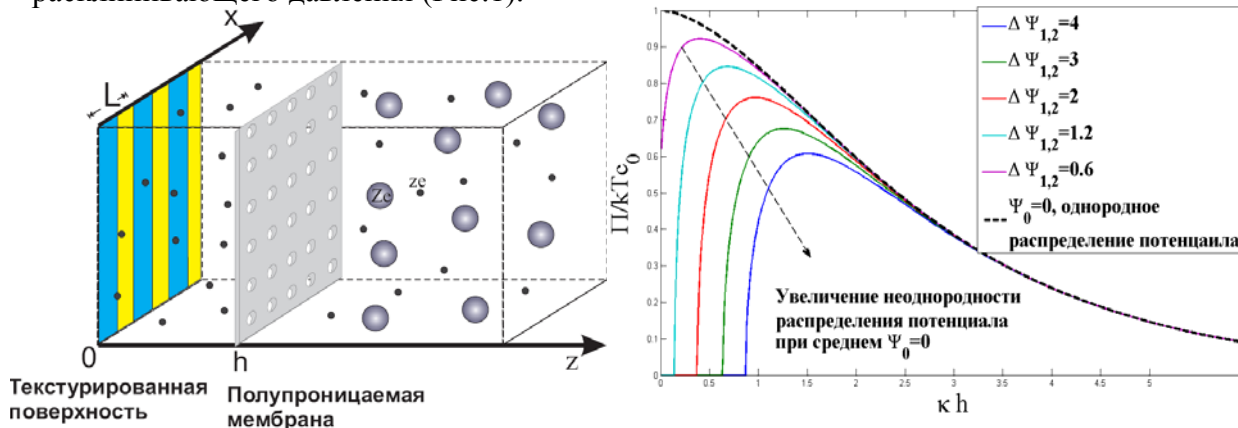
Данный результат подтверждали методом ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием. С этой целью оптимизированы условия разделения продуктов синтеза методом ОФ ВЭЖХ. На основе результатов определены закономерности хроматографического удерживания данного соединения (термодинамические характеристики адсорбции). Масс-спектрометрический анализ фракций после ОФ ВЭЖХ позволил идентифицировать продукты и примеси, полученные в ходе синтеза.

## ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕКСТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ С НЕЙТРАЛЬНОЙ ПОЛУПРОНИЦАЕМОЙ МЕМБРАНОЙ

**С.Р. Мадуар, О.И. Виноградова**

*Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН,  
 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
 e-mail: [salmaid@ya.ru](mailto:salmaid@ya.ru)*

Нами теоретически рассматривается электростатическое взаимодействие гетерогенной анизотропной твёрдой поверхности с полупроницаемой мембраной. Твёрдая стенка представляет собой периодические полосы с разной плотностью заряда. Мембрана электронейтральна и ограничивает раствор полиэлектролита. Проникновение противоионов в прослойку между стенкой и мембраной приводит к перекрытию двойных электрических слоёв и возникновению электростатического расклинивающего давления (Рис.1).



**Рисунок 2 (слева).** Электростатическое взаимодействие текстурированной поверхности и полупроницаемой мембраны.

**Рисунок 2 (справа).** Зависимость расклинивающего давления от расстояния между мембраной и заряженной поверхностью.  $\Pi$  - расклинивающее давление;  $\Delta\Psi_{1,2}$  – разность потенциалов страйпов на неоднородной поверхности.

Задача решена в рамках приближения Дебая-Хюккеля с граничными условиями постоянства потенциала на полосках стенки. Рассчитано пространственное распределение потенциала и концентрационные профили ионов. Далее, исходя из уравнения гидростатики рассчитано осмотическое давление полиэлектролита на поверхность мембраны и расклинивающее давление в щели. Показано, что при больших  $h$  расклинивающее давление экспоненциально спадает:  $\Pi : e^{-\kappa h/2}$ .

В результате анализа установлено, что гетерогенное распределение заряда на стенке всегда приводит к уменьшению расклинивающего давления при малых  $h$ , но не влияет на асимптотическое поведение (см. рис.2):

$$\left( \frac{\Pi}{kTc_0} \right)^2 = \tilde{Z} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \Psi_k^s \Psi_{-k}^s + 1 - 2\Psi_0^s, \quad \text{где } \Psi_k^s \text{ - это Фурье-коэффициенты}$$

поверхностного потенциала,  $\tilde{Z} = Z/z < 0$  - отношение зарядов полиэлектролита  $Z$  к заряду противоиона  $z$ , а  $c_0$  - концентрация противоионов в объеме раствора.

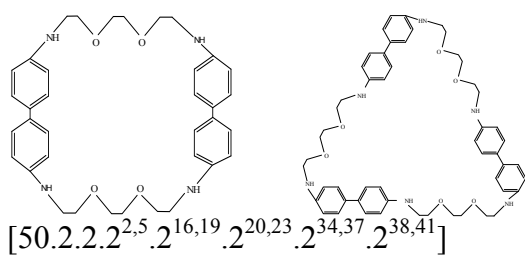
## ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛООЛИГОМЕРОВ

**Е.И. Мясникова**

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-  
спектрометрии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [Elena\\_um@mail.ru](mailto:Elena_um@mail.ru)*

Азот- и кислородсодержащие макроциклические соединения представляют собой один из интересных и практически важных объектов органической химии. В последние годы интерес к моделированию, синтезу и применению разнообразных макроциклических лигандов неуклонно возрастает, что обусловлено, прежде всего, тем, что размер и форму полости макроцикла, а также строение составляющих фрагментов можно достаточно легко модифицировать. Вследствие этого макроциклические соединения активно применяются в разных областях, начиная с катализа и заканчивая селективным распознаванием и фармакологией. В связи с этим разработка хроматографических и масс-спектрометрических методов изучения азот- и кислородсодержащих циклоолигомеров является актуальной задачей, решение которой расширит применение этих соединений в различных областях химической науки.

Проведено хроматографическое и масс- спектрометрическое исследование азот- и кислородсодержащих макроциклов с различным числом мономерных звеньев в системах метанол- вода и ацетонитрил- вода. Исследования проводились на градиентном хроматографе "Agilent 1100 Series" с УФ – детектором и масс-спектрометре Microflex Bruker Daltonics. Обработку хроматограмм проводили в программе Agilent ChemStation.



[50.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>.2<sup>34,37</sup>.2<sup>38,41</sup>]

Рис. 1. Смесь 9,12,27,30-тетраоксо-6,15,24,33  
тетраазопетнацикло [32.2.2.2<sup>2,5</sup>.2<sup>16,19</sup>.2<sup>20,23</sup>]  
тетратетраконта-  
1(36),2,4,16,18,20,22,34,37,39,41,43-додекаен  
(n=2, M=596) и 9,12,27,30,45,48-гексаоксо  
6,15,24,33,42,51 гексаазопетнацикло  
гексагексаконта  
1(54),2,4,16,18,20,22,34,36,38,40,52,55,57,59,61,63,65- октодекаен (n=3, M=894).

Разделения проводились при следующих условиях: время анализа 18 мин., расход 0,8 мл/мин, детектирование 300 нм, колонки Hypersil Su C18-BOS 150 ×4.60 mm 5 micron фирмы Phenomenex и Диасфер C10CN 150 ×4 mm 6 micron фирмы Биохиммак СТ, тогда как на колонке Separon SGX RP-S C18 150x4mm 5 micron, разделения не происходило за счет хемосорбции на силанольных группах.

Достигнутого разделения оказалось достаточно для препаративного выделения всех фракций и масс- спектрометрической идентификации.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ  
РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ****К.В. Пономарев, О.Г. Ларионов, А.Д. Шафигулина, А.А. Ревина,  
О.В. Суворова, М.О. Сергеев**

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

Методом гель-проникающей хроматографии изучены размеры обратных мицелл в системах АОТ/изооктан/вода, АОТ/изооктан/вода/ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , АОТ/изооктан/вода/наночастицы Pd с различными коэффициентами солюбилизации. Наночастицы получали химическим восстановлением  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  в обратных мицеллах кверцетином. Исследование проводилось с использованием колонки для гель-проникающей хроматографии и спектрофотометрическим детектированием компонентов. По полученным данным были построены графики распределения детектируемых частиц по размерам. Методом атомно-силовой микроскопии для наночастиц Pd подтверждена правильность размеров, получаемых методом гель-проникающей хроматографии. Проведено исследование зависимости размеров мицелл в обратно-мицеллярных растворах от времени. Полученные данные указывают, что размеры мицелл периодически изменяются во времени. Метод спектрофотометрии также указывает на изменения, происходящие в исследуемых системах со временем.

---

Работа выполнена при поддержке РФФИ 09-08-00566-а, РФФИ-09-08-00758-а и Программы Президиума РАН П-8.

## НАНОСТРУКТУРЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ - ПАВ НА ТВЁРДОЙ ГИДРОФИЛЬНОЙ И ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

**Е.А. Сафронова, И.П. Сергеева**

*Лаборатория тонких слоёв жидкостей ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [vsobolev@phychе.ac.ru](mailto:vsobolev@phychе.ac.ru)*

Послойная адсорбция разнозаряженных ПЭ и ПАВ на отрицательно заряженной поверхности поры даёт возможность получать мембраны с новыми, контролируемыми свойствами. Свойства модифицированных мембран зависят от исходной поверхности поры и от условий адсорбции (время адсорбции, соотношение концентраций полиэлектролита и ПАВ). В качестве модели мембранной поры может быть использован тонкий кварцевый капилляр.

Условия формирования наноструктур ПЭ-ПАВ на твёрдой гидрофобной и гидрофильной поверхности изучались методом капиллярной электрокинетики (измерение потенциала и тока течения в кварцевом капилляре, с радиусом 5-7 микрон). В качестве катионного полиэлектролита использовался поли(диметилдиаллиламмоний) хлорид (ПДДА) с различными молекулярными массами: низкомолекулярный ПДДА,  $M_w = 100000-200000$ ; высокомолекулярный ПДДА,  $M_w = 400000-500000$ , производства фирмы Aldrich. В качестве анионного ПАВ был использован додецилсульфат натрия (ДСН),  $M_w = 288,8$ ; ККМ = 8,3 мМ, производство фирмы Мерск. Потенциал течения пересчитывался в электрокинетический потенциал ( $\zeta$ -потенциал) с помощью уравнения Гельмгольца-Смолуховского. Кинетика формирования поверхностных слоёв при различных концентрациях ПДДА и ДСН изучалась по зависимости  $\zeta$ -потенциала от времени контакта поверхности с исследуемыми растворами. Все растворы были приготовлены на фоне раствора  $10^{-4}$  М КСl. Исходный  $\zeta$ -потенциал поверхности кварца в растворе  $10^{-4}$  М КСl для различных капилляров варьировался в пределах от -90 до -110 мВ.

Гидрофобизация поверхности кварца проводилась при пропускании паров 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана через кварцевые капилляры. Данная методика позволяет получать гидрофобную поверхность (значения краевых углов 80-90°), которая остаётся стабильной для последующих экспериментов.  $\zeta$ -потенциал модифицированной поверхности кварца в растворе  $10^{-4}$  М КСl составил примерно 80 мВ.

Адсорбция ПДДА приводит к перезарядке поверхности. Равновесные значения  $\zeta$ -потенциалов зависят от концентрации полиэлектролита. Установлено, что на модифицированной поверхности количество адсорбированных молекул меньше.

Измерения деформации адсорбционных слоёв по зависимости  $\zeta$ -потенциала от приложенного давления (изменяется в пределах от 3 до 40 атм) показало, что первые слои полиэлектролита практически недеформируемые, что указывает на преимущественно плоскую конформацию молекул в слое. Адсорбция ДСН приводит к увеличению деформации (разрыхление слоя), которая уменьшается со временем (старение слоя).

Адсорбция полиэлектролита на гидрофильной поверхности необратима, на гидрофобной поверхности наблюдается частичная десорбция, в случае бислойной системы происходит преимущественная десорбция ПАВ в обоих случаях.

## МИКРОНЕОДНОРОДНЫЙ ХАРАКТЕР ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИ-АМИННЫХ СИСТЕМ

**И.Н. Сенчихин, В.М. Войтова, Е.С. Жаворонок,  
В.В. Высоцкий, В.И. Ролдугин**

*Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [s.i.n.\\_68@mail.ru](mailto:s.i.n._68@mail.ru)*

Методами динамического светорассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии исследован процесс отверждения алифатическим аминным отвердителем эпоксидных олигомеров с различной структурой и реакционной способностью.

В качестве объектов исследования использовали диановый эпоксидный олигомер (ЭО) марки Epikote 828 с  $M_n=375$  и  $f_{ЭП}=1.99$ , алифатический полифункциональный ЭО марки Лапроксид 703 с  $M_n=732$  и  $f_{NH}=2.43$ , а также отвердитель олигооксипропилендиамин марки Jeffamine D230 с  $M_n=230$  и  $f_{NH}=4.0$ .

Установлено присутствие дисперсной фазы нанометровых размеров как в исходных реагентах, так и в реагирующих системах. Показано, что частицы дисперсной фазы, представляющие собой агрегаты молекул исходных реагентов, участвуют в отверждении уже на малых временах протекания реакции. Для исследованных олигомеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружена тенденция роста ширины области расстекловывания по мере приближения отверждающейся эпоксиаминной системы к гель-точке, что свидетельствует о повышении молекулярной неоднородности. Однако, в отличие от Л703-Д230, в системе Е828-Д230 в начальный момент отмечено небольшое ее уменьшение, вызванное, по-видимому, перестройкой надмолекулярной структуры.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНО-ЭТАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ДЕСОРБЦИИ АНТОЦИАНОВ С ГЛИН

**А.Н. Чулков, И.И Саенко**

*ФГАОУВПО Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет, 308015 Белгород, ул. Победы 85;  
e-mail: [Ach87@mail.ru](mailto:Ach87@mail.ru)*

Заряженность остова слоистых минералов монтмориллонитового типа обеспечивает этим веществам ионообменные свойства, которые могут быть использованы для твердофазного концентрирования катионных органических соединений (алкалоидов, антоцианов, некоторых водорастворимых витаминов и т.д.) из водных нативных экстрактов. В наших предыдущих исследованиях было показано, что бентонитовые глины способны сорбировать антоцианы из кислых водных экстрактов, причем, механизм сорбции предпочтительно ионообменный. Впрочем, при предсорбции берберина может произойти смена механизма на гидрофобное удерживание. Константы Генри при ионообменной сорбции различных антоцианов в большей мере зависят от размеров углеводных заместителей и в меньшей мере - от типа заместителей в кольце В флавиелиевой основы, уменьшаясь с ростом числа углеводных радикалов. Такое поведение заметно отличается от найденного для этих же антоцианов в условиях обращенно-фазовой сорбции (хроматографии), где липофильность флавиелиевой основы (т.е. вклад заместителей в кольцо В) оказывается определяющим.

В данной работе исследовали процессы десорбции антоцианов с поверхности слоистых материалов (глин) и обращенно-фазовых сорбентов, при использовании в качестве дескрипторов интерактивно рассчитанных значений  $miLogP$ , площадей полярной поверхности (PSA) ионов и их молярных объемов. Установлено, что как в случае ионообменных (глинистых), так и в случае обращенно-фазовых (химически модифицированных силикагелей) сорбентов для реэкстракции антоцианов необходимо добавление в подкисленный водный раствор органического модификатора (этанола, ацетонитрила и др.). Определена зависимость предельной сорбции некоторых антоциановых комплексов от водно-органического соотношения, показано существование оптимальных составов «спирт — вода», определен материальный баланс сорбционной очистки антоцианов. Обсуждается зависимость сорбируемости антоцианов от их липофильности, PSA и других параметров.

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ИОННОГО ЭФФЕКТА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ф.М. Шагиева

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [shagieva.farida@physics.msu.ru](mailto:shagieva.farida@physics.msu.ru)*

Влияние типа иона ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ), для ионов одного знака, на свойства растворов электролитов носит в литературе название специфического ионного эффекта или эффекта Хоффмайстера [1]. Впервые эффект был обнаружен Францем Хоффмайстером в начале прошлого века при исследовании степени осаждения белка лизоцима в водных растворах солей. В настоящее время ведется активное исследование зависимости поверхностных и объемных свойств растворов (таких как активность, поверхностное натяжение, статическая диэлектрическая проницаемость, сил взаимодействия между телами в растворах и др.) от типа находящихся в нем ионов.

В данной работе специфический ионный эффект был исследован для диэлектрических свойств водных растворов галогенидов щелочных металлов. В частности, была исследована дисперсия показателей преломления 0,5 и 3 молярных водных растворов KCl, KBr, KI, LiCl, NaCl, CsCl для нескольких длин волн (450, 480, 486, 546, 589, 644, 656 нм) в видимой области спектра и в температурном диапазоне от 10 до 50°C с интервалом 5°C. С использованием этих данных по методу, разработанному Ху и Вайтом [2], была рассчитана зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon''(\omega)$  как функции мнимой частоты от присутствующих в растворе ионов на основе трехосцилляторной модели, предложенной Нинхемом и Парседжианом.

И первичные данные, и результаты расчета промежуточных параметров и диэлектрических проницаемостей растворов однозначно указывают на проявление специфического влияния ионов. При этом оказываются существенными не только концентрация раствора, но и его температура. Поведение вычисленных параметров как для катионов, так и для анионов при увеличении температуры объясняется процессом дегидратации ионов. Рост концентрации сопровождается, во-первых, повышением конкуренции ионов за молекулы воды, которые включаются в гидратную оболочку, и, во-вторых, усилением ион-ионных взаимодействий. В согласии с литературными данными наши результаты показывают, что для анионов эффект Хоффмайстера как в расчетных, так и в измеряемых данных, проявляется значительно ярче, чем для катионов.

### 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, The calculation of Hamaker constants from Lifshitz theory with applications to wetting phenomena, Adv. Colloid InterfaceSci., 1980, 14, 3.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН П7.



## ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

**А.Ю. Эльтеков**

*Лаборатория физикохимических основ хроматографии и хроматомасс-  
спектрометрии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [A.Eltekov@gmail.com](mailto:A.Eltekov@gmail.com)*

В настоящее время известно большое количество работ по изучению адсорбции поверхностно активных веществ (ПАВ) из водных растворов на кремнеземных сорбентах. Однако влияние размера пор на сорбцию остаются мало изучены. Первая работа по изучению влияния размера пор на сорбцию ПАВ была опубликована в 1993 году Giordano с сотрудниками [1]. В этой работе было обнаружено, что когда размер пор сорбента приближается к размеру мицелл, то в порах можно наблюдать эффекты аналогичные сильно концентрированным растворам.

В данной работе мы исследовали влияние температуры и размера пор кремнеземных сорбентов, марки СРG, SBA-15 и МСМ-41 на сорбцию неионогенного ПАВ. Были получены изотермы адсорбции при двух температурах (25 и 45°C).

Результаты показали, что сорбция ПАВ пористыми кремнеземами имеет явно выраженный кооперационный эффект и происходит с образованием агрегатов на поверхности, а также имеет обратную температурную зависимость для некоторых ПАВов. В порах, агрегаты могут иметь вид пленки или островков (дисковые мицеллы).

Принимая, что ПАВ в цилиндрических порах кремнеземных сорбентов адсорбируется в виде пленки, нами была рассчитана толщина слоя адсорбата в порах.

**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*

## ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ И ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ КАРБОКСИЛАТОВ НА МЕДИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

**М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева**

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

Проведено исследование натриевой соли флюфенаминовой кислоты – флюфенамината натрия  $o$ -[3-(CF<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COONa (ФФН) и димегина (динатриевой соли дикарбоксиэтилен-2,7,12,18-тетраметил-3,8-ди (1-метоксиэтил)-13,17-ди (2-оксикарбонил этил) порфирина) при защите меди М1 от коррозии в водных растворах. Изучена способность каждого карбоксилата переводить металл в пассивное состояние и стабилизировать его, предотвращая локальную коррозию в боратном буфере pH 7.40, содержащем 10 ммоль/л NaCl.

Электрохимическими исследованиями показано, что улучшение стабилизации пассивного состояния меди в боратном буфере pH 7.40 наблюдается в ряду: ФФН < 1,2,3-бензотриазол < 5-хлор-1,2,3-бензотриазол < димегин (Рис.1).

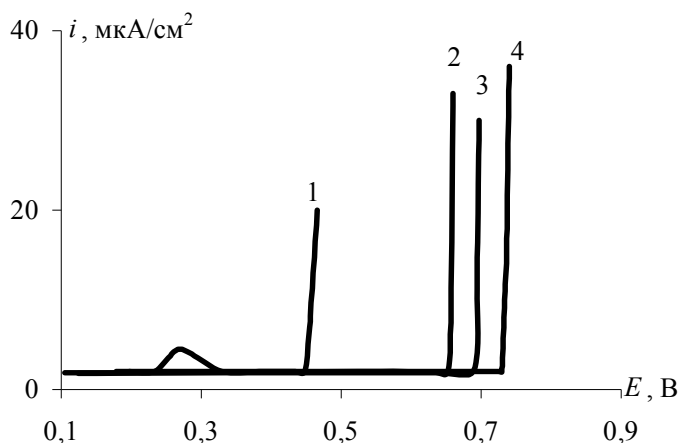


Рис.1 Анодные поляризационные кривые на меди в боратном буфере pH 7.40 с добавкой 10 ммоль/л NaCl и 140 мкмоль/л: 1- ФФН, 2 – 1,2,3-бензотриазол, 3 – 5-хлор-1,2,3-бензотриазол, 4 – димегин

1,2,3-бензотриазол – широко известный ингибитор коррозии меди, уступает димегину в способности подавлять локальную коррозию меди в хлоридно-буферном растворе. При концентрации 140 мкмоль/л ФФН не переводит медь в пассивное состояние и наблюдается область анодного растворения.

Стабилизация пассивного состояния ингибиторами связана с их адсорбцией на защищаемой поверхности. Изотермы адсорбции на поверхности окисленной меди при  $E = 0.0$  В (н.в.э.) в боратном буфере pH 7.40 получены эллипсометрическим методом. Показано, что адсорбция ФФН и димегина на окисленной меди  $E = 0.0$  В (н.в.э.) начинается в области концентраций  $\lg C = -8.00 \dots -7.70$ . Для адсорбции ФФН и димегина величина свободной энергии адсорбции ( $-\Delta G_A^0$ ) = 44.9 и 55.5 кДж/моль, соответственно.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ ТРУБНОЙ СТАЛИ X70 В СРЕДАХ С pH БЛИЗКИМ К НЕЙТРАЛЬНОМУ

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

*Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4;  
e-mail: [roman.corlab@gmail.com](mailto:roman.corlab@gmail.com)*

В настоящее время большинство исследователей сходятся во мнении, что КРН трубных сталей в средах с рН, близким к нейтральному (рН 5.5-7.5), является результатом синергетического действия локального анодного растворения (АР) и наводороживания (НВ) металла. В этой связи представляется целесообразным изучить влияние на процесс КРН трубных сталей коррозионно-активных веществ, которые являются активаторами или ингибиторами этих реакций. Следует отметить, что в процессе эксплуатации магистральные трубопроводы подвержены как статической, так и циклически изменяющейся механической нагрузке.

Статическая нагрузка. Цитратный буферный раствор (рН 5.5). В работе показано, что в данной коррозионной среде стимуляторы анодной реакции (бисульфид, фосфат, бикарбонат ионы) повышают, а ингибиторы растворения металла (катамин АБ, бензотриазол) понижают склонность стали к КРН. Промоторы НВ металла не оказывают стимулирующее действие на коррозионное растрескивание трубной стали. Добавка кислородсодержащего окислителя, например  $H_2O_2$ , замедляет АР стали и скорость роста трещины при КРН. Катодная поляризация замедляет, а анодная ускоряет скорость роста трещины в цитратном буферном растворе (рН 5.5)

Циклическая нагрузка. Смесь раствора NS4 и боратный буфера (рН 7). В данной коррозионной среде получена кинетическая диаграмма разрушения трубной стали, которая удовлетворительно описывается уравнением Пэриса. Были определены условия циклического нагружения при которых состав раствора влияет на скорость роста трещины. Так, введение бисульфид ионов (стимулирует АР и НВ) и тиомочевины (стимулирует АР и замедляет НВ при  $E_{кор}$ ) увеличивает склонность стали к КРН. Однако, в присутствие сульфид ионов значение скорости роста трещины оказывается больше, чем в растворе с добавкой тиомочевины. Это может быть объяснено тем, что абсорбированный сталью водород увеличивает скорость растворения железа. Введение ингибитора АР катамина АБ в фоновый раствор содержащий сульфид ионы, замедляет распространение КРН. Катодная поляризация замедляет рост трещины в буферном растворе NS4. При анодной поляризации скорость роста трещины незначительно уменьшается. Замедление скорости роста может быть связано, с уменьшением влияния абсорбированного водорода на процесс активного растворения металла

Результаты проведенных исследований показывают, что ведущим механизмом КРН трубной стали X70 в слабокислых электролитах (рН 5.5) является локальное анодное растворение металла. В рН-нейтральных электролитах процесс развития КРН обусловлен синергетическим действием локального анодного растворения и наводороживания металла.

**РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ  
МОЛЕКУЛ NO НА ЭЛЕКТРОДЕ Pt(100)****И.Г. Ботрякова, Е.Б. Молодкина, А.И. Данилов***ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4;**e-mail: [mnemozina86@list.ru](mailto:mnemozina86@list.ru)*

Методом циклической вольтамперометрии было изучено электрохимическое поведение адсорбированных молекул монооксида азота NO на электроде Pt(100) в хлорнокислых растворах. Согласно литературным данным стабильный адслои NO со степенью заполнения около 0.5 монослоя образуются в результате реакции диспропорционирования нитрит-аниона  $\text{NO}_2^-$  при разомкнутой цепи [1] и при анодном окислении гидросиламина  $\text{NH}_2\text{OH}$  [2]. Насыщенный адслои NO устойчив к восстановлению до аммиака  $\text{NH}_3$  при 0.4-0.9 В (ЦВА 1 на рисунке), а при 0.9-1.1 В он окисляется до нитрита  $\text{NO}_2^-$  [3]. В работе показано, что монооксид азота образуется при окислении аммиака при 0.7-0.8 В и является наиболее стабильным интермедиатом при восстановлении нитрат-анионов  $\text{NO}_3^-$  при 0.6-0.85 В [4]. Однако стабильность адслоя NO зависит от степени заполнения поверхности Pt(100) адсорбатом и степени упорядоченности адслоя. После частичного восстановления NO до  $\text{NH}_3$  при 0.25 В (кривые 2,3) наблюдается поверхностный редокс-процесс  $\text{NO} \leftrightarrow \text{NH}_3$  при потенциалах 0.5-0.8 В.

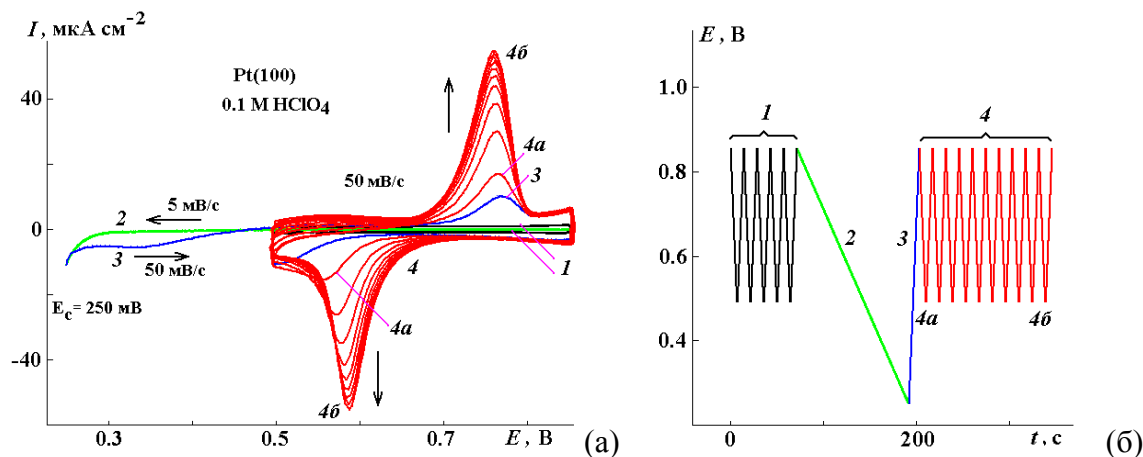


Рис. (а) ЦВА Pt(100) с насыщенным и частично восстановленным адслоем NO в растворе 0.1 М  $\text{HClO}_4$ : 1 – 5 циклов стабилизации адслоя NO в диапазоне 0.50-0.85 В; 2 – катодный скан 0.85-0.25 В при 5 мВ/с; 3 – анодный скан 0.25-0.85 В; 4 – 10 циклов 0.85-0.50 В; (б) программа поляризации Pt(100) с адслоем NO в растворе 0.1 М  $\text{HClO}_4$ .

**Литература**

1. Rodes A., Gomez R., Orts J.M., Feliu J.M., Perez J.M., Aldaz A. // J. Electroanal. Chem. 1993. V. 359. P. 315
2. Rosca V., Beltramo G.L., Koper M.T.M. // J. Phys. Chem. B 2004. V. 108. P. 8294
3. Rodes A., Climent V., Orts J.M., Perez J.M., Aldaz A., Electrochim. Acta 44 (1998) 1077
4. Молодкина Е.Б., Ботрякова И.Г., Данилов А.И., Соуза-Гарсия Д., Фелью Х.М. // Электрохимия. 2012, № 2, в печати.

## АДСОРБЦИЯ ОЛЕАТА НАТРИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННОЙ СТАЛИ

Д.С. Булгаков

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [bulgakovdm-ipc@yandex.ru](mailto:bulgakovdm-ipc@yandex.ru)*

Магнетитные покрытия (МП), формируемые 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-39М. 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-39М – олеата натрия (ОЛН). Ингибитор адсорбировался из боратного буферного раствора рН 7.40 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  $a = 0,94 \pm 0,2$ , свидетельствующей о притягательном взаимодействии частиц адсорбата, и  $(-\Delta G_a^0) = 43,2$  кДж/моль. Эти данные согласуются с эллипсометрическими измерениями на пассивной стали.

Адсорбция ОЛН из нейтрального боратного буфера на поверхности оксидированной стали носит полимолекулярный характер. Первый адсорбционный слой ОЛН на МП формально описывается изотермой Тёмкина, в котором фактор  $f$  качественно может указывать на степень неоднородности покрытия.

### Литература

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

## ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ АЛКИЛФОСФОНАТАМИ

**А.С. Горбачев**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [amd40@gmail.com](mailto:amd40@gmail.com)*

Ранее [1] нами было исследовано анодное поведение низкоуглеродистой стали в хлоридсодержащем боратном буфере с рН 7,4 в присутствии натриевых солей моноалкилфосфоновых кислот, с числом углеродных атомов  $n_c = 7 \div 10$ . Лучшей пассивирующей способностью среди них обладает октилфосфонат (ОФ), поэтому в настоящей работе продолжено изучение его защитного действия.

Установлено, что ОФ способен ингибировать анодное растворение стали в нейтральном хлоридсодержащем боратном буфере вплоть до полной ее пассивации, но при комнатной температуре пассивное состояние устанавливается медленно. Очевидно, что это связано с образованием на поверхности металла самоорганизующихся слоёв.

Повышение температуры до 60°C увеличивает эффективность ОФ, снижая концентрацию, при которой происходит самопроизвольная пассивация низкоуглеродистой стали, и ускоряет сам процесс пассивации. Обнаружено, что перемешивание электролита также способствует ускорению формирования защитных слоёв.

Результаты электрохимических испытаний, полученные в боратном растворе с рН 8.7, указывают на незначительное изменение защитных свойств ОФ по сравнению с таковыми в нейтральном буфере. Способность ингибитора переводить сталь в пассивное состояние не может быть оценена в слабощелочном растворе, поскольку самопроизвольная пассивация стали наблюдается уже в самом фоне. Однако по смещению потенциала питтингообразования  $E_{пт}$  стали в положительную сторону можно оценить роль временного фактора в формировании пассивной пленки.

С помощью гальваностатических хронопотенциограмм было показано, что при обработке стали октилфосфонатом возможна реализация механизма «безоксидной» пассивации, в которой основная роль отводится адсорбции самого органического ингибитора.

### **Литература**

1. Чиркунов А.А., Горбачев А.С., Кузнецов Ю.И., Шихалиев Х.С. Ингибирование анодного растворения низкоуглеродистой стали в боратном буферном растворе алкилфосфонатами // Коррозия: Материалы, Защита. 2010. № 6. с. 22-26.

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ CVD КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

**В.В. Душик, Ю.В. Лахоткин**

*Лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [v.dushik@gmail.com](mailto:v.dushik@gmail.com)*

Карбиды вольфрама являются перспективными материалами во многих отраслях промышленности и науки в качестве основы твердых сплавов. Интерес к ним обусловлен их механическими и химическими свойствами. Твердость промышленных твердых сплавов лежит в интервале от 14 до 22 ГПа.

Метод химического газофазного осаждения позволяет получать как стабильные, так и метастабильные карбиды вольфрама в виде равномерных износостойких беспористых слоев на деталях сложной формы микротвердостью от 28 до 40 ГПа. Авторами [1] отмечается возможность применения карбидов вольфрама в качестве замены платинового катализатора в топливных ячейках разложения метанола, вследствие их стабильности при анодных потенциалах в кислых растворах. Но их основное применение — это износостойкие покрытия на узлах, подвергающихся абразивному воздействию. Однако, помимо механического износа ответственные узлы конструкций подвергаются также коррозионному воздействию, которое может существенно уменьшить срок службы покрытий.

Несмотря на широкое распространение карбидов вольфрама в промышленности, их химические свойства изучены недостаточно. Данная работа посвящена изучению коррозионного и электрохимического поведения CVD карбидов вольфрама  $W_2C$  и  $WC_{(1-x)}$  в растворах серной и азотной кислот концентрации 1 г-экв/л и 25% при 25°C. Методом линейного поляризационного сопротивления показано, что скорость растворения карбидов вольфрама в азотной кислоте существенно зависит от концентрации азотной кислоты, в то время как в серной кислоте карбиды вольфрама достаточно стабильны как в 1 н., так и 25% серной кислоте. Приведены данные по электрохимической поляризации материалов покрытий.

### Литература

1. Weigert E.C., Zellner M.B., Stottlemeyer A.L., Chen J.G. A combined surface and electrochemical study of tungsten carbides as anode electrocatalysts // Top Catal. 2007. V. 46. P. 349-357



## МОДЕЛИРОВАНИЕ И КАРТОГРАФИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО КОРРОЗИВНОСТИ ДЛЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И ЦИНКА

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

*Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [igonin@ipc.rssi.ru](mailto:igonin@ipc.rssi.ru)*

Коррозивность атмосферы является важным параметром коррозионной опасности в отношении различных материалов. Международный стандарт ISO 9223, являющийся главным инструментом для оценки коррозивности, неприменим для картографирования территории Российской Федерации вследствие весьма приблизительных оценок и очень широких интервалов скоростей коррозии в категориях.

Впервые получены функции доза-ответ (ФДО) для оценки коррозивности в отношении углеродистой стали и цинка для обширных географических зон с очень холодным, холодным, умеренным и субтропическим климатом. При разработке ФДО использована база данных по коррозии стали и цинка, полученных в разных климатических зонах мира, в том числе холодном и очень холодном регионах России. ФДО учитывают влияние сухих и влажных осадков, а также загрязненность атмосферы сернистым газом.

По результатам обработки большого массива средних многолетних (за 30-100 лет) метеорологических данных на территории России диапазон среднегодовых параметров воздуха составил: по температуре от -18 до 14°C, по относительной влажности – 62 – 91 % и по осадкам – от 116 до 1700 мм/год. Осуществлено картографирование территории РФ по среднегодовым метеопараметрам в определенных интервалах значений. Масштаб картографирования 150 x 150 км для всей территории России, а также 50 x 50 км для европейской территории России.

На основе разработанных ФДО с учетом среднегодовых климатических параметров и данных по загрязнению атмосферы городов и промышленных центров, рассчитаны скорости коррозии углеродистой стали и цинка за 1986, 1990, 2003 годы.

Представлены карты коррозионных потерь в определенных интервалах величин для стали и цинка. Показано, что агрессивность атмосферы России соответствует категориям коррозивности С2 и С3.

### Литература

1. Михайлов А. А., Панченко Ю. М., Игонин Т. Н. и др. Атмосферная коррозия углеродистой стали: моделирование и картографирование территории Российской Федерации // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 11. С. 1 - 10.
2. Аналитический обзор. Качество воздуха в крупнейших городах России за 10 лет 1998-2007. Санкт-Петербург, 2009

## ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ЛЕТУЧЕГО АМИНА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА СУЛЬФИДНЫХ ПЛЕНОК, ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

**Р.В. Кашковский**

*ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 142717, РФ, Московская обл., Ленинский р-он,  
пос. Развилка, e-mail: [R.Kashkovskiy@vniigaz.gazprom.ru](mailto:R.Kashkovskiy@vniigaz.gazprom.ru)*

Проблема защиты металлов от коррозии знакома человечеству с древних времен и по сей день остается актуальной. Наиболее ощутимые потери характерны для металлоемких отраслей, таких как нефтяная и газовая промышленность, в которых, по некоторым оценкам, сосредоточено около 30% всего металлофонда РФ. Высокая агрессивность рабочих сред (природного и попутного газов, нефти и углеводородного конденсата) обусловлена присутствием в нем кислых газов. Среди них особенно опасен  $H_2S$ , который не только стимулирует коррозию, но и ускоряет наводороживание стали, что приводит к потере ею пластических свойств и растрескиванию.

Перспективным решением проблемы защиты стали от сероводородной коррозии (СВК) в газовой фазе является использование летучих ингибиторов коррозии (ЛИК). Такие ингибиторы обладают достаточным давлением пара, чтобы испаряться, насыщать газовую фазу и адсорбироваться на поверхности металла, обеспечивая надежную защиту. Пары ЛИК проникают в щели и зазоры, недоступные контактными ингибиторами, замедляют коррозию металла под слоями различных отложений.

Несмотря на практическую целесообразность применения ЛИК, особенности защиты ими сталей от СВК мало изучены, основное внимание научным аспектам их действия уделялось защите металлов от атмосферной коррозии. Ввиду этого целью настоящей работы являлось выявление особенностей влияния летучего ингибитора на состав и защитные свойства поверхностной сульфидной пленки, формируемой при сероводородной коррозии низкоуглеродистой стали.

В качестве летучего ингибитора в работе использован трибутиламин, который способен эффективно замедлять СВК стали в газовой фазе. Исследования проводили на образцах низкоуглеродистой стали марки Ст3. Основным методом исследования являлась рентгенофотоэлектронная спектроскопия, которая позволяет проводить анализ состава тонких слоев на поверхности железа и стали.

В результате проведенных исследований установлено, что присутствие амина в агрессивной  $H_2S$ -содержащей атмосфере значительно изменяет состав поверхностной пленки сульфида: в ее составе, кроме традиционных форм сульфидной и пиритной серы ( $S^{2-}$  и  $S_2^{2-}$ ), фиксируется наличие значительного количества  $S^0$  и  $S^{+6}$ . Присутствие последних, видимо, свидетельствует о протекании на поверхности процесса окисления сульфида железа. Кроме того, амин подщелачивает поверхностный слой влаги, что приводит к росту содержания ОН-ионов в составе пленки и также может способствовать ускорению протекания окисления сульфида.

Обнаружено, что трибутиламин на поверхности сульфида адсорбируется в форме протонированных ионов. Амин, по-видимому, взаимодействует с сульфидом железа по механизму кислотно-основного взаимодействия, при этом наблюдается явление полного переноса заряда на подложку сульфида (путь Бренстеда-Лоури). ЛИК также концентрируется в ловушках кристаллической решетки, накапливается в трещинах и порах растущего сульфида, при этом как бы встраиваясь в его структуру и формируя, таким образом, достаточно плотный защитный барьер.

**БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ  
НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 1370****Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник**

*Лаборатория высокотемпературных коррозионных испытаний в водных средах,  
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [oleynik@ipc.rssi.ru](mailto:oleynik@ipc.rssi.ru)*

Алюминиевый сплав 1370 - это высокотехнологичный термически упрочняемый сплав с повышенными характеристиками жаропрочности, который используется на обшивке фюзеляжа гидросамолетов и палубной авиации, в виде штамповок и прессованных полуфабрикатов для самолетов морской авиации. Он относится к системе Al-Mg-Si. Экономно легированный магнием, кремнием и медью, сплав 1370 превосходит сплав Д16 по свариваемости и технологичности при изготовлении деталей методом холодной деформации. Хроматные конверсионные покрытия (КП), которые эффективно защищают алюминиевые сплавы от коррозии, в настоящее время потеряли актуальность из-за своей высокой токсичности. В качестве альтернативы им на этих сплавах предлагается использование конвертирующих составов, содержащих трёхвалентный хром [1] или соединения редкоземельных металлов [2, 3]. Однако эти составы также не свободны от применения токсичных соединений, в частности фторидов, и поэтому не могут считаться экологически чистыми. Ранее нами была показана возможность получения бесхроматных КП на алюминиевых сплавах различных систем, в конвертирующих составах типа ИФХАНАЛ [4, 5]. В связи с этим, представлялось интересным изучить защитные свойства КП на сплаве 1370, полученные в подобных составах.

Коррозионными и электрохимическими методами изучена кинетика формирования конверсионных покрытий на сплаве 1370 в щелочных конвертирующих составе ИФХАНАЛ-3 и их защитные свойства в хлоридных растворах. Полученные КП, при последующем их наполнении в растворах ингибитора коррозии, устойчивы к питтинговой коррозии в хлоридных средах. Показано, что повышение защитных свойств КП при их наполнении связано не только с адсорбцией ингибитора, но и с его влиянием на процессы гидратации и рекристаллизации покрытия. Увеличить защитные свойства таких КП до уровня хроматных покрытий (168 час) позволяет их обработка в ингибиторе коррозии ИФХАН-118, обладающим гидрофобизирующим эффектом. Многократное использование конвертирующего состава ИФХАНАЛ-3 не снижает качественных характеристик получаемых на сплаве 1370 защитных покрытий.

**Литература**

1. Huicheng Yu, Baizhen Chen, Haiying Wu, Xiliang Sun and Bin Li // *Electrochimica Acta*, Vol. 54, Issue 2, 2008, pages 720-726.
2. Dong-chu Chen, Wen-fang Li, Wei-hui Gong, Gui-xiang Wu and Jian-feng Wu // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 19, Issue 3, 2009, pages 592-600
3. Sheng-lin Zhang, Hua-hui Chen, Xiao-lin Zhang and Ming-ming Zhang // *Surface and Coatings Technology*, Volume 202, Issue 9, 1 February 2008, Pages 1674-1680
4. Олейник С.В., Малыгина Е.М., Зимица Ю.М. // *Коррозия: материалы, защита*. 2007, №2, с. 29-33.
5. Олейник С.В., Кузенков Ю.А. // *Коррозия: материалы, защита*. 2008, №11, с. 38-42.

## ЗАЩИТА СТАЛИ 20 В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ (ДО 200°C)

**А.Ю. Лучкин<sup>1</sup>, Я.Г. Авдеев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>МПГУ, 119991, Москва, ул. Малая Пироговская, д.1, стр. 1;  
e-mail: [Skay54@yandex.ru](mailto:Skay54@yandex.ru)

<sup>2</sup>Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов  
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [avdeev@kspu.kaluga.ru](mailto:avdeev@kspu.kaluga.ru)

С целью повышения производительности нефтяных скважин часто возникает необходимость обработки нефтеносных карбонатных пластов растворами кислот при  $t \geq 100^\circ\text{C}$ . При этой температуре азот- и серосодержащие ингибиторы, применяемые для стравливания со сталей при помощи минеральных кислот окалины, ржавчины и других минеральных отложений, существенно не замедляют коррозию металла. Для защиты стали в растворах минеральных кислот в условиях высокотемпературной коррозии нами предложено несколько композиций на основе ингибитора кислотной коррозии – ИФХАН-92.

Установлено, что в соляно- и сернокислых растворах высокотемпературная коррозия стали 20, как в фоновых, так и ингибированных ИФХАН-92 растворах, протекает в области смешанного диффузионно-кинетического контроля.

В горячих растворах HCl ингибитор ИФХАН-92 сопоставим по эффективности с известным высокотемпературным ингибитором – пропаргиловым спиртом [1], но отличается от него более высокой термостойкостью. Комбинированный ингибитор, являющийся смесью ИФХАН-92 и азотсодержащей молекулярной добавки, может использоваться для защиты низкоуглеродистой стали в широком диапазоне концентраций HCl (2÷6 М) при  $t \leq 160^\circ\text{C}$  [2]. Более хорошие результаты получены при использовании ИФХАН-92 для торможения коррозии стали в 2М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Смесью ИФХАН-92 с анионными добавками (KI, KBr) обеспечивает Z не ниже 98,4% при  $t = 100\div 200^\circ\text{C}$  [3].

### Литература

1. Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г. Ацетиленовые соединения как ингибиторы кислотной коррозии железа. Обзор. // Защита металлов. 2004. Т. 40. №1. С. 11-18.
2. Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И. и др. Защита низкоуглеродистой стали в серно-кислых растворах от высокотемпературной коррозии (до 200°C). // Коррозия: материалы, защита. 2011. Т. 9. №8. С. 20-26.
3. Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Кузнецов Ю.И. и др. Защита низкоуглеродистой стали в соляно-кислых растворах в условиях высокотемпературной коррозии (до 160°C). // Коррозия: материалы, защита. 2011. Т. 9. №10. С. 26-31.

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ  
ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ  
МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ****М.А. Малеева, А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина**

*Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [marina.maleeva@gmail.com](mailto:marina.maleeva@gmail.com)*

Изучение закономерностей анодного растворения железа в водных электролитах являлось задачей многих коррозионно-электрохимических исследований. Показано, что этот процесс является совокупностью последовательных и параллельных стадий. Существенную информацию о кинетике таких процессов можно получить с помощью метода импедансной спектроскопии, который позволяет изучить поведение интермедиатов на поверхности металла. Цель работы – определить кинетические константы элементарных стадий анодного процесса и уточнить механизм растворения железа в кислых и слабо кислых электролитах.

В работе получены спектры импеданса железного электрода в сульфатном (рН 1.3 и 5.5) и сульфатно-цитратном (рН 5.5) электролитах. Спектры импеданса, наблюдаемые в сульфатном растворе, имеют индуктивный характер в низкочастотной области, причем число петель зависело от потенциала. В сульфатно-цитратном электролите при малых перенапряжениях на годографе вместо низкочастотной индуктивной петли наблюдается емкостная, а в случае высоких перенапряжений - три емкостных полуокружности. На основании полученных спектров предложены электрические эквивалентные схемы, моделирующие импеданс железного электрода, и определены численные значения их элементов.

На основании схемы активного растворения железа в кислотах<sup>1, 2</sup> и с помощью метода направленных графов получена передаточная дробно-рациональная функция третьего порядка адмиттанса анодного процесса с тремя типами интермедиатов. Передаточная функция содержит константы скоростей и коэффициенты переноса элементарных стадий трех параллельных путей растворения металла. Найдено соответствие между ее параметрами и элементами электрической эквивалентной схемы. В результате рассчитаны кинетические параметры изучаемых процессов. На основании этих данных определены степени заполнения поверхности электрода тремя типами интермедиатов и вклад каждой параллельной реакции в суммарный процесс перехода железа в электролит в зависимости от потенциала электрода.

На основании сравнения констант скоростей элементарных стадий анодного процесса во всех изученных электролитах предложена модель активного растворения железа.

**Литература**

1. Keddam M., Mattos O.R., Takenouti H. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, **128**, 257.
2. Keddam M., Mattos O.R., Takenouti H. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, **128**, 266.

## ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ РАСТВОРАМИ НА ОСНОВЕ ОЭДФЦ

**И.А. Филиппов**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4;  
e-mail: [filippov1987@rambler.ru](mailto:filippov1987@rambler.ru)*

Комплексные соединения фосфоновых кислот с катионами различных металлов давно известны в качестве ингибиторов коррозии низкоуглеродистых сталей в водных, преимущественно нейтральных, растворах и широко патентовались в этой функции. В настоящей работе продолжены исследования цинкового комплекса 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновой кислоты (ОЭДФЦ) и его способности улучшать коррозионную стойкость низкоуглеродистой стали во влажной атмосфере.

Ранее в нашей лаборатории показано [1], что улучшения адсорбции ингибитора коррозии карбоксилатного типа на железе или стали можно добиться предварительной модификацией поверхности другого ингибитора, даже если он также является анионом. Такая обработка поверхности способна значительно повысить защиту стали от коррозии по сравнению с пассивацией стали раствором смеси тех же ингибиторов. В настоящей работе доказано, что раствор ОЭДФЦ может использоваться для модификации поверхности низкоуглеродистой стали с целью усиления адсорбции и защиты ее от коррозии другими ингибиторами, например, карбоксилатами и азолами. Такое формирование наноразмерного защитного покрытия позволяет надеяться на возможность использования совместно разных ингибиторов, в том числе и тех, которые в водном растворе практически не совместимы. Причиной этой несовместимости часто является их взаимодействие друг с другом, приводящее к образованию труднорастворимых соединений. Если же такие соединения образуются на поверхности защищаемого металла, то они способны улучшить пассивирующее действие ингибитора. В работе проведено сравнение результатов ускоренных электрохимических и коррозионных испытаний защитной способности наноразмерных покрытий. В первом случае для ее оценки использовали величину  $\Delta E = E_{пт}^{ин} - E_{пт}^{фон}$ , определяемых из поляризационных кривых в буферном растворе, содержащем NaCl, а во втором – время до появления коррозии в камере Г-4 (ГОСТ 9.054-75) -  $\tau_{кор}$ . Удалось выделить 3 группы покрытий: со слабой защитной способностью  $\Delta E < 0,20$  В, в этом случае  $\tau_{кор} < 150$  ч; со средней -  $\Delta E = 0,20 \div 0,40$  В, при этом  $\tau_{кор}$  может достигнуть 215 ч и высокой эффективностью защиты  $\Delta E > 0,40$  В, способных предотвратить коррозию даже свыше 600 ч.

Таким образом, раствор ОЭДФЦ может использоваться для модификации поверхности низкоуглеродистой стали с целью повышения коррозионной стойкости.

### Литература

1. Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. //Электрохимия. 2005. Т. 41. № 6. С. 573; 2006. Т.42. № 10. С. 1224

**СПОНТАННАЯ ГИДРОФОБИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ  
МАГНЕТИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ****Д.А. Ханин, А.С. Пашинин**

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [khanin-d@mail.ru](mailto:khanin-d@mail.ru)*

Недавно в литературе появились сообщения о повышенной адсорбционной активности нанотекстурированных поверхностей. При хранении таких поверхностей в условиях загрязненной атмосферы происходит преимущественная адсорбция органических загрязнений, как веществ, существенно снижающих поверхностную энергию материалов. Адсорбируясь, органические вещества образуют моно- или полимолекулярный слой, присутствие которого на поверхности изменяет физико-химические свойства материала. В частности, присутствие такого слоя может способствовать повышению стойкости металлических материалов к коррозии во влажной атмосфере и жидких средах. С этой точки зрения большой интерес представляет исследование защитных свойств магнетитных покрытий, как материалов, характеризующихся поверхностной морфологией с характерными размерами порядка сотни нанометров. Задачей данного исследования было выяснение механизма этого явления. Были исследованы образцы стали марки Ст3, как без покрытия, так и с покрытием на основе магнетита, нанесённым по методике, описанной в работе [1]. Основные экспериментальные методы, применявшиеся в рамках данной работы, – измерение угла смачивания посредством цифровой обработки видеоизображения сидящей капли [2] и ИК спектроскопия отражения при скользящем падении. Нами было выдвинуто предположение, что постепенный рост краевого угла на образце при длительном хранении его в лабораторных условиях связан с адсорбцией на поверхность органических загрязнений из окружающей атмосферы. Спектроскопическое исследование подтвердило наличие углеводов на поверхности образца, длительное время экспонировавшегося в лабораторных условиях. Чтобы удалить адсорбированные загрязнения с поверхности, исследованные образцы были подвергнуты высокотемпературной обработке. В результате обработки краевые углы на поверхности образцов становятся значительно ниже  $90^\circ$ , а на спектре исчезают полосы, соответствующие углеводородным группам. Однако при последующем экспонировании в лабораторных условиях краевой угол вновь возрастает, что сопровождается повторной адсорбцией углеводов. Таким образом, подтверждается вышеизложенное предположение о том, что причиной спонтанной гидрофобизации образцов стали с покрытием и без покрытия является адсорбция углеводородных загрязнений из атмосферы.

**Литература**

1. Кузнецов Ю.И., Вершок Д.Б., Тимашев С.Ф., Соловьева А.Б., Мисуркин П.И., Тимофеева В.А., Лакеев С.Г. Особенности формирования магнетитных покрытий на низкоуглеродистой стали в горячих нитратных растворах // Электрохимия. 2010. Т.46. №10. С. 1235-1247
2. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // Приборы и техника эксперимента. 2002. №2. С.167.

**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*



## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА В ОХЛАЖДАЕМОЙ РАЗРЯДНОЙ КАМЕРЕ И ПРЕДЛОЖЕНИЕ СПОСОБА ЕГО БЕЗОПАСНОЙ ТРАНСПОРТИРОВКИ

**А.А. Басиев, А.Г. Басиев, Б.Г. Ершов, А.Ф. Селиверстов**

*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [Gavril42@yandex.ru](mailto:Gavril42@yandex.ru)*

Применение озона ограничивает высокая стоимость существующих конструкций и низкая эффективность производства наиболее востребованного озона с высокой концентрацией. Целью представленной работы является экспериментальный анализ новых методов повышения концентрации озона. Предложена капиллярная конструкция озонатора, в которой реализован принцип выравнивания концентрации озона по сечению разрядной камеры в зазоре менее 0.2 мм. Генератор озона содержит охлаждаемую разрядную камеру, в которой расположена система емкостных разрядников.

Рассмотрены два направления исследований в процессе понижения температуры в зоне разряда: - повышение концентрации озона и - снижение его энергетической стоимости.

При понижении температуры разряда менее  $-50^{\circ}\text{C}$  достигнута концентрации озона 0.7 г/л. При концентрации озона 0.4 г/л его энергетическая стоимость составила 3.3 Вч/г.

Для безопасной доставки потребителю такого озона при давлении 1 атм и комнатной температуре предложен озонпровод в виде пучка трубок диаметром не более 5мм.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ U(VI) НА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДАХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

**И.В. Гредина**

*Лаборатория физико-химических методов локализации радиоактивных элементов  
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [gredinaiv@gmail.com](mailto:gredinaiv@gmail.com)*

В настоящее время создание новых материалов для локализации радионуклидов из различных сред, в том числе и жидкой, является актуальной задачей. В качестве таких материалов могут служить различные минералы (бентонит, клиноптилолит, монтмориллонит), а также слоистые двойные гидроксиды – синтетические аналоги гидроталькита, супрамолекулярные двумерные системы, соединения состава  $[(M^{2+})_1-x \cdot (M^{3+})_x(OH)_2]_n[(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]$ , где  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$  – катионы в степенях окисления 2+ и 3+ соответственно,  $A^{n-}$  – практически любой анион или анионный комплекс.

В работе исследована сорбция U(VI) на СДГ Mg, Al и Nd, а также слоистых двойных оксидах (СДО) Mg и Al из водных растворов различного состава. Установлено, что карбонатный комплекс  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  слабо захватывается СДГ-Mg-Al, образующейся при контакте СДО-Mg-Al с водой. Для  $3.3 \cdot 10^{-3}$  моль/л растворов  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  через 24 ч контакта твердой и жидкой фаз ( $\tau$ )  $K_d$  не превышают 1.0 мг/мл при  $V/m = 50$  мл/г. Найдено, что U(VI) плохо сорбируется на СДГ-Mg-Al- $NO_3$  из водных нитратных растворов ( $K_d$  для U(VI) не превышают 1.0 мг/мл при  $\tau = 24$  ч и  $V/m = 50$ ). В то же время U(VI) эффективно сорбируется на СДГ-Mg-Al и СДГ-Mg-Nd с  $CO_3^{2-}$  и  $OH^-$  в межслоевом пространстве из  $10^{-3}$  моль/л водных растворов  $UO_2(NO_3)_2$  ( $K_d$  для U(VI) составляют  $>5 \cdot 10^3$  мл/г при  $\tau = 15$  мин). С увеличением концентрации  $UO_2^{2+}$  до  $10^{-1}$  моль/л  $K_d$  для U(VI) существенно снижается и составляет  $<25$  мл/г, однако возрастают до  $\sim 150$  мл/г при увеличении  $\tau$  до 24 ч.

Установлено, что  $K_d$  для U(VI) на СДГ-Mg-Al-ЭДТА составляют 100-120 мл/г при  $\tau = 15$  мин и  $V/m = 50$  мл/г. В аналогичных условиях сорбции U(VI) на СДГ-Mg-Al- $C_2O_4$  из водных растворов не происходит. Найдено, что сорбция U(VI) на СДГ-Mg-Nd- $CO_3$  и СДГ-Mg-Al- $CO_3$  из водных растворов, содержащих  $H_2ЭДТА^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$  и  $CO_3^{2-}$ , сильно зависит от концентрации комплексообразователей в растворе. Так, для  $10^{-3}$  моль/л водных растворов  $UO_2^{2+}$  при повышении  $[C_2O_4^{2-}]$  от  $10^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $K_d$  для U(VI) снижается с  $>5 \cdot 10^3$  до 70 мл/г для СДГ-Mg-Al- $CO_3$  и с 170 до  $\sim 0$  мл/г для СДГ-Mg-Nd- $CO_3$ . Установлено, что в водном растворе, содержащем  $10^{-3}$  -  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $CO_3^{2-}$ , сорбция U(VI) на СДГ-Mg-Nd- $CO_3$  практически не протекает ( $K_d$  не превышают 16 мл/г при  $V/m = 50$  мл/г). Для СДГ-Mg-Al- $CO_3$  сорбция U(VI) резко уменьшается ( $K_d$  снижаются с  $>5 \cdot 10^3$  до  $\sim 0$  мл/г при  $V/m = 50$  мл/г).

Исследовано влияние ионов  $Sr^{2+}$  на сорбцию микроколичеств U(VI), а также ионов  $UO_2^{2+}$  на сорбцию микроколичеств  $^{90}Sr$  и  $^{90}Y$  из водных растворов на СДГ-Mg-Nd- $CO_3$ . Выявлено влияние ионов  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$ , а также pH исходного раствора на сорбцию U(VI) на СДГ-Mg-Al- $CO_3$  из водных растворов  $UO_2(NO_3)_2$ .

В заключение можно сделать вывод о том, что природные минералы, относящиеся к гидроталькитам состава  $Mg_nAl(OH)_6[(CO_3)_{1/2} \cdot mH_2O]$ , способны накапливать U(VI) путем сорбции  $UO_2^{2+}$  из водной среды, а СДГ-Mg-Nd- $CO_3$  может найти применение для извлечения из водных растворов сложного химического состава как  $^{90}Sr$  и радионуклидов трехвалентных f-элементов, так и U(VI).

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ  
АКТИНИДОВ(VI) С 2-МЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ,  
2,6-ДИМЕТИЛПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНОВОЙ,  
2,2'-ДИПИРИДИН-6,6'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТАМИ****Е.В. Губанов<sup>1</sup>, М.С. Григорьев<sup>1</sup>, А.М. Федосеев<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Лаборатория анализа радиоактивных материалов ИФХЭ РАН,<sup>2</sup>Лаборатория химии трансурановых элементов, ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

Синтезированы в виде монокристаллов соединения:  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{UO}_2(2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I),  $[\text{AnO}_2((2,6\text{-CH}_3)_2\text{C}_5\text{HN}(3,5\text{-COO})_2)_2]$  (II: An = U, III: An = Np) и  $[\text{NpO}_2((2,2'\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_2(6,6'\text{-COO})_2)]_2$  (IV), проведено их рентгеноструктурное исследование (автодифрактометр Bruker KAPPA APEX II) при температуре 100 К.

Координационный полиэдр (КП) атома урана в соединении (I) представляет собой искаженную гексагональную бипирамиду, в апикальных позициях которой находятся атомы кислорода «ильной» группировки, а в экваториальной плоскости окружение из шести атомов кислорода трех карбоксильных групп 2-метоксибензоат анионов. Особенностью структуры (I) является существенное влияние молекул воды, образующих водородные связи с атомами кислорода метокси-групп, на пространственную ориентацию лигандов в комплексном анионе  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_3]^-$ .

Соединения (II) и (III) являются изоструктурными. КП атома An соединений (II) и (III) представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду, в апикальной позиции которой, как и в случае соединения (I), находятся атомы кислорода «ильной» группировки, а их экваториальная плоскость представлена пятью атомами кислорода четырех карбоксильных групп 2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбоксилат-анионов. В соединениях (II) и (III) An координирует одновременно по два атома кислорода только одной из четырех карбоксильных групп экваториального окружения. При переходе от U к Np наблюдается изотропное сокращение всех расстояний An-O вследствие актинидного сжатия. Примечательно, что оба 2,6-диметилпиридин-3,5-дикарбоксилат-аниона однократно депротонированы и находятся в цвиттер-ионной форме. За счет мостиковой функции дикарбоксилат-анионов образуются электронейтральные цепочки, которые объединяются Н-связями в трехмерный каркас.

У атома Np в соединении (IV) необычная координация с экваториальным координационным числом 5+1. Атом Np координирует два атома N и два атома O двух карбоксильных групп одного ацидолиганда и один атом O другого ацидолиганда, выполняющий роль «мостика» в центросимметричном димере. За счет мостиковых атомов O КП атомов Np объединены в пары с общим экваториальным ребром. Дополнительный атом O, принадлежащий той же карбоксильной группе, что и мостиковый атом, имеет расстояние Np-O 3.132(5) Å, однако анализ с помощью программного комплекса TOPOS (<http://www.topos.ssu.samara.ru>) показывает, что соответствующая связь в структуре присутствует. При учете этой связи КП атома Np следует описывать как сильно искаженную гексагональную бипирамиду.

## КОЛЛОИДНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ СОРБЕНТОВ

**А.М. Егорин**

*Институт Химии ДВО РАН,  
690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д.159;  
e-mail: [egorin@ich.dvo.ru](mailto:egorin@ich.dvo.ru)*

Для очистки жидких радиоактивных растворов (ЖРО) от долгоживущего радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  широко применяются сорбционные методы, с использованием композиционных сорбентов на основе ферроцианидов переходных металлов и неорганического связующего. Композиционные ферроцианидные сорбенты обладают высокой эффективностью при извлечении  $^{137}\text{Cs}$  из растворов с солесодержанием 250 г/дм<sup>3</sup> и выше. Из литературы известно, что ферроцианиды переходных металлов разрушаются с образованием устойчивых коллоидных частиц, при этом, сорбированный цезий может переходить в раствор в виде псевдоколлоидных частиц. В результате этого, растворы, очищенные на ферроцианидном сорбенте, в дальнейшем с трудом подвергаются дополнительной очистке. Большинство современных исследований в этой области, посвящено синтезу и исследованию сорбционных характеристик неорганических ферроцианидных сорбентов. Вопросы коллоидной неустойчивости полученных материалов практически не изучены.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось изучение особенностей коллоидной неустойчивости различных композиционных ферроцианидных сорбентов (КФС). В качестве объектов исследования использовали композиционный сорбент марки ФС-2 на основе кремниевой кислоты и ферроцианида меди-калия и композиционный сферогранулированный сорбент марки Термоксид-35 на основе ферроцианида никеля-калия и гидроксида циркония.

Разработана методика определения количества образовавшихся коллоидных частиц КФС, после его контакта с раствором, содержащим микроколичества  $^{137}\text{Cs}$ . Методика основана на определении доли поглощенного цезия при пропускании раствора через хроматографическую колонку с катионообменной смолой марки КУ-2×8 в  $\text{H}^+$ -форме. Показано, что количество коллоидных частиц КФС зависит, как от типа сорбента, так и от pH раствора. Наименьшей коллоидной устойчивостью в щелочных средах с pH более 11,5 обладает сорбент ФС-2. При контакте данного сорбента с раствором доказано образование коллоидных частиц гидроксидов и силикатов железа и меди, что приводит к резкому снижению сорбции цезия в щелочных средах. Устойчивость сорбента Термоксид-35 в щелочных растворах значительно выше, что доказывается отсутствием коллоидных частиц в растворе и повышенными, по сравнению с сорбентом ФС-2, значениями коэффициентов распределения  $^{137}\text{Cs}$ . Показано, что увеличение ионной силы раствора приводит к повышению коэффициента распределения  $^{137}\text{Cs}$ , за счет подавления пептизации ферроцианидной составляющей сорбента.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант №11-03-90732-моб\_ст).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНОФИЛЬТРАЦИИ  
ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ****А.М. Егорин***Институт Химии ДВО РАН,  
690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д.159;  
e-mail: [egorin@ich.dvo.ru](mailto:egorin@ich.dvo.ru)*

При очистке жидких радиоактивных растворов (ЖРО) широко используются мембранные методы, основанные на процессах ультра- и микрофльтрации, а также обратного осмоса. Метод наночльтрации, который занимает промежуточное положение между вышеперечисленными методами, изучен значительно меньше. Наночльтрация позволяет селективно задерживать многозарядные ионы и коллоидные частицы, при этом однозарядные ионы практически полностью переходят в фильтрат.

Целью данной работы являлось исследование возможности применения наночльтрации для очистки растворов от радионуклидов стронция и кобальта, а также органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ. Для проведения экспериментов использована лабораторная установка на основе полимерной наночльтрационной (НФ) мембраны с производительностью по пермеату 5-6 л/час. Показано, что селективность НФ мембраны по отношению к нитрату натрия уменьшается с ростом его концентрации в растворе. При концентрации  $\text{NaNO}_3$  0,1-0,5 г/дм<sup>3</sup> селективность мембраны составляет 30-35%, а при концентрации 4 -5 г/дм<sup>3</sup> уменьшается до 10%. Селективность мембраны к двухзарядным ионам, в частности  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  значительно выше и составляет 92-96%. Полученные результаты позволили использовать НФ мембрану для очистки модельных растворов от стронция и кобальта. Показано, что процесс НФ может быть использован для эффективной очистки растворов от стронция, а также от комплексов кобальта с Трилоном Б. Для <sup>60</sup>Со значения коэффициента очистки более 100 наблюдаются до степени концентрирования раствора 10-12, а коэффициент очистки более 50 - до степени концентрирования около 40. Кроме многозарядных радионуклидов, НФ мембрана эффективно (более 99%) задерживает Трилон Б, оксалат- ионы, ПАВ.

Таким образом, показано, что процесс наночльтрации может быть использован для глубокой очистки растворов от радионуклидов стронция и кобальта, а также от органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант №11-03-90732-моб\_ст).

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 12X18H9T В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

**С.В. Заварзин**

*Лаборатория радиохимических исследований ИФХЭ РАН,  
119071 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Исследован процесс контактного восстановления палладия(II) на поверхности сетки из нержавеющей стали в растворах азотной кислоты. Установлено, что концентрация азотной кислоты существенным образом влияет на механизм восстановления ионов Pd(II).

В ходе электрохимического исследования контактного восстановления ионов Pd(II) на электроде 12X18H9T получены кривые зависимости сопротивления коррозии  $R_{кор}$  от времени  $t$ . По характеру зависимости значения сопротивления коррозии  $R_{кор}$  от времени контакта с азотнокислым раствором Pd(II) все растворы можно разделить на 2 категории:

- 1) Растворы с концентрацией  $HNO_3$  менее 2 моль/л. Значение сопротивления коррозии  $R_{кор}$  уменьшается со временем;
- 2) Растворы с концентрацией  $HNO_3$  более 3 моль/л. Значение  $R_{кор}$  увеличивается со временем.

В растворах, относящихся к категории 1, можно было обнаружить выделение металлического палладия на поверхности электрода визуально, по характерному почернению. В растворах, относящихся к категории 2, данный эффект не наблюдался.

Исследование поверхности электродов 12X18H9T с помощью методов РФС и РСА, подтвердили выводы, сделанные в ходе коррозионных испытаний. Они продемонстрировали, что в результате взаимодействия ионов Pd(II) поверхностью электрода на его поверхности в растворах, содержащих менее 2 моль/л  $HNO_3$  образуется металлический палладий. Впервые методом РФС было показано, что в поверхностном слое, помимо металлического палладия, наблюдается осаждение  $PdO_2$ . Механизм контактного восстановления в электролитах, содержащих более 2 моль/л  $HNO_3$ , определяется в основном восстановлением ионов  $NO_3^-$ .

Предложен механизм, который мог бы удовлетворительно описать явления, наблюдавшиеся на поверхности стальной сетки 12X18H9T при контакте с азотнокислыми растворами палладия(II).

## РАЗРАБОТКА НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО КРЕМНЕЗЁМА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОСОЛЕВЫХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

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

*Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [koa1978@mail.ru](mailto:koa1978@mail.ru)*

Исследована возможность включения модельных растворов, имитирующих доупаренные нитратные и нитратно-боратные кубовые остатки АЭС (ДКО), в матрицы на основе наноразмерного кремнезёма (НК-матрицы). Предпосылками к работе послужили высокая реакционная активность нанокремнезёма, его способность образовывать прочные матрицы при взаимодействии с окислами щелочноземельных элементов в высокосолевой среде, а также большое количество химически связанной воды в таких матрицах.

Содержание солей в модельных растворах составляло 500-620 г/л, рН 11,7-12,6. В качестве наноразмерного кремнезёма использовался коммерчески доступный материал - микрокремнезём, выпускаемый по ТУ 5743-048-02495332-96, имеющий средний размер частиц около 100 нм и содержащий 89-90 % SiO<sub>2</sub>. Матрицы синтезировались путём смешения в определённом соотношении СаО, микрокремнезёма и ДКО, с последующей выдержкой смеси при комнатной температуре в течение 2 месяцев.

Оптимальными прочностными показателями обладают НК-матрицы, полученные при следующих массовых соотношениях реагентов: СаО : микрокремнезём = 2 : 3; вода : вяжущее = 1,1 : 1. Время схватывания для таких матриц составляет около 1 сут, содержание солей – 23,8-30,1%, прочность – 53-57 кг/см<sup>2</sup>. Таким образом, прочность НК-матриц удовлетворяет требованиям ГОСТ к цементированным ТРО.

Изучено влияние селективных сорбентов на цезий на прочность НК-матриц. Показано, что добавки бентонита и сорбентов на основе ферроцианида никеля-калия в количестве 10% от веса смеси СаО с микрокремнезёмом снижают прочность до 38-50 кг/см<sup>2</sup>, а добавка диатомита увеличивает прочность до 65 кг/см<sup>2</sup>.

Изучено выщелачивание радионуклида <sup>137</sup>Cs из компаундов, полученных при включении ДКО в НК-матрицы. За 90 суток выщелачивания из компаундов на основе НК-матриц и нитратно-боратных ДКО вымывается порядка 47% радиоактивности, что примерно в 1,3 раза ниже, чем при использовании портландцементных матриц. Добавка диатомита позволяет снизить выщелачивание <sup>137</sup>Cs до 8% за 90 суток. На основе НК-матрицы, содержащей селективный сорбент на цезий – диатомит, может быть получен компаунд, имеющий среднюю скорость выщелачивания <sup>137</sup>Cs, за 90 суток порядка 1·10<sup>-3</sup> г/см<sup>2</sup>·сут., что удовлетворяет требованиям ГОСТ к цементированным ТРО по данному показателю.

Таким образом, МК-матрицы с добавкой диатомита перспективны для утилизации радиоактивных солевых концентратов, например доупаренных кубовых остатков АЭС различного химического состава.

## ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСАЛАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [Lagunovau@mail.ru](mailto: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 фотоокислительного разложения оксалат-ионов в растворах, соответствующих по своему составу технологическим растворам, наиболее часто используемым при дезактивации оборудования.

Показано, что прямое воздействие УФ - излучения на водные растворы оксалат - ионов не приводит к существенному их разложению (частотный фактор составляет  $0,1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ). В присутствии пероксида водорода эффективность процесса увеличивается более чем в 10 раз (частотный фактор составляет  $1,61 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ ). Данный эффект связан с образованием гидроксильного радикала обладающего высоким окислительным потенциалом. Показано, что с увеличением концентрации пероксида водорода сначала наблюдается ускорение процесса разложения, а по достижению определенной концентрации эффект влияния  $\text{H}_2\text{O}_2$  прекращается. Это связано с тем, что при повышении концентрации пероксида водорода все большее количество образующихся радикалов  $\cdot\text{OH}$  предпочтительно взаимодействуют с ним, а не с оксалат-ионом.

Было установлено оптимальное соотношение  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  для проведения процесса фотоокислительного разложения составляющее примерно 1,3-4,0:1 (для обычно применяемых концентраций  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  в дезактивирующих растворах –  $(0,114-1,14) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ).

При последующем увеличении отношения  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  скорость процесса не увеличивается, несмотря на рост концентрации пероксида водорода, что приводит к неэффективному использованию окислителя.

Присутствие нитратов в водных растворах в концентрациях  $1,58 \cdot 10^{-2} - 2,42 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$  и выше существенно затрудняет разложение оксалат-ионов. Это вызвано тем, что в этих условиях оптическая полоса поглощения нитратов перекрывает полосу поглощения пероксида водорода и препятствует реализации процесса образования гидроксильных радикалов.



**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
ПОЛУГИДРАТА ПЕРРЕНАТА И ПЕРТЕХНЕТАТА  
ТРИФЕНИЛГУАНИДИНИЯ****А.Я. Марук<sup>1</sup>, М.С. Григорьев<sup>2</sup>, К.Э. Герман<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,<sup>2</sup>Лаборатория анализа радиоактивных материалов ИФХЭ РАН,

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: [amaruk@list.ru](mailto:amaruk@list.ru)

Синтезированы полугидраты перрената и пертехнетата трифенилгуанидиния  $[(C_6H_5NH)_3C]MO_4 \cdot 0.5H_2O$  (M= Tc, Re). По данным порошковых дифрактограмм данные соединения изоструктурны. Для перрената, выделенного в виде монокристаллов, изучена кристаллическая структура и некоторые термические свойства.  $[(C_6H_5NH)_3C]ReO_4 \cdot 0.5H_2O$  кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. P-1, Z = 4, при 293 К: a = 9.8716(17), b = 14.093(2), c = 15.439(3) Å,  $\alpha = 99.632(9)$ ,  $\beta = 101.802(9)$ ,  $\gamma = 95.361(10)$  град). Соединение не имеет изоструктурных аналогов кроме полученного нами соответствующего аналога - пертехнетата. Ранее опубликованные данные о составе моногидрата пертехнетата трифенилгуанидиния по-видимому ошибочны [1]. Во всех структурах, содержащих катион трифенилгуанидиния, обнаруженных в Кембриджском банке структурных данных (CSD версия 5.31, август 2010), положение фенильных колец соответствует конформации, отличной от обнаруженной в исследованном соединении. В полученной структуре фенильные кольца в катионе трифенилгуанидиния занимают положение, соответствующее высокосимметричной ( $C_{3h}$ ) конформации, ранее никогда не наблюдававшейся, причем данная конформация реализуется у обоих кристаллографически независимых катионов.

Перренат-анионы имеют форму слабо искаженных тетраэдров и не отличаются от аналогичных анионов, описанных в литературе. Система водородных связей представляет собой бесконечные разветвленные цепочки в направлении [110], объединяющие обе независимые формульные единицы.

Изучаемое соединение является перспективным для конверсии в металлический рений, в связи с чем были проведены термические исследования. Определены следующие физические свойства: верхний предел температурной устойчивости полугидрата перрената трифенилгуанидиния, равный 393 К, и его энтальпия дегидратации ( $\Delta H_{\text{дегидр}}^{(393 \text{ К})} = 10,0(3)$  кДж/моль); температура плавления безводного перрената трифенилгуанидиния, 448 К, и его энтальпия плавления ( $\Delta H_{\text{плавл}}^{(448 \text{ К})} = 31,0(9)$  кДж/моль).

В случае, если термолиз проводится в атмосфере инертного газа (аргона) и образец подвергается рекристаллизационному отжигу при температуре не выше 1250 К, твердым продуктом является нанодисперсный Re, диспергированный в матрице аморфного углерода. Химический анализ показал зависимость соотношения Re к C в твердой фазе от макрокинетических параметров реализации процесса термолиза (скорость подъема температуры, скорость продувки инертным газом, содержание воды в системе и в газовой фазе). В случае, если термическое разложение проводят в атмосфере газа-восстановителя (например,  $H_2$ ), полученный твердый продукт представляет собой практически чистый металлический рений.

[1] Кузина, А.Ф., Облова, А.А., Спицын, В.И. // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23. № 11. С. 3031.

## ВЛИЯНИЕ ЛИГНИНА И ХИТИНА НА РАДИОЛИЗ ЛИПИДОВ

**П.К. Метревели<sup>1</sup>, А.К. Метревели<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория электронно-лучевой конверсии энергоносителей ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9

Исследование и оптимизация комплексных методов преобразования липидов в углеводороды и глицерин рассматривается как ключевое направление в разработке технологий конверсии растительной биомассы. При этом важное значение приобретает детальное изучение особенностей и эффектов, обусловленных влиянием других компонентов биомассы на преобразование липидов.

Водоросли, рассматриваемые как наиболее перспективное сырье для получения масел, зачастую, наряду с липидами, целлюлозой и гемицеллюлозами, содержат лигнин и хитиноподобные компоненты. Высокая реакционная способность лигнина и хитина по отношению к радикалам указывает на актуальность изучения влияния этих компонентов и эфиромасличной растительной биомассы.

В настоящей работе исследовали радиолитиз рапсового масла (РМ) в присутствии соснового лигнина или крилевого хитина. Смеси содержали 50 вес.% РМ и облучались ускоренными электронами (на линейном электронном ускорителе УЭЛВ-10-10Т: энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка  $\leq 800$  мкА, ширина развертки 245 мм, частота развертки 1 Гц) в стеклянных цилиндрических сосудах с использованием внешнего электронагревателя.

Установлено, что лигнин практически не препятствует эффективной электронно-лучевой фрагментации РМ и отгонке низко-молекулярных продуктов радиолитиза из зоны облучения. Выход жидких органических продуктов радиолитиза достигает 60-70 вес.%, что выше, чем при электронно-лучевой конверсии индивидуального лигнина. При мощности дозы 2.5 кГр/с и поглощенной дозе 0.7 МГр (когда осуществляется радиационный нагрев до 270-300°C) наряду с жидким конденсатом образуется сухой древесный уголь. Показано, что в таком режиме облучения происходит практически полное разложение РМ, чего не наблюдается в отсутствие лигнина.

Напротив, хитин снижает эффективность радиационно-термического разложения РМ. При мощности дозы 2.5 кГр/с и поглощенной дозе 0.7 МГр наблюдается частичное разложение РМ. Из зоны облучения отгоняется около половины распадающейся масляной фракции. В реакционном сосуде остается углеподобный остаток разложения хитина, увлажненный РМ и тяжелыми продуктами его распада. По-видимому продукты радиолитиза хитина (прежде, всего уксусная кислота) способствуют регенерации компонентов РМ, осложняют их декарбонилирование и способствуют образованию более тяжелых радиолитических продуктов. То есть хитин выступает в роли радиопротектора для РМ (защита типа «жертвы»). В присутствии РМ радиолитиз самого хитина протекает более интенсивно и приводит к более высокому выходу жидких органических продуктов.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ  
АКТИНИДОВ С ПИРИДИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ****В.И. Мишкевич, А.М. Федосеев, М.С. Григорьев***Лаборатория химии трансурановых элементов, ИФХЭ РАН,  
Москва, 119071, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [mishkevitch@gmail.com](mailto:mishkevitch@gmail.com)*

Соединения, относящиеся к ряду гетероциклических карбоновых кислот, способны образовывать прочные комплексы с d- и f-элементами. Широкий спектр соединений и многообразие структур обусловлено возможностью координации не только атомами кислорода карбоксильных групп, но и гетероатомами.

Получены и структурно охарактеризованы шесть новых соединений актинилов с пиридин-2-карбоновой (пиколиновой) кислотой:  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_5\text{An} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**I**: An=Th, **II**: An=Np),  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2\text{An}(\text{ClO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**III**: An=U, **IV**: An=Pu) и  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_3\text{UO}_2$  (**V**, **VI**).

Основной структурной единицей соединений **I-IV** является комплексный анион  $[\text{An}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_5]^-$ . Координационный полиэдр атома актинида образован пятью атомами кислорода и пятью атомами азота пиколилат-анионов и представляет собой искаженную сфенокорону. Катионы гуанидиния и молекулы кристаллизационной воды являются донорами и акцепторами протонов образуя разветвленную сеть водородных связей.

Комплексы **V** и **VI** являются структурными изомерами, в которых катион уранила координирует в экваториальной плоскости три аниона пиколиновой кислоты. Два из них координируются бидентатно – атомом азота и карбоксильным атомом кислорода, а третий – монодентатно карбоксильным атомом кислорода, координационный полиэдр атома урана представляет собой искаженную пентагональную бипирамиду. Различие между этими соединениями заключается в расположении бидентатных пиколилат-анионов: в комплексе **V** атом кислорода монодентатного лиганда расположен между атомами азота и кислорода бидентатных лигандов, а в комплексе **VI** между двумя атомами азота этих же лигандов. Подобное расположение приводит к тому, что двугранные углы между экваториальной плоскостью координационного полиэдра и плоскостями пиридиновых колец составляют  $6.6(2)^\circ$  и  $2.9(2)^\circ$  для бидентатных лигандов и  $55.84(8)^\circ$  для монодентатного, в то время как для комплекса **V** они составляют соответственно  $14.09(16)^\circ$ ,  $10.44(17)^\circ$  и  $22.2(2)^\circ$ .

Монодентатная координация пиколиновой кислоты проявляется крайне редко в комплексах актинилов. Ранее были описаны всего два соединения уранила, в которых пиколиновая кислота, присутствуя в виде цвиттер-иона, монодентатно координирована атомом урана [1].

**Литература**

1. Гречишников Е.В., Пересыпкина Е.В., Выровец, А.В., Михайлов Ю.Н. Сережкина Л.Б. Координационная химия. 2007. Т. 33. № 6. С. 468-475.

## ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ УРАНА И ПЛУТОНИЯ В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ

**Е.О. Назаров**

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [egor.nazarov@bk.ru](mailto: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 метилтриоктиламмония (МТООА), 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].

Ранее были исследованы процессы экстракции U(VI) и Pu(IV), Pu(VI) из смешанных и индивидуальных растворов карбонатом МТООА. Проведенные исследования показали, что карбонат МТООА является эффективным экстрагентом для извлечения Pu(VI), U(VI), Pu(IV) из карбонатных растворов.

Настоящая работа посвящена исследованию экстракции урана(VI) и плутония (IV/VI) из карбонатных растворов в присутствии продуктов деления: Mo, Cs, Tc, Eu.

Полученные данные показывают, что возможен эффективный экстракционный аффинаж урана и плутония в карбонатных средах с использованием карбоната метилтриоктиламмония. Кроме того, были изучены процессы реэкстракции и показано, что для твердофазной реэкстракции эффективно использовать карбонат аммония при пониженных температурах.

### **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.

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЕРРЕНАТОВ И ПЕРТЕХНЕТАТОВ ТЕТРАПРОПИЛ- И ТЕТРАПЕНТИЛАММОНИЯ

**Я.А. Обручникова<sup>1</sup>, М.С. Григорьев<sup>2</sup>, В.Ф. Перетрухин<sup>1</sup>,  
К.Э. Герман<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,

<sup>2</sup>Лаборатория анализа радиоактивных материалов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [amaruk@list.ru](mailto:amaruk@list.ru)

Синтезирована и исследована группа соединений технеция и рения с катионами тетраалкиламмонийного ряда, перспективных с точки зрения получения технеция в виде металла или карбида – материалов для долговременного хранения и мишеней для трансмутации. Изучены их растворимость в водных растворах, строение и термические свойства. Определена кристаллическая структура и исследованы физико-химические свойства пертехнетата и перрената тетрапропиламмония.  $(C_3H_7)_4NMeO_4$  (Me = Tc, Re) изоструктурны и кристаллизуются в виде бесцветных призматических кристаллов в орторомбической сингонии, пространственная группа  $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ , для Me = Tc при 25°C:  $a = 13.22(4)$ ,  $b = 12.35(3)$ ,  $c = 10.13(4)$  Å; для Me = Re при –120°C:  $a = 13.169(2)$ ,  $b = 12.311(2)$ ,  $c = 10.107(1)$  Å. Коэффициенты линейного расширения  $Pr_4NReO_4$  в диапазоне –120°C – 0°C  $3.02(11) \cdot 10^{-5}$ ,  $1.040(8) \cdot 10^{-4}$  и  $7.37(18) \cdot 10^{-5}$  град<sup>-1</sup> для a, b и c направлений, соответственно. Верхние пределы устойчивости различных полиморфных модификаций  $(C_3H_7)_4NMeO_4$  (для Me = Tc/Re соотв.): 179 C/ (α-фаза), 195 C (β-фаза), 234 C (γ-фаза), 280 C (расплав).  $(C_nH_{2n+1})_4NMeO_4$  (n = 5, 6; Me = Tc, Re) изоструктурны и кристаллизуются в виде бесцветных призматических кристаллов. Верхние пределы устойчивости различных полиморфных модификаций  $(C_5H_{11})_4NMeO_4$  (для Me = Tc/Re соотв.): 70.1 C/64.8 °C (α-фаза, полиморф. превр.), 100.5 C /101,6 C (β-фаза, плавление), 260 C /280 C (расплав, разл.). Верхние пределы устойчивости различных полиморфных модификаций  $(C_6H_{13})_4NMeO_4$  (для Me = Tc/Re соотв.): 70.7 C/71.0 C (α-фаза, полиморф. превр.), 108.5 C /110,0 C (β-фаза, плавление), 262 C /278 C (разложение в расплаве). При разработке методов синтеза в качестве исходных соединений использованы хорошо растворимые пертехнетаты натрия или лития. Для пертехнетата лития впервые для соединений Tc обнаружена неизоструктурность пертехнетата и перрената, позволяющая при необходимости добиться высокой степени очистки Tc/Re. Впервые синтезирован тригидрат пертехнетата лития и обнаружен первый случай изоструктурности пертехнетатов с перброматами и перхлоратами (на его примере), что позволило одновременно определить его структуру. Произведение растворимости  $(C_3H_7)_4NTcO_4$  составляет  $0.000193$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>. Константа ассоциации  $K_1$  образования ионного ассоциата  $((C_3H_7)_4N^+) \dots (TcO_4^-)$  в воде и водных растворах составляет:  $K_1 = 2.6 \pm 0.4$  л/м. Произведение растворимости  $(C_5H_{11})_4NMeO_4$  найдено равным  $6,4 \cdot 10^{-8}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup> для Me = Tc и  $6.1 \cdot 10^{-8}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup> для Re. Константа ассоциации  $K_1$  образования ионного ассоциата  $((C_5H_{11})_4N^+) \dots (TcO_4^-)$  в воде и водных растворах составляет:  $K_1 = 36 \pm 0.5$  л/м. Растворимость  $(C_nH_{2n+1})_4NMeO_4$  фактически не зависит от ионной силы раствора, но быстро возрастает с ростом кислотности раствора.

## РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРУЕМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИПИДОВ

**Е.И. Савчук**

*Лаборатория электронно-лучевой конверсии энергоносителей ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Одним из приоритетных направлений развития альтернативной топливной энергетики и сырьевого обеспечения промышленного органического синтеза является разработка методов комплексной переработки растительных липидов. Особо важное значение придается поиску некаталитических и безреагентных способов конверсии триглицеридов жирных кислот. Основной ориентир – создание технологической платформы по производству топлив и базовых продуктов нефтехимии на основе углеводов и легких производных глицерина, получаемых из липидов масличных растений и, в первую очередь, водорослей.

В настоящей работе исследовалось влияние ускоренных электронов на термостимулируемое разложение типичного представителя растительных липидов – рапсового масла (РМ). Источником излучения служил линейный электронный ускоритель УЭЛВ-10-10Т (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 нс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка  $\leq 800$  мкА, ширина развертки 245 мм, частота развертки 1 Гц).

Установлено, что низкотемпературный ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ) радиолиз дезаэрированного РМ при мощности дозы  $P \leq 0.1$  кГр/с и поглощенной дозе  $D \leq 1$  МГр состоит в нецепном элиминировании жирнокислотных фрагментов и их последующем декарбоксилировании. Основными продуктами радиолиза являются насыщенные и ненасыщенные углеводороды  $\text{C}_{15}$ - $\text{C}_{25}$ , простые эфиры, спирты, глицерин и легкие осколочные глицериды. Наблюдаемый выход разложения РМ при комнатной температуре составляет около 0.6 мкмоль/Дж.

Выход распада РМ увеличивается с ростом температуры. Выше  $200^\circ\text{C}$  наблюдается цепное разложение РМ с сохранением ассортимента продуктов. Оптимальная температура радиолитической деструкции РМ  $\sim 300^\circ\text{C}$ . Эта температура ниже температуры начала пирогенетического разложения РМ ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ). Вместе с тем, скорость распада РМ при электронно-лучевой конверсии почти на порядок выше, чем при обычной сухой перегонке. Температура облучения  $300^\circ\text{C}$  является достаточной не только для продуктивного распада радиолитических радикалов, но и для эффективной отгонки углеводородных фрагментов из зоны облучения.

Установлено, что углеводородные фрагменты, образующиеся в некоторых режимах высокотемпературного радиолиза, имеют более разветвленный скелет и более низкую молекулярную массу, чем продукты пиролиза. Этот эффект может быть положен в основу разработки прямых методов получения не только дизельной углеводородной фракции, но и топливных продуктов бензинового ряда. Более широкий ассортимент топливных и синтетических конечных продуктов выгодно отличает электронно-лучевую конверсию от широко развиваемых методов пиролиза. Выполненная работа свидетельствует о перспективности изучения и разработки радиационно-химических методов переработки липидов.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ  
ОЧИСТКИ МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ РАО****А.В. Сафонов<sup>1</sup>, С.А. Кулюхин, В.Е. Трегубова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория физико-химических основ обращения с радиоактивными и токсичными отходами ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: [alexeysafonof@gmail.com](mailto:alexeysafonof@gmail.com)

<sup>2</sup>РХТУ им Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9

Проблема обращения с маслосодержащими радиоактивными отходами радиохимической промышленности является крайне актуальной по ряду причин: их хранение небезопасно в пожарном отношении; цементирование осложнено невысоким наполнением матрицы маслом (5-7% масс.) и ее возможной микробиологической деструкцией за счет воздействия биогенных органических кислот. Сжигание подобных отходов является довольно сложной технологической задачей. Биологические методы утилизации нефтепродуктов получили широкое применение, поскольку приводят к полному разложению органического материала и обладают невысокой себестоимостью. По отношению к маслосодержащим РАО они ранее не применялись. Цель данного исследования разработать эффективный и недорогой способ деструкции нефтепродуктов в РАО за счет жизнедеятельности микроорганизмов.

Биологические процессы осуществляет ряд ферментов, катализирующих трансформацию различных углеводов нефти: n-алканов, соединений ароматического ряда и гетероатомных соединений. Кроме того, важную роль в деградации углеводов играют биосурфактанты. В зависимости от типа (трансформаторное, моторное и т.д.) химический состав масел значительно варьируется - в них содержится не менее трех десятков различных органических и неорганических соединений. Компонентным составом масел определяется биологический подход к их утилизации, который заключается в подборе сообщества микроорганизмов (биоконсорциума) с определенным видовым составом, способных осуществить деструкцию индивидуальных компонентов масел.

В данной работе был проведен подбор пяти консорциумов микроорганизмов, обитающих в нефтяных пластах и пластовой жидкости подземных хранилищ жидких РАО. Все микроорганизмы были способны производить деструкцию n-алканов в интервалах температур от 15 до 35 °С, многие образовывали биоПАВ. Большинство бактерий имели высокую устойчивость к ионизирующему излучению. По многочисленным литературным данным использованные в консорциумах виды способны сорбировать радионуклиды.

Бактерии культивировали в течение месяца на органической среде с добавлением отработанного машинного масла 1:10. За месяц культивирования при 20 °С и значениях рН среды 7,5 произошло резкое изменение растворимости органической фазы по сравнению с исходным образцом. Хромато-масс-спектрометрический анализ показал поглощение широкого спектра n-алканов, что привело к значительному сокращению объема органической фазы. На данный момент исследование прошло первичную стадию. В дальнейшем планируется провести испытание подобранных консорциумов на отработанном масле, содержащем радионуклиды. Технология утилизации маслосодержащих РАО будет включать стадии анализа компонентного состава нефтепродуктов, подбора индивидуального консорциума, микробиологической деструкции компонентов РАО в биореакторе с параллельной сорбцией радионуклидов биомассой и подготовку продуктов для захоронения.

## НАНОЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ: МЕТОДЫ СИНТЕЗА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Р.Д. Соловов**

*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [roman\\_solovov@mail.ru](mailto:roman_solovov@mail.ru)*

В данной работе наночастицы палладия были получены двумя методами: восстановлением молекулярным водородом и фотохимическим восстановлением. Водородный метод заключался в восстановлении палладиевого прекурсора водородом в присутствии стабилизаторов. Метод фотолитического восстановления заключался в облучении ультрафиолетом раствора, содержащего комплекс палладия, стабилизирующий агент и формиат натрия. При этом формиат натрия образует радикал  $\cdot\text{COOH}$ , который и обладает высоким восстановительным потенциалом. В качестве стабилизатора использовались: неорганический – полифосфат натрия  $(\text{NaPO}_3)_x$  (далее ПФ) и органический – полиакрилат натрия  $(\text{CH}_2\text{CHCOONa})_x$  (далее ПА).

Было исследовано влияние количества стабилизатора на устойчивость золя НЧ палладия и выявлено, что для ПФ эффективное мольное отношение  $[\text{Pd}^{2+}]:[\text{ПФ}]$  составляет 1:20. Аналогичное мольное отношение  $[\text{Pd}^{2+}]:[\text{ПА}]$  составляет 1:2.5.

Изучалось образование НЧ палладия из растворов с концентрациями комплекса палладия от 0.75 до 0.10 ммоль/л и было выявлено, что наибольшей седиментационной и агрегативной устойчивостью обладают НЧ, полученные из растворов с концентрацией 0.50 ммоль/л и ниже. При более высокой концентрации наблюдалась быстрая агрегация золя и седиментация частиц.

Для каждого из методов была получена корреляционная кривая, связывающая средний диаметр наночастиц с исходной концентрацией комплекса  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Для метода фотохимического восстановления было получено, что оптимальное количество формиата натрия в облучаемом растворе должно в 20 раз превышать мольное содержание палладия.

Для исследования каталитических свойств наночастиц палладия был выбран фотохимический метод получения  $\text{Pd}_{\text{coll}}$ . Водородный метод не использовался из-за возможной накачки наночастиц палладия водородом, что значительно мешает кинетическим измерениям. В качестве модельной была выбрана реакция восстановления метилвиологена ( $\text{MV}^{2+}$ ) молекулярным водородом, в результате которой образуется радикал  $\cdot\text{MV}^+$ , имеющий ярко-синюю окраску. Данная реакция протекает только в присутствии катализаторов, например, таких как наночастицы палладия или платины.

В результате исследований было установлено, что при абсолютно одинаковых условиях проведения реакции ( $C(\text{Pd}^0) = 0.01$  ммоль/л,  $C(\text{OH}^-) = 5$  ммоль/л,  $C(\text{MV}^{2+}) = 5$  ммоль/л,  $p(\text{H}_2) = 1.01$  атм) каталитические свойства наночастиц палладия уменьшаются со временем, то есть, скорость реакции восстановления  $\text{MV}^{2+}$  на наночастицах сразу после их получения в 1,4 раза выше скорости той же реакции на наночастицах спустя 3 часа после их синтеза. Спустя сутки после получения наблюдали, что скорость восстановления уменьшилась в 2 раза, а спустя неделю и более, каталитические свойства наночастиц практически перестали изменяться, и скорость каталитической реакции упала почти в 4 раза по сравнению со скоростью реакции на наночастицах сразу после их получения.



**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ И РУТЕНИЯ В РЕДОКС РЕАКЦИЯХ  
ИОНОВ АКТИНИДОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ****М.С. Тюменцев, А.В. Ананьев**

*Лаборатория химии трансурановых элементов, ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [Tumentsev@ipc.rssi.ru](mailto:Tumentsev@ipc.rssi.ru)*

Многие окислительно-восстановительные реакции ионов актинидов с несолообразующими восстановителями, вовлечённые в процессы переработки отработанного ядерного топлива, протекают медленно по кинетическим причинам. Для их ускорения с успехом используются гетерогенные платиновые катализаторы. Основной причиной, препятствующей крупномасштабному внедрению гетерогенных катализаторов в радиохимические технологии, является высокая стоимость и дефицит платины. С другой стороны, некоторые металлы платиновой группы (палладий, рутений), являясь продуктами деления урана, накапливаются в радиохимических отходах. Методы их выделения известны и хорошо отработаны. Поэтому исследование возможности использования этих металлов в качестве катализаторов редокс реакций актинидов в водных средах представляется актуальной задачей с научной и практической точек зрения.

Биметаллические катализаторы привлекают значительный интерес, поскольку зачастую проявляют более высокую активность и селективность по сравнению с составляющими их отдельными компонентами. Влияние размеров биметаллических частиц, соотношения металлов и состава водной среды на удельную каталитическую активность нанесённых платино-рутениевых катализаторов в редокс реакциях урана(VI), нептуния(V) и плутония(IV) с различными восстановителями (гидразин, муравьиная кислота) нуждается в изучении.

Исследование каталитической активности биметаллических катализаторов предполагает предварительное изучение каталитических свойств составных компонентов этих катализаторов по отдельности. Было изучено каталитическое разложение гидразина в азотнокислых растворах на рутениевых катализаторах: на основании кинетических экспериментов определены кажущиеся энергии активации реакции, установлены экспериментальные порядки реакции по гидразину и азотной кислоте. Предложен возможный механизм протекания процесса.

## ЦЕПНАЯ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Е.М. Холодкова**

*Лаборатория электронно-лучевой конверсии энергоносителей ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Наряду с развитием нефтехимии, все большее значение приобретает поиск альтернативных источников сырья для тяжелого органического синтеза и производства топлива. Среди альтернативных возобновляемых источников особое внимание привлекает растительная биомасса. Основным компонентом большинства видов биомассы является целлюлоза, поэтому исследованию условий и методов её переработки уделяется особое внимание.

В настоящей работе изучалось влияние ионизирующего излучения на высокотемпературную конверсию целлюлозы в жидкие и газообразные органические соединения. Ранее было показано, что в режиме электронно-лучевой перегонки выход жидкого конденсата составляет около 60% от сухой массы целлюлозы, что в ~6 раз больше в сравнении с продуктивностью традиционной сухой перегонки.

Обнаружено, что выход органического конденсата при пострадиационной перегонке слабо повышается с ростом дозы, поглощенной в ходе предварительного облучения. При этом состав органической фракции практически не изменяется. Очевидно, предварительное облучение не оказывает значительного влияния на механизм последующего термического разложения целлюлозы. Выход органической фракции остается меньше, чем при режиме электронно-лучевой перегонки.

Установлено, что наиболее продуктивная электронно-лучевая перегонка реализуется при использовании мощности дозы 1.5-2.5 кГр/с. Снижение мощности дозы сопровождается уменьшением выхода жидких и газообразных продуктов и сокращением доли органических компонентов в отгоняемом конденсате. При мощности дозы 0.3-1 кГр/с доминирующим компонентом конденсата становится вода (как межмолекулярного, так и внутримолекулярного происхождения). Наблюдаемый эффект может быть использован для глубокой избирательной дегидратации целлюлозы. Мощность дозы менее 0.2-0.3 кГр/с недостаточна для перегонки - масса образца в процессе облучения остается практически неизменной.

В настоящей работе проведены детальные исследования влияния дополнительного электронагрева (в диапазоне мощности 35-115 Вт) на эффект электронно-лучевой перегонки целлюлозы. Показано, что электронагрев позволяет получать высокий выход жидких органических продуктов при мощности дозы ниже 1 кГр/с. Вместе с тем, при больших скоростях электронагрева повышенное значение приобретают пиролитические процессы и выход образования органической жидкости падает.

Наиболее важными результатами работы являются: доказательство продуктивности переработки целлюлозы в жидкие органические продукты в режиме электронно-лучевой перегонки; разработка нового способа глубокой избирательной дегидратации целлюлозы и её гомологов; выявление экономичного режима комбинированного нагрева, позволяющего получать жидкие органические продукты при мощности дозы ниже 1 кГр/с.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ТЕХНЕЦИЯ-99 В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛОТНОГО ОЯТ

И.Г. Штатный

*Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [ershov@ipc.rssi.ru](mailto:ershov@ipc.rssi.ru)*

Объектом исследования является разработка методов аналитического контроля технеция-99 в продуктах переработки плотного ОЯТ, в частности летучих соединений технеция в газовых потоках.

- Определение физико-химических характеристик материала кассетного фильтра, включая рентгенофазовый анализ, определение размера частиц и пор методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ);
- Испытание кассетного фильтра при температуре 700°C на предмет его пригодности для улавливания радионуклидов технеция из воздушных потоков;
- Разработка метода вскрытия сорбента кассетного фильтра для выделения технеция и его определения методом ЖСС.

В процессе работы создана лабораторная установка, позволяющая проводить экспериментальные исследования сорбции технеция и других радионуклидов, образующих летучие соединения, из газовых потоков различного состава, включая атмосферный воздух контролируемой влажности, инертную атмосферу и разряжение до  $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст. Проведено детальное изучение материала кассетного фильтра «Губка» методами рентгенофазового анализа, спектроскопии малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, сканирующей электронной спектроскопии и термогравиметрического анализа. Удельная поверхность образца измерена методом БЭТ. Проведены испытания сорбционной способности кассетного фильтра по отношению к  $Tc_2O_7$  из воздушного потока при температуре  $700 \pm 20^\circ C$ . Разработана методика определения содержания технеция в материале кассетного фильтра, включающая оригинальный метод выщелачивания Tc из сорбента с последующим количественным определением  $^{99}Tc$  в растворе методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии. Сорбент «Губка» представляет собой кристаллический алюмосиликат состава  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3$  с возможной примесью прегнита  $(Ca, Fe)_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ . Кристаллическая структура сорбента и фазовый состав не претерпевает изменений при нагреве от  $25^\circ$  до  $700^\circ C$ . В образце обнаружены макропоры диаметром до 200 – 300 нм и цилиндрические мезопоры 20 – 30 нм. Размеры пор и удельная поверхность ( $0,68 \pm 0,07 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) незначительно уменьшаются при нагреве до температуры  $700^\circ C$ . Измеренные значения коэффициентов распределения  $TcO_4^-$  между водными растворами  $HTcO_4$  и сорбентом «Губка» в интервале температур от  $25^\circ$  до  $100^\circ C$  оказались меньше  $0,01 \text{ см}^3/\text{мг}$ . Это означает, что  $Tc(VII)$ , поглощенный сорбентом из газовых потоков, при контакте с водой должен быстро и количественно выщелачиваться. С использованием полученных данных разработана оригинальная методика количественного определения технеция, поглощенного сорбентом «Губка». Окислением металлического технеция на воздухе получен летучий  $Tc_2O_7$  и измерен материальный баланс сорбции этого соединения на сорбенте «Губка» из воздушного потока при температуре  $700^\circ C$ . Показано, что захват технеция сорбентом «Губка» в указанных условиях отсутствует. Предложен ряд альтернативных материалов, которые могут быть использованы в кассетных фильтрах для эффективной сорбции технеция.

## ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ю.В. Шумилова

*Лаборатория экологических проблем обращения с радиоактивными и токсичными  
отходами ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4;  
e-mail: [yuliya\\_shumilova@mail.ru](mailto:yuliya_shumilova@mail.ru)*

В настоящее время для совместного выделения и дальнейшего разделения трансплутониевых (ТПЭ) и редкоземельных (РЗЭ) в промышленных масштабах реализуются либо разрабатываются, в основном, экстракционные схемы, такие как TALSPEAK, SETFICS, DIAMEX, SANEX и др., а также различные варианты экстракционной хроматографии. Однако когда стоит задача разделить небольшие количества элементов, а также получить препараты высокой чистоты, более перспективными и целесообразными являются методы ионного обмена и вытеснительной хроматографии в присутствии комплексообразующих реагентов. Так, например, в технологии выделения  $^{241}\text{Am}$  из высокофонового  $\text{PuO}_2$  разделение  $\text{Am}^{3+}$  и  $\text{Pu}^{4+}$  из азотнокислых растворов ведется на анионообменной смоле ВП-1АП, а глубокая очистка  $^{241}\text{Am}$  от сопутствующих РЗЭ достигается при хроматографическом разделении на катионите КУ-2 с использованием комплексообразующей диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА). Однако в связи с закрытием производства данного анионита появилась необходимость поиска новых материалов для разделения ТПЭ и РЗЭ.

В литературе описана возможность использования фосфорсодержащих ионитов для извлечения урана и тория из кислых сред. В первую очередь, рассматривается применение сорбента марки Purolite®S-957, фосфоновые группы которого проявляют высокое сродство к торию, а также к уранил-иону, что позволяет эффективно сорбировать эти ионы.

Настоящая работа посвящена исследованию сорбционных характеристик сорбента S-957 по отношению к РЗЭ и ТПЭ. Полученные данные показывают, что при совместной сорбции плутония и америция из растворов 3,0-4,0 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоты сорбент селективно сорбирует плутоний в степени окисления +4, в то время как ионы америция в степени окисления +3 полностью переходят в фильтрат.

Кроме того, были проведены эксперименты по разделению америция и РЗЭ (на примере европия) на сорбенте S-957 методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии. После пропускания исходного раствора (рН=2) на колонку подавали раствор комплексообразующего реагента ДТПА с концентрацией 1,0 г/дм<sup>3</sup> при рН=3,2. Коэффициент разделения пары Am/Eu в этом случае составил  $\alpha_{\text{Am/Eu}} = 1,5$ , что свидетельствует о возможном применении данного сорбента для разделения Am и РЗЭ.

**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*

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ И pH НА АДсорбЦИЮ БЕЛКА М1

**В.В. Бревнов, О.В. Батищев, А.В. Инденбом**

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [brevnov.v.v@gmail.com](mailto:brevnov.v.v@gmail.com)*

Белок М1 связывается с отрицательно заряженным липидным бислоем вириона гриппа, образуя его внутренний каркас. Связь белка с липидами зависит от pH: в нейтральной среде происходит формирование М1-каркаса новой вирусной частицы, а в кислой среде, напротив, происходит его диссоциация с выходом генетического материала в цитоплазму инфицированной клетки. Благодаря тому, что суммарный заряд М1 положителен он может электростатически взаимодействовать с клеточной мембраной. Однако у него есть гидрофобные участки, которые могут встраиваться в липидный бислой. В связи с этим нами было проведено исследование адсорбции белка М1 на двух различных типах подложек, моделирующих поверхность клеточной мембраны. В качестве моделей выступали химически привитые к поверхности позолоченного чипа слои тиолов: отрицательно заряженного карбоксигексадекантиола, и незаряженного, неполярного гексадекантиола.

Было обнаружено, что белок адсорбируется на обоих типах поверхностей. Это говорит о том, что имеет место не только электростатическое, но и гидрофобное взаимодействие М1 с мембраноподобной поверхностью. С увеличением pH от 3,5 до 4,5 на обоих типах поверхности наблюдался рост адсорбции. По-видимому, он обусловлен уменьшением заряда молекул белка, ослабляющего их отталкивание. Дальнейшее увеличение pH до 6,5 по-разному влияло на адсорбцию белка на этих поверхностях. На отрицательно заряженных тиолах адсорбция М1 достигала насыщения, вызванного формированием сплошного слоя белка, а на неполярной поверхности адсорбция уменьшалась. В последнем случае адсорбция белка обусловлена изменением конформации его молекул с высвобождением гидрофобных участков. С ростом pH заряд белка уменьшался и его структура становилась более плотной, что, по-видимому, затрудняло высвобождение гидрофобных участков. Выше pH 6,5 адсорбция белка на обеих подложках опять росла, что происходило в результате адсорбции белковых агломератов. Это было независимо показано данными, полученными методами атомно-силовой микроскопии. Более того, в этом диапазоне pH кинетика адсорбции была двухстадийной, где вторая стадия начиналась спустя 15-20 минут. Для описания полученных результатов была предложена модель адсорбции М1, согласно которой задержка второй стадии обусловлена спонтанной полимеризацией белка на поверхности. Эта модель позволила количественно описать кинетические кривые адсорбции М1 при различных pH. Таким образом, было показано, что адсорбция белка может происходить как благодаря электростатическим, так и гидрофобным взаимодействиям, причем в нейтральной среде происходит полимеризация белка.

---

Данная работа была выполнена в рамках гранта РФФИ №11-03-00798-а, программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология», Госконтракта №П337.

## УПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ГРАНИЦЕ СТАБИЛИЗИРУЮТ БИСЛОЙНУЮ СТРУКТУРУ ЛИПИДНЫХ РАФТОВ

**Т.Р. Галимзянов<sup>1</sup>, С.А. Акимов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Кафедра теоретической физики и квантовых технологий, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049, Москва, Ленинский проспект, д.4,  
e-mail: [gal\\_timur@yahoo.com](mailto:gal_timur@yahoo.com)*

<sup>2</sup>*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

В работе исследована структура и линейное натяжение границы мембранных доменов (рафтов). Линейное натяжение вычислено в рамках теории упругости жидких кристаллов с учётом разницы толщин монослоёв рафта и окружающей мембраны. Предполагалось, что рафт состоит из двух монослойных доменов, расположенных в различных монослоях мембраны друг над другом. В модели учитывалась возможность относительного латерального сдвига границ доменов, расположенных в различных монослоях. Линейное натяжение рафтов вычислялось, как энергия упругих деформаций, возникающих при компенсации разницы толщин монослоёв рафта и окружающей мембраны. Распределение деформаций и граничная энергия рассчитывались путём минимизации полной упругой энергии системы. Получена зависимость линейного натяжения границы от относительного смещения границ доменов в различных монослоях. Показано, что эта зависимость имеет минимум при относительном смещении, равном примерно 4 нм. Таким образом, деформации мембраны стабилизируют экспериментально наблюдаемую бислойную структуру рафтов. Также в работе исследовалось влияние внешнего латерального натяжения на граничную энергию и смещение границ доменов. Было показано, что внешнее латеральное натяжение может регулировать стабильность рафтов.

---

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (госконтракты № 14.740.11.1409, № П337), при поддержке грантов РФФИ № 11-04-02087-а, № 11-04-01001-а, Программы создания и развития НИТУ «МИСиС», Программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология».

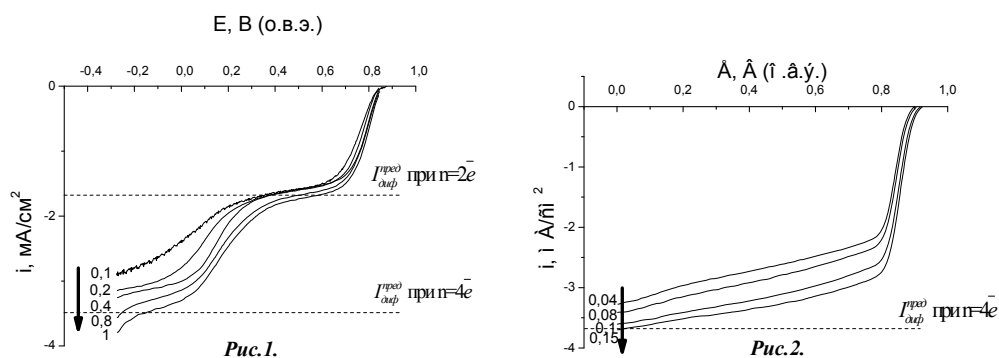
## ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ $O_2$

Е.С. Давыдова

Лаборатория электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [elena.s.davydova@yandex.ru](mailto:elena.s.davydova@yandex.ru)

В данной работе изучено влияние толщины слоя катализатора на селективность реакции восстановления  $O_2$  на ряде катализаторов в кислом ( $0,5M H_2SO_4$ ) и щелочном ( $1M KOH$ ) электролитах при  $60^\circ C$  с помощью метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ). В качестве катализаторов исследованы сажа XC72R, сажа XC72R, промотированная продуктами пиролиза ТМФПСо (MXC72) и  $40\text{мас.}\%Pt$  (HiSPEC 4000). О повышении селективности процесса восстановления  $O_2$  в отношении четырехэлектронной реакции при увеличении толщины слоя катализатора свидетельствовал рост предельного тока и приближение среднего числа электрона к 4.

На Pt в  $1M KOH$  наблюдается единая волна восстановления  $O_2$  с предельным током, близким к диффузионному для четырехэлектронного процесса. Повышение толщины слоя катализатора приводит к сдвигу кривой в кинетической области и лишь незначительному росту предельного тока. Сажа XC72R относится к материалам, восстановление  $O_2$  на которых протекает только через промежуточное образование  $H_2O_2$ . Поляризационная кривая (рис.1) в  $1M KOH$  имеет 2 волны: первая соответствует восстановлению  $O_2$  до  $O_2H^-$ ; вторая -  $O_2H^-$  до  $OH^-$ . Как видно из рисунка, в щелочи при изменении количества катализатора наиболее значительный эффект на саже проявляется в области второй волны. Известно, что на MXC72 реакция восстановления  $O_2$  протекает по последовательно-параллельному пути. Поляризационная кривая (рис.2) характеризуется единой волной, высота которой соответствует среднему числу электронов от 2 до 4 в зависимости от количества катализатора на электроде. По-видимому, увеличение толщины каталитического слоя приводит к довосстановлению  $O_2H^-$  до  $OH^-$  в  $1M KOH$  или  $H_2O_2$  до  $H_2O$  в  $0,5M H_2SO_4$ . Последнее также подтверждается результатами, полученными методом вращающегося дискового электрода с кольцом (ВДЭК).



Таким образом, исследование селективности каталитических систем, особенно с низким числом активных центров, должно проводиться на ВДЭ в широком интервале толщин слоя катализатора.



## КАТОДНЫЙ НЕПЛАТИНОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР С ВЫСОКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ

**О.В. Лозовая**

*Лаборатория электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [lozovaya.o@yandex.ru](mailto:lozovaya.o@yandex.ru)*

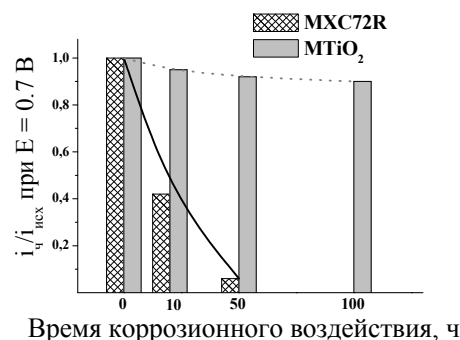
До настоящего времени в многочисленных работах, посвященных созданию неплатиновых катализаторов на основе азотмодифицированных углеродных материалов, не было достигнуто стабильного функционирования в кислых средах. В настоящей работе впервые была предпринята попытка синтеза стабильного азотмодифицированного катализатора на новом носителе – оксиде титана ( $\text{MTiO}_2$ ). Эти катализаторы обладают электрохимическими характеристиками, сопоставимыми с азотмодифицированными структурами на углеродной основе (например, азотмодифицированной сажи МХС72R). Для  $\text{MTiO}_2$  величина  $E_{1/2}$  смещена всего на 30 мВ в катодную сторону по сравнению с МХС72R и величины тафелевских наклонов поляризационных кривых близки к 60 мВ и 120 мВ, что свидетельствует о платиноподобном поведении. Важной отличительной особенностью новых катализаторов  $\text{MTiO}_2$  является высокая стабильность в кислых средах (рис.).

*Таблица. Атомное содержание компонентов для исходных  $\text{MTiO}_2$  и МХС72R и после 50ч коррозии.*

Атом, %	C1s	O1s	N1s	Co2p	Ti2p
МХС72R исх.	92.4	2.6	2.5	0.7	-
МХС72R(50ч)	93.2	4.4	2.1	0.4	-
$\text{MTiO}_2$ исх.	67.0	22.3	3.13	0.64	7.2
$\text{MTiO}_2$ (50ч)	60.2	28.5	4.0	0.15	7.15

углеподобная структура. Анализ, как полученных данных, так и имеющихся в литературе, приводит к выводу, что активность, по-видимому, обусловлена наличием атомов азота, находящихся в пиридиновой или кватернальной формах. Коррозионное воздействие на системы не приводит к существенному изменению общего содержания азота, в то время как количество кобальта резко снижается.

Анализ совокупности электрохимических, коррозионных и структурных данных показывает, что повышенную коррозионную стабильность  $\text{MTiO}_2$  следует отнести к высокой стабильности носителя – оксида титана – в кислой среде по сравнению с турбоостратным углеродом.



*Рис. Снижение активности  $i_c/i_{исх}$  в реакции электровосстановления  $\text{O}_2$  при обработки в  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $60^\circ\text{C}$  для систем МХС72R и  $\text{MTiO}_2$ .  $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.05\text{ B/c, O}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ .*

Для определения природы активных центров и стабильности систем были проведены исследования методом РФЭС поверхностей  $\text{MTiO}_2$  и МХС72R на различных стадиях коррозионного воздействия (таблица). Показано, что на поверхности для всех систем образуется

## САМООРГАНИЗАЦИЯ БЕЛКОВ ГЕМАГГЛЮТИНИНА НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ВИРУС-ИНДУЦИРОВАННОГО СЛИЯНИЯ

**Р.Ю. Молотковский, С.А. Акимов**

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [swinka87@gmail.com](mailto:swinka87@gmail.com)*

Исследовалась начальная стадия вирус-индуцированного слияния, во время которой происходит локальная деформация и сближение мембран. Известно, что необходимая для этого энергия генерируется вирусными белками слияния, образующими белковый кластер. В работе рассматривалось формирование цилиндрически симметричного кластера из отдельных белков и образование мембранных выпуклостей под действием кластера. В расчетах мембраны моделировались на основе теории упругости сплошной жидкокристаллической среды. Учитывались две деформационные моды мембраны — поперечный изгиб и наклон липидных молекул. Энергия системы вычислялась в квадратичном приближении по этим деформациям.

Было показано, что деформации мембран приводят к образованию белкового кластера из шести белков слияния. При этом образование кластера происходит в два этапа. На первом этапе формируется цилиндрически симметрично ориентированный кластер из трех белков, который, в свою очередь, ориентирует три других белка, что приводит к возникновению кластера из шести белков. Образовавшийся белковый кластер наклоняет мембраны друг к другу, что приводит к их локальному сближению. Когда расстояние между мембранами становится порядка 1 нм, происходит спонтанное образование структуры полуслияния с переходом слияния на следующую стадию. В нашей работе минимальное расстояние между мембранами задавалось равным 1,5 нм.

Получена зависимость энергии белкового кластера от его радиуса, имеющая минимум. Величина минимальной энергии составляет  $75 kT$ , а радиус розетки в этом случае составляет 15 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.

---

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (госконтракты № 14.740.11.1409, № ПЗ37), грантов РФФИ № 11-04-02087-а, № 11-04-01001-а, Программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология».

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТУРБОСТРАТНОГО УГЛЕРОДА

**Н.А. Капустина**

*Лаборатория электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [capnat@ya.ru](mailto:capnat@ya.ru)*

Турбостратный углерод (ТУ) или сажа подвергается окислению или деградации в условиях эксплуатации различных топливных элементов (ТЭ). Наибольшей стабильностью в условиях коррозионного воздействия обладают углеродные материалы (УМ) с более упорядоченной структурой и меньшей величиной удельной поверхности.

В работе проведено сопоставление между электрохимическими и структурными свойствами УМ – сажами XC72R, Keitjen Black (КjВl) и графеноподобным материалом

*Таблица 1. Изменение структурных и электрохимических ( $C_{пол.}$ ,  $\Phi/2$ ) параметров УМ в зависимости от способа их обработки.*

УМ	материалы		После обработки		
	$C_{пол.}$	О, ат. %	$C_{пол.}$ Эл.-хим. обработка	$C_{пол.}$ Хим. обработка	О, ат. % (хим. обработка)
ГПМ	<b>60</b>	<b>15.3</b>	<b>78</b>	<b>88</b>	<b>14.8</b>
Сажа XC72R	<b>14</b>	<b>1.65</b>	-	7	<b>9.04</b>
Сажа KjВl	<b>50</b>	<b>0.7</b>	<b>64</b>	<b>33</b>	<b>1.7</b>

\* $C_{пол.}$  – поляризационная ёмкость

УМ определяли методом БЭТ, средний размер частиц методом АСМ, состав поверхностного слоя – методом РФЭС (проанализированы линии C 1s, O 1s, N 1s, S 2p).

Электрохимические измерения в виде циклических вольтамперограмм (ЦВА) (50÷100 мВ/с) выполнены в деаэрированных растворах 0.1-0.5 М серной кислоты в трёхэлектродной ячейке на стеклоуглеродном электроде с тонкослойным покрытием УМ.

Можно заключить, что структура исследованных материалов оказывает существенное влияние на результаты коррозионного тестирования. В случае ГПМ высокое содержание кислорода в исходном материале оказывает стабилизирующий эффект в коррозионном отношении. При химической обработке на поверхности ТУ увеличивается количество кислородных групп, которые не восстанавливаются в исследуемом интервале потенциалов и блокируют адсорбционные места на поверхности сажи, «изолируя» агломераты сажи при электрохимических измерениях (табл.1).

### Литература

1. Hummers W. S., Offeman Jr. and R. E. Preparation of Graphitic Oxide // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. Is. 6. P. 1339-1339.

(ГПМ), синтезированным с использованием метода Hummers [1] - до и после двух типов коррозионной обработки, избирательно моделирующих условия работы ТЭ – электрохимической (длительная поляризация электрода с УМ при  $E=1.2В$  (о.в.э) в 0.1 М  $H_2SO_4$ , в атмосфере Ar) и химической (выдерживание УМ в растворе 0.5 М  $H_2SO_4$  при 60°C в атмосфере воздуха продолжительностью до 100ч и общим временем пребывания в растворе серной кислоты около 450ч.

Величину удельной поверхности

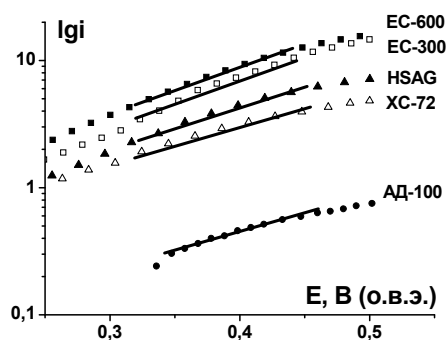
## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Ru-MO<sub>x</sub>, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

О.В. Корчагин

*Лаборатория электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: oleg-kor83@mail.ru*

Развитие топливных элементов (ТЭ) прямого окисления этанола привлекает перспективами создания эффективного источника тока для портативной электроники и установок резервного питания. Центральной задачей реализации прямого этанольного ТЭ является разработка катализаторов, сочетающих высокую скорость окисления спирта при низкой поляризации анода с повышенной селективностью реакции по  $\text{CO}_2(\text{CO}_3^{2-})$ . Настоящая работа посвящена изучению электрохимических свойств катализаторов Ru-MO<sub>x</sub> (M=V, Ni) для прямого этанольного ТЭ со щелочным электролитом, сформированных на углеродных носителях различной дисперсности.

Исследовано влияние циклирования потенциала в различных диапазонах на стабильность катализатора Ru-VO<sub>x</sub>/C, а также на его свойства в отношении адсорбции водорода. Показано, что верхний предел потенциалов стабильности при температуре 20°C в среде 1M KOH ограничен потенциалом ~ 0,8 В. Оптимальное с точки зрения процесса электроокисления этанола атомное соотношение Ru/M определяется величиной анодной поляризации. В условиях низких поляризаций (до 150 мВ) скорость реакции мало зависит от состава катализатора в интервале содержаний рутения 67-100 ат.%. При поляризациях 300 мВ и более максимальная активность достигается вблизи соотношения Ru/M~2/1 независимо от типа сажи, используемой в качестве носителя.



*Рис. Поляризационные кривые окисления этанола на катализаторах 20% Ru<sub>2</sub>NiO<sub>x</sub>, сформированных на различных сажах. 2M KOH + 1M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 40°C, 5 мВ/с.*

Катализаторы, сформированные на различных подложках, характеризуются общим механизмом электроокисления спирта, на что указывает близость наклонов соответствующих поляризационных кривых в рассмотренной области потенциалов (см. рис.). При этом с увеличением дисперсности носителя от сажи АД-100 до EC-600 возрастают активность, а также поверхность катализатора, доступная для адсорбции СО.

Установлена непосредственная связь характера хемосорбции этанола с показателями скорости и глубины его окисления на исследованных катализаторах. Высказано предположение, что каталитический эффект для систем Ru<sub>2</sub>MO<sub>x</sub>/C обусловлен мостиковой адсорбцией спирта на двух сопряженных активных центрах рутения, при этом накопление частиц OH<sub>адс</sub> в количестве, достаточном для полного окисления молекулы, происходит на одном активном центре промотирующего компонента (М).

Результаты проведенного исследования формируют научные основы создания высокоэффективных катализаторов Ru-MO<sub>x</sub>/C для прямого этанольного ТЭ со щелочным электролитом.

## КАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В $H_2$ - $O_2$ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ: ОТ СНИЖЕНИЯ РАСХОДА Pt К БЕСПЛАТИНОВЫМ СИСТЕМАМ

А.В. Кузов

Лаборатория электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [scourge@mail.ru](mailto:scourge@mail.ru)

Электрокатализ реакции восстановления кислорода является важнейшей проблемой, сдерживающей развитие водородо-воздушных топливных элементов (ТЭ) в качестве универсальных источников тока. Одной из основных задач является снижение расхода Pt по причине её высокой стоимости и дефицитности при сохранении высокой активности и стабильности катодного катализатора.

В ИФХЭ РАН были синтезированы катализатор с содержанием Pt 22 мас.% на многостенных углеродных нанотрубках PtCoCr/УНТ и катализатор на основе пиролизованного тетра(п-метоксифенил)порфирина кобальта на  $TiO_2$  с добавлением сажи XC72 (ППCo/ $TiO_2$ +XC72). Морфологию синтезированных катализаторов изучали с использованием ПЭМ и РДА методов. Кинетику реакции электровосстановления кислорода, а также коррозионную стабильность исследовали в модельных условиях (ВДЭ, 0.5 М раствор  $H_2SO_4$ ).

Для синтезированных катализаторов были разработаны методики формирования мембранно-электродных блоков (МЭБ) и методы их испытания в ТЭ, а также проведена частичная оптимизация состава активных слоёв катодов. Коррозионное экспресс-тестирование синтезированных катализаторов в составе МЭБ показало более высокую стабильность PtCoCr/УНТ и ППCo/ $TiO_2$ +XC72 по сравнению со стандартным платиновым катализатором. Данные по коррозионной стабильности и активности, полученные при испытании МЭБ хорошо согласуются с результатами, полученными в модельных условиях.

Было показано (см. рис.), что использование катализатора PtCoCr/УНТ позволяет получить более высокие характеристики по сравнению со стандартным Pt/C катализатором при вдвое меньшем расходе платины. В случае катализатора ППCo/ $TiO_2$ +XC72, не содержащего платины, впервые достигнуты сопоставимые с платиной разрядные характеристики.

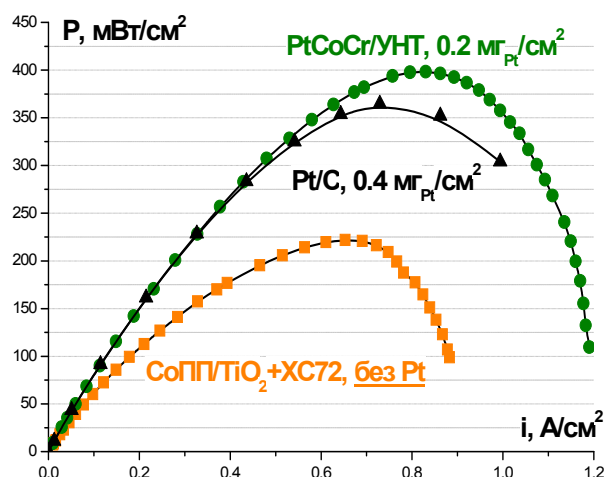


Рис. Мощностные характеристики водородо-воздушного ТЭ на основе мембраны Nafion 212 с катодами на основе различных катализаторов, 65 °С, избыточное давление газов 2 атм. Катализатор анода во всех случаях: Pt/C, 0.4 мг<sub>Pt</sub>/см<sup>2</sup>.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЕМКОСТНЫХ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДА, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ И ДЛЯ ЕМКОСТОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ

Ю.М. Вольфкович, А.А. Михалин, Д.А. Бограчев

*Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [al-85@mail.ru](mailto:al-85@mail.ru)*

В рамках работы по суперконденсаторам исследованы электрохимические свойства электродов на основе активированного углерода - АУ ткани СН900 (Япония) с удельной поверхностью  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$  - в концентрированных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в широком диапазоне потенциалов от  $-0,6$  до  $+0,9$  В о.в.э. Проведено сравнение циклических вольтамперных кривых, измеренных в двух областях потенциалов: в области обратимости (от  $0,1$  до  $0,8$  В) и в области глубокого заряжения (от  $-0,6$  до  $0,9$  В). Показано, что в области отрицательных потенциалов ( $< -0,2$  В) протекают фарадеевские процессы с очень большой псевдоемкостью: хемосорбция водорода, а также предполагается его электрохимическая интеркаляция в АУ. Впервые для углеродных электродов получен максимальный суммарный удельный заряд  $Q_{\text{max}} = 1560$  Кл/г. Исходя из полученной величины  $Q_{\text{max}}$  и закона Фарадея, предположено, что в предельном случае глубокого катодного заряжения АУ образуется химическое соединение  $\text{C}_6\text{H}$ , аналогичное  $\text{C}_6\text{Li}$  для углеродных отрицательных электродов литиевых аккумуляторов.

Установлены зависимости удельного заряда АУ электрода от времени заряжения, концентрации кислоты и потенциала заряжения, а также зависимость сопротивления электрода от времени заряжения.

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, полученные методом эталонной контактной порометрии.

Установлен механизм ионной проводимости в порах АУ - электродов для емкостной деионизации воды (ЕДИВ). Были учтены следующие составляющие ионной проводимости: проводимость раствора в объеме пор ( $\kappa_v$ ) и поверхностная проводимость (ПП) ( $\kappa_s$ ), представляющая продольную проводимость ДЭС у внутренней поверхности стенок пор электродов. При глубокой очистке воды вследствие очень малых концентраций раствора ( $C \sim 0$ )  $\kappa_v \sim 0$  и процесс деионизации имеет место только за счет  $\kappa_s > 0$ . В величину ПП вносят вклад, как поверхностные группы, так электрический потенциал. Создана 5- электродная двухкамерная ячейка для измерения ПП. Впервые измерены величины ПП как при стационарном потенциале, а также зависимости ПП от потенциала при различных концентрациях раствора КСl.

## ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕМБРАН ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЛИПИДОВ СИНГЛЕТНЫМ КИСЛОРОДОМ

М.Ю. Синцов<sup>1,2</sup>, Е.С. Парьева<sup>1,2</sup>, П.В. Башкиров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [lennenn@gmail.com](mailto:lennenn@gmail.com)

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет)

Перекисное окисление липидов, происходящее под действием свободных радикалов, приводит к серьезным повреждениям клеточной мембраны. Фотодинамическое окисление, в первую очередь с участием синглетного кислорода, вырабатываемого специальными агентами под воздействием света, активно используется в медицине для уничтожения раковых клеток. Было проведено большое количество исследований с целью выявления основных последствий взаимодействия мембран с синглетным кислородом. Было показано, что окисление липидов в мембране приводит к увеличению ее проницаемости, а при наличии большого натяжения, к ее дестабилизации. Однако на сегодняшний день ничего неизвестно о том, что происходит с упругими свойствами мембран при наличии в них окисленных липидов. Изменение механических свойств липидного бислоя может привести как к нарушениям в работе ряда белков, так и к разрушению клеточных мембран. Мы провели исследование влияния окисления липидов синглетным кислородом на натяжение и модуль изгиба модельных липидных бислоев: плоская бислоевая липидная мембрана (БЛМ) и мембранная нанотрубка (НТ), вытянутая из БЛМ. В качестве источника синглетного кислорода использовался фотосенсибилизатор  $AlPcS_3$ , возбуждение которого происходит под воздействием света. Адсорбция фотосенсибилизатора на БЛМ регистрировалась методом компенсации внутримембранного поля, а натяжение мембраны измерялось методом выдувания БЛМ. Модуль изгиба и натяжение находили также из зависимости радиуса НТ от разности потенциалов, приложенных к концам НТ. Было показано, что адсорбция  $AlPcS_3$  обратима и приводит к уменьшению натяжения мембраны, не изменяя модуль изгиба. Под воздействием излучения на длине волны 650 нм происходило возбуждение фотосенсибилизатора с последующим выделением синглетного кислорода. В результате окисления липида синглетным кислородом модуль изгиба мембраны уменьшался, а натяжение увеличивалось. Причем эффект зависел от длительности освещения. Затем происходила дестабилизация, сначала НТ, а после этого и плоской БЛМ. Было показано, что дестабилизация БЛМ и НТ происходила из-за образования проводящих дефектов, гидрофильных пор.

---

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (госконтракты № 14.740.11.1409, ПЗ37), гранта РФФИ № 11-04-02087-а, Программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология».

## ФОТОДИНАМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ БИСЛОЙНОЙ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЫ

**А.С. Сабурова**

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [paloma\\_negra@bk.ru](mailto:paloma_negra@bk.ru)*

Работа посвящена изучению первичных механизмов окисления молекул в мембране синглетным кислородом, образующимся при освещении фотосенсибилизаторов, используемых в фотодинамической терапии рака. В клеточных мембранах мишенью синглетного кислорода являются ненасыщенные липиды и белки. В наших исследованиях мишенью синглетного кислорода являлись стироловые красители di-4-ANEPPS, адсорбированные на поверхности бислойной липидной мембраны (БЛМ), сформированной из устойчивых к окислению насыщенных липидов. Окисление di-4-ANEPPS, молекула которого содержит ароматические кольца, может моделировать окисление белков, в которых мишенью синглетного кислорода являются ароматические аминокислоты. Адсорбция di-4-ANEPPS на БЛМ приводит к появлению дипольного потенциала, который уменьшается при освещении в присутствии фотосенсибилизатора. Скорость реакции  $R$  определяли как разность обратных постоянных времени экспонент, аппроксимирующих уменьшение потенциала при освещении и его восстановление в темноте. Величина  $R$  линейно зависела от интенсивности освещения, но уменьшалась в присутствии тушителя синглетного кислорода – азида натрия. Это позволило сделать вывод, что скорость  $R$  пропорциональна концентрации синглетного кислорода, образующегося при освещении фталоцианина. Величина  $R$  зависела от концентрации фотосенсибилизаторов. Такие зависимости были измерены для тетрасульфированного цинкового фталоцианина (ZnPcS<sub>4</sub>) и дважды сульфированного алюмофталоцианина (AlPcS<sub>2</sub>). При увеличении их концентрации скорость сначала возрастала, но при дальнейшем увеличении начинала уменьшаться, что связано, по-видимому, с самотушением синглетного кислорода молекулами фталоцианина, адсорбированными на БЛМ. Полученная нами немонотонная зависимость скорости  $R$  от концентрации AlPcS<sub>2</sub> согласуется с зависимостью скорости разрушения грамицидинового канала, полученной в (1). Это говорит о том, что выбранная нами мишень может служить моделью разрушения белков в мембране синглетным кислородом.

Сопоставление скоростей окисления стироловых красителей di-4-ANEPPS на противоположных границах БЛМ синглетным кислородом, образующимся при освещении фталоцианина, адсорбированного на одной границе, позволило оценить проницаемость мембраны для синглетного кислорода, значение которой (1-5 см/сек) согласуется с полученной нами ранее с другой мишенью – флорицином (2).

### Литература

1. T. I. Rokitskaya, M. Block, Y. N. Antonenko, et al. Photosensitizer binding to lipid bilayers as a precondition for the photoinactivation of membrane channels. // *Biophysical Journal*. 2000. T. 78. №5. С. 2572-2580.
2. V. S. Sokolov and P. Pohl. Membrane transport of singlet oxygen monitored by dipole potential measurements. *Biophys.J.* 96 (1):77-85, 2009.



## КОНКУРЕНТНЫЙ ТРАНСПОРТ ИОНОВ НАТРИЯ И ПРОТОНОВ $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -АТФАЗОЙ

**В.Ю. Ташкин**

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: vse\_tash@mail.ru*

$\text{Na}^+, \text{K}^+$ -АТФаза переносит три иона натрия из клетки и два иона калия – в клетку за счет гидролиза одной молекулы АТФ. Она относится к семейству АТФ-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  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -АТФазе, благодаря чему обмен двух из трех ионов натрия между раствором и центром связывания в физиологических условиях не сопровождается переносом заряда. Однако он становится электрогенным в условиях низкой концентрации этих ионов или высоких значениях рН. Исследованию обмена ионов натрия на протоны и возможной их конкуренции за места связывания в цитоплазматическом канале доступа  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -АТФазы была посвящена данная работа.

Измерения проводились методом адмиттанса на модельной системе - БЛМ с адсорбированными на ней мембранными фрагментами с  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -АТФазой. Регистрировался сигнал, вызванный быстрым увеличением концентрации протонов в среде при фотолизе т. н. caged- $\text{H}^+$ . Поскольку исследований с использованием caged- $\text{H}^+$  на данной экспериментальной системе ранее не проводилось, сначала были проведены контрольные эксперименты. В них было зарегистрировано кратковременное падение рН около мембраны, вызванное фотолизом caged- $\text{H}^+$ , но были обнаружены также существенные приращения адмиттанса на мембране без адсорбированных мембранных фрагментов. Для выделения сигналов, вызванных функционированием  $\text{Na}, \text{K}, \text{АТФ}$ -азы, измерялись 2 частотные зависимости адмиттанса: первая – в безнатриевой среде, вторая – после добавки ионов натрия. С использованием этого подхода получены частотные зависимости приращения емкости и проводимости мембраны, вызванные функционированием  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -АТФазы в ответ на быстрое фотоактивируемое закисление среды при разных рН. Обнаружено, что при добавке натрия приращения емкости могут, в зависимости от исходного рН, как увеличиваться, так и уменьшаться. Зависимость эффекта натрия от рН имеет немонотонный вид – растет между рН 7.2 и 7.4 и падает при рН от 7.4 до 8, проходя через 0 при рН 7.6. Это было объяснено на основе простейшей модели конкуренции между ионами натрия и протонами за одни и те же места связывания. Согласно модели, точка перехода через 0 этой зависимости соответствует рК по крайней мере одного сайта связывания натрия. Отрицательный знак эффекта натрия при самом низком исследованном рН, 7.2, моделью конкуренции в одном сайте объяснить не удалось. Возможно, он объясняется наличием второго сайта связывания протона с рК около 7. Также обращает на себя внимание невысокая частота падения емкости, что может быть объяснено наличием потенциального барьера для протонов между раствором и цитоплазматическим центром связывания  $\text{Na}^+, \text{K}^+$ -АТФазы.

## ОКИСЛЕНИЕ СО И ЭТАНОЛА НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И НАНОДИСПЕРСНОМ ЗОЛОТЕ

О.В. Трипачев

Лаборатория электрокатализа и топливных элементов ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [tochem@rambler.ru](mailto:tochem@rambler.ru)

Изменение электрокаталитической активности металла вследствие изменения электронной структуры при диспергировании его до нанометровых размеров является интересным объектом изучения. Ранее нами установлено, что переход от компактного золота в нанодисперсному сопровождается ускорением реакции восстановления кислорода. В данной работе было проведено исследование модельных анодных процессов окисления СО и  $C_2H_5OH$  на гладком и дисперсном золоте, с учетом того, что до настоящего времени внимание уделялось в основном компактному металлу [1,2]. Цель настоящей работы - сравнение кинетики реакций электроокисления СО и этилового спирта на поликристаллическом золоте и системе 20%Au/C в водном растворе при различных рН.

В широком диапазоне рН получены поляризационные кривые на стационарном электроде. При окислении СО наблюдается 2 максимума (рис. 1), которые характеризуются различными величинами  $dE_{max}/d\text{pH}$ . Для 20%Au/C (рис. 2) наблюдается торможение процесса окисления СО, что может быть обусловлено более прочной его адсорбцией на электроде и блокировкой поверхности. Это подтверждается снижением количества адсорбируемого кислорода.

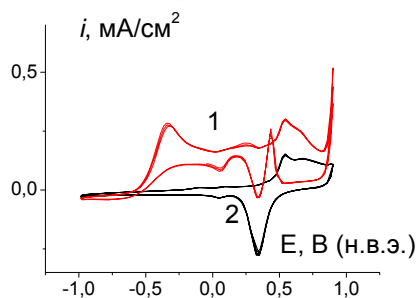
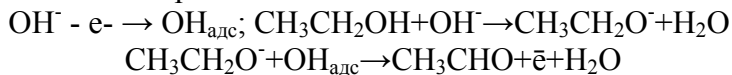


Рис. 1. ЦВА на поликристаллическом золоте при продувке СО (1) и Ar (2). 0,1M KOH.  $\nu=50$  мВ/с

Окисление этанола на обеих системах начинается при  $\text{pH} \geq 10,5$ , причем величина тока в максимуме возрастает с увеличением рН. Для потенциалов максимума характерна различная зависимость от рН для 20%Au/C и Au(рс). В обоих случаях процесс начинается при потенциалах адсорбции кислорода, что говорит об участии частиц  $\text{OH}_{\text{адс}}$  в окислении спирта:



Дальнейшего окисления ацетальдегида при смещении потенциала в анодную область не происходит вследствие блокировки поверхности прочно связанными кислородсодержащими частицами.

Таким образом, наблюдаются различия в протекании процессов окисления СО и этанола на наночастицах по сравнению с поликристаллом, что можно связать с изменением электронной структуры Au.

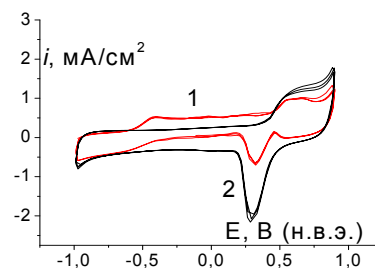


Рис. 2. ЦВА на наночастицах 20 Au/C при продувке СО (1) и Ar (2). 0,1M KOH.  $150 \text{ мкг/см}^2$ ,  $\nu=50$  мВ/с

### Литература

1. Kita H., Nakajima H., Kimitaka H. // J. Electroanal. Chem. 1985. V.190. P. 141-156.
2. Lai S.C.S, Kleijn S.E.F. et al. // Catalysis today. 2010. V.154. P.92-104.

## ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА

**А.А. Хохлов<sup>1</sup>, А.А. Некрасов<sup>1</sup>, С.Ю. Васильев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах  
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: [xohlov.chem.2311@gmail.com](mailto:xohlov.chem.2311@gmail.com)

<sup>2</sup>Кафедра электрохимии Химического факультета МГУ,  
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Нестехиометрические оксиды вольфрама являются перспективными и активно изучающимися в настоящий момент электрохромными материалами. Они обладают высокой перезаряжаемостью, глубиной и устойчивостью окраски, а также имеют сравнительно низкую стоимость.

Был предложен метод электрохимического осаждения гидратированных оксовольфраматных покрытий из метастабильных кислых растворов. Продемонстрирована возможность допирования этих покрытий молибденом и ванадием.

Идентифицирована природа индивидуальных вольфраматных и смешанных вольфрамованадатных изополианионов, образующихся в растворах осаждения.

Показано, что формирующиеся в ходе электроосаждения покрытия являются кристаллическими и представляют собой фазу  $WO_3 \cdot 2H_2O$ , допирование приводит к снижению степени кристалличности пленок. При легировании молибденом происходит образование твердого раствора.

Определен химический состав пленок, их толщина и глубина перезарядки. Показано, что ванадий в состав пленок не входит, но существенно влияет на ее структуру. Содержание молибдена в пленке составляет 3-7% в зависимости от природы подложки. Глубина восстановления покрытий при потенциале  $-0,17$  В (Ag/AgCl) составляет  $0,12 e^-$  на 1 атом вольфрама.

Анализ электрохимического поведения пленок позволил выявить несколько параллельных процессов, протекающих в ходе восстановления. Показано, что пленки обладают очень высокой скоростью перезарядки, что связано с эстафетной протонной проводимостью данной фазы (эффективный коэффициент диффузии порядка  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с).

Установлено, что деградация покрытия в ходе длительного циклирования потенциала протекает преимущественно за счет растворения оксида вольфрама в сернокислом электролите. Селективного вымывания допанта не происходит.

На основании спектроскопических исследований показана высокая электрохромная эффективность материалов на основе гидратированного оксида вольфрама в области 700-1300 нм (эффективность окрашивания порядка 30 ч 180 см<sup>2</sup>/Кл), что позволяет говорить о потенциальной применимости этого материала в электрохромных устройствах, селективно модулирующих излучение в ближней ИК-области.

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК – 882.2011.3).

## ВЛИЯНИЕ НЕБИСЛОЙНЫХ ЛИПИДОВ НА ЭЛАСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МЕМБРАНЫ

**К.В. Чекашкина, П.И. Кузьмин, В. Башкиров**

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [krels@mail.ru](mailto:krels@mail.ru)*

Биологические мембраны содержат большое количество липидов, которые сами по себе не формируют стабильный липидный бислой. Они формируют сильно искривленные небислойные структуры (фазы), характеризующиеся предпочтением этих липидов к кривизне (спонтанной кривизной). Будучи упакованными в плоский симметричный бислой, они приводят к возникновению скрытого стресса, который проявляется при изгибных деформациях и топологических перестройках мембраны. Считается, что такие липиды накапливаются в небислойных структурах, возникающих в процессах деления – слияния мембран и формирования липидных пор, и, тем самым, уменьшают их изгибную энергию. Очевидно, что перераспределение липидов в градиенте кривизны будет определяться конкуренцией двух факторов – уменьшением изгибного стресса и падением энтропии. Однако до сих пор остается не ясным, является ли кривизна достаточным фактором для перераспределения молекул липида в мембране. В данной работе было показано, что наличие заметной концентрации небислойных липидов (ДОФЭ) в мембране, что характерно для биологической мембраны, приводит к существенному уменьшению её жесткости и перераспределению липидов в градиенте кривизны. В ходе эксперимента регистрировалась релаксация формы нанотрубки (НТ) длиной несколько мкм, которая формировалась в результате коллапса мембранного катеноида при вытягивании его из бислойной липидной мембраны (БЛМ). Уменьшение радиуса и проводимости НТ сразу после коллапса указывало на уменьшение модуля изгиба мембраны НТ вследствие перераспределения липидов ДОФЭ между внутренним и внешним монослоями НТ. 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  $0.5 \text{ нм}^{-1}$ , что хорошо согласуется с литературными данными. Характерное время медленной релаксации радиуса НТ сразу после коллапса приблизительно соответствует характерному времени диффузии липидной молекулы вдоль мембраны на расстояния порядка длины НТ. Таким образом, можно сделать вывод, что кривизна является достаточным фактором наблюдаемого заметного перераспределения липидов и изменения модуля изгиба мембраны НТ.

---

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (госконтракты №№ 14.740.11.1409, ПЗ37), гранта РФФИ № 11-04-02087-а, Программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология».

## ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕХАНИЗМОВ АДСОРБЦИИ И САМООРГАНИЗАЦИИ БЕЛКА М1 ВИРУСА ГРИППА НА БИСЛОЙНЫХ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ

**Л.А. Шилова, О.В. Батищев**

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,  
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;  
e-mail: [LiudmilaShilova@gmail.com](mailto:LiudmilaShilova@gmail.com)*

Инфицирование клетки вирусом гриппа – это многостадийный процесс, начинающийся с проникновения вириона путем эндоцитоза и оканчивающийся выходом вирусного генома в цитоплазму. Слияние вирусной и эндосомальной мембран является рН-индуцируемым процессом, и происходит при закислении среды внутри эндосомы. Для выхода РНК в цитоплазму клетки необходимо также разрушение внутренней оболочки вируса гриппа, сформированной белком М1. Сборка же М1 каркаса дочерних вирионов в инфицированной клетке, напротив, осуществляется в нейтральной среде [1]. Целью данной работы было определить характер взаимодействия белка М1 с липидной мембраной в нейтральной и кислой средах.

Методом атомно-силовой микроскопии исследовалась адсорбция и самоорганизация белка М1 на бислойных липидных мембранах (БЛМ) разного состава, иммобилизованных на подложке (поверхность свежесколотой слюды) при рН 7 и рН 3,5. Известно, что белок М1 как в кислой, так и в нейтральной средах несет суммарный положительный заряд. Поэтому нами было изучено влияние наличия отрицательно заряженных липидов в составе БЛМ на процесс адсорбции. В экспериментах с БЛМ, состоящей из диолеилфосфатидилхолина (ДОФХ) и фосфатидилсерина (ФС), было установлено, что степень адсорбции белка при рН 7 изменяется пропорционально мольной доле ФС в составе липидной мембраны, что говорит об электростатическом характере адсорбции белка М1 на БЛМ такого состава. Было показано, что количество адсорбированного белка в кислой среде значительно ниже, чем в нейтральной, что, вероятно, связано с тем, что ФС при рН 3,5 несет меньший отрицательный заряд, чем при рН 7. Однако добавление такого липида, как диолеилфосфатидилэтаноламина (ДОФЭ) в состав БЛМ, приводило к тому, что молекулы М1 в нейтральной среде встраивались в бислой, чего не происходило при рН 3,5. Переход же от рН 7 к рН 3,5, моделирующий закисление среды внутри эндосомы, для белка, адсорбированного на БЛМ, приводит лишь к незначительным изменениям высоты и плотности слоя М1.

Таким образом, по полученным данным можно сделать вывод, что взаимодействие матричного белка М1 с липидной мембраной не ограничивается только электростатическим притяжением к заряженным липидам, как считалось ранее [2], а может включать в себя и гидрофобные взаимодействия, приводящие к встраиванию белка в липидный бислой.

### **Литература**

1. *Nayak D.P., Balogun R.A., Yamada H., Hong Zhou Z., Barman S* Influenza virus morphogenesis and budding. // *Virus Res.* - 2009 August- 143(2): 147–161.
2. *Knyazev D.G., Radyukhin V.A., Sokolov V.S.* Intermolecular interactions of influenza M1 proteins on the model lipid membrane surface: A study using the inner field compensation method. // *Membrane and Cell Biology-1990-* Vol. 3, No. 1, pp. 81-89.

---

Данная работа была выполнена в рамках программы Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология», Госконтракта №П337.

**СЕКЦИЯ**  
**«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И**  
**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»**

1. <i>Д.И. Бабенко, В.В. Арсланов, М.А. Калинина</i> ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ГЕЛЕЙ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ НЕВОДНОГО РАСТВОРА ИОНОГЕННЫХ ПАВ И ГИДРОЗОЛЯ ЗОЛОТА .....	6
2. <i>К.П. Бирин, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе</i> СИНТЕЗ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ТРЕХПАЛУБНЫХ (ПОРФИРИНАТО)(ФТАЛОЦИАНИНАТОВ) ЛЕГКИХ ЛАНТАНИДОВ .....	7
3. <i>К.Э. Громан</i> КОМПОЗИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО/ОБОЛОЧКА» КАК КОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ.....	8
4. <i>А. В. Дмитриев, Д.А. Лыпенко, Е.И. Мальцев, А.В. Ванников</i> ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ OLED-СТРУКТУР С БЕЛЫМ СПЕКТРОМ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ .....	9
5. <i>А.Л. Дубас, М. А. Калинина, В. В. Арсланов, В.И. Золотаревский</i> ДВУМЕРНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПЕНТАКОЗАДИИНОВОЙ КИСЛОТЫ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ТЕТРААМИНА .....	10
6. <i>Е.В. Ермакова, Е.Р. Ранюк, А.Г. Бессмертных-Лемён, В.В. Арсланов</i> КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АНТРАХИНОНОВОГО ПРОИЗВОДНОГО МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИАМИНА С КАТИОНАМИ МЕДИ В РАСТВОРАХ И МОНОСЛОЯХ .....	11
7. <i>И.Г. Ефимова, М.А. Зиганишин, В.В. Горбачук, С.А. Зиганишина, А.А. Бухараев</i> РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОЛИГОПЕПТИДОВ .....	12
8. <i>А.И. Жамойтина, Y. Sauerwein, В. König, М.А. Калинина</i> ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ БИОМИМЕТИЧЕСКАЯ СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ ЛИПИДНОЙ МАТРИЦЫ, МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО РЕЦЕПТОРА И СИГНАЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЫ .....	13
9. <i>А.А. Исакова, В.Ф. Иванов, В.А. Тверской, И.А. Коришунова, А.В. Ванников</i> МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА ПОЛИАНИЛИНОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ.....	14
10. <i>Е.С. Климашина</i> ТЕСТИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ <i>IN VITRO</i> С ПОМОЩЬЮ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЬНЫХ СРЕД.....	15
11. <i>М.С. Кузьмина, О.В. Алексеева, А.В. Носков, Н.А. Багровская</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК .....	16
12. <i>С.Е. Кушнир, Д.С. Кошковаев, Д.М. Зуев, А.И. Гаврилов, П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков</i> КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИНЧАТЫХ ЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ, ОБЛАДАЮЩИЕ МАГНИТОЗАВИСИМЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.....	17

13. <i>А.С. Ларюшкин, А.Д. Гришина, Т.В. Кривенко, В.В. Савельев, А.В. Ванников</i> ВЛИЯНИЕ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....	18
14. <i>А.Г. Мартынов, Ю.Г. Горбунова, Ж.-П. Соваж, А.Ю. Цивадзе</i> ПРОТОТИПЫ НОВЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ УСТРОЙСТВ НА ОСНОВЕ ФЕНАНТРОЛИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ .....	19
15. <i>Е.А. Михалицына, В.С. Тюрин, И.П. Белецкая</i> ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА ПЕРВИЧНЫМИ И ВТОРИЧНЫМИ ДИАМИНАМИ .....	20
16. <i>О.Д. Омельченко, О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов, В.Ф. Иванов, В.А. Тверской, А.В. Ванников</i> ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ГИБКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КИСЛОТ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ИХ СМЕСЕЙ.....	21
17. <i>А.С. Погосян</i> ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА НАНОУГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ТЕМПЛАТЫ ИЗ НАНОВОЛОКНИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ...	22
18. <i>А.С. Потапов, А.В. Беляев, В.А. Лобаскин, О.И. Виноградова</i> КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСМОСА НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ .....	23
19. <i>Т.П. Семёнов, А.А. Щербина, А.Е. Чалых</i> СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР – РАСТВОРИТЕЛЬ – ОСАДИТЕЛЬ.....	24
20. <i>И.Н. Сенчихин, Е.С. Жаворонок, В.И. Ролдугин</i> СРЕДНЯЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА МЕЖДУ УЗЛАМИ СШИВКИ В ЭПОКСИ-АМИННЫХ ПОЛИМЕРАХ .....	25
21. <i>А.Н. Сергеева, П.А. Панченко, О.А. Федорова, Ю.В. Федоров</i> СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-ПИРАЗОЛИНИЛ-1,8-НАФТАЛИМИДА .....	26
22. <i>Д.А. Силантьева, С.Л. Селектор, О.А. Райтман, О.А. Федорова, Е.В. Луковская, В.В. Арсланов</i> УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕМ В ВЫСОКООРГАНИЗОВАННЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНКАХ НОВЫХ ДИФИЛЬНЫХ ХРОМОИОНОФОРОВ .....	27
23. <i>С.Н. Степаненко, А.Р. Тамеев, А.В. Ванников</i> СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАРБАЗОЛА С ДОБАВЛЕНИЕМ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....	28
24. <i>А.Д. Таланцев, А.И. Дмитриев, С.В. Зайцев, Р.Б. Моргунов</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАМАГНИЧЕННОСТИ $\Delta$ -MN-СЛОЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВОЙ ЯМЫ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ INGAAS/GAAS/ $\Delta$ -<MN> НА СИНГУЛЯРНЫХ И ВИЦИНАЛЬНЫХ ГРЯНЯХ GAAS.....	29

25. <i>В.В. Терехин</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОДНОЙ «МАТЕРИНСКОЙ» СТРУКТУРЫ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМИ РАЗМЕРАМИ УПОРЯДОЧЕННЫХ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ.....	30
26. <i>С.С. Терехов, О.И. Виноградова</i> БИОСОВМЕСТИМЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ МИКРОГЕЛИ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ .....	31
27. <i>С.В. Ткаченко, Е.Ю. Черникова, Е.Н. Гулакова, И.А. Годовиков, Ю.В. Федоров, О.А. Федорова</i> ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СТИРИЛГЕТЕРОЦИКЛОВ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦИКЛОДЕКСТРИНА .....	32
28. <i>Д.Н. Тюрин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе</i> ИНФОРМАЦИОННО-ПОИСКОВАЯ СИСТЕМА В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМ ОТОБРАЖЕНИЕМ СМЫСЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ДОКУМЕНТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	33
29. <i>Т.А. Шерстнева, В.В. Арсланов</i> ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ, СОВМЕСТИМОСТЬ И АГРЕГАЦИЯ В СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЯХ ЛЕНГМЮРА ЖИРНЫХ КИСЛОТ .....	34
30. <i>А.В. Школин, А.А. Фомкин</i> ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ.....	35
31. <i>А.В. Шокуров, С.Л. Селектор, В.В. Арсланов, Ю.Г. Горбунова, О.А. Райтман, А.А. Исакова, К.П. Бирин, А.Ю. Цивадзе</i> УЛЬТРАТОНКИЕ ПЛЕНКИ ДВУХПАЛУБНЫХ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЛАНТАНИДОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ .....	36
32. <i>А.А. Щербина, Ю.Ю. Гладких, А.Е. Чалых</i> КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА .....	37

### СЕКЦИЯ

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

33. <i>А.В. Беляев, О.И. Виноградова</i> ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИЗОТРОПНЫХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ.....	40
34. <i>Д.С. Гудеева</i> АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ.....	41
35. <i>А.Л. Дубов, J.Teisseire, E. Barthel</i> ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ МИКРОТЕКСТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА НАНОИМПРИНТ-ЛИТОГРАФИИ .....	42



36. <i>К.В. Зайцева, Т.М. Гараев</i> ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ - МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ В АНАЛИЗЕ ПРОТИВОВИРУСНЫХ ПЕПТИДОВ.....	43
37. <i>С.Р. Мадуар, О.И. Виноградова</i> ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕКСТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ С НЕЙТРАЛЬНОЙ ПОЛУПРОНИЦАЕМОЙ МЕМБРАНОЙ.....	44
38. <i>Е.И. Мясникова</i> ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛООЛИГОМЕРОВ .....	45
39. <i>К.В. Пономарев, О.Г. Ларионов, А.Д. Шафигулина, А.А Ревина, О.В. Суворова, М.О. Сергеев</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ.....	46
40. <i>Е.А. Сафронова, И.П. Сергеева</i> НАНОСТРУКТУРЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ - ПАВ НА ТВЁРДОЙ ГИДРОФИЛЬНОЙ И ГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ .....	47
41. <i>И.Н. Сенчихин, В.М. Войтова, Е.С. Жаворонок, В.В. Высоцкий, В.И. Ролдугин</i> МИКРОНЕОДНОРОДНЫЙ ХАРАКТЕР ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИ-АМИННЫХ СИСТЕМ .....	48
42. <i>А.Н. Чулков, И.И. Саенко</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНО-ЭТАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ДЕСОРБЦИИ АНТОЦИАНОВ С ГЛИН .....	49
43. <i>Ф.М. Шагиева</i> ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ИОННОГО ЭФФЕКТА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	50
44. <i>А.Ю. Эльтеков</i> ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ ПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ .....	51

### СЕКЦИЯ

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

45. <i>М.О. Агафонкина, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева</i> ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ КАРБОКСИЛАТОВ НА МЕДИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ .....	54
46. <i>Р.И. Богданов, А.И. Маршаков, В.Э. Игнатенко</i> ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ ТРУБНОЙ СТАЛИ Х70 В СРЕДАХ С PH БЛИЗКИМ К НЕЙТРАЛЬНОМУ .....	55

47. <i>И.Г. Ботрякова, Е.Б. Молодкина, А.И. Данилов</i> РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ АДсорбированных молекул NO на ЭЛЕКТРОДЕ Pt(100).....	56
48. <i>Д.С. Булгаков</i> АДСОРБЦИЯ ОЛЕАТА НАТРИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННОЙ СТАЛИ .....	57
49. <i>А.С. Горбачев</i> ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ АЛКИЛФОСФОНАТАМИ.....	58
50. <i>В.В. Душик, Ю.В. Лахоткин</i> КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СVD КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ .....	59
51. <i>Т.Н. Игонин, А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко, М.Н. Сулоева, В.В. Ковтанюк</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ И КАРТОГРАФИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО КОРРОЗИВНОСТИ ДЛЯ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И ЦИНКА....	60
52. <i>Р.В. Кашковский</i> ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ЛЕТАЧЕГО АМИНА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА СУЛЬФИДНЫХ ПЛЕНОК, ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ.....	61
53. <i>Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник</i> БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 1370.....	62
54. <i>А.Ю. Лучкин, Я.Г. Авдеев</i> ЗАЩИТА СТАЛИ 20 В РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ <sup>63</sup> В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ (ДО 200°С) .....	63
55. <i>М.А. Малеева, А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина</i> ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	64
56. <i>И.А. Филиппов</i> ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ РАСТВОРАМИ НА ОСНОВЕ ОЭДФЦ.....	65
57. <i>Д.А. Ханин, А.С. Пащинин</i> СПОНТАННАЯ ГИДРОФОБИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАГНЕТИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ .....	66

## СЕКЦИЯ

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

58. <i>А.А. Басиев, А.Г. Басиев, Б.Г. Ершов, А.Ф. Селиверстов</i> ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА В ОХЛАЖДАЕМОЙ В ОХЛАЖДАЕМОЙ РАЗРЯДНОЙ КАМЕРЕ И ПРЕДЛОЖЕНИЕ СПОСОБА ЕГО БЕЗОПАСНОЙ ТРАНСПОРТИРОВКИ .....	68
59. <i>И.В. Гредина</i> ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ U(VI) НА СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДАХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ.....	69
60. <i>Е.В. Губанов, М.С. Григорьев, А.М. Федосеев</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ АКТИНИДОВ(VI) С 2-МЕТОКСИБЕНЗОЙНОЙ, 2,6-ДИМЕТИЛПИРИДИН-3,5-ДИКАРБОНОВОЙ, 2,2'-ДИПИРИДИН-6,6'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТАМИ.....	70
61. <i>А.М. Егорин</i> КОЛЛОИДНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ СОРБЕНТОВ .....	71
62. <i>А.М. Егорин</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ .....	72
63. <i>С.В. Заварзин</i> ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 12X18H9T В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ .....	73
64. <i>О.А. Кононенко, В.В. Милютин, В.М. Гелис</i> РАЗРАБОТКА НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО КРЕМНЕЗЁМА ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОСОЛЕВЫХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ .....	74
65. <i>Ю.О. Лагунова, А.Ф.Селиверстов, Б.Г.Ершов</i> ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСАЛАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	75
66. <i>А.Я. Марук, М.С. Григорьев, К.Э. Герман</i> СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛУГИДРАТА ПЕРРЕНАТА И ПЕРТЕХНЕТАТА ТРИФЕНИЛГУАНИДИНИЯ.....	76
67. <i>П.К. Метревели, А.К. Метревели</i> ВЛИЯНИЕ ЛИГНИНА И ХИТИНА НА РАДИОЛИЗ ЛИПИДОВ.....	77
68. <i>В.И. Мишкевич, А.М. Федосеев, М.С. Григорьев</i> КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ АКТИНИДОВ С ПИРИДИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ.....	78
69. <i>Е.О. Назаров</i> ЭКСТРАКЦИОННЫЙ АФФИНАЖ УРАНА И ПЛУТОНИЯ В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ.....	79

70. Я.А. Обручникова, М.С. Григорьев, В.Ф. Перетрухин, К.Э. Герман СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЕРРЕНАТОВ И ПЕРТЕХНЕТАТОВ ТЕТРАПРОПИЛ- И ТЕТРАПЕНТИЛАММОНИЯ.....	80
71. Е.И. Савчук РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРУЕМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИПИДОВ .....	81
72. А.В. Сафонов, С.А. Кулюхин, В.Е. Трезубова РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ РАО .....	82
73. Р.Д. Соловов НАНОЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ: МЕТОДЫ СИНТЕЗА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....	83
74. М.С. Тюменцев, А.В. Ананьев КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ И РУТЕНИЯ В РЕДОКС РЕАКЦИЯХ ИОНОВ АКТИНИДОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ .....	Ошибка! Закладка не определена.
75. Е.М. Холодкова ЦЕПНАЯ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ .....	85
76. И.Г. Штатный РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ТЕХНЕЦИЯ-99 В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛОТНОГО ОЯТ .....	86
77. Ю.В. Шумилова ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ТРАНСПЛУТОНИЕВЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ .....	87

**СЕКЦИЯ  
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

78. В.В. Бревнов, О.В. Батищев, А.В. Инденбом ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ И pH НА АДСОРБЦИЮ БЕЛКА M1 .....	90
79. Т.Р. Галимзянов, С.А. Акимов УПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ГРАНИЦЕ СТАБИЛИЗИРУЮТ БИСЛОЙНУЮ СТРУКТУРУ ЛИПИДНЫХ РАФТОВ .....	91
80. Е.С. Давыдова ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ КАТАЛИЗАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ O <sub>2</sub> .....	92
81. О.В. Лозовая КАТОДНЫЙ НЕПЛАТИНОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР С ВЫСОКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ .....	93
82. Р.Ю. Молотковский, С.А. Акимов САМООРГАНИЗАЦИЯ БЕЛКОВ ГЕМАГГЛЮТИНИНА НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ВИРУС-ИНДУЦИРОВАННОГО СЛИЯНИЯ .....	94

83. <i>Н.А. Капустина</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТУРБОСТРАТНОГО УГЛЕРОДА.....	95
84. <i>О.В. Корчагин</i> ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Ru-MO <sub>x</sub> , СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ.....	96
85. <i>А.В. Кузов</i> КАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ: ОТ СНИЖЕНИЯ РАСХОДА Pt К БЕСПЛАТИНОВЫМ СИСТЕМАМ.....	97
86. <i>Ю.М. Вольфович, А.А. Михалин, Д.А. Бограчев</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЕМКОСТНЫХ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДА, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ И ДЛЯ ЕМКОСТОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ .....	97
87. <i>М.Ю. Синцов, Е.С. Парьева, П.В. Башкиров</i> ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕМБРАН ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЛИПИДОВ СИНГЛЕТНЫМ КИСЛОРОДОМ.....	98
88. <i>А.С. Сабурова</i> ФОТОДИНАМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ БИСЛОЙНОЙ ЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЫ .....	100
89. <i>В.Ю. Ташкин</i> КОНКУРЕНТНЫЙ ТРАНСПОРТ ИОНОВ НАТРИЯ И ПРОТОНОВ Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> -АТФАЗОЙ.....	101
90. <i>О.В. Трипачев</i> ОКИСЛЕНИЕ СО И ЭТАНОЛА НА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И НАНОДИСПЕРСНОМ ЗОЛОТЕ .....	102
91. <i>А.А. Хохлов, А.А. Некрасов, С.Ю. Васильев</i> ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА.....	103
92. <i>К.В. Чекашкина, П.И. Кузьмин, В. Башкиров</i> ВЛИЯНИЕ НЕБИСЛОЙНЫХ ЛИПИДОВ НА ЭЛАСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МЕМБРАНЫ.....	104
93. <i>Л.А. Шилова, О.В. Батищев</i> ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕХАНИЗМОВ АДСОРБЦИИ И САМООРГАНИЗАЦИИ БЕЛКА M1 ВИРУСА ГРИППА НА БИСЛОЙНЫХ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ.....	105