

*Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук*

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

ФИЗИКОХИМИЯ – 2018

4-6 декабря 2018



Тезисы докладов



Москва



*Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук*

ХIII КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН

ФИЗИКОХИМИЯ – 2018

4 – 6 декабря 2018

Тезисы докладов

Москва 2018

УДК 544
ББК 24.5
Ф50

Утверждено к печати Федеральным государственным бюджетным учреждением науки
Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук

Ф50 ФИЗИКОХИМИЯ – 2018: XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 4-6 декабря, 2018. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2018. – 297с. ISBN 978-5-4465-2111-1

Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов – ежегодное научное мероприятие, организуемое и проводимое дирекцией, Советом молодых ученых, научно-образовательным комплексом и Ученым советом 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: «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем»; «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика и адсорбционные процессы»; «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, а также конкурс научных работ участников конференции, по итогам которого присуждаются I, II и III места.

Научное издание

Подготовка материалов: *Т.А. Кулькова*
Дизайн обложки: *Н.А. Поляков*
Печать: *Д.Н. Тюрин*

Отпечатано в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

© Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук

Организаторы конференции:

Дирекция ИФХЭ РАН
Ученый совет ИФХЭ РАН
Совет молодых ученых ИФХЭ РАН
Научно-образовательный комплекс ИФХЭ РАН

Председатель конференции

академик А.Ю. Цивадзе

Заместители председателя:

д.х.н. А.К. Буряк
академик РАН Л.Б. Бойнович
член-корреспондент РАН Б.Г. Ершов
д.х.н. В.Н. Андреев
к.ф.-м.н. О.В. Батищев
д.х.н. В.А. Котенев
д.х.н. Ю.И. Кузнецов

СЕКЦИЯ
«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

*Председатель секции –
академик А.Ю. Цивадзе*

*ученый секретарь –
д.х.н. В.А. Котенев*

УДК 541.18

НАПРАВЛЕННАЯ ПРЕДОРГАНИЗАЦИЯ КРАУН-ГЕМИЦИАНИНОВЫХ ХРОМОИОНОФОРОВ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ДЛЯ УСИЛЕНИЯ СЕНСОРНОГО ОТКЛИКА¹

Александрова А.В.^{1,2}, Шокуров А.В.¹, Арсланов В.В.¹, Селектор С.Л.¹

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: pcss_lab@mail.ru

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047, г. Москва, Миусская площадь, 9.

Работа посвящена изучению рецепторных свойств монослоев дитиа-аза-краун-содержащего гемицианинового хромоионофора ChIP21 (рис. 1). Установлено, что присутствие катионов бария способствует ориентации хромоионофорных фрагментов ChIP21 «голова-к-голове», также получены и сравнены различные архитектуры формирования ультратонких пленок на твердой подложке.

This work is devoted to the study of the receptor properties of dithia-aza-crown-containing hemicyanine chromionophore (ChIP21, Fig. 1) monolayers. It was found that the presence of barium cations contributes to the "head-to-head" orientation of chromionophore fragments ChIP21, also obtained and compared different architectures of formation of ultrathin films on a solid substrate.

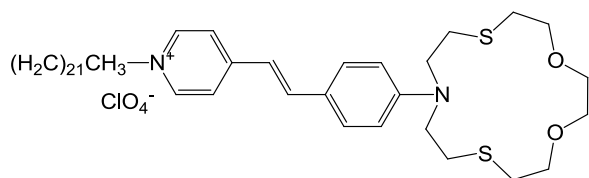


Рис. 1. Гемицианиновый хромоионофор ChIP21

Структура монослоя на межфазной границе непосредственно влияет на его рецепторную функцию. Поэтому нами был разработан метод предорганизации монослоя на поверхности водной субфазы, содержащей «инертные» катионы. Показано, что формирование

монослоя ChIP на субфазе, содержащей катионы бария, обеспечивает существенное снижение порога чувствительности монослоев по отношению к катионам ртути. Методом рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения установлено, что присутствие катионов бария в субфазе приводит к ориентации хромоионофорных фрагментов ChIP21 «голова-к-голове», что облегчает связывание комплементарных катионов ртути краун-эфирными группами. Методом стоячих рентгеновских волн впервые получено прямое подтверждение

¹ Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 16-33-60024, 16-29-05272), и Европейского центра синхротронных исследований (ESRF proposal SC-4447).

того, что катионы бария не локализуются в сформированном монослое, а остаются в субфазе, в то время как катионы ртути из субфазы накапливаются в монослое ChIP21 за счет комплексообразования. Для количественной оценки содержания ионов ртути в работе впервые применен радиометрический подход, в рамках которого введён коэффициент связывания, равный отношению интенсивностей флуоресценции комплексов и свободного лиганда ($I_{(2:1+1:1)}/I_{\text{ChIP21}}$). Для монослоёв ChIP21 на жидкой и твердой подложке получены линейные зависимости коэффициента связывания от логарифма концентрации ртути, построены калибровочные кривые. Обнаружено, что при переходе от монослоёв к пленкам на твёрдой подложке рецепторные свойства ChIP21 улучшаются. Проведено сравнение архитектур ультратонких плёнок с различной ориентацией хромоионофора и оптимизирована методика формирования сенсорных элементов.

УДК 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PBS И PCBM¹

Александров А.Е., Тамеев А.Р.

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: alexeyalex93@mail.ru*

Наноразмерные твердые частицы - квантовые точки (КТ) являются перспективным материалом для разработки солнечных элементов. Эффективность таких устройств сильно зависит от энергетического беспорядка внутри твердого тела из-за разброса размеров КТ и энергетической диаграммы всей структуры. Здесь мы изучаем оптические и электрические свойства тонких пленок КТ, изготовленных из КТ разных размеров на основе PbS, а также тонкие пленки КТ с градиентом размера КТ. Кроме того, мы исследуем влияние энергетического беспорядка на проводимость и эффективность фотогальванических структур на основе вышеуказанных конденсатов КТ.

Quantum dot (QD) solids are a promising material for the development of solar cells. The efficiency of such devices depends strongly on the energetic disorder within QD solid due to QD size scatter and the energy diagram of the whole structure. Here, we study optical and electrical properties of QD solids made of PbS QDs of different sizes as well as QD solids with QD size gradient. In addition, we investigate the effect of the energy disorder on the conductivity and the efficiency of the photovoltaic structures based on the above QD solids.

Одним из перспективных направлений в фотовольтаических исследованиях на данный момент является изготовление устройств с КТ. Благодаря использованию комбинаций из органических и неорганических материалов, выступающих в роли буферных, контактных или активных слоев, солнечные ячейки можно создавать на гибких подложках в больших масштабах благодаря технологии «печати». Но стоит отметить, что без достижения низкой концентрации дефектов и эффективного транспорта носителей заряда в пленках квантовых точек, получить высокое значение КПД таких устройств сложно. Важным фактором, определяющим данные характеристики, является энергетический беспорядок из-за разброса размеров КТ и энергетической диаграммы всей структуры [1].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант №. 16-29-09623.

Здесь мы изучаем оптические свойства, такие как поглощение, люминесценция, спектры люминесценции с временным разрешением и свойства проводимости тонких пленок КТ, изготовленных из PbS КТ различного размера, а также тонких пленок КТ с градиентом размера КТ. Для производства тонких пленок КТ использовались наночастицы сульфида свинца (PbS) трех разных размеров - 2,9 нм, 4,1 нм и 5,1 нм. Средний диаметр КТ и распределение размера КТ определяли с использованием изображений просвечивающей электронной микроскопии. Кроме того, мы изготовили фотогальванические структуры (рис.1) на основе вышеуказанных частиц КТ и производного фуллерена PCBM (Phenyl-C61-butyric acid methyl ester) и исследовали влияние энергетического беспорядка на проводимость и эффективность фотогальванических структур на основе вышеуказанных КТ. Мы также теоретически оценили энергию и перенос заряда в слоях КТ с градиентом размера КТ.

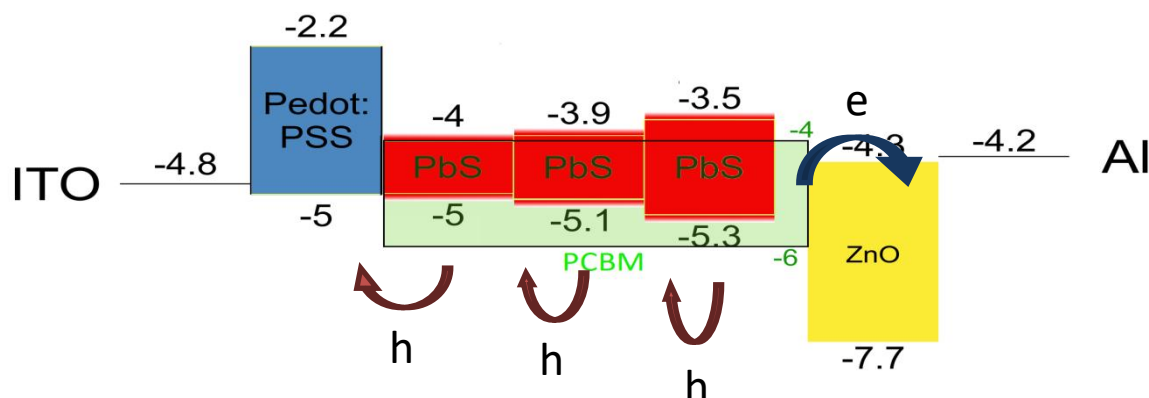


Рис.1. Фотогальваническая структура на основе квантовых точек PbS

Таким образом, были исследованы тонкие слои КТ, и объяснены закономерности фотогальванических характеристик по особенностям энергетического беспорядка в тонких пленках КТ. Снижение структурного беспорядка является перспективным способом повышения эффективности фотоэлектрических устройств на основе КТ.

Литература

1. D. Bozyigit, W.M.M. Lin, N. Yazdani, O. Yarema, V. Wood, A quantitative model for charge carrier transport, trapping and recombination in nanocrystal-based solar cells, Nat. Commun. (2015). doi:10.1038/ncomms7180.

УДК 547.898;546.185;546.681

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛЕНА¹

**Барсамян Р.Т.¹, Цебрикова Г.С.², Илюхин А.Б.³, Соловьев В.П.²,
Иванова И.С.^{2,3}, Пятова Е.Н.^{2,3}, Кудряшова З.А.¹, Баулин В.Е.^{2,4},
Цивадзе А.Ю.²**

¹ *Российский технологический университет - МИРЭА*

119571 Москва, пр-т Вернадского, 86/3; e-mail: rotabarsamyam@gmail.com

² *ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

³ *ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31*

⁴ *ИФАВ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д.1*

Методом спектрофотометрического титрования исследовано взаимодействие DOTMPPh₂ с тиоцианатом и нитратом кобальта(II), определены кристаллические структуры новых комплексов. Методом потенциометрии получены константы устойчивости комплексов галлия(III) с DOTMP.

Interaction of DOTMPPh₂ with cobalt(II) thiocyanate and nitrate was studied by spectrophotometric titration. Crystal structures of new complexes were determined. Stability constants of gallium(III) complexes with DOTMP were obtained by potentiometry.

Первым примером октакоординированных комплексов Zn²⁺ и Co²⁺ с цикленовыми молекулами являются перхлоратные комплексы [Zn(DOTMPPh₂)](ClO₄)₂·2.66CH₃CN·0.34H₂O и [Co(DOTMPPh₂)](ClO₄)₂·2.72CH₃CN·0.28H₂O, где DOTMPPh₂ - 1,4,7,10-тетракис(дифенилфосфорилметил)-1,4,7,10-тетраазациклододекан [1].

Для исследования влияния природы аниона на строение комплексов в настоящей работе синтезированы комплексные соединения DOTMPPh₂ с тиоцианатом кобальта(II). Методом спектрофотометрического титрования установлено образование комплексов состава M:L 1:1 и 2:1. С помощью программы CHEMEQUI определены константы их устойчивости: $\log \beta_1 = 4.85 \pm 0.09$ ($M^{2+} + L = M^{2+}L$), $\log \beta_2 = 8.16 \pm 0.30$ ($2M^{2+} + L = M_2^{2+}L$). Методом РСА установлены кристаллические структуры комплексов [Co(DOTMPPh₂)] [Co(NCS)₄]·2CH₃CN, [Co(DOTMPPh₂)] [Co(NCS)₄]·2.9CH₃CN, [Co(DOTMPPh₂)] [Co(NCS)₄]·2EtOH·2H₂O выделенных из соответствующих растворов. Структуры образованы катионами [Co(DOTMPPh₂)]²⁺ (рис. 1),

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00685) и в рамках государственных заданий № 0081-2014-0015, 0088-2014-0001 и 0090-2017-0024.

анионами $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ и сольватными молекулами. Строение катионов во всех структурах одинаково и различается разворотом фенильных колец. В комплексном катионе $[\text{Co}(\text{DOTMPPH}_2)]^{2+}$ у атома кобальта КЧ=6, полиэдр представляет собой искаженную тригональную призму, образованную четырьмя атомами N циклена и атомами O двух фосфорильных групп. В комплексном анионе $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ атом кобальта тетраэдрически координирован четырьмя атомами азота NCS^- анионов.

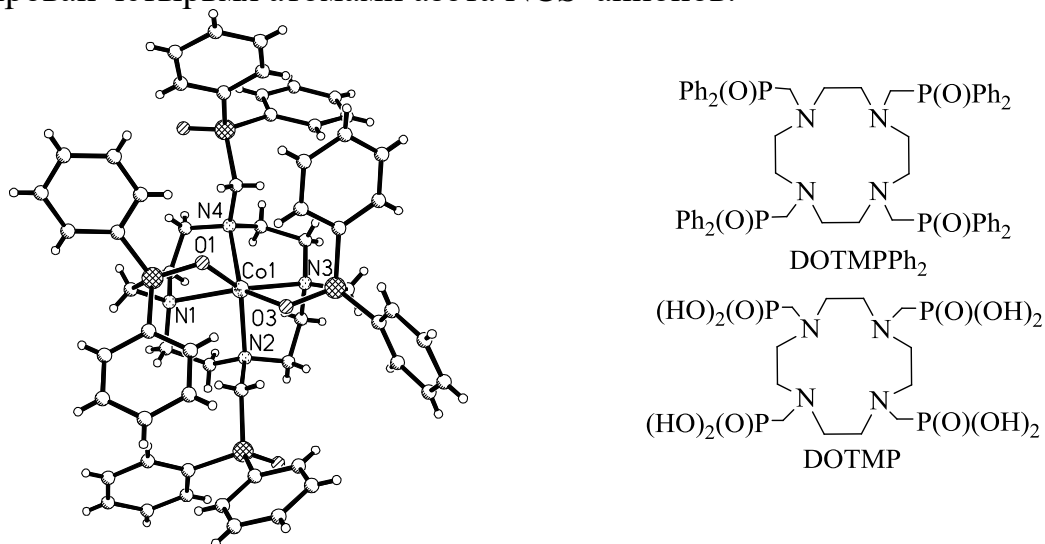


Рис. 1. Структура комплексного катиона $[\text{Co}(\text{DOTMPPH}_2)]^{2+}$ в комплексе $[\text{Co}(\text{DOTMPPH}_2)][\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Получены красные и голубые монокристаллы комплекса $[\text{Co}(\text{DOTMPPH}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Согласно РСА исследованиям голубая модификация образована катионным комплексом $[\text{Co}(\text{DOTMPPH}_2)]^{2+}$, анионами NO_3^- и молекулами кристаллизационной воды, КЧ=6, полиэдр - искаженная тригональная призма. В кристаллах красной модификации содержится четыре кристаллографически независимых комплекса, строение которых аналогично строению комплексов голубой фазы. Фенильные группы соседних комплексов образуют между собой короткие контакты. Взаимодействие DOTMPPH₂ с нитратом кобальта(II) исследовано методом спектрофотометрического титрования.

Для ряда радиофармпрепаратов ^{68}Ga на основе водорастворимых цикленсодержащих фосфоновых кислот нами была обнаружена остеотропность [2]. При разработке эффективных радиофармацевтических препаратов важной задачей является определение констант устойчивости комплексов. Методом потенциометрического титрования [3] изучена устойчивость комплексов галлия(III) с наиболее синтетически доступным и, следовательно, наиболее перспективным для практического применения лигандом 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетракис(метилефосфоновой кислотой) DOTMP.

Нами впервые определены значения всех восьми констант протонирования DOTMP на основании данных шести титрований с

помощью программы CHEMEQUI (табл. 1). Построена диаграмма распределения протонированных форм DOTMP в зависимости от pH раствора.

Таблица 1. Константы протонирования кислоты DOTMP (H_8L) в воде при температуре 298 К и ионной силе 0.1 М KCl

равновесие	$\log \beta \pm sd$	ступенчатое равновесие	$\log K$
$H + L = HL$	15.27 ± 0.60	$H + L = HL$	15.27 ± 0.60
$2H + L = H_2L$	26.27 ± 0.27	$HL + H = H_2L$	11.00 ± 0.66
$3H + L = H_3L$	35.64 ± 0.25	$H_2L + H = H_3L$	9.37 ± 0.37
$4H + L = H_4L$	44.01 ± 0.48	$H_3L + H = H_4L$	8.37 ± 0.54
$5H + L = H_5L$	50.69 ± 0.54	$H_4L + H = H_5L$	6.68 ± 0.72
$6H + L = H_6L$	56.31 ± 0.80	$H_5L + H = H_6L$	5.62 ± 0.96
$7H + L = H_7L$	60.43 ± 1.10	$H_6L + H = H_7L$	4.12 ± 1.36
$8H + L = H_8L$	61.58 ± 1.20	$H_7L + H = H_8L$	1.15 ± 1.63

Константы устойчивости комплексов Ga^{3+} с DOTMP оценены на основе двух титрований и приведены в таблице 2. Построена диаграмма распределения комплексов Ga^{3+} с DOTMP в зависимости от pH раствора.

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов Ga^{3+} с DOTMP в воде при температуре 298 К и ионной силе 0.1 М KCl.

равновесие	$\log \beta \pm sd$	ступенчатое равновесие	$\log K$
$Ga + L = GaL$	27.81 ± 0.49	$Ga + L = GaL$	27.81 ± 0.49
$Ga + H + L = GaHL$	36.22 ± 0.27	$GaL + H = GaHL$	8.41 ± 0.56
$Ga + 2H + L = GaH_2L$	43.06 ± 0.23	$GaHL + H = GaH_2L$	6.84 ± 0.35
$Ga + 3H + L = GaH_3L$	49.56 ± 0.19	$GaH_2L + H = GaH_3L$	6.50 ± 0.30
$Ga + 4H + L = GaH_4L$	54.82 ± 0.02	$GaH_3L + H = GaH_4L$	5.26 ± 0.19
$Ga + L + OH = GaL(OH)$	32.46 ± 0.32	$GaL + OH = GaL(OH)$	4.65 ± 0.58

Установлено, что константа комплекса Ga^{3+} с фосфорильным производным циклена DOTMP $\log K_{ML} = 27.81$ существенно превышает аналогичную константу с карбоксильным лигандом ДОТА (1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота), часто используемым в радиофармацевтике, и выше константы комплекса Ga^{3+} с белком плазмы трансферрином - $\log K_{ML} = 19.8$. Полученные результаты указывают на перспективность использования остеотропного комплекса ^{68}Ga -DOTMP в качестве радиофармацевтического препарата.

Литература

1. Tsebrikova G.S., Polyakova I.N., Solov'ev V.P., Ivanova I.S., Kalashnikova I.P., Kodina G.E., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu. // Inorg.Chim.Acta. 2018. V. 478. P. 250-259.
2. Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Рагулин В.В., Завельский В.О., Марук А.Я., Лунёв А.С., Клементьева О.Е., Кодина Г.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 9. С. 1490-1498.
3. Цебрикова Г.С., Барсамян Р.Т., Соловьев В.П., Кудряшова З.А., Баулин В.Е., Ван Ю., Цивадзе А.Ю. // Изв.АН.Сер.Хим. 2018. № 12. В печати.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.59

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИЯ ПРОТИЯ НА НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Вораксо И.А., Кудинова Е.С., Боева О.А.

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

Проведено исследование влияния внешнего магнитного поля на каталитические свойства наночастиц золота и серебра, нанесённых на пористый оксид алюминия. Показано, что катализируемая наночастицами реакция орто-пара конверсии протия протекает по магнитному механизму. Наложение магнитного поля напряжённостью 0,5 Тл на каталитическую систему приводит к увеличению константы скорости реакции.

In the work of the study of the influence of external magnetic field on catalytic properties of gold and silver nanoparticles by the porous aluminum oxide. It is shown that ortho-para conversion of protium catalyzed by gold nanoparticles proceeds according to the magnetic mechanism. Overlay of a magnetic field of 0,5 T to the catalytic system leads to increase of the reaction rate constant.

Исследование проведено на трёх образцах наночастиц, нанесенных на гамма-оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Первые два образца представляют собой наночастицы золота и серебра, которые были получены в коллоидных растворах путём восстановления ионов металла цитратным методом, в институте физической химии и электрохимии (ИФХЭ им. Фрумкина) РАН в лаборатории под руководством Б.Г. Ершова. Размеры наночастиц Ag и Au определены на просвечивающем электронном микроскопе в ИФХЭ им. Фрумкина РАН и составляют 8-10 нм для НЧ Ag и 14 нм для НЧ Au. Последний образец получен методом физического осаждения НЧ Au из газовой фазы (CVD)-магнетронного напыления в атмосфере инертного газа на поверхности высокопористых гранул оксида алюминия. Данная методика применяется в Государственном научном центре Российской Федерации Троицком институте инновационных и термоядерных исследований (ГНЦ РФ ТРИНИТИ) под руководством А.Ю. Сапожкова.

В предыдущих работах показано, что удельная каталитическая активность систем на основе НЧ золота не зависит от размера наночастиц в реакции орто-пара конверсии протия [1]. Наночастицы золота проявляют высокую удельную активность, которая при 77 К составляет в среднем $4 \cdot 10^{14}$ молекул/см²·с [1]. При сравнении значений удельных каталитических активностей наночастиц золота в реакциях изотопного

обмена в молекулярном водороде и орто-пара конверсии протия, проведенных в одинаковых условиях ($P=0,5$ Торр, $T=77$ К), показано, что с увеличением размера наночастиц золота скорость изотопного обмена резко снижается и может отличаться от скорости конверсии более чем на 1-2 порядка [2]. Такое различие в скоростях реакций не объясняется кинетическим изотопным эффектом. В таком случае реакции протекают по разным механизмам. Если изотопный обмен идёт по химическому механизму Или (Eley), то конверсия описывается магнитным механизмом. Это означает, что под влиянием магнитного поля происходит переориентация ядерных спинов атомов водорода в молекуле, адсорбированной на поверхности катализатора. Так как активными центрами каталитической системы являются наночастицы золота, то можно предположить, что при переходе из массивного состояния в нанодисперсное у золота и серебра начинают проявляться новые – магнитные свойства. Таким образом, реакция орто-пара конверсии протия может служить чувствительным индикатором наличия магнитных свойств у исследуемых объектов.

В литературе показано, что увеличить магнитные свойства можно путём наложения внешнего магнитного поля [3]. Это утверждение было проверено в данной работе, **целью** которой стало исследование влияния магнитного поля на каталитические свойства наночастиц серебра и золота в реакции орто-пара конверсии протия.

№	Образец	T, К	$K_{уд} \cdot 10^{-14}$ с МП, молекул/(см ² ·с)	$K_{уд} \cdot 10^{-14}$ с МП, молекул/(см ² ·с)	$\frac{K_{уд}^{с\text{ МП}}}{K_{уд}^{без\text{ МП}}}$
1	Au ТРИНИТИ магнетронное напыление	110	$1,90 \pm 0,44$	$5,22 \pm 0,81$	2,74
2	Au ИФХЭ восстановитель Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	110	$2,03 \pm 0,80$	$3,90 \pm 0,40$	1,92
3	Ag ИФХЭ восстановитель NaBH ₄	77	$4,70 \pm 1,00$	$8,17 \pm 0,51$	1,91

Таблица 1. Сравнение каталитических свойств образцов с наночастицами золота и серебра, полученными разными способами в реакции орто-пара конверсии с наложением магнитного поля и без

Реакция изучалась в стеклянной высоковакуумной установке. Реактор с катализатором помещался в магнитное поле, создаваемое 4 кольцевыми неодимовыми магнитами. Магнитное поле, измеренное внутри кольца, составило 0,5 Тл. Реактор и магниты находились в сосуде Дьюара при температуре кипения жидкого азота (77 К) и жидкого метана (110 К).

Результаты проведенных экспериментов по изучению реакции орто-пара конверсии противя на образцах с нанесёнными наночастицами серебра и золота представлены в сводной таблице 1. Наиболее сильное влияние магнитного поля на скорость протекания реакции орто-пара конверсии противя наблюдалось на наночастицах золота, полученных магнетронным напылением (2,6 раз), что связано с большим количеством золотых частиц на поверхности.

Выводы

1. Наночастицы серебра и золота в отличие от массивных металлов обладают высокой удельной каталитической активностью в реакции орто-пара конверсии противя при низких температурах.
2. Реакция конверсии протекает по магнитному механизму.
3. Наложение магнитного поля на каталитическую систему ускоряет процесс протекания реакции на 30-160 %.

Литература

1. Boeva O.A., Odintsov A.A., Solovov R.D., Abkhalimov E.V., Zhavoronkova K.N., Ershov B.G. Low-temperature ortho-para hydrogen conversion catalyzed by gold nanoparticles: Particle size does not affect the rate // International Journal of Hydrogen Energy. - 2017. - Vol. 42. - pp. 22897 – 22902.
2. Boeva O. A., Ershov B. G., Zhavoronkova K. N., Odintsov A. A., Solovov R. D., Abkhalimov E. V., Evdokimenko N. D. Catalytic properties of gold nanoparticles in H₂-D₂ exchange and ortho-para hydrogen conversion // Doklady Physical Chemistry. – 2015. – V. 463. – Part 2. – P. 165-167.
3. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: Учебное пособие / Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Маликов Л.В. ХНУ имени В.Н. Карзина, 2009, 209 с.

УДК 544.77

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА НА ТЕМПЛАТНЫХ СЛОЯХ ОКСИДА ГРАФЕНА¹

**Гусарова Е.А.¹, Звягина А.И.¹, Аверин А.А.²,
Калинина М.А.¹, Ширяев А.А.²**

¹ *Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: kalinina@phyche.ac.ru*

² *Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

В работе предложен новый метод определения упаковки молекул порфиринов цинка в металлоорганических каркасах на твердых поверхностях. Продемонстрирована применимость данного подхода к анализу однофазных анизотропных кристаллических МОК на поверхности монослоев оксида графена, и показаны ограничения флуоресцентного метода для полифазных и изоморфных образцов.

In this work we suggested a new method for the analysis of the molecular packing in porphyrin-based metal–organic frameworks on solid surfaces. We showed how this approach can be applied to the analysis of a single-phase crystalline anisotropic frameworks and the limitations imposed on the fluorescent method by the structure of polyphase and isotropic systems.

Металлоорганические каркасные структуры (МОК) это кристаллические координационные полимеры, состоящие из металлокластеров и органических молекул. Эти структуры представляют значительный фундаментальный интерес как высокопористые функциональные системы и являются перспективными материалами для оптоэлектроники, катализа, хранения газов и т.д. Для интеграции МОК с различными функциональными платформами и обеспечения их совместимости с современными планарными технологиями необходимы тонкие пленки каркасов на различных поверхностях, так называемые поверхностные МОК (ПОВМОК).

Разработка новых типов ПОВМОК осложняется отсутствием простого и надежного способа определения ориентации молекул в тонких пленках, что необходимо для направленного дизайна таких структур и прогнозирования свойств получаемых материалов. В этой связи разработка нового метода для определения ориентации и упаковки молекул является одной из приоритетных задач в этой области.

¹ Работа выполнена за счет средств гранта РФФИ [18-29-04026](#) МК.

Для МОК, собранных из дискотических флуорофоров, такой метод может быть разработан на основе угловой зависимости поляризованной фотолюминесценции (ФЛ), поскольку интенсивность ФЛ зависит от взаимного расположения плоскостей поляризации возбуждающего излучения и молекулы-линкера. С этой целью в данной работе впервые были изучены фотолюминесцентные свойства пленок МОК на основе цинковых комплексов тетракарбоксо- и тетрапиридил-замещенных порфиринов ZnTCPP и ZnTPyP, собранные методом эпитаксиального осаждения на твердых подложках, модифицированных монослоями оксида графена.[1]

В результате проведенных исследований была выявлена угловая зависимость поляризации ФЛ и изучена зависимость анизотропии ФЛ от типа порфириновых молекул в пленках МОК. Показано, что строение молекул порфирина и их упаковка сильно влияют на угловую зависимость спектров ФЛ. Так, ZnTPyP за счет координационных межмолекулярных взаимодействий образует квазиизотропную структуру с изотропной эмиссией. Согласно полученным данным, сглаживание угловой зависимости ФЛ может быть обусловлено и переносом энергии между

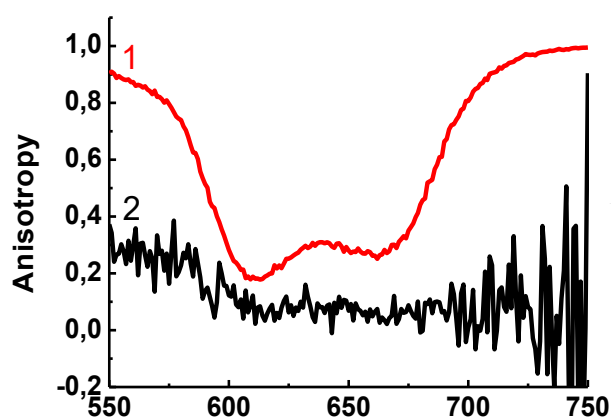


Рисунок 2. Анизотропия флуоресценции ПовМОК с кристаллической (1) и квазиизотропной(2) структурой

различными состояниями.. Степень анизотропии ФЛ была использована для расчета угла ориентации молекул в пленках. Наибольшая анизотропия достигается в минимуме угловой зависимости ФЛ, что согласуется с геометрией упаковки линкеров. Разработан алгоритм определения угла ориентации молекул на подложке; рассчитанные значения согласуются с

результатами моделирования упаковки МОК на основе данных рентгеновской дифракции по методу Дьяконова [2]. Показана применимость данного подхода к анализу однофазных пленок, однако для полифазных образцов и систем с переносом энергии между различными состояниями угловая зависимость люминесценции размывается, что не позволяет использовать предложенный метод как независимый способ анализа таких систем.

Таким образом, на основании полученных результатов разработан принципиально новый оптический метод определения упаковки молекул

флуорофора в слоистых ультратонких пленках и установлены его ограничения.

Литература

1. *Alexandra I. Zvyagina, Andrey A. Shiryayev, Alexander E. Baranchikov, Vladimir V. Chernyshev, Yulia Yu. Enakieva, Oleg A. Raitman, Alexander A. Ezhov, Ivan N. Meshkov, Dmitry A. Grishanov, Olga S. Ivanova, Yulia G. Gorbunova, Vladimir V. Arslanov and Maria A. Kalinina* Layer-by-layer Assembly of Porphyrin-Based Metal-Organic Frameworks on Solids Decorated with Graphene //New Journal of Chemistry. – 2017. – Т. 41. – №. 3. – С. 948-957.
2. [*Meshkov Ivan N., Zvyagina Alexandra I., Shiryayev Andrey A., Nickolsky Maximilian S., Baranchikov Alexander E., Ezhov Alexander A., Nugmanova Alsu G., Enakieva Yulia Yu, Gorbunova Yulia G., Arslanov Vladimir V., Kalinina Maria A.*](#) Understanding Self-Assembly of Porphyrin-Based SURMOFs: How Layered Minerals Can Be Useful //Langmuir. – 2018. – Т. 34. – №. 18. – С. 5184-5192.

691.175

ЭПОКСИАМИННЫЕ ПЛЕНКИ, КОВАЛЕНТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ САЛИЦИЛАТОМ ОЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА¹

Жаворонок Е.С.¹, Седишев И.П.¹, Косакович Е.О.¹, Сенчихин И.Н.²

¹ РТУ МИРЭА институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
кафедра биотехнологии и промышленной фармации,
119571 Москва, проспект Вернадского, 86

² Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: zhavoronok_elena@mail.com

Методами рефрактометрии и ротационной вискозиметрии исследован процесс ковалентной модификации дианового эпоксидного олигомера (ЭО) салицилатом олигогексаметиленгуанидина в растворе. Показано, что зависимость степени конверсии от соотношения ЭО:ОГМГ экстремальна. Определено оптимальное соотношение реагентов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определено оптимальное содержание аминного отвердителя, необходимое для полного отверждения модифицированной системы

The process of covalent modification of DGEBA based epoxy resin by salicylate oligohexamethyleneguanidine in solution was studied by methods of refractometry and rotational viscometry. It was shown that the dependence of the degree of conversion on the ratio of EO: OGMG is extreme. The optimal ratio of reagents had been determined. Differential scanning calorimetry had been determined the optimal content of the amine hardener necessary for the complete curing of the modified system.

Настоящая работа посвящена модификации эпоксидных олигомеров олигогексаметиленгуанидинами (ОГМГ) с целью улучшения физико-химических свойств и повышения биоцидной активности. Предварительно было установлено, что гидрофильные олигогексаметиленгуанидины весьма плохо растворяются в эпоксидных олигомерах, вследствие чего при отверждении формируется дефектная эпоксиаминная пленка. Вследствие этого было принято решение улучшить совместимость компонентов за счет проведения химической реакции между эпоксидными группами ЭО и аминогруппами ОГМГ.

В качестве объектов исследования использовали диановый ЭО Epikote 828 (Hexion, США) с $M_n=376$ и средней функциональностью по

¹ Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект №18-08-01252).

эпоксидным группам 1.99, а также гидрохлорид ОГМГ (Фарма-Покров, Россия) с $M_n=951$ и средним числом разветвлений на молекулу 0.47 экв/моль. Отверждение проводили олигооксипропилендиамином Jeffamine D-230 (Hunstman, США) с $M_n=230$.

Синтез ковалентно модифицированного ЭО вели в среде диметилсульфоксида (х.ч.) при мольном избытке ЭО (массовое соотношение ОГМГ-салицилат: ЭО = 1: (2÷5)). Исходная смесь представляла собой мутноватую жидкость. Ее подвергали термообработке при постоянной температуре 30 °С в лабораторном реакторе с магнитной мешалкой и обратным холодильником до образования прозрачного гомогенного раствора.

Контроль синтеза вели методом рефрактометрии, рассчитывая по кинетической зависимости показателя преломления степень превращения (рис.1), а также методом реовискозиметрии на приборе Brookfield DV2TLV с термостатируемым рабочим узлом – системой коаксиальных цилиндров.

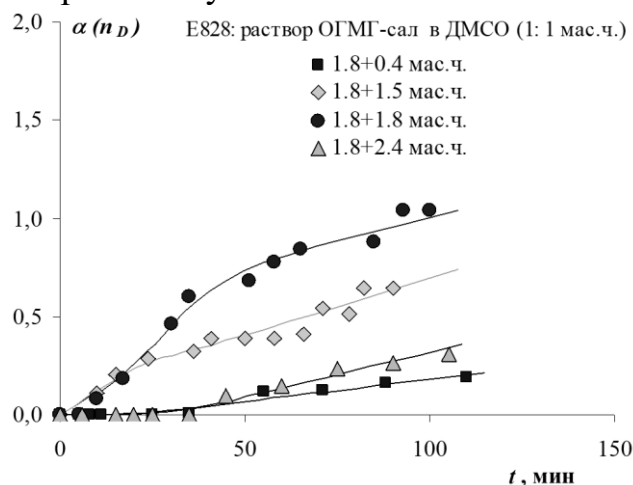


Рис.1. Изменение степени превращения, рассчитанной по рефрактометрическим данным, от времени синтеза ЭО, модифицированного салицилатом ОГМГ

Анализ результатов показал, что наиболее высокая степень конверсии наблюдается при эквимассовом соотношении ЭО:ОГМГ. Реовискозиметрические эксперименты свидетельствуют о том, что изменение вязкости реакционных смесей протекает в течение 40-60 минут, а далее эффективная вязкость раствора стабилизируется.

Для определения оптимального содержания отвердителя, позволяющего получать из синтезированных аддуктов полностью отвержденные образцы, был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Смеси аддуктов ЭО-ОГМГ с отвердителем в различных массовых соотношениях нагревали в ячейке прибора DSC Q-100 (TA Instruments, США) при постоянной скорости $w^+=10$ К/мин. Было определено оптимальное соотношение аддукт: отвердитель, и с его использованием получены полностью отвержденные оптически прозрачные бесцветные пленки.

УДК 541.65, 541.49

МЕЗО-МЕЗО-СВЯЗАННЫЙ ДИМЕР ПОРФИРИНАТА ЦИНКА: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹

**Жигилева Е.А.¹, Енакиева Ю.Ю.², А.Г. Бессмертных-Лемён³,
Ю.Г. Горбунова^{2,4}, А.Ю. Цивадзе^{2,4}**

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы д.1, Москва, 119991, Россия; e-mail: katya.zhigileva@mail.ru

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, д. 31, корп.4, Москва, 119071, Россия

³ Université de Bourgogne, ICMUB (UMR CNRS 5260), 9 Avenue Alain Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

⁴ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, д. 31, корп.4, Москва, 119991, Россия

В работе представлены синтез и физико-химическая характеристика мезо-мезо-связанного димера порфирина цинка(II), содержащего шесть фосфорильных групп на периферии макрокольца. Структура 10,20-ди(4-диэтоксифосфорилфенил)порфирина расшифрована с помощью метода рентгеноструктурного анализа.

The synthesis and physical-chemical characterization of directly *meso-meso* linked zinc(II) porphyrin dimer bearing six phosphoryl groups at the periphery of the macrocycle are presented. The structure of 10,20-di(4-diethoxyphosphorylphenyl)porphyrin was studied by means of X-Ray analysis.

Порфирины представляют особый интерес в качестве активных компонентов различных гибридных материалов вследствие относительно лёгкой модификации макроколец различными функциональными группами и, соответственно, направленному изменению физико-химических и оптических свойств таких систем [1]. Для возможности улучшения фотофизических характеристик функциональных материалов на основе порфиринов перспективными объектами исследования представляются мезо-мезо-связанные димеры, имеющие перпендикулярное расположение макроциклических ароматических колец друг относительно друга, способных к координационным межмолекулярным взаимодействиям при введении различных функциональных групп на периферию молекулы. Введение в состав ковалентно сшитых порфириновых димеров фосфорильных групп может приводить к формированию большого разнообразия новых

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-53-16028 НЦНИЛ_a

супрамолекулярных структур вследствие наличия трех атомов кислорода у каждого фосфорильного фрагмента, способных к образованию прочных как водородных, так и координационных связей.

Ранее в нашей лаборатории были разработаны и оптимизированы методики получения фосфорил-замещённых порфиринов и их металлокомплексов различного строения и изучена их супрамолекулярная самосборка в твердом виде и растворах с образованием как дискретных молекулярных структур и супрамолекулярных димеров, тетрамеров и гептамеров, так и 1D и 2D координационных полимеров [2-6].

Синтез целевого комплекса **Zn6** осуществлялся в пять стадий (Рис. 1).

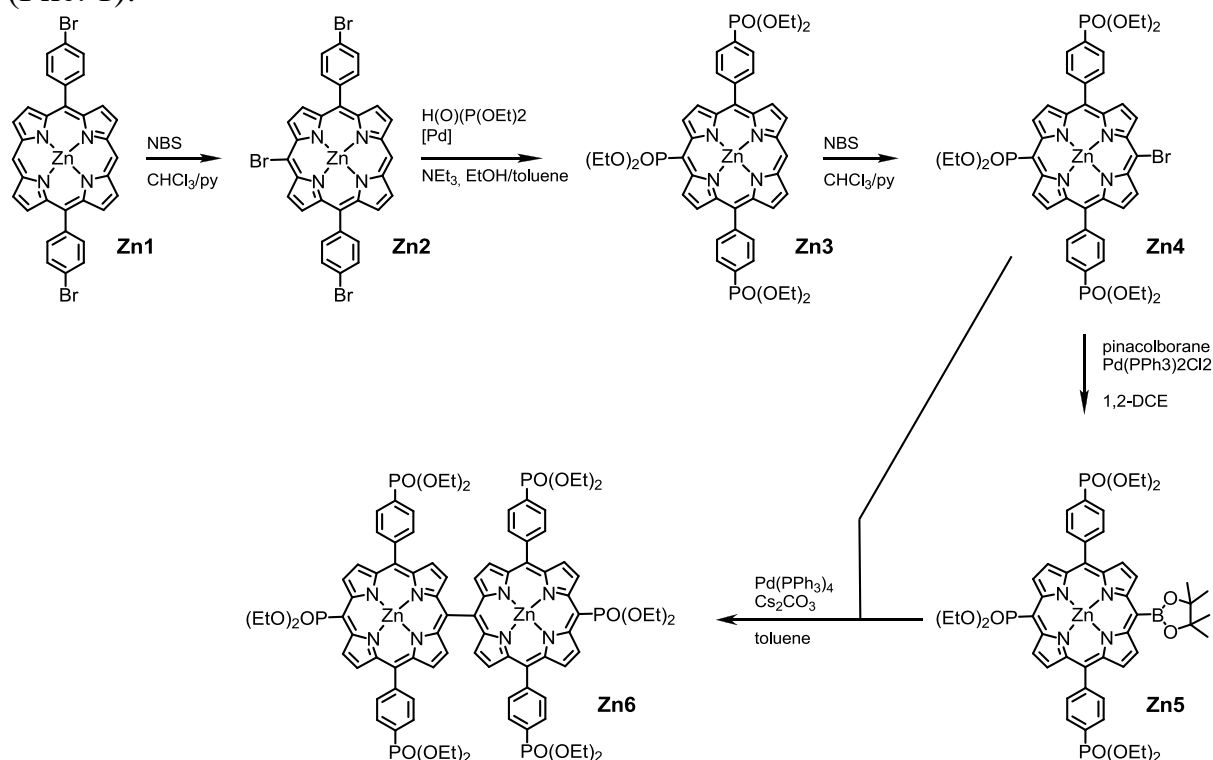


Рис. 1. Схема синтеза мезо-15,15'-бис(диэтоксифосфорил)-10,10',20,20'-тетра(4-диэтоксифосфорилфенил)-5,5'-бипорфиринат цинка (**Zn6**)

Селективная функционализация свободного мезо-положения порфирината цинка(II) **Zn3** осуществлялась действием N-бромсукцинимидом в хлороформе в присутствии пиридина в течение 10 мин с образованием промежуточного соединения **Zn4**, которое далее вводили в реакцию кросс-сочетания с пинаколбораном в присутствии каталитических количеств $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ и избытка триэтиламина при кипячении в 1,2-дихлорэтаноле в течение 2 часов. Далее взаимодействие образующегося прекурсора **Zn5** с бромированным предшественником **Zn4** по реакции Сузуки-Мияура в присутствии катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ и избытка Cs_2CO_3 при нагревании в смеси ДМФА/толуол (1:2) в течение суток приводило к образованию целевого мезо-мезо-связанного димера порфирината цинка(II) **Zn6** с выходом 59%.

Все синтезированные в работе соединения охарактеризованы с помощью методов ЯМР ^1H и ^{31}P , двумерной спектроскопии ЯМР ^1H , ^1H -COSY, MALDI TOF масс-спектрометрии, ИК спектроскопии и ЭСП.

Для промежуточного соединения 10,20-ди(4-диэтоксифосфорилфенил)порфирина были подобраны условия выращивания монокристаллов и расшифрована структура с использованием методом рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. W. Hwang et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 49. P. 16187–16198.
2. Y. Y. Enakieva et al. // Org. Lett. 2009. V. 11. № 17. P. 3842–3845.
3. A. Sinelshchikova et al. // Inorg. Chem. 203. V. 52. № 2. P. 999–1008.
4. Y. Y. Enakieva et al. // European J. Org. Chem. 2016. v. 2016. № 28. P. 4881–4892.
5. M. A. Uvarova et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 11. P. 5976–5984.
6. Y. Y. Enakieva et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 5. P. 3055–3070.

УДК 546.185;546.719;543.554.4

2,5-ДИАМИНО-5,5-ДИФОСФОНОВАЛЕРИАНОВАЯ КИСЛОТА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ ОСТЕОТРОПНОГО РАДИОФАРМПРЕПАРАТА $^{188}\text{Re}^1$

**Жогин Е.А.¹, Цебрикова Г.С.², Соловьев В.П.², Рагулин В.В.³,
Герман К.Э.², Малышева А.О.⁴, Клементьева О.Е.⁴, Кодина Г.Е.⁴,
Баулин В.Е.^{2,3}, Цивадзе А.Ю.²**

¹ *Российский технологический университет - МИРЭА*

119571 Москва, пр-т Вернадского, 86/3; e-mail: tetrov.94@mail.ru

² *ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

³ *ИФАВ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д.1*

⁴ *ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 123182, Москва, ул. Живописная, д. 46*

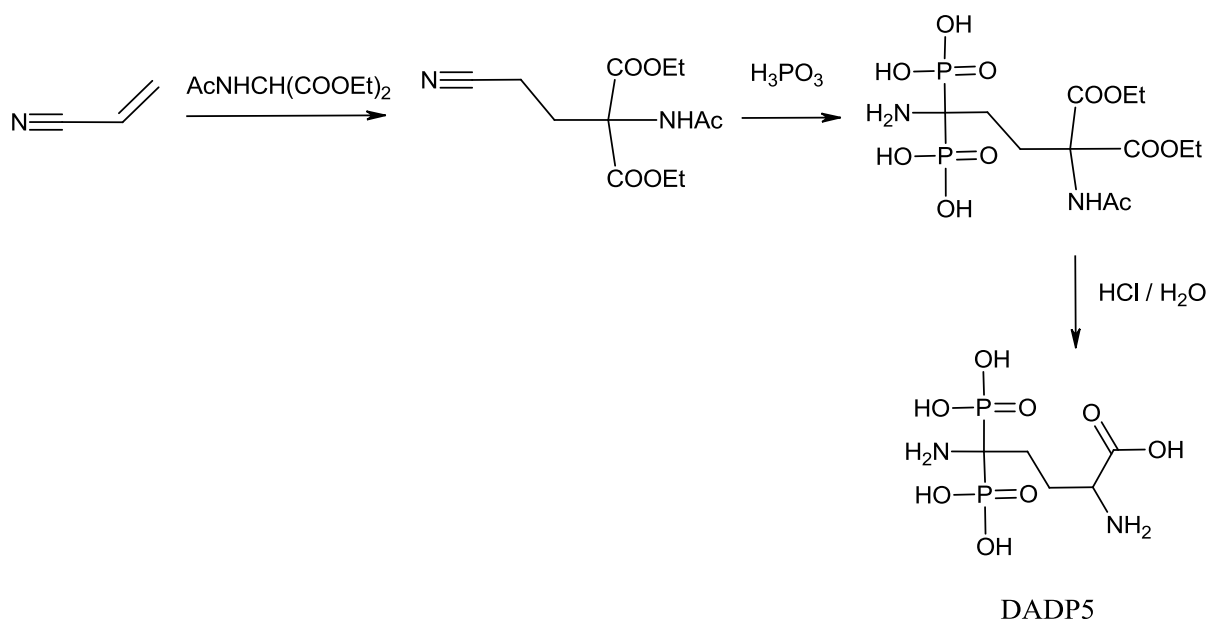
Методом потенциометрии определены константы диссоциации 2,5-диамино-5,5-дифосфоновалериановой кислоты (DADP5) с учетом образования димерных форм. Проведен радиохимический синтез препарата DADP5 с ^{188}Re и обнаружена его остеотропность в опытах *in vivo*.

Dissociation constants of 2,5-diamino-5,5-diphosphonovaleric acid (DADP5) were determined by potentiometry taking into account dimer formation. Radiochemical synthesis of ^{188}Re radiopharmaceutical with DADP5 was held. Its osteotropicity *in vivo* was found.

Радионуклидная терапия (РНТ) онкологических заболеваний – одна из наиболее интенсивно развивающихся областей ядерной медицины. Радионуклид ^{188}Re благодаря ядерно-физическим характеристикам ($T_{1/2} = 16.7$ ч, $E_{\beta} = 2.12$ МэВ 80 %) является одним из перспективных изотопов для использования в РНТ. Радиофармпрепараты (РФП) ^{188}Re в основном применяют для лечения костных метастазов, рака печени и карциномы мозга.

С целью получения новых синтетически доступных органических лигандов для радиофармпрепаратов ^{188}Re с повышенным накоплением в костных тканях модифицирован синтез 2,5-диамино-5,5-дифосфоновалериановой кислоты (DADP5) [1]. Аминодифосфоновая и аминокислотная группы в составе этого лиганда могут как участвовать в связывании радионуклида, так и осуществлять его транспорт к костным тканям.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00685) и в рамках государственных заданий № 0081-2014-0015 и 0090-2017-0024.



Методом потенциометрического титрования на основании трех экспериментов с помощью программы CHEMEQUI определены константы диссоциации кислоты DADP5 (табл. 1). В процессе расчетов были учтены процессы самоассоциации кислоты с образованием димерных форм. Наличие димерных структур обнаружено также и в газовой фазе методом MALDI. Диаграмма распределения протонированных форм кислоты в зависимости от pH раствора показывает, что при физиологическом значении pH 7.4 кислота представлена в основном анионами $H_7L_2^-$, H_4L^- и H_3L^{2-} при ее концентрации около 0.36 мМ (рис. 1).

Табл. 1. Константы протонирования кислоты DADP5 (H_5L) в воде при температуре 298 К и ионной силе 0.1 М KCl

равновесие ^a	$\log\beta \pm sd$ ^б	ступенчатое равновесие	$\log K$
$H + L = HL$	10.55 ± 0.18	$H + L = HL$	10.55 ± 0.18
$2H + L = H_2L$	21.05 ± 0.23	$H + HL = H_2L$	10.49 ± 0.29
$3H + L = H_3L$	30.40 ± 0.37	$H + H_2L = H_3L$	9.35 ± 0.44
$4H + L = H_4L$	38.20 ± 0.25	$H + H_3L = H_4L$	7.80 ± 0.45
$5H + L = H_5L$	42.78 ± 0.18	$H + H_4L = H_5L$	4.58 ± 0.31
$3H + 2L = H_3L_2$	35.40 ± 0.35	$3H + 2L = H_3L_2$	12.54 ± 0.69
$5H + 2L = H_5L_2$	55.42 ± 0.60	$2H + H_3L_2 = H_5L_2$	17.43 ± 0.85
$7H + 2L = H_7L_2$	72.85 ± 0.60	$2H + H_5L_2 = H_7L_2$	20.02 ± 0.74
$9H + 2L = H_9L_2$	85.39 ± 0.43	$2H + H_7L_2 = H_9L_2$	35.40 ± 0.46

^a Для простоты представления равновесий заряды химических форм не указаны. Так, вместо $H^+ + L^{5-} = HL^4$ указано $H + L = HL$ и т.д. ^б $\log\beta$ - полные и $\log K$ - ступенчатые константы равновесий, sd - стандартное отклонение, вычисленное по результатам нескольких титрований и расчетов.

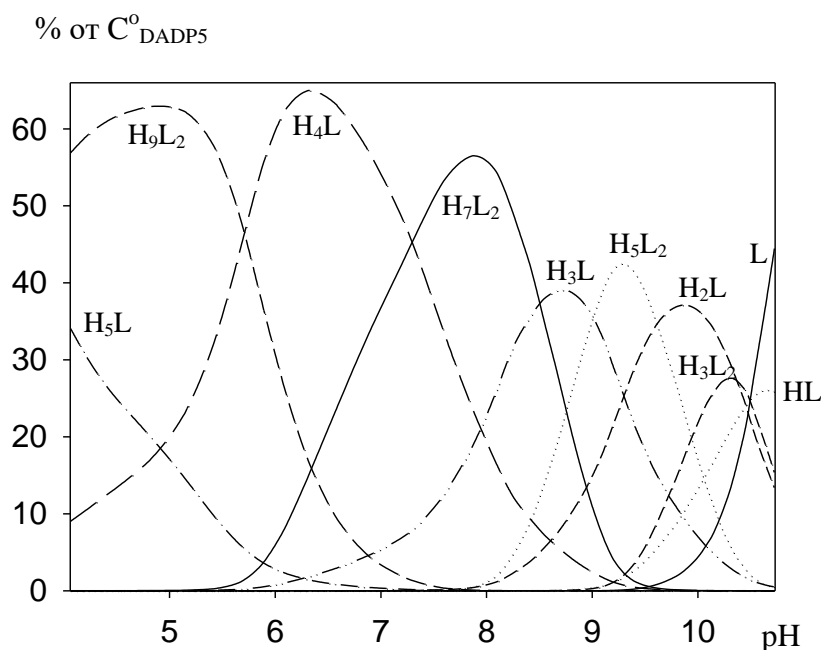


Рис. 1. Распределение протонированных форм кислоты DADP5 (H_5L) в зависимости от pH в процентах относительно ее общей концентрации $C^{\circ}_{DADP5} = 0.36$ мМ.

Методом радио-ТСХ исследовано взаимодействие ^{188}Re с DADP5. Обнаружено, что хроматографическая система из полосок стекловолкна, импрегнированных силикагелем (ITLC-SG), в ацетоне, в которой перренат-ионы движутся с фронтом растворителя, а комплекс ^{188}Re остается на старте, демонстрирует наилучшую воспроизводимость результатов и разделение несвязанного ^{188}Re и меченного комплекса, выход которого составил не менее 95%.

Характер биологического распределения препарата ^{188}Re -DADP5 оценивали на основании данных прямой радиометрии *in vivo*. Получены данные по фармакокинетике препарата, указывающие на его остеотропность и повышенное накопление в местах костных переломов — моделях онкологических патологий. Коэффициент дифференциального накопления (КДН) для полученного препарата ^{188}Re -DADP5 сопоставим и даже немного превышает КДН для известных препаратов «Золерен, ^{188}Re » и «Фосфорен, ^{188}Re ».

Литература

1. Цебрикова Г.С., Рагулин В.В., Баулин В.Е., Герман К.Э., Малышева А.О., Клементьева О.Е., Кодина Г.Е., Ларенков А.А., Лямцева Е.А., Таратоненкова Н.А., Жукова М.В., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2018. 88. № 9. С. 1431-1437.

УДК 544.77

**СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИФИЛЬНОГО
СПИРОНАФТОКСАЗИНА В РАСТВОРАХ И НА ГРАНИЦЕ
РАЗДЕЛА ФАЗ¹**

Ивахненко А.А.¹, Волошин Н.А.², Арсланов В.В.³, Райтман О.А.³

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

² НИИ ФОХ ЮФУ, 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

³ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ
РАН, 119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, pcss_lab@mail.ru

Исследованы спектрально-кинетические свойства дифильного спиронафтоксазина в органических растворителях и на границе раздела фаз. Показано, что изучаемое соединение сохраняет свои фотохромные свойства при переходе из растворенного в двумерное упорядоченное состояние.

Spectral and kinetic properties of amphiphilic spironaphthoxazine are investigated in organic solvents and at the interface. It is shown that the studied compound maintain photochromism properties upon transition from dissolved to a two-dimensional ordered state.

Интенсивные исследования органических фотохромных соединений способных обратимо менять спектр поглощения и другие физико-химические характеристики под действием электромагнитного излучения, обусловлены возрастающей потребностью в разработке новых материалов для фото- и молекулярной электроники. Интерес к таким системам продиктован перспективами их использования в устройствах записи информации и оптической обработки сигналов, в голографии, в системах отображения информации на большом экране, в сенсорике и т.д.

Одним из важнейших классов органических фотохромов являются спирооксазины, способные образовывать под действием УФ-света окрашенные структуры, в которых обратная перегруппировка возможна при темновой релаксации или под действием видимого света. Такие соединения способны проявлять фотохромные свойства в растворах, полимерных матрицах, самоорганизованных монослоях. Метод монослоев Ленгмюра является наглядным методом изучения строения мономолекулярных слоев на межфазной границе воздух/вода, а основой применения этого метода и техники Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) является

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_а

возможность сборки многослойных планарных структур с управляемыми толщиной пленки и ориентацией молекул в слоях. К преимуществам таких систем относят устойчивость к механическим, термическим и химическим воздействиям, однако свойства спирооксазинов в монослоях и ЛБ-пленках практически не изучены. В связи с этим, в настоящее время исследования монослоев Ленгмюра оптических фотохромов направлены на установление связи между строением этих систем и эффективностью фотохимических превращений в них.

В настоящей работе представлены результаты изучения фотохромных свойств 5-(гексадецилокси)-1,3,3-триметил-1,3-дигидроspиро[индолин-2,3'-нафто[2,1b][1,4]оксазин]-9'-ол (SNO149) в растворах и на границе раздела воздух/вода. Показано, что электронный спектр поглощения SNO149 в органических растворителях характеризуется максимумом поглощения в области 325 нм и в большинстве случаев не зависит от полярности растворителя. Под действием УФ облучения происходит переход молекулы в открытую, мероцианиновую форму (рис.1), сопровождаемый изменением спектральных характеристик спиронафтоксазина. Обнаружено, что изучаемое соединение обладает отрицательным сольватохромизмом, заключающимся в гипсохромном сдвиге максимума поглощения с увеличением полярности растворителя. Исследованы кинетические закономерности фотопревращений. Показано, что процесс обесцвечивания при темновой релаксации подчиняется уравнению первого порядка, а скорость фотоокрашивания на порядок превосходит скорость обратной реакции. Впервые на поверхности раздела воздух/вода сформированы монослои SNO149 и изучены их физико-химические и спектральные свойства в основном и фотоиндуцированном состоянии. Показано, что система претерпевает фазовый переход при поверхностном давлении около 15 мН/м. Установлено, что спиронафтоксазин сохраняет свои фотохромные свойства при переходе из растворенного в двумерное конденсированное состояние. Полученные результаты открывают широкие перспективы для разработки переключаемых оптоэлектронных и информационных систем на основе спиронафтоксазинов.

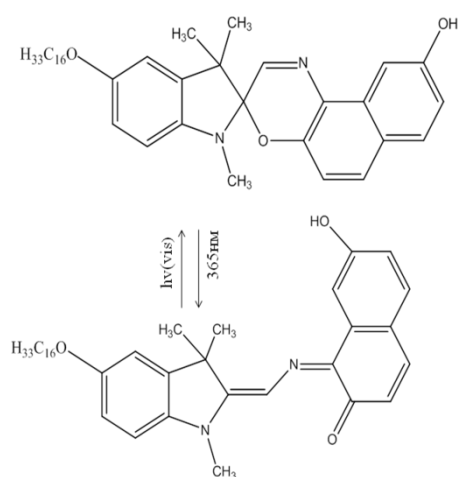


Рис. 1. Химическая формула и фотохромные превращения SNO149.

отрицательным сольватохромизмом, заключающимся в гипсохромном сдвиге максимума поглощения с увеличением полярности растворителя. Исследованы кинетические закономерности фотопревращений. Показано, что процесс обесцвечивания при темновой релаксации подчиняется уравнению первого порядка, а скорость фотоокрашивания на порядок превосходит скорость обратной реакции. Впервые на поверхности раздела воздух/вода сформированы монослои SNO149 и изучены их физико-химические и спектральные свойства в основном и фотоиндуцированном состоянии. Показано, что система претерпевает фазовый переход при поверхностном давлении около 15 мН/м. Установлено, что спиронафтоксазин сохраняет свои фотохромные свойства при переходе из растворенного в двумерное конденсированное состояние. Полученные результаты открывают широкие перспективы для разработки переключаемых оптоэлектронных и информационных систем на основе спиронафтоксазинов.

УДК 544.77

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНОГО СПИРОПИРАНА¹

Ивахненко Д.А.¹, Любимов А.В.², Любимова Г.В.², Зайченко Н.Л.²,
Арсланов В.В.³, Райтман О.А.³

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

² ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

³ Лаборатория физической химии и супрамолекулярных систем, ИФХЭ РАН,
119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, pcss_lab@mail.ru

Исследованы спектрально-кинетические и хемосенсорные свойства дифильного спиропирана в органических растворителях. Показано, что изучаемое соединение обладает фотохромными свойствами, и кинетика обесцвечивания окрашенной формы подчиняется уравнению первого порядка.

Spectral and sensoric properties of amphiphilic spiropyran are investigated. It is shown that the studied compound reveals photochromism in organic solvents, and the kinetics of decolorization conforms to the first order equation.

Устойчивый интерес к изучению фотохромных свойств спиропиранов и их производных в растворах и на границе раздела фаз обусловлен интенсивным развитием молекулярной электроники, микросенсорики, производства оптических устройств памяти и т.п. В то же время для большинства практических приложений требуется высокая организация фотохромных молекул на рабочей поверхности того или иного устройства. С этой точки зрения, метод Ленгмюра-Блоджетт, обеспечивающий самоорганизацию дифильных соединений на границе раздела фаз, необходимую для достижения заданной молекулярной архитектуры, представляется наиболее перспективным. Однако, дифильные спиропираны до сих пор остаются недостаточно изученными как в растворах, так и в ультратонких пленках, прежде всего из-за сложности их синтеза, а также в связи с возможным нежелательным изменением их фотофизических характеристик, обусловленным введением углеводородной цепи в молекулу.

В настоящей работе представлены результаты изучения спектрально-кинетических и хемосенсорных свойств 1'3'-дигидро-1'-гексадецил-3'3'-диметил-6-нитроспиро[2H-бензопиран-2,2'-(2H)индола] (SP1) в органических растворителях.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_a

Определены кинетические характеристики фотофизических процессов, протекающих при облучении SP1 ультрафиолетовым светом и при темновой релаксации. Продemonстрировано, что спиропиран, модифицированный по азоту длинноцепочечным углеводородным радикалом, проявляет фотохромные свойства в растворенном состоянии (рис.1), причем скорость прямой реакции фотоокрашивания на порядок превосходит скорость темновой релаксации. Кинетика обесцвечивания окрашенной формы подчиняется уравнению первого порядка, константа

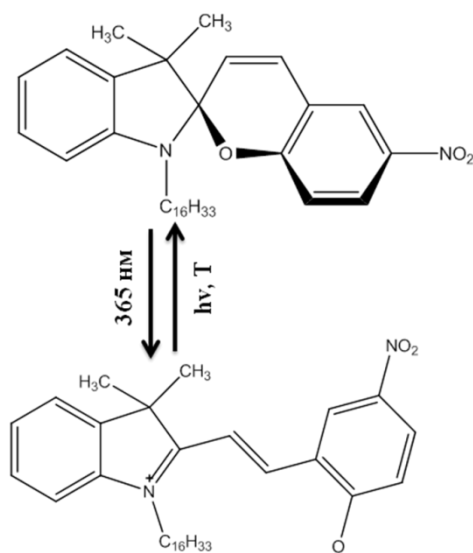


Рис. 1. Химическая формула и фотохромные преобразования SP1.

скорости процесса составляет $2,6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ($C_{\text{SP1}} = 1 \times 10^{-4} \text{ М}$). В результате исследования люминесцентных свойств раствора в ацетонитриле выявлена возможность обратимого фотоиндуцированного переключения флуоресценции спиропирана.

Изучение комплексообразования фотохрома показало перспективы создания на его основе высокочувствительных и селективных сенсоров для определения катионов алюминия, ртути, меди (II), железа (III). Полученные результаты свидетельствуют о потенциальной возможности использования дифильных спиропиранов в качестве рабочих элементов оптических наноразмерных машин, механизмов и сенсорных устройств.

УДК 544.032.76

СЛОИ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ¹**Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Некрасов А.А.**

*Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 199071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
E-mail: KabanovaVar@gmail.com*

Цель работы заключалась в создании полимерных слоев на основе комплексов полианилина и поли-3,4-этилендиокситиофена с полисульфоэлектролитами методом электроосаждения. Исследования показали перспективность применения полученных полимерных комплексов в качестве дырочно-транспортных слоев в гибридных солнечных элементах.

The aim of the work was electrodeposition of polymeric layers based on polyaniline and poly-3,4-ethylenedioxythiophene complexes with polysulfoelectrolytes. Studies have shown the promise of using the obtained polymer complexes as hole-transport layers in hybrid solar cells.

Цель работы заключалась в создании полимерного слоя с дырочной проводимостью методом электрохимического осаждения. Электроактивными полимерами служили полианилин (ПАНИ) и поли-3,4-этилендиокситиофен (ПЭДОТ). Электрохимическая полимеризация анилина и 3,4-этилендиокситиофена проводилась в гальваностатическом режиме в присутствии гибкоцепных сульфокислотных полиэлектролитов.

Поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновая кислота (ПАМПСК) и полистиролсульфокислота (ПССК) и их Na^+ -соли (в случае синтеза ПЭДОТ) были использованы в качестве полиэлектролитов из-за их оптической прозрачности и способности формировать однородные тонкие пленки. Более того, они характеризуются высокой ионной проводимостью, которая позволяет проводить электрополимеризацию ПАНИ или ПЭДОТ без сопутствующего электролита. Было обнаружено, что структура и молекулярная масса полиэлектролитов влияют на кинетику синтеза и структуру слоев полимерных комплексов. В случае ПЭДОТ, как было установлено, также важна природа противоиона полиэлектролита.

Полученные слои были исследованы в качестве дырочно-транспортных (буферных) слоев в гибридных солнечных элементах (ГСЭ) (Рис. 1). В качестве фотоактивного слоя использовали слой металлоорганического соединения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ перовскитной структуры.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 16-29-06423).

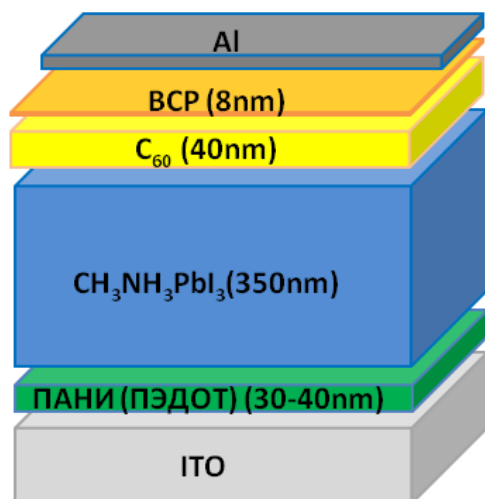


Рис. 1. Структура гибридного солнечного элемента.

Было изучено влияние состава полимер-полиэлектrolитного комплекса, структуры и молекулярной массы полиэлектролита, входящего в используемый комплекс на вольт-амперные характеристики ГСЭ. Значения эффективности фотопреобразования ГСЭ были в пределах от 5 до 11%. Исследования показали перспективность применения полученных полимерных комплексов в качестве дырочно-транспортных слоев в ГСЭ.

УДК 546.185;546.659;546.681;543.554.4

**1,7-ДИАМИНО-4-ОКСАГЕПТАН-1,1,7,7-ТЕТРАФОСФОНОВАЯ
КИСЛОТА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ
РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ ^{153}Sm и ^{68}Ga ¹**

**Караваяев И.А.¹, Цебрикова Г.С.², Соловьев В.П.², Рагулин В.В.³,
Кодина Г.Е.⁴, Кудряшова З.А.¹, Баулин В.Е.^{2,3}, Цивадзе А.Ю.²**

¹ Российский технологический университет - МИРЭА

119571 Москва, пр-т Вернадского, 86/3; e-mail: mister.karavaev@inbox.ru

² ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

³ ИФАВ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д.1

⁴ ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России,
123182, Москва, ул. Живописная, д. 46

Изучено комплексообразование 1,7-диамино-4-оксагептан-1,1,7,7-тетрафосфоновой кислоты с катионами Ga^{3+} , Sm^{3+} и некоторых других РЗЭ с определением констант устойчивости комплексов. Построены диаграммы распределения протонированных форм кислоты и комплексов Ga^{3+} в зависимости от pH раствора.

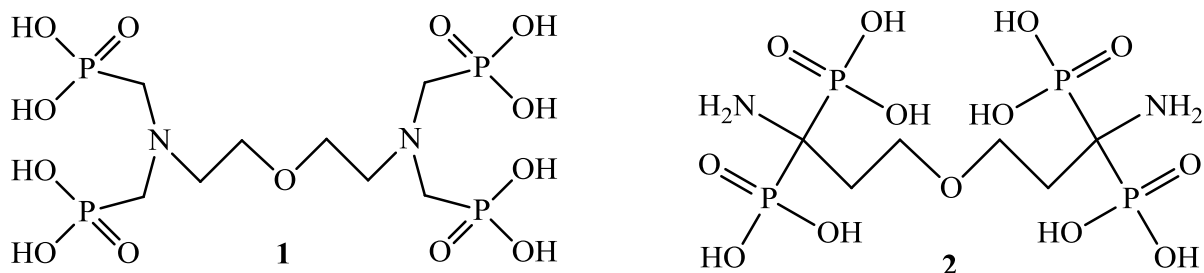
Complexation of 1,7-diamino-4-oxaheptane-1,1,7,7-tetraphosphonic acid with Ga^{3+} , Sm^{3+} and other REE was studied, including determination of stability constants of the complexes. Species distribution diagrams of protonated forms of acid and Ga^{3+} complexes *versus* pH were built.

Современные радиофармпрепараты (РФП), как правило, представляют собой хелатные соединения органических лигандов, которые могут эффективно связывать катионы диагностических или терапевтических радиометаллов (радионуклидов), и обеспечивают их адресную доставку к проблемным органам или тканям. Например, в состав РФП «Самарий, ^{153}Sm , оксабифор», применяемого для терапии костных метастазов, входит 1,5-диамино-3-оксапентан-N,N'-тетра(метиленфосфоновая) кислота (**1**). По методу [1] путем присоединения двух молекул фосфористой кислоты к нитрильной группе нами была синтезирована 1,7-диамино-4-оксагептан-1,1,7,7-тетрафосфоновая кислота **2**, имеющая общие структурные фрагменты с **1**.

Взаимодействие **1** и **2** с катионом Sm^{3+} в растворе было изучено методом ЯМР ^{13}C и ^{31}P в D_2O . Полученные результаты свидетельствовали об участии только двух α -аминофосфоновых групп **2** при образовании комплекса с катионом Sm^{3+} состава 1:1.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00685) и в рамках государственных заданий № 0081-2014-0015 и 0090-2017-0024.

В настоящей работе были выделены комплексные соединения **2** с хлоридами и бромиды РЗЭ в твердом виде: $\text{LnHal}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{xH}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$; $\text{Hal}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$; $\text{x} = 1, 2$). Методами ИК-спектроскопии, РФА, термогравиметрии и элементного анализа установлено, что координация ионов РЗЭ осуществляется через атомы кислорода фосфорильных групп, соотношение М:Л в комплексах 1:1, что согласуется с данными ЯМР исследований.



Одним из наиболее популярных диагностических изотопов в ядерной медицине является радионуклид ^{68}Ga . Нами методом ЯМР ^1H и ^{31}P было проведено первичное тестирование комплексообразующей способности **2** по отношению к катиону Ga^{3+} . Исследование показало, что в растворе существует смесь нескольких форм комплекса с различной степенью протонирования и с различным характером взаимодействия катиона металла с донорными атомами.

Методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации **2** и константы устойчивости ее комплексов с катионом Ga^{3+} . Константы диссоциации кислоты **2** оценены на основе шести титрований с помощью программы CHMEQUI и приведены в таблице 1. Диаграмма распределения протонированных форм кислоты **2** в зависимости от pH раствора показывает, что при физиологическом значении pH 7.4 кислота представлена в основном анионом H_4L^{4-} , и в меньшей степени анионом H_3L^{5-} при ее концентрации около 0.3 мМ.

Табл. 1. Константы протонирования кислоты **2** (H_8L) в воде при температуре 298 К и ионной силе 0.1 М KCl

равновесие ^a	$\log\beta \pm \text{sd}$ ^b	ступенчатое равновесие	$\log K$
$\text{H} + \text{L} = \text{HL}$	10.55 ± 0.37	$\text{H} + \text{L} = \text{HL}$	10.55 ± 0.37
$2\text{H} + \text{L} = \text{H}_2\text{L}$	20.72 ± 0.15	$\text{HL} + \text{H} = \text{H}_2\text{L}$	10.17 ± 0.40
$3\text{H} + \text{L} = \text{H}_3\text{L}$	30.22 ± 0.25	$\text{H}_2\text{L} + \text{H} = \text{H}_3\text{L}$	9.49 ± 0.29
$4\text{H} + \text{L} = \text{H}_4\text{L}$	38.88 ± 0.26	$\text{H}_3\text{L} + \text{H} = \text{H}_4\text{L}$	8.66 ± 0.36
$5\text{H} + \text{L} = \text{H}_5\text{L}$	44.56 ± 0.41	$\text{H}_4\text{L} + \text{H} = \text{H}_5\text{L}$	5.68 ± 0.48
$6\text{H} + \text{L} = \text{H}_6\text{L}$	49.58 ± 0.41	$\text{H}_5\text{L} + \text{H} = \text{H}_6\text{L}$	5.01 ± 0.58
$7\text{H} + \text{L} = \text{H}_7\text{L}$	52.90 ± 0.69	$\text{H}_6\text{L} + \text{H} = \text{H}_7\text{L}$	3.32 ± 0.81
$8\text{H} + \text{L} = \text{H}_8\text{L}$	54.60 ± 0.90	$\text{H}_7\text{L} + \text{H} = \text{H}_8\text{L}$	1.71 ± 1.14

^a В таблицах 1 и 2 для простоты представления равновесий заряды химических форм не указаны. Так, вместо $\text{H}^+ + \text{L}^{8-} = \text{HL}^{7-}$ указано $\text{H} + \text{L} = \text{HL}$ и т.д. ^b $\log\beta$ - полные и

$\log K$ – ступенчатые константы равновесий, sd – стандартное отклонение, вычисленное по результатам нескольких титрований и расчетов.

Константы устойчивости комплексов Ga^{3+} с **2** оценены на основе трех титрований и приведены в таблице 2. Диаграмма распределения комплексов в зависимости от pH раствора показывает, что при физиологическом значении pH 7.4 65% исходной концентрации Ga^{3+} находится в форме комплекса $\text{GaH}_3\text{L}^{2-}$ и 33% — в форме комплекса $\text{GaH}_2\text{L}^{3-}$ при начальных концентрациях Ga^{3+} и кислоты **2** 0.2 мМ

Табл. 2. Константы устойчивости комплексов Ga^{3+} с кислотой **2** (H_8L) в воде при температуре 298 К и ионной силе 0.1 М KCl.

равновесие ^a	$\log \beta \pm sd$ ^b	ступенчатое равновесие	$\log K$
$\text{Ga} + \text{L} = \text{GaL}$	16.16 ± 0.50	$\text{Ga} + \text{L} = \text{GaL}$	16.16 ± 0.50
$\text{Ga} + \text{H} + \text{L} = \text{GaHL}$	25.69 ± 0.40	$\text{GaL} + \text{H} = \text{GaHL}$	9.53 ± 0.64
$\text{Ga} + 2\text{H} + \text{L} = \text{GaH}_2\text{L}$	34.82 ± 0.36	$\text{GaHL} + \text{H} = \text{GaH}_2\text{L}$	9.13 ± 0.53
$\text{Ga} + 3\text{H} + \text{L} = \text{GaH}_3\text{L}$	42.33 ± 0.48	$\text{GaH}_2\text{L} + \text{H} = \text{GaH}_3\text{L}$	7.51 ± 0.60
$\text{Ga} + 4\text{H} + \text{L} = \text{GaH}_4\text{L}$	47.56 ± 0.42	$\text{GaH}_3\text{L} + \text{H} = \text{GaH}_4\text{L}$	5.23 ± 0.64
$\text{Ga} + \text{L} + \text{OH} = \text{GaL}(\text{OH})$	20.06 ± 0.53	$\text{GaL} + \text{OH} = \text{GaL}(\text{OH})$	3.90 ± 0.72

Полученная константа образования комплекса Ga^{3+} с полностью депротонированным лигандом **2** $\log K_{\text{ML}} = 16.2$ (табл. 2) значительно меньше константы с лигандом DOTMP $\log K_{\text{ML}} = 27.81$ (DOTMP = 1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетракис(метилефосфоновая кислота) [2]. Известно [3], что скорость образования комплексов с ациклическими лигандами, к которым относится **2**, как правило, выше скорости образования комплексов с циклическими лигандами (DOTMP), что может играть важную роль при получении радиофармпрепаратов на основе короткоживущих радионуклидов (^{68}Ga имеет $T_{1/2} = 67.7$ мин).

Литература

1. Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Рагулин В.В., Завельский В.О., Кодина Г.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2016. 86. № 3. С. 499-504.
2. Цебрикова Г.С., Барсамян Р.Т., Соловьев В.П., Кудряшова З.А., Баулин В.Е., Ван Ю., Цивадзе А.Ю. // Изв.АН.Сер.Хим. 2018. № 12. В печати.
3. Wadas T.J., Wong E.H., Weisman G.R., Anderson C.J. // Chem. Rev. 2010. 110. N. 5. P. 2858–2902.

УДК 544.723.23

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ГАЗОВ МЕТАНА И ВОДОРОДА.

Князева М.К.¹, Фомкин А.А.¹, Цивадзе А.Ю.²

¹Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН,

²Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4. e-mail: batrakovamk@mail.ru

На синтезированных МОКС адсорбентах Cu-BTC, Zn-BTB, Al-BDC, Al-BTC, Fe-BDC и Fe-BTC исследована адсорбция водорода при давлениях до 140 кПа и температуре 77 К и адсорбция метана при давлениях до 40 МПа и температурах 243-333 К. Наибольшим поглощением водорода обладает образец Al-BDC 2,6 %масс. Наибольшую емкость аккумулялирования метана при температуре 243 К достигает образец Al-BTC 270-280 м³(н.т.д.)/м³.

On synthesized MOF adsorbents Cu-BTC, Zn-BTB, Al-BDC and Al-BTC, Fe-BDC and Fe-BTC were investigated hydrogen adsorption at pressures up to 140 kPa and a temperature of 77 K and methane adsorption at pressures up to 40 MPa and temperatures 243-333 K. The Highest uptake of hydrogen has a sample of Al-BDC 2.6 mass%. The highest capacity of accumulation of methane at a temperature of 243 K reaches the sample Al-BTC 270-280 m³(STP)/m³.

В современной энергетике такие газы, как метан или водород являются перспективными видами топлива, применяемого в автотранспорте, а также в БЛА. Однако, безопасное хранение и транспортировку этих газов, сложно осуществить из-за их пожаро- и взрывоопасных свойств, что делает невозможным применения этих газов в качестве топлива в широких масштабах. Наиболее перспективным и безопасным среди альтернативных способов хранения является адсорбционный метод. Такой метод позволяет, при использовании специальных микропористых адсорбентов, существенно увеличить плотность CH₄ или H₂, вплоть до плотности близкой к плотности жидкости за счет физической адсорбции. Поэтому основной задачей работы является разработка высокоэффективного адсорбента, который обладал бы структурно-энергетическими характеристиками пригодными для аккумулялирования энергетически важных газов метана и водорода.

Металл-органические каркасные структуры (МОКС) обладают всеми необходимыми для решения этой проблемы свойствами, такими как высокая характеристическая энергия, наличие регулярной нанопористой структуры с высокой пористостью и удельной площадью поверхности, что

является важным аспектом для хранения, транспортировки и разделения газов [1].

МОКС представляют собой координационные соединения, состоящие из ионов или кластеров различных металлов, связанных органическими лигандами [2]. В работе, на основе оригинальной методики, разработанной с учетом литературных данных [3], были синтезированы образцы на основе металлов с валентностями II или III, а также лигандов: BTC–1,3,5-бензотрикарбоксилат, BDC–1,4-бензолдикарбоксилат, и BTV–1,3,5-бензолтрибензоат, имеющие следующие составы: Cu-BTC, Zn-BTV, Al-BDC, Al-BTC, Fe-BDC и Fe-BTC.

Для полученных образцов были проведены исследования пористой структуры на специализированном анализаторе Quantochrome*i*Q. Структурно-энергетические характеристики образцов определяли по изотермам стандартного пара азота при 77 К, при использовании Теории объемного заполнения микропор (табл. 1).

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики МОКС.

№	Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	a_0 , ммоль/г	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$W_{ме}$, см ³ /г
1	Cu-BTC	0,38	33,6	0,36	11,0	851	0,02
2	Al-BDC	0,52	25,0	0,48	15,6	1252	1,29
3	Al-BTC	0,52	15,4	0,78	14,1	1258	0,40
4	Fe-BTC	0,46	15,5	0,77	13,3	1302	0,44
5	Fe-BDC	0,83	13,4	0,90	23,9	2240	0,49
6	Zn-BTV	0,67	18,0	0,67	19,4	1548	0,04

где W_0 –удельный объем микропор, E_0 –характеристическая энергия адсорбции бензола, x_0 – средняя эффективная радиус микропор, $S_{БЭТ}$ – площадь удельной поверхности, a_0 – предельная величина адсорбции в микропорах, $W_{ме}$ – объем мезопор.

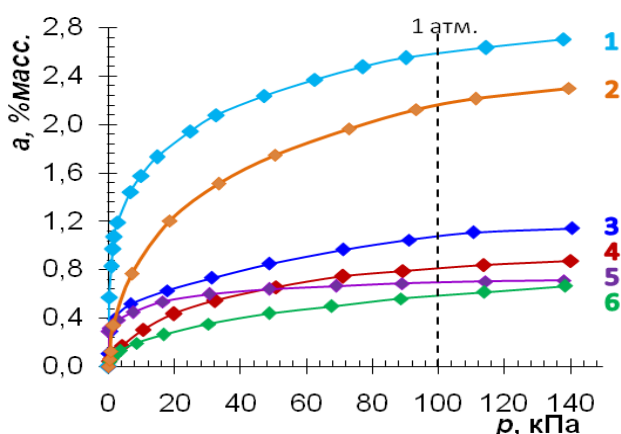


Рис.1. Изотермы полного содержания адсорбции CH_4 на Al-BTC при температурах, К: 1 – Al-BDC, 2 – Fe-BDC, 3 – Fe-BTC, 4 – Cu-BTC, 5 – Zn-BTV, 6 – Al-BTC.

Для оценки эффективности применения полученных МОКС адсорбентов для задач хранения энергетически важных газов, в частности, водорода, на адсорбционном стенде [4] были проведены измерения адсорбции водорода при 77 К и давлениях до 140 кПа. Результаты представлены на рис.1. Наибольшими значениями поглощения водорода при давлении 0,1 МПа обладают образцы Al-BDC и Fe-BDC 2,6 %масс. и 2,2 %масс.

соответственно.

Адсорбцию метана на МОКС адсорбентах измеряли объемно-весовым методом на оригинальной установке ИФХЭ РАН [5] при температурах 243-333К и давлениях от 0.1 МПа до 40 МПа.

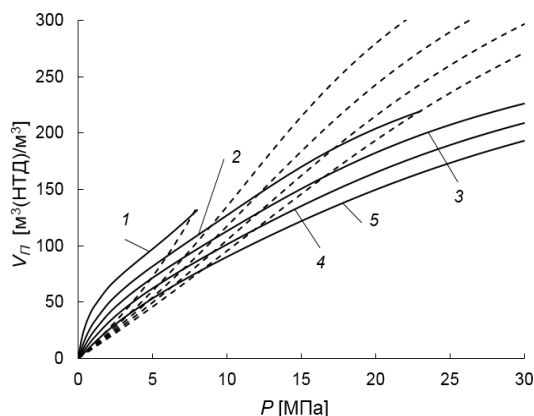


Рис.1. Образец Fe-BDC. Зависимости удельной объемной емкости системы (сплошные линии) и КПП (пунктирные линии) от давления при температурах, К: 1 – 243; 2 – 273; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333.

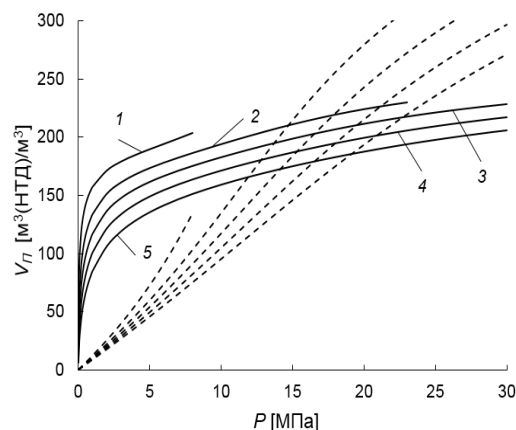


Рис.2. Образец Cu-BTC. Зависимости удельной объемной емкости системы (сплошные линии) и КПП (пунктирные линии) от давления при температурах, К: 1 – 243; 2 – 273; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333.

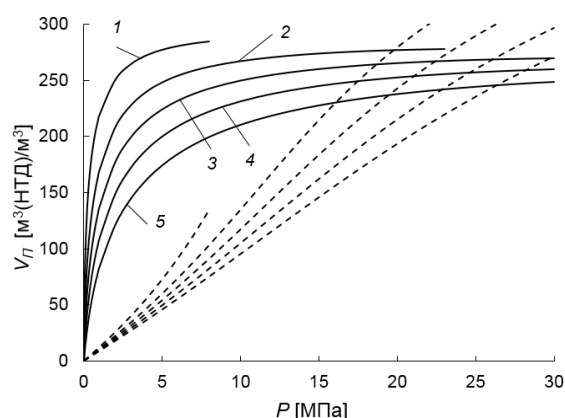


Рис.3. Образец Al-BTC. Зависимости удельной объемной емкости системы (сплошные линии) и КПП (пунктирные линии) от давления при температурах, К: 1 – 243; 2 – 273; 3 – 293; 4 – 313; 5 – 333.

Количество аккумулированного метана при температуре 243 К для образца Fe-BDC составляет 130-140 м³(н.т.д.)/м³, для образца Cu-BTC 200-210 м³(н.т.д.)/м³, а для образца Al-BTC может достигать 270-280 м³(н.т.д.)/м³. Абсолютная эффективность адсорбционного аккумулирования метана растет с понижением температуры. Как следует из рис.2 удельная объемная емкость аккумулирования метана на образце Al-BTC при температурах 303-333 К и давлении 40 МПа составляет 270-280 м³(н.т.д.)/м³.

Литература

1. Zhao D., Yuan D., Zhou H.-C. // Energy Environ. Sci. 2008. V.1. P.222–235.
2. Hoskins B. F., Robson R. // Journal of the American Chemical Society. 1989. V. 111, № 15. P. 5962–5964.
3. Abid H.R., Rada Z.H., Shang J., Wang S. // Polyhedron. 2016. V.120. P.103-111.
4. Shkolin, A.V. and Fomkin, A.A. // Measurement Techniques, 2018, V. 61, P. 395-401.
5. Прибылов А.А., Калашиников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1990. №6 с.1233-1238.

УДК 547

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ β -АЛКИЛЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНОВ И ХЛОРИНОВ

**Кожемякин Г.Л.¹, Замилацков И.А.¹, Эрзина Д.Р.¹, Фролова В.В.^{1,2},
Трапезникова А.П.^{1,2}, Лони́на Н.Н.², Цивадзе А.Ю.¹**

¹Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: g.l.kozhemyakin@gmail.com

²РТУ МИРЭА (ИТХТ им. М.В. Ломоносова),
119571, Москва, Проспект Вернадского, д. 86

Порфирины, хлорины и их производные обладают уникальными фотофизическими и химическими свойствами. Основными направлениями их использования являются медицина и альтернативная энергетика.^[1]

Porphyrins, chlorins and their derivatives have unique photophysical and chemical properties. The main directions of their application are medicine and energy.^[1]

В настоящей работе предложен новый подход к синтезу азометиновых производных β -алкилзамещённых порфиринов и хлоринов на основе соответствующих фосфорных комплексов, полученных с использованием реакции электрофильного замещения^[2,3]. Для получения β -алкилзамещённых хлоринов из соответствующих порфиринов была использована реакция восстановления металлическим натрием в изоамиловом спирте^[4]. При помощи двумерной ЯМР спектроскопии было установлено, что реакция электрофильного замещения в β -алкилзамещённых хлоринах является стереоселективной и протекает по мезо-положению тетрапиррольного макроцикла, ближайшему к восстановленному пиррольному кольцу.

Также были получены Ni(II) комплексы азометиновых производных β -алкилзамещённых порфиринов и хлоринов с гидразином, метиламином и бензиламином, и изучены их превращения под действием температуры. В случае Ni(II) комплексов азометиновых производных β -алкилзамещённых порфиринов были синтезированы производные с аннелированными циклическими фрагментами, в то время как в Ni(II) комплексах азометиновых производных β -алкилзамещённых хлоринов в результате реакции термоллиза хлориновый макроцикл окислялся до порфиринового.

Предложен новый метод синтеза порфиринов, функционализированных в мезо-положении амидными, циано- и гидроксигруппами путем трансформации соответствующих азометиновых производных основных условиях. Показано, что взаимодействие

азометиновых производных октаэтилпорфирина с *трет*-бутилатом калия и гидроксидом тетрабутиламмония при температуре 100 °С в среде диметилформамида и диоксана в присутствии кислорода воздуха приводит к образованию соответствующих нитрилов, амидов и гидрокси-производных. В инертной атмосфере при прочих аналогичных условиях реакции образуются нитрилы и металлокомплексы незамещенного октаэтилпорфирина.

Также в настоящей работе была исследована реакция восстановления копрогемина II металлическим натрием в изоамиловом спирте с целью получения соответствующего метилового эфира копрохлорина II. Исходя из данных полученных при помощи электронной спектроскопии поглощения в растворах, масс-спектрометрии и ВЭЖХ-МС спектрометрии можно сделать предварительный вывод, что была получена смесь соответствующего копрохлорина II и различных соответствующих бактериохлоринов.

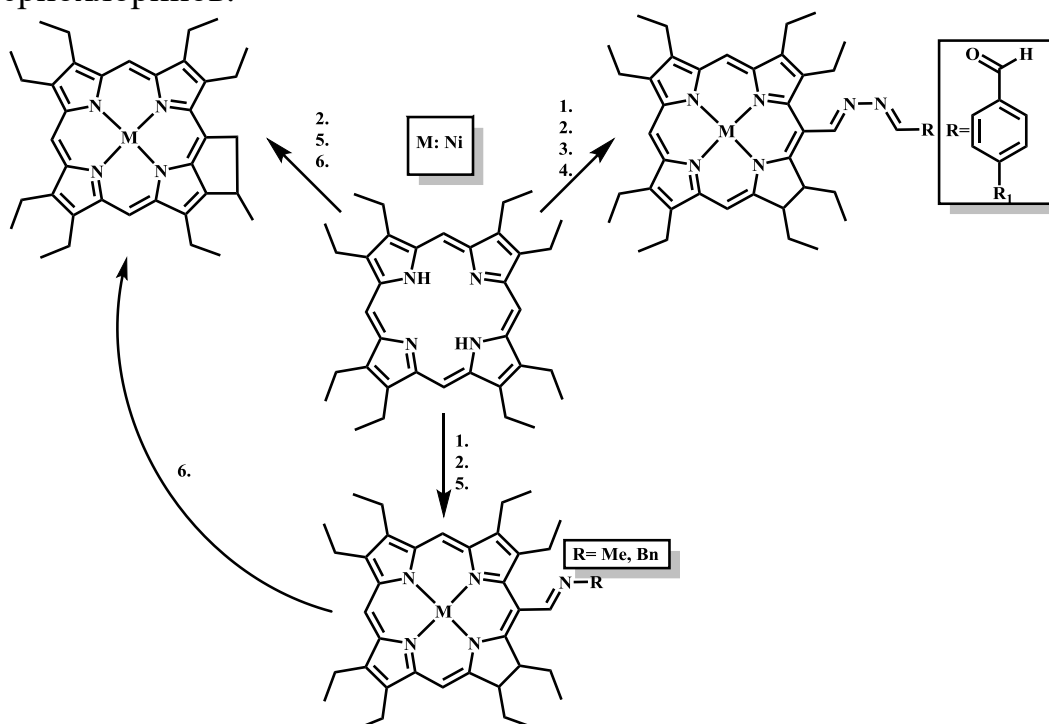


Рис 1. 1) [H]; 2) POCl_3/DMF ; 3) $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 4) R-Ar-CHO ; 5) R-NH_2 ; 6) Vacuum/250° C.

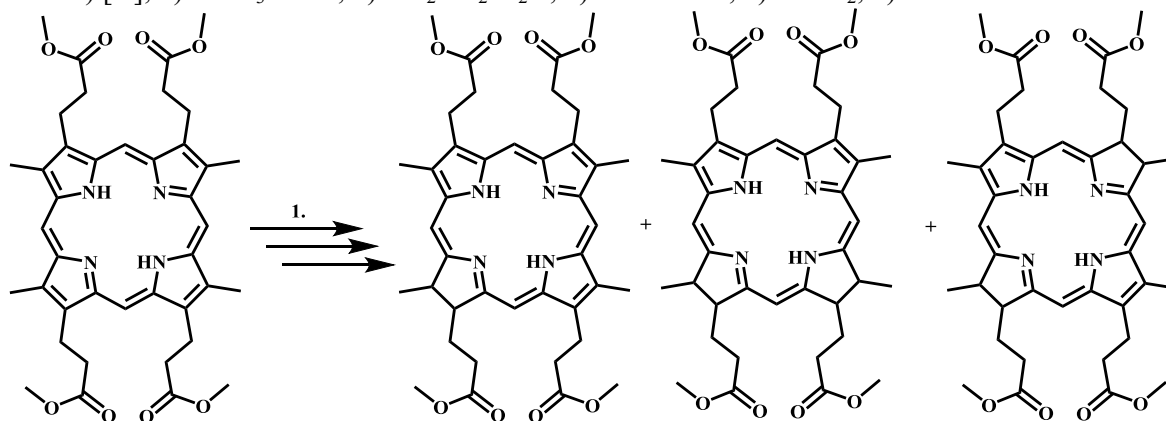


Рис 2. 1) [H].

Литература

1. *Li L. L., Diau E. W. G.* // Chem. Soc. Rev. **2013**, 42, 291–304.
2. *Arnold D. P., Johnson A. W., Mailvaganam M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 **1976**, 366–370.
3. *Graça M., Vicente H., Smith K. M.* // J. Org. Chem. **1991**, 56, 4407–4418.
4. *Whitlock H. W., Hanauer R., Oester M. Y., Bower B. K.* // J. Am. Chem. Soc. **1969**, 91, 7485–7489.

УДК 544.77

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ МЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

**Королева Е.О.^{1,3}, Ермакова Е.В.¹,
Бессмертных-Лемен А.Г.², Арсланов В.В.¹**

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: pcss_lab@mail.ru

² Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), CNRS, 21078 Dijon,
Avenue Alain Savary – BP 47870, France

³ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9

Исследованы сенсорные свойства нового ряда дифильных порфиринилфосфонатов, функционализированных углеводородными группами, закрепленными на порфириновом макроцикле через различные гетероатомы (-O, -N, -S), в организованных планарных системах: монослоях Ленгмюра и пленках Ленгмюра-Шефера.

Sensory properties of new series of amphiphilic porphyrinophosphonates functionalized by hydrocarbon groups attached to a porphyrin macrocycle through various heteroatoms (-O, -N, -S) in organized planar systems: Langmuir monolayers and Langmuir-Schaefer films were investigated.

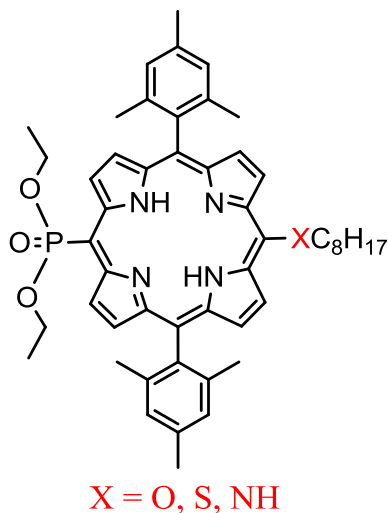


Рис. 1. Структура дифильных порфиринов.

Ультратонкие пленки на сегодняшний день представляют большой интерес в качестве основы миниатюрных сенсорных устройств для эффективного определения различных аналитов в водных средах, среди которых важное место занимают катионы ртути.

Дизайн новых лигандов, способных селективно определять катионы ртути в водных средах, и их организация в ультратонких пленках являются ключевыми направлениями, обеспечивающими создание эффективных миниатюрных сенсоров.

В рамках этого направления в работе решаются задачи предорганизации новых дифильных несимметрично-замещенных модульных лигандов в монослоях на поверхности жидкости, переноса этих прекурсоров на твердые подложки, исследование стабильности получаемых ультратонких пленок и их сенсорных характеристик.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 17-53-16018 и № 18-33-00339), Госзадание №. 01 2013 55 85 в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН.

Новый ряд лигандов представлен мезо-замещенными порфиринами, содержащими мезитильные, диэтоксифосфорильные и углеводородные группы, закрепленные на порфириновом макроцикле через различные гетероатомы -O, -N, -S (Рис. 1). Определены условия формирования монослоев Ленгмюра и изучены их термодинамические и оптические свойства. Выяснено, что монослои свободных оснований этих производных порфирина не обладают селективностью по отношению к катионам ртути, однако, времена образования комплексов для разных катионов значительно различаются. Установлено, что в отличие от монослоев на поверхности раздела воздух/вода, пленки свободных порфириновых оснований, перенесенные на твердую подложку (ПВХ) методом Ленгмюра-Шефера (ЛШ), проявляют селективность по отношению к катионам ртути.

Эффект «инверсии селективности», характерный для всех членов данного ряда порфириновых лигандов при переходе от монослоев к пленкам на поверхности твердых подложек, а также высокая устойчивость пленок ЛШ в водной среде, позволили создать селективный и регенерируемый тонкопленочный сенсор для определения Hg^{2+} в водных растворах. Благодаря высокой экстинкции порфиринов, уже 30-ти слойные пленки позволяют зафиксировать цветовые изменения при связывании катионов ртути из водных растворов, что может быть использовано для экспрессного определения Hg^{2+} в производственных, полевых и бытовых условиях.

УДК 544.77

**ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ФОТОХРОМИЗМ И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ
СВОЙСТВА 1',3'-ДИГИДРО-3',3'-ДИМЕТИЛ-6-НИТРО-1'-
ОКТАДЕЦИЛ-[1-БЕНЗОПИРАН-2,2'-ИНДОЛ]-8-МЕТИЛ
ПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА ¹**

**Коряко Н.Е. ^{1,2}, Любимов А.В. ³, Любимова Г.В. ³, Зайченко Н.Л. ³,
Арсланов В.В. ¹, Райтман О.А. ¹**

¹ *Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, e-mail: pcss_lab@mail.ru*

² *РУДН, г. Москва, ул. Орджоникидзе, 3*
³ *ИХФ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4*

Представлены результаты исследования отрицательного фотохромизма и хемосенсорных свойств 1',3'-дигидро-3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецил-[1-бензопиран-2,2'-индол]-8-метил пиридиний хлорида в органических растворителях. Показано, что в основном состоянии (в темноте) система находится в окрашенной форме, а при облучении видимым светом раствор обесцвечивается. Изучено взаимодействие спиропирана с катионами металлов.

The results of the study of negative photochromism and sensoric properties of 1', 3'-dihydro-3', 3'-dimethyl-6-nitro-1'-octadecyl- [1-benzopyran-2,2'-indole] -8-methyl pyridine chloride are presented. It is shown that the system in ground state (in the dark) exists as a colored form, and upon irradiation with visible light, the solution becomes colorless. Interaction of negative spiropyran with metal cations in organic solvents has been investigated.

Большинство органических фотохромов под действием УФ света обратимо переходят в окрашенную форму, что сопровождается изменением спектра поглощения. Такие системы широко используются в различных областях современной фото- и молекулярной электроники. Меньше внимания уделяется системам с отрицательным (обратным) фотохромизмом, заключающемся в исчезновении окраски под действием видимого света и ее восстановлении в темноте. Материалы на основе обратных фотохромов могут использоваться для создания оптически активных регистрирующих сред, систем снижения заметности, маскировочных покрытий, оптически регулируемых хемосенсорных систем и т.д. Введение различных заместителей в хромоновую часть спиропиранов позволяет получать на их основе системы с отрицательным фотохромизмом. Однако, в связи с определенными трудностями,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01131_а.

возникающими при синтезе таких систем, их количество невелико, а свойства до сих пор остаются малоизученными. В настоящей работе представлены результаты исследования обратного фотохромизма и хемосенсорных свойств 1',3'-дигидро-3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецил-[1-бензопиран-2,2'-индол]-8-метил пиридиний хлорида в органических растворителях. Показано, что в основном состоянии (в темноте) система находится в окрашенной форме с максимумом поглощения в области 555 нм. Облучение видимым светом с длиной волны 532 нм приводит к обесцвечиванию раствора, сопровождаемому снижением интенсивности поглощения мероцианина. При снятии световой нагрузки происходит раскрытие спиропиранового цикла и восстановление окраски. Показано, что скорость фотоиндуцированного обесцвечивания на порядок превосходит скорость восстановления окраски в темноте. При добавлении к раствору SP2 таких металлов как цинк, церий, свинец и железо (III) система обесцвечивается, что свидетельствует о комплексообразовании этих катионов с фотохромом. Кроме того при взаимодействии спиропирана с гадолинием возникает новая полоса поглощения в области 380 нм. Полученные результаты свидетельствуют о широких перспективах использования отрицательных фотохромов на основе спиропиранов в оптоэлектронике и хемосенсорике.

УДК 541.18

ПРЯМОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО РЕАЛИЗАЦИИ РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ БИСФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЕВРОПИЯ¹

**Кудинова Д.С.^{1,2}, Шокуров А.В.¹, Мартынов А.Г.¹,
Горбунова Ю.Г.^{1,3}, Арсланов В.В.¹, Селектор С.Л.¹**

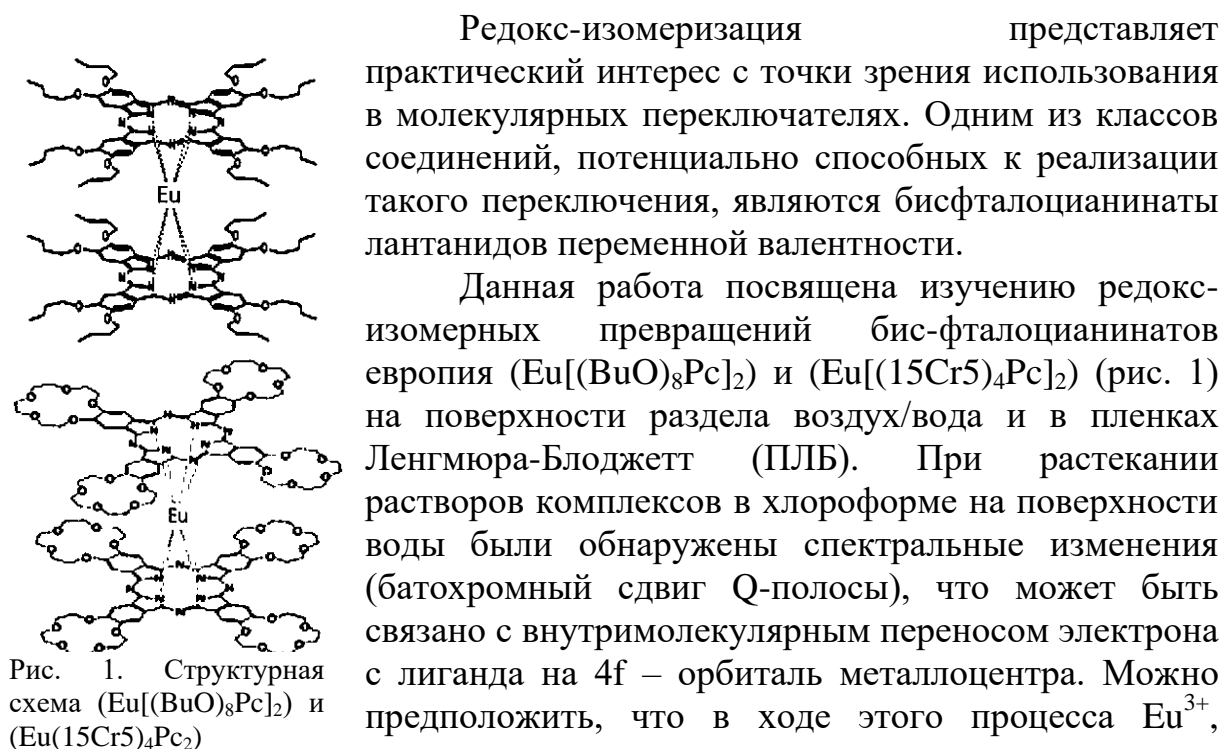
¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, e-mail: pcss_lab@mail.ru;

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Миусская пл., 9

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, г. Москва Ленинский проспект, д. 31

Настоящая работа посвящена изучению редокс-изомерных превращений бис-фталоцианинатов европия ($\text{Eu}[(\text{BuO})_8\text{Pc}]_2$) и ($\text{Eu}[(15\text{Cr5})_4\text{Pc}]_2$) на поверхности раздела воздух/вода и в пленках Ленгмюра-Блоджетт. Представлено прямое доказательство реализации редокс-изомерных превращений замещенных бис-фталоцианинатов европия.

The present work is devoted to the study of the redox-isomer transformations of europium bis-phthalocyaninates ($\text{Eu}[(\text{BuO})_8\text{Pc}]_2$) and ($\text{Eu}[(15\text{Cr5})_4\text{Pc}]_2$) at the air_/_water interface and in the Langmuir-Blodgett films (LBF). Direct proof of the realization of redox-isomer transformations of substituted bis-phthalocyaninates is presented.



стабильный в растворе, переходит в Eu^{2+} в монослое. Методом Ленгмюра-Блоджетт были получены высокоупорядоченные пленки с различными спектрами поглощения, предположительно соответствующими комплексам с двухвалентным и трехвалентным ионом европия. Время жизни пленок с длинноволновой Q-полосой ограничено несколькими днями, после чего спектр неизбежно возвращается в исходное состояние. Вольтамперограммы полученных пленок показали отсутствие электрохимических процессов в ПЛБ с бутокси-фрагментами и наличие третьего редокс пика, характерного для двухвалентного иона европия, в ПЛБ с краун-заместителями. Прямое доказательство присутствия иона Eu^{2+} в ПЛБ комплексов с бутокси-замещенными фталоцианиновыми лигандами было впервые получено методом спектроскопии XANES с использованием синхротронного излучения. Выявление способов управления изомерным состоянием комплексов и знание свойств самих редокс-изомеров откроет новые возможности применения ультратонких плёнок на основе этих соединений при создании наноразмерных информационных устройств.

УДК 544.77

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СЕНСОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ КАРБОКСИЛ- ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА¹

**Кутенина А.П., Звягина А.И., Райтман О.А.,
Арсланов В.В., Калинина М.А.**

*Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН 119071,
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail pcss_lab@mail.ru*

В работе предложен подход к созданию планарных ультратонких сенсорных элементов на основе тетракарбоксифенил-замещенных порфиринов цинка. С помощью спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса продемонстрирована чувствительность таких элементов к присутствию нуклеобаз (аденина) и нуклеотидов (АМФ) в водных растворах.

Herein, we report a method for the preparation of planar ultrathin sensor elements based on zinc complex of tetracarboxyphenyl porphyrin. By using surface plasmon resonance spectroscopy, we show that the elements are sensitive to nucleobases (adenine) and nucleotides (AMP) in aqueous solutions.

Металл-органические каркасы (МОК) на основе порфиринов являются перспективными материалами для создания сенсорных элементов, поскольку объединяют в себе специфические координационные, оптические и электрохимические свойства металлокомплексов порфиринов и уникальные физико-химические характеристики ПОВМОК. Благодаря такому сочетанию компонентов системы и их организации становится возможной реализация высокой селективности и чувствительности сенсоров. В то же время практическое использование таких материалов в качестве элементов оптоэлектронных устройств, катализаторов, и, прежде всего, хемо- и биосенсоров подразумевает их иммобилизацию на поверхности различных твердых носителей.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке метода сборки МОК на основе тетракарбоксифенил-порфирина цинка на твердых подложках (ПОВМОК) различной природы (золото, стекло) и изучении сенсорных свойств полученных структур. Для однородного роста ПОВМОК в первую очередь необходимо обеспечить адгезию нижнего слоя порфирина к подложке. В данной работе эта проблема решена с помощью самоорганизованных монослоев (САМ)

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ №16-29-05272_офи_м.

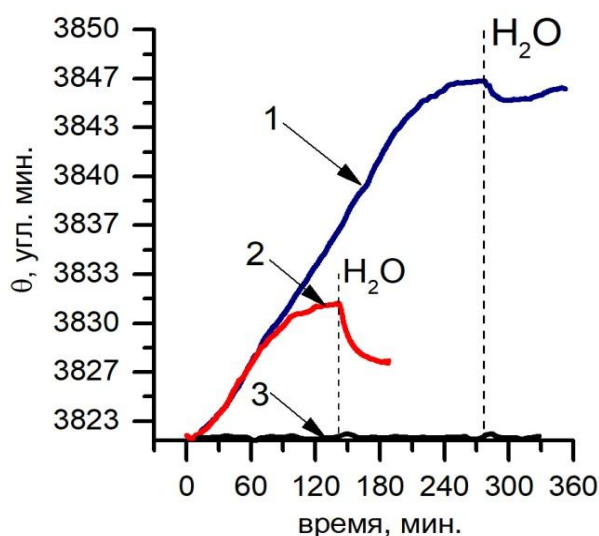


Рис.1 ППР-сенсограммы, полученные для ПОВМОК на основе ацетата цинка и тетракарбоксифенил-порфирина цинка в водном растворе АМФ с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ М (1), аденина $5 \cdot 10^{-5}$ М (2) и нитрофенола $1 \cdot 10^{-5}$ М (3).

амин-замещенных силанов и тиолов. Сборку ПОВМОК проводили путем последовательного погружения подложки с предварительно сформированным САМ в растворы ацетата цинка и порфирина. По данным УФ-видимой спектроскопии интенсивность поглощения ПОВМОК изменяется линейно с числом перенесенных слоев, что свидетельствует о последовательном равномерном увеличении количества нанесенного материала. В то же время, полученный ПОВМОК обладает высокой степенью

кристалличности, которой отвечают хорошо разрешенные наборы пиков в дифрактограммах. Исследование сенсорных свойств ПОВМОК по отношению к токсичным ароматическим анионам (нитрофенолу), нуклеотидам (АМФ) и нуклеоснованиям (аденин) с помощью спектроскопии поверхностного плазмонного резонанса (ППР) показало, что ПОВМОК способен связывать аденин и его производное АМФ, но не взаимодействует с нитрофенолом (см. Рис. 1). Эти результаты позволяют заключить, что связывание АМФ осуществляется за счет взаимодействия аминогруппы аденинового фрагмента со свободными координационными центрами в ПОВМОК.

Из полученных данных следует, что предложенный подход иммобилизации МОК на твердых подложках с помощью САМ тиолов и силанов действительно позволяет получать равномерные покрытия большой площади. Избирательная чувствительность порфириновых ПОВМОК к анализам, содержащим аминогруппы, открывает перспективы использования таких пленок в качестве сенсоров для определения нейромедиаторов, содержащих активные аминогруппы (серотонин, допамин).

УДК 537.9

**ПОЛЕВАЯ ДИФФУЗИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В УСЛОВИЯХ
ЭКСПЕРИМЕНТА CELIV¹****Малов В.В.¹, Хан М.Д.², Никитенко В.Р.², Тамеев А.Р.¹**

¹ Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: vladimir.vl.malov@gmail.com

² НИЯУ «МИФИ», 115409 Москва, Каширское ш., д.31

В работе было проведено моделирование переходного тока в режиме CELIV на основе экспериментальных результатов, полученных на образцах сопряженного полимера РЗНТ. Полученные параметры модели указывают на квазиравновесный режим транспорта в материале, а также значительное влияние стимулированной полем диффузии на переходные процессы.

In this paper we simulated a transient current in CELIV mode. The simulation was based on the experimental results obtained on samples of a conjugated polymer PЗНТ. The model parameters indicate a quasi-equilibrium mode of transport in the material, as well as a significant effect of field-stimulated diffusion on transient processes.

Неупорядоченные органические полупроводники интенсивно исследуются в связи с применениями в светодиодах, фотовольтаических устройствах и других базовых элементах электроники. Транспорт носителей заряда, основной характеристикой которого является подвижность – один из основных процессов, определяющих параметры электронных устройств. Все более широкое применение для измерений подвижности в тонких слоях (~100нм) получает метод CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) [1]. В переходном токе начальное распределение носителей заряда по энергии может быть сильно неравновесным. При таком начальном распределении, что типично для фото-CELIV, квазиравновесие устанавливается лишь в ходе транспорта, который проявляет ряд аномальных характеристик [2]. Но и в квазиравновесном режиме транспорта, когда подвижность постоянна, при достаточно сильном энергетическом беспорядке транспорт характеризуется аномально большим коэффициентом диффузии, коэффициент которой квадратично растёт с ростом напряжённости поля [2]. В рамках данной работы были получены экспериментальные кривые переходного тока по методу CELIV для образцов на основе

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №. 16-29-09623).

полисопряженного полимера РЗНТ. Была изготовлена серия образцов с различной толщиной РЗНТ: от 60 до 200 нм. На основе полученных экспериментальных сигналов CELIV были смоделированы переходные токи согласно разработанному ранее теоретическому подходу [3]. При этом использовали экспериментальные значения толщины образцов и скорость нарастания напряжения, остальные параметры модели подбирали. Моделирование было выполнено для режима квазиравновесного транспорта и режима, учитывающего диффузию носителей заряда, стимулированную полем. Показано, что хорошее согласие с экспериментом достигается при моделировании в квазиравновесном режиме диффузионно-дрейфового транспорта носителей заряда, который в слоях толщиной не менее 60 нм устанавливается за время порядка единиц микросекунд. Полученные в результате эксперимента и моделирования параметры могут быть использованы для исследования методом CELIV подвижности носителей заряда в тонких слоях органических соединений с π -сопряженными системами, служащими центрами транспорта носителей заряда.

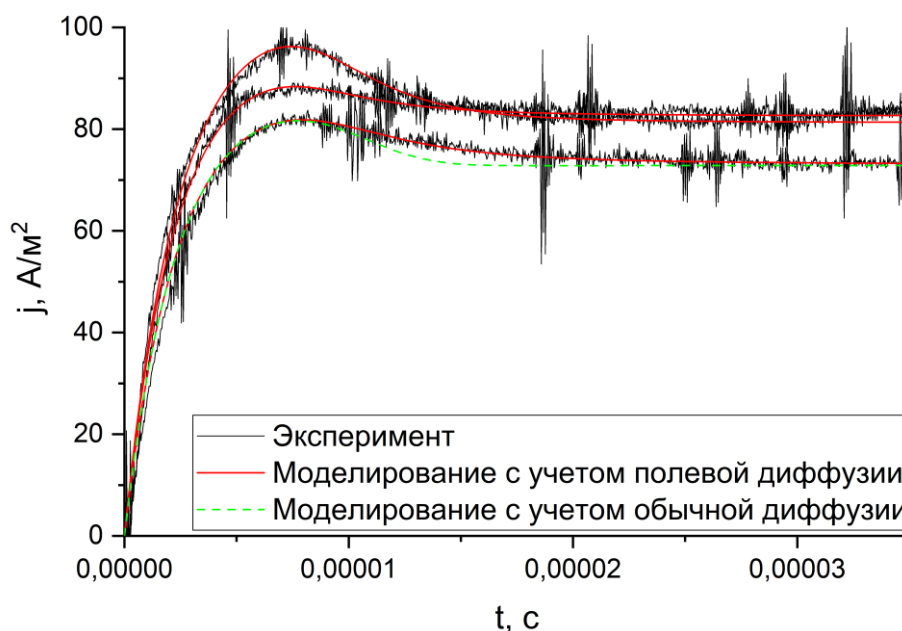


Рисунок 1 Экспериментальные и теоретические кривые переходного тока CELIV для образцов РЗНТ с различной толщиной

Литература

1. G. Juška, K. Arlauskas, M. Vilinas Phys. Rev. Lett. 2000, **84**, 4946
2. V. R. Nikitenko, H. Von Seggern, H. Bässler J. Phys.: Condens. Matter 2007, **19**, 136210
3. V. R. Nikitenko, M. M. Amrakov, M. D. Khan Semiconductors 2016, **50**, 435–439

УДК 544.77.03

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЗАРЯЖЕННЫХ МИКРОГЕЛЯХ**Молотилин Т.Ю.¹, Силкина Е.Ф.¹, Виноградова О.И.¹**

¹ Лаборатория физикохимии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: taras.molotilin@gmail.com

При помощи теоретических методов и компьютерного моделирования показано, что заряженный микрогель в растворе электролита может быть описан как проницаемая коллоидная частица, характеризующаяся потенциалами в центре и на поверхности, равновесным радиусом, а так же плотностью заряда сетки.

We show, using theoretical approach as well computer simulations, that charged microgel in electrolyte solution can be efficiently described as a permeable colloidal particle, characterized by the surface and bulk electrostatic potential, equilibrium radius, and the charge density of the network.

Полиэлектролитные микрогели представляют собой заряженные полимерные сетки коллоидного размера, легко откликающиеся на внешние воздействия, что позволяет управлять их радиусом, зарядом, механическими свойствами и подвижностью в растворах [1]. В частности, известно, что такие системы восприимчивы к изменению температуры, pH, ионной силы. При этом зависимость свойств микрогеля от параметров среды представляет особый интерес для исследователей, так как открывает доступ к управлению частицами за счет внешних воздействий. Это может быть использовано, к примеру, в системах адресной доставки, медицинской диагностики, косметических препаратах и других областях.

Теоретическое описание микрогелей остается сложной исследовательской задачей, так как поведение частицы как целого определяется множеством факторов: набуханием или коллапсом полимерной сетки, электростатическими взаимодействиями между заряженными мономерами, экранированием за счет растворенного электролита. При этом именно макропараметры микрогеля, в том числе — равновесный размер частиц и потенциал поверхности — определяют взаимодействие микрогелей друг с другом и с внешними субстратами. Использование микрогелей в системах доставки или микрофлюидных устройствах так же предполагает знание поверхностных потенциалов, так как подвижность частиц в различных сложных течениях (электрофорез, диффузиофорез) тоже определяется поверхностным потенциалом.

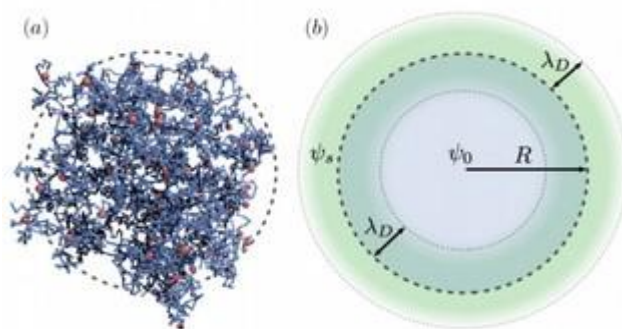


Рис. 1. (а) «Явная» компьютерная модель частицы полиэлектrolитного микрогеля: мономеры представлены как «шарики-на-пружинке». (б) Теоретическая модель частицы геля, характеризующейся равновесным радиусом, потенциалами на поверхности и центре, а также длиной экранирования.

Для того, чтобы описать равновесные свойства заряженных микрогелей, мы построили теоретическую модель, в рамках которой гель представлялся эффективной коллоидной частицей, характеризующейся равновесным радиусом, общим зарядом, а также потенциалом на поверхности и в центре. Кроме того, за счет добавленного электролита в системе экранировались электростатические взаимодействия, поэтому длина Дебая также выступала параметром модели. Теоретические результаты проверялись при помощи компьютерной модели, в которой микрогель представлялся в виде ансамбля заряженных полимерных звезд [2], а электролит моделировался в явном виде. Валидацию данной модели мы проводили при помощи прямого сравнения с «явной» моделью шариков-на-пружинке для двух полимерных звезд.

Оказалось, что исследуемые микрогели можно условно разделить на «маленькие» и «большие» по отношению к длине Дебая. Для этих предельных случаев наблюдалось принципиально разное поведение: в больших гелях практически весь объем оставался электронейтральным, и лишь вблизи поверхности существовал тонкий слой нескомпенсированного заряда. Скачок потенциала в этом случае хорошо описывался доннановским равновесием. В случае маленьких гелей мы наблюдали перекрытие диффузных слоев в объеме геля, таким образом объем оставался заряженным.

Разработанный нами огрубленный метод компьютерного моделирования заряженных полимерных сеток позволил исследовать профили концентраций электролита, из которых были рассчитаны значения электростатического потенциала. Эта данные находятся в полном соответствии с теоретическими результатами. Кроме того, нами получены аналитические выражения для потенциала в объеме и на поверхности для «больших», «маленьких», а также для сильно заряженных гелей.

Литература

1. *Fernandez-Nieves, Alberto, et al., eds. Microgel suspensions: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, 2011*
2. *Taras Y. Molotilin, Salim R. Maduar, and Olga I. Vinogradova // Phys. Rev. E, 2018, 97 № 3, С. 032504*

УДК 544.478-03

ГИБРИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОРФИРИНОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ¹**Нугманова А.Г.¹, Мешков И.Н.², Калинина М.А.¹**

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: alsu12375@gmail.com

² Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4.

Работа посвящена получению и исследованию гибридных материалов на основе оксида графена и порфириновых металлоорганических каркасов. Выявлены закономерности изменения свойств гибридных материалов в зависимости от условий синтеза, а также исследованы их каталитические свойства в реакциях фотоокислительной деструкции органических соединений, таких, как родамин 6G и 1,5-дигидроксонафталин.

The work is devoted to the synthesis and research of hybrid materials based on graphene oxide and porphyrin metal-organic frameworks. The regularities of changes in the properties of hybrid materials depending on the synthesis conditions are revealed, and their catalytic properties in photooxidative destruction reactions of organic compounds, such as rhodamine 6G and 1,5-dihydroxonaphthalene, are investigated.

Получение новых гибридных материалов с различными свойствами является одной из наиболее перспективных и динамично развивающихся областей современной химии. Высокопористые гибриды, обладающие развитой внутренней поверхностью применяются в качестве химических сенсоров, топливных элементов, а также для хранения газа [1].

Разложение токсичных органических веществ с помощью гетерогенных гибридных катализаторов под действием видимого света представляет собой один наиболее перспективных методов очистки сточных вод. Гибридный катализатор – это пористый композитный материал, состоящий из активного каталитического компонента и стабилизирующей матрицы.

В данной работе в качестве матрицы были использованы частицы оксида графена (ОГ), а в качестве активного компонента – металлоорганические каркасы (МОК) на основе ацетата цинка (II) и цинковых комплексов мезо-тетра(4-пиридил)порфирина либо мезо-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфирина. Цинковые комплексы порфириновых МОК

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-04026 мк).

проявляют сильную каталитическую активность в реакциях органического синтеза, а также при фоторазложении воды для получения водорода [2].

Ранее в нашей лаборатории уже были получены поверхностные МОК на листах ОГ [3]. Синтез композита проводился путем эмульсионного синтеза в двухфазной системе вода/хлороформ. Частицы ОГ выступают в роли поверхностно-активного вещества, которое стабилизирует эмульсию Пикеринга, образующуюся в результате смешения обеих фаз. Оксид графена при этом формирует собственную трехмерную, пространственно-организованную ячеистую структуру с включениями кристаллитов МОК, образующихся между листами оксида графена и препятствующих формированию агрегированных полислоистых углеродных структур. Помимо традиционного конвекционного метода, был также использован микроволновый нагрев реакционной эмульсии, что позволило получить композиты МОК с восстановленной формой оксида графена [4].

Структурные характеристики и морфология полученных материалов были исследованы такими физико-химическими методами анализа, как сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская порошковая дифракция. Было установлено, что варьирование таких факторов, как соотношение реагентов, время и температура синтеза, природа растворителей, существенно влияет на структуру и свойства получаемых материалов.

Для пористых материалов одним из ключевых параметров их функциональной эффективности является их сорбционная способность. Для исследования сорбционных свойств был использован метод БЭТ в атмосфере азота и измерена удельная площадь поверхности гибридного материала. С помощью оптимизации условий синтеза было показано, что удельная площадь поверхности материала на основе *мезо*-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфирина может быть увеличена по сравнению с материалом на основе чистого оксида графена ($< 1 \text{ м}^2/\text{г}$) более, чем в 100 раз до $143 \text{ м}^2/\text{г}$.

Ряд полученных материалов с наиболее высокими адсорбционными характеристиками, кристалличностью и устойчивостью был использован в качестве гетерогенных фотокатализаторов и проведен сравнительный анализ их эффективности. В результате проведенных исследований было установлено, что ключевую роль в обеспечении каталитической активности гибридного материала играет природа порфиринового линкера. В то время как гибридные материалы на основе *мезо*-тетра(4-пиридил)порфирина не проявляют каталитическую активность, материалы на основе *мезо*-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфирина под действием видимого света обесцвечивают водные растворы родамина 6G (Рис.1) и 1,5-дигидроксонафталина, что свидетельствует о протекании процесса фотокаталитической деструкции.

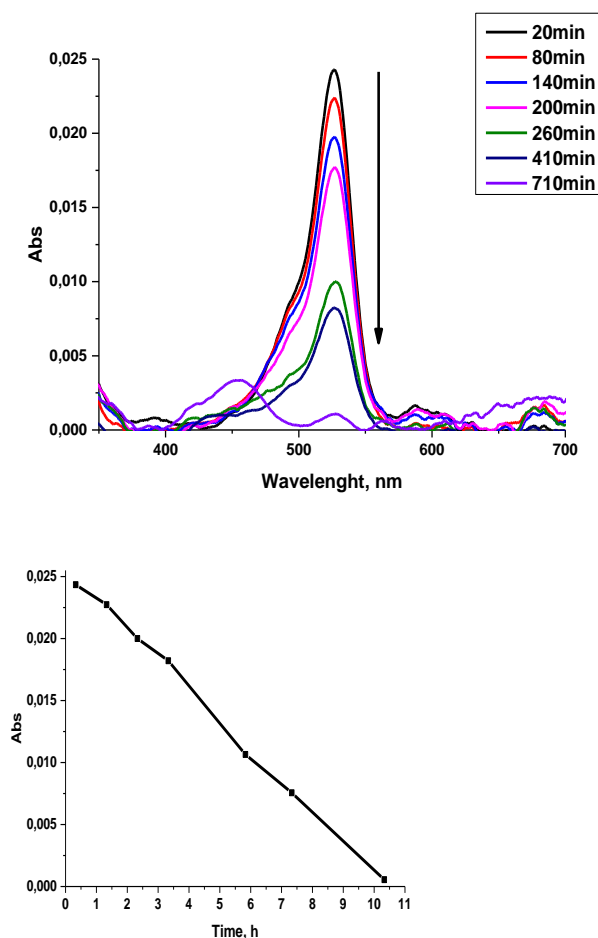


Рис. 1. Обесцвечивание раствора родамина 6G под действием видимого света в присутствии порошка композита на основе ОГ и мезо-ди(4-пиридил)ди(4-карбоксифенил)порфиринового МОК, измеренное с помощью электронной спектроскопии поглощения.

Литература

1. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro. Functional Porous Coordination Polymers // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. 43. P. 2334–2338.
2. S. Salzl, M. Ertl and G. Knör. Evidence for photosensitised hydrogen production from water in the absence of precious metals, redox-mediators and co-catalysts // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. 19. P. 8141–8147.
3. I.N. Meshkov, A.I. Zvyagina, A.A. Shiryayev, M.S. Nickolsky, A.E. Baranchikov, A.A. Ezhov, A.G. Nugmanova, Yu.Yu. Enakieva, Yu.G. Gorbunova, V.V. Arslanov, M.A. Kalinina. Understanding Self-Assembly of Porphyrin-Based SURMOFs: How Layered Minerals Can Be Useful // *Langmuir*. 2018. 34. P. 5184–5192.
4. C. Wufeng, Y. Lifeng, R. B. Prakriti. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves // *Carbon*. 2010. 48. P. 1146–1152.

УДК 544

СИНТЕЗ Li СЕЛЕКТИВНЫХ ХРОМОФОРНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ

**Рогачева Ю.И.¹, Иванова И.С.², Пятова Е.Н.², Цебрикова Г.С.³,
Баулин В.Е.^{1,3}, Цивадзе А.Ю.³**

142432, МО, Черноголовка, Северный проезд д.1; e-mail: ximik1988200811@rambler.ru

¹ ИФАВ РАН, Россия, 142432, г. Черноголовка, Северный проезд, 1

² ИОНХ РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

³ ИФХЭ РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

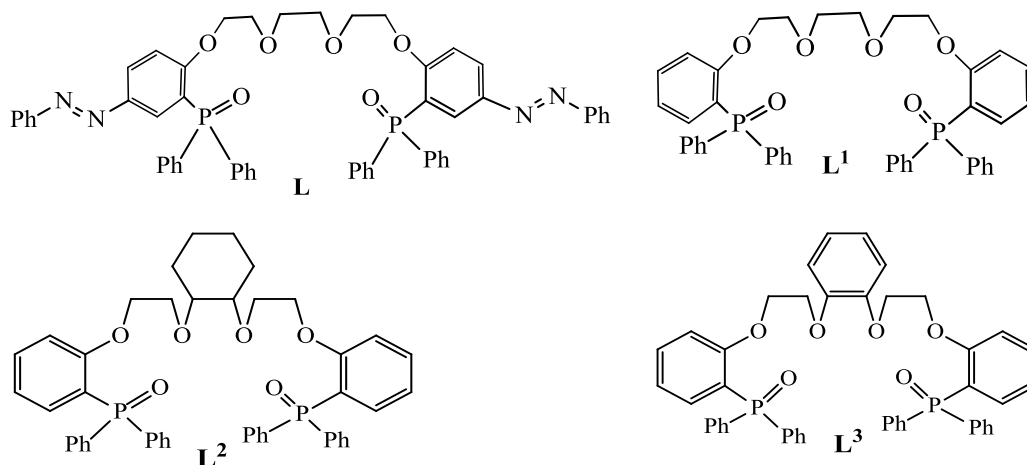
Описаны синтез, ИК-, электронные спектры поглощения и ионоселективные свойства нового фосфорилподанда 1,8-бис[2-(дифенилфосфосфорил) феноксид-4-фенилдиазенил]-3,6-диоксаоктана (L). Методом РСА установлены кристаллические структуры L и синтезированного комплекса $[LiL]I_3 \cdot MePh$. Определен состав пластифицированной полимерной мембраны литийселективного электрода на основе L.

Synthesis, IR, electronic absorption spectra and ion-selective properties of new phosphorylpodand 1,8-bis[2-(diphenylphosphoryl)phenoxy-4-phenyldiazenyl]-3,6-dioxaoctane (L) are described. Crystal structures of $L \cdot H_2O$ and complex $[LiL]I_3 \cdot MePh$ are determined by X-ray diffraction.

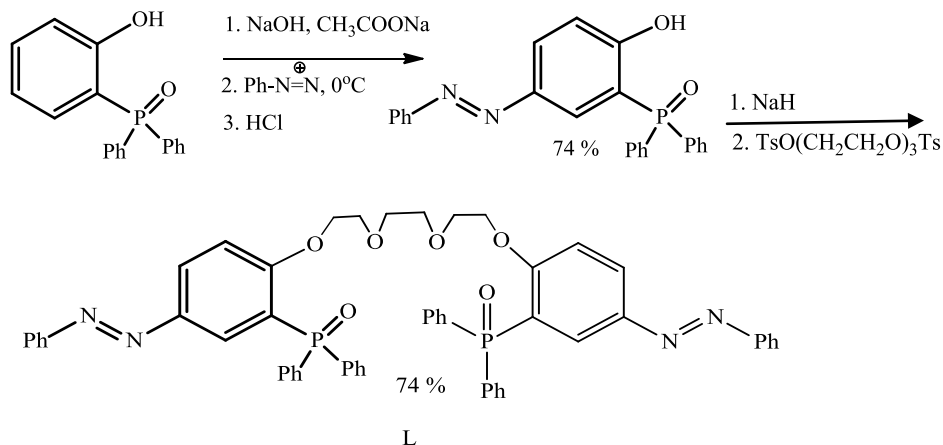
Своевременное определение концентраций катионов электролитов (Li^+ , Na^+ , K^+ и Ca^{2+}) в биологических средах применяется при диагностике и лечении целого ряда заболеваний. Весьма перспективным методом аналитического определения концентраций этих ионов выступает ионометрия, где в качестве датчиков применяются ионоселективные электроды (ИСЭ) с пластифицированной полимерной мембраной, в составе которой рабочим компонентом является электродоактивный ионофор [1].

Ранее были изучены аналитические свойства ИСЭ (предел обнаружения, потенциометрическая селективность и др.) с пластифицированными полимерными мембранами на основе гескадентатных фосфорилподандов L^1-L^3 с дифенилфосфорильными группами в зависимости от особенностей их строения. Установлено, что изученные фосфорилподанды обладают литиевой селективностью в ряду щелочных и щелочноземельных металлов. Известно, что присутствие хромофорных фрагментов позволяет получать соединения, способные изменять оптические свойства при связывании катиона металла. Поэтому для получения оптически активных и ионоселективных фосфорилподандов

необходимо объединить в одной молекуле комплексообразующие и хромофорные фрагменты в систему сопряженных связей.



1,8-Бис[2-(дифенилфосфорил)фенокси-4-фенилдиазенил]-3,6-диоксаоктан (L) построен именно по этому принципу - путем объединения комплексообразующей платформы - фосфорилподанда L^1 , обладающего литиевой селективностью, и двух π -электронных диазофенильных заместителей в качестве хромофорных фрагментов. Исходный 2-(дифенилфосфорил)-4-(фенилдиазенил)фенол впервые получен реакцией азосочетания фенилдиазония с 2-(дифенилфосфорил)фенолом.



Структура L подтверждена ЯМР, ИК –спектрами и результатами элементного анализа. Впервые выполнен РСА литиевого комплекса L и протестированы ионоселективные свойства полимерных пластифицированных мембран на основе L по отношению к катионам щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов. Показано, что введение хромофорного диазофенильного заместителя в L^1 , не оказывает влияния на способе координации и на потенциометрическую избирательность поданда, однако приводит к повышению литий/натриевой селективности.

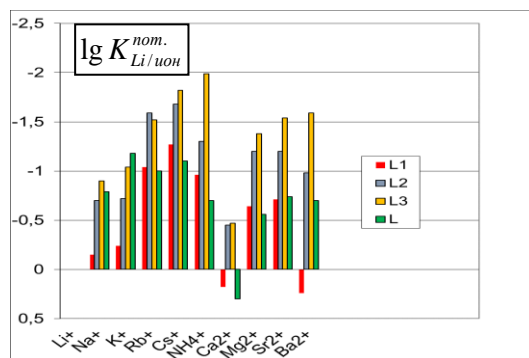


Рис. 1. Коэффициенты потенциометрической селективности ($K^{пот.}$) литиевых электродов (ДБФ и тетракис(4-хлорофенил)борат калия. – 50%-ное содержание от ЭАК).

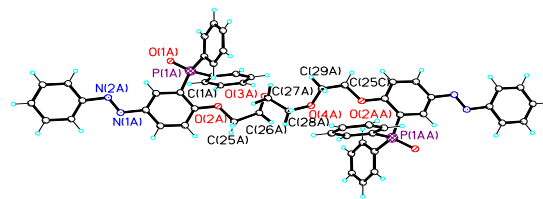


Рис.2. Структура свободного лиганда L

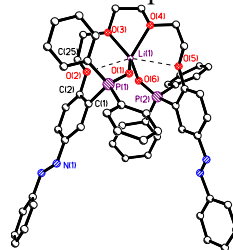


Рис.3. Структура литиевого комплекса с L

Фосфорилподанд	Li ⁺ - ИСЭ		
	Линейный диапазон электродной функции, М	Наклон электродной функции, мВ/рLi ⁺	Предел обнаружения, М
L ¹	$5 \cdot 10^{-4} - 10^{-1}$	55.0	$4,1 \cdot 10^{-4}$
L ²	$10^{-4} - 10^{-1}$	53.0	$7,5 \cdot 10^{-5}$
L ³	$10^{-4} - 10^{-1}$	55.0	$4,2 \cdot 10^{-5}$
L	$5 \cdot 10^{-5} - 10^{-1}$	48.0	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Таблица 4. Электродные характеристики мембран литийселективных электродов на основе L и L¹–L³, (ДБФ и тетракис(4-хлорофенил)борат калия - 50%-ное содержание от ЭАК).

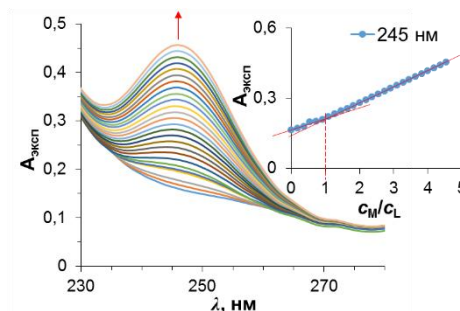
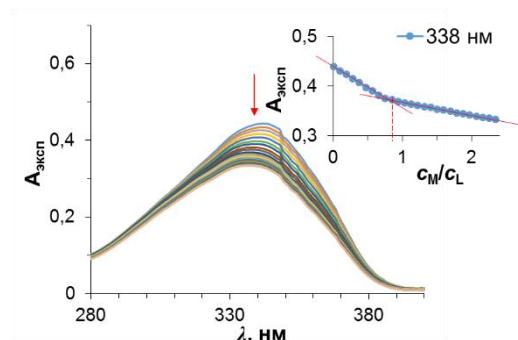


Рис.5. Спектрофотометрическое титрование раствора L в ацетонитриле раствором иодида лития (I) в ацетонитриле: (а) – $c_L = 1.13 \times 10^{-5}$ моль/л; (б) – $c_L = 5.70 \times 10^{-6}$ моль/л.

Прямое и обратное титрование указывает на преимущественное образование комплекса состава M:L = 1:1, что находится в согласии с данными рентгеноструктурного исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания 2018 года (темы № 0088-2014-0001, №0081-2014-0015, № 0090-2017-0024) и при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 34.

Литература

1. Баулин В.Е., Иванова И.С., Полякова И.Н. и др. // Журн. общ. Химии. 2015. Т. 85. № 4. С. 659 [Baulin V.E., Ivanova I.S., Polyakova I.N. et all. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85 P. 899. DOI: 10.1134/S1070363215040234].

УДК 544

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНЫХ
ОБОЛОЧЕК НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ****Салаватов Н.А.**

*Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: gor--nick@yandex.ru*

Предложен метод создания на поверхности золотых наностержней органокремнеземных оболочек заданной толщины с использованием γ -меркаптопропилтриметоксисилана в качестве прекурсора. Показана возможность встраивания красителя 3396 SL в органокремнеземную оболочку полученных композитных частиц по механизму физического захвата.

The method for creating on gold nanorods' surfaces the organosilica shells with a required thickness using the γ -mercaptopropyltrimethoxysilane is proposed and implemented. The possibility of 3396 SL dye incorporation into the organosilica shells by its physical capture is shown.

Одним из типов наночастиц с локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ЛППР), представляющих большой научный интерес в различных областях, являются золотые наностержни (ЗНСт). Они имеют широкие перспективы практического применения (в частности, при оптической диагностике и терапии опухолей).

Последнее время ЗНСт все чаще применяют для получения более сложных композитных наноструктур, например, ЗНСт с кремнеземной оболочкой [1, 2]. Интерес к таким структурам в значительной мере обусловлен тем, что цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ), которым стабилизированы ЗНСт, цитотоксичен [4]. Это затрудняет их применение в биомедицинской области. Формирование кремнеземной оболочки на поверхности ЗНСт решает эту проблему, так как при этом имеет место почти полное вытеснение ЦТАБ. В результате биосовместимость ЗНСт увеличивается [5]. Кроме того, такие композитные структуры более термически стабильны под действием лазерного излучения [6] и способны к диспергированию в различных органических растворителях [2, 7] в отличие от ЗНСт без оболочки.

Целью данной работы являлось изучение влияния условий синтеза на характер формирования органокремнеземной оболочки на поверхности ЗНСт с использованием γ -меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС) в качестве прекурсора.

Выбор этого прекурсора обусловлен способностью МПТМС хемосорбироваться на поверхности золотых наночастиц, образуя связи Au–S. Это должно обеспечить формирование композитных частиц с однородной оболочкой. Несмотря на достоинства МПТМС как прекурсора информации о его использовании для создания оболочек на поверхности ЗНСт крайне мало [8, 9]. В связи с этим существует необходимость в систематическом изучении особенностей роста таких оболочек. Нами было изучено влияние условий гидролитической конденсации МПТМС и концентрации ЗНСт в реакционной системе на характер роста оболочки.

ЗНСт были получены беззатравочным синтезом в мицеллах ЦТАБ в присутствии AgNO_3 с использованием гидрохинона и NaBH_4 в качестве слабого и сильного восстановителя соответственно. Как было показано нами ранее [3], эта методика имеет ряд преимуществ по сравнению с более распространенным и изученным способом получения ЗНСт – затравочным синтезом. Например, она обеспечивает более высокую степень восстановления ионов металлов, которая приближается к 100%.

Установлено, что в ходе гидролитической конденсации МПТМС протекают два параллельных процесса: рост оболочки на поверхности наностержней, а также формирование и рост побочных наночастиц органокремнезема. Это негативно влияет на качество оболочек и воспроизводимость процесса.

Доля побочных наночастиц практически не зависит от концентрации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и прекурсора в системе, мольного соотношения реагентов, а также температуры процесса. В то же время вероятность их образования можно минимизировать за счет увеличения концентрации наностержней и/или дробного введения МПТМС в реакционную систему. Это позволяет получить композитные наночастицы с достаточно однородной органокремнеземной оболочкой, толщину которой можно варьировать с точностью до нескольких нанометров в диапазоне от ≈ 3 до ≈ 20 нм (рис. 1).

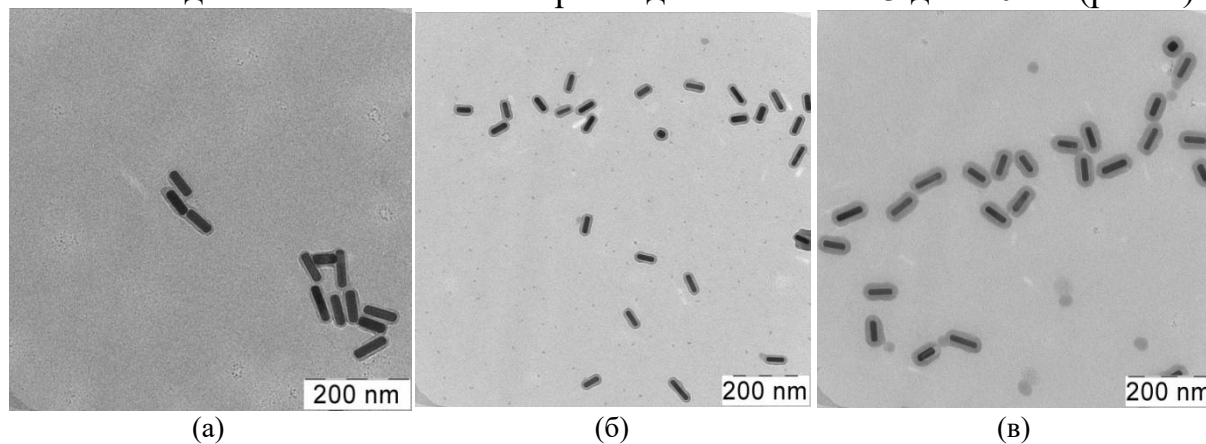


Рис. 1. Микрофотографии ЗНСт с органокремнеземной оболочкой толщиной 7 (а), 11 (б) и 16 нм (в).

Проанализировано изменение оптических характеристик ЗНСт в процессе формирования на них органокремнеземной оболочки и показано,

что величина батохромного сдвига продольного ЛППР возрастает пропорционально толщине оболочки (рис. 2, 3).

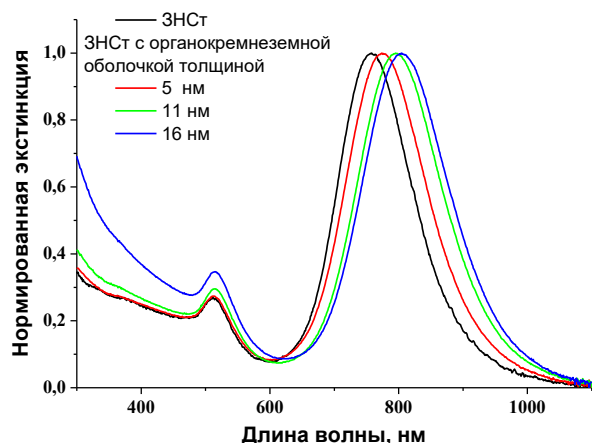


Рис. 2. Спектры зольей ЗНСт и композитных наноструктур на их основе с различной толщиной оболочки.

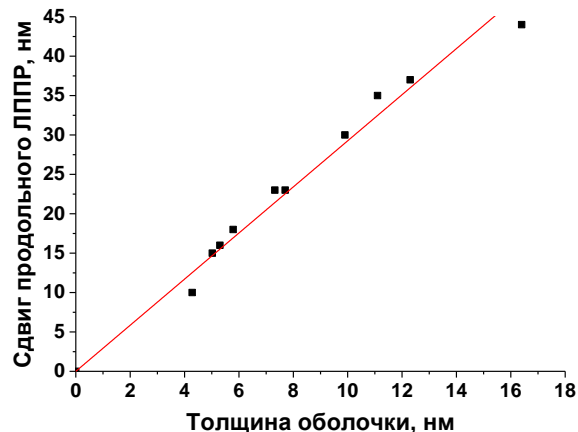


Рис. 3. Зависимость сдвига положения продольного ЛППР от толщины органокремнезёмной оболочки на поверхности ЗНСт.

Продemonстрирована возможность встраивания в оболочку композитных частиц достаточно большого количества красителя 3396 SL (рис. 4) по механизму физического захвата.

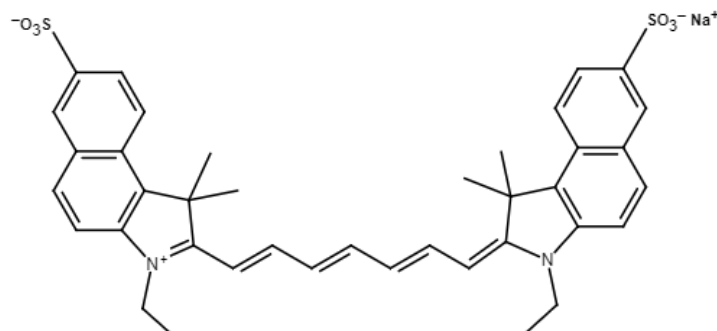


Рис. 4. Структурная формула 3396 SL.

Литература

1. Burrows N.D., Lin W., Hinman J.G., Dennison J.M., Vartanian A.M., Abadeer N.S., Grzincic E.M., Jacob L.M., Li J., Murphy C.J. // *Langmuir*. 2016. V. 32. P. 9905.
2. Abadeer N.S., Brennan M.R., Wilson W.L., Murphy C.J. // *ACS Nano*. 2014. V. 8. P. 8392.
3. Салаватов Н.А., Деметтьева О.В., Михайличенко А.И., Рудой В.М. // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 571.
4. Khlebtsov N., Dykman L. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 1647.
5. Zhou J., Cao Z., Panwar N., Hu R., Wang X., Qu J., Tjin S.C., Xu G., Yong K.-T. // *Coord. Chem. Rev.* 2017. V. 352. P. 15.
6. Chen Y.-S., Frey W., Kim S., Homan K., Kruizinga P., Sokolov K., Emelianov S. // *Opt. Express*. 2010. V. 18. P. 8867.
7. Cong H.P., Toftegaard R., Arnbjerg J., Ogilby P.R. // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 4188.
8. Das M., Yi D.K., An S.S. // *Int. J. Nanomedicine*. 2015. V. 10. P. 1521.
9. Lai S., Centi S., Borri C., Ratto F., Cavigli L., Micheletti F., Kemper B., Ketelhut S., Kozyreva T., Gonnelli L., Rossi F., Colagrande S., Pini R. // *Colloids Surf. B*. 2017. V.157. P.174

УДК 539.2

ТРАНСПОРТ ИОНОВ В ГИДРОФОБНЫХ МИКРО – И НАНОКАНАЛАХ

Силкина Е.Ф.¹, Виноградова О.И.^{1,2}

¹ Лаборатория физикохимии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: elsilkina@gmail.com

² Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, корп. 2;

Ионные токи могут возникать в гидрофобных микроканалах в ответ на приложенный градиент давления или электрическое поле. Измерения токов в зависимости от концентрации электролита дают информацию об электростатических и гидродинамических свойствах поверхности.

Ionic currents induced by an applied pressure gradient or an electric field, appear in hydrophobic microchannels. Dependences of current for different bulk electrolyte concentrations characterize electrostatic and hydrodynamic surface properties.

Одной из основных микрофлюидики является создание устройств, с помощью которых можно управлять течением жидкостей на малых масштабах. Такие устройства, зачастую называемые «лабораториями на чипе», находят свое применение в различных областях биологии, медицины, химии. Современные возможности позволяют создавать каналы толщиной до ста нанометров. В таких случаях существенно влияние поверхности на течение жидкости.

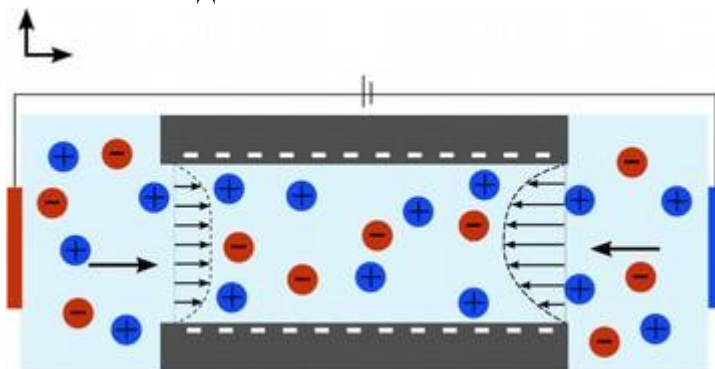


Рис. 1. Схема рассматриваемого микроканала, заполненного раствором электролита, с приложенными градиентом давления и электрическим полем.

Самый простой способ создать течение — создать разность давлений. Однако в реальных условиях в растворах всегда содержится конечная концентрация ионов, что приводит к возникновению электрического тока. С другой стороны, течение можно создать, приложив касательное электрическое поле. В этом случае также будет ионный ток. Ток в обоих

случаях будет определяться как электростатическими свойствами поверхности, так и ее гидрофобными свойствами. Электростатические свойства поверхности определяются ее зарядом и потенциалом, что не всегда можно определить априори. Гидрофобная поверхность может быть гидродинамически скользкой, а возникший поверхностный заряд подвижен, то есть может реагировать на приложенное поле. Оказывается, что поведение токов в этом случае существенно отличается от токов в гидрофильных каналах. Таким образом, измерение токов может дать информацию о свойствах поверхности таких систем.

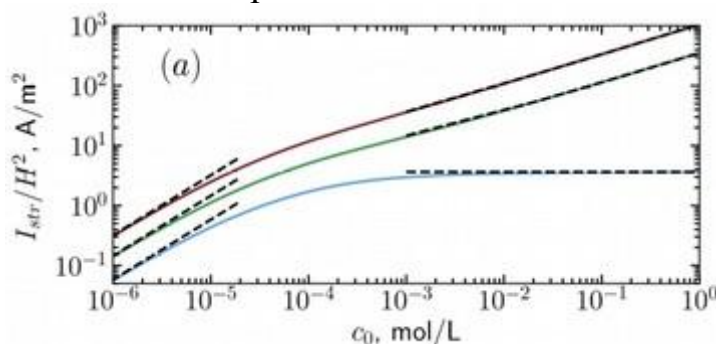


Рис. 2. Ионный ток, возникающий в ответ на приложенный градиент давления, в зависимости от концентрации электролита в микроканале для разных длин скольжения $b = 0, 25, 75$ нм (снизу вверх). Ширина канала: $H = 100$ нм.

В данной работе произведен расчет токов в микро- и наноканалах с использованием электрогидродинамического граничного условия [1]. Показано, что ионный ток в системе зависит от характерных длин, определяющих масштабы в данной системе: длины Дебая и длины скольжения. Показано, что подвижность зарядов на границе жидкость-газ уменьшает эффективный ионный ток. Нами был произведен как численный расчет значений тока в зависимости от концентрации электролита в канале, так и получены теоретические асимптотики для различных режимов течений. Таким образом, нами показано, что измерение токов течения и проводимости могут быть использованы для получения информации о свойствах стенок микроканалов.

Литература

1. Maduar S. R. et al. Electrohydrodynamics near hydrophobic surfaces // Physical review letters. – 2015. – Т. 114. – №. 11. – С. 118301.

УДК 541.65, 541.49

СТРУКТУРА И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) С 10-(ДИЭТОКСИФОСФОРИЛ)-5,15-(ДИАРИЛ)ПОРФИРИНАМИ¹

**Синельщикова А.А.¹, Волостных М. В.¹, Коновалов М.А.¹,
Григорьев М.С.², Горбунова Ю.Г.^{1,3}, Цивадзе А.Ю.^{1,3},
Бессмертных-Лемен А.Г.⁴**

¹ Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: asinelshchikova@gmail.com

² Лаборатория анализа радиоактивных материалов ИФХЭ РАН

³ ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

⁴ Université de Bourgogne, ICMUB (UMR CNRS 5260), 9 Avenue Alain Savary, BP 47870,
21078 Dijon Cedex, France

В работе получены и охарактеризованы набором физико-химических методов новые фосфоресцентные мезо-монофосфорилпорфирилаты Pt(II) и Pd(II), определены их структуры методом РСА, изучены их фотофизические свойства.

In this work we obtained and characterized using physico-chemical methods new Pt(II) and Pd(II) complexes with *meso*-monophosphorylporphyrins, determined their structures by single crystal X-ray diffraction and investigated their photophysical properties.

Комплексы платины(II) и палладия(II) с тетрапиррольными макроциклами различного строения представляют особый интерес с точки зрения создания оптических сенсоров на кислород. В присутствии молекулярного кислорода происходит тушение фосфоресценции, характерной для таких соединений при комнатной температуре, что позволяет детектировать его в жидких средах, в том числе в живых клетках [1], [2]. Введение фосфорильного заместителя в порфириновое кольцо с последующей его химической модификацией открывает универсальный способ получения водорастворимых комплексов Pt(II) и Pd(II), что важно для биомедицинских применений, а также иммобилизации порфириновых люминофоров на неорганические подложки, что имеет большое значение при разработке твердофазных оптических сенсоров.

В настоящей работе получены комплексы платины(II) и палладия(II) с 10-(диэтоксифосфорил)-5,15-(диарил)порфиринами (Рис. 1). Все новые

¹ Работа выполнена в рамках Французско-Российской лаборатории "LAMREM" при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-33-00734.

соединения охарактеризованы набором физико-химических методов (MALDI-TOF масс-спектрометрия, ЭСП, ЯМР и ИК-спектроскопия).

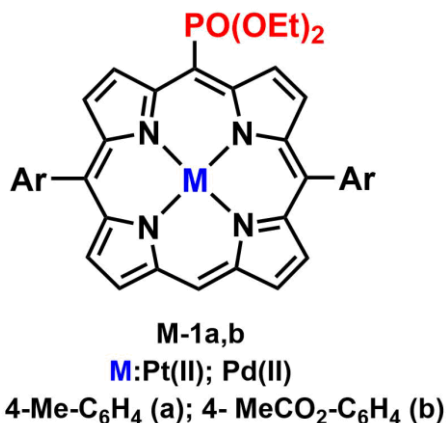


Рис. 1. Порфирилаты Pt(II) и Pd(II) с 10-(диэтоксифосфорил)-5,15-(диарил)порфиринами

Для трёх порфирилатов **Pd-1a**, **Pt-1b** и **Pd-1b** получены монокристаллы, и их структура определена методом РСА при 100 К. Показано, что эти соединения кристаллизуются в триклинной сингонии в виде сольватов с молекулами растворителя, из которого проводился рост кристаллов. Пространственная группа, параметры элементарной ячейки и величины R_1 для всех кристаллических структур приведены в таблице.

	Pd-1a ·CH ₂ Cl ₂	Pt-1b ·CHCl ₃	Pd-1b ·CHCl ₃
Пространственная группа, z	<i>P</i> -1, 2	<i>P</i> -1, 2	<i>P</i> -1, 2
a, Å	11.8481(7)	10.7820(3)	10.7842(3)
b, Å	12.1054(6)	11.5473(4)	11.5565(4)
c, Å	13.6018(7)	17.1136(6)	17.0314(6)
α, °	64.844(3)	71.942(2)	72.119(2)
β, °	89.227(3)	75.416(1)	75.384(2)
γ, °	85.015(3)	85.958(1)	85.933(2)
V, Å ³	1758.55(17)	1960.41(11)	1954.63(11)
R_1 для $I > 2\sigma$, %	4.78	2.31	3.89

Комплексы платины(II) и палладия(II) с аналогичным порфирином являются изоструктурными и параметры элементарной ячейки отличаются незначительно. В кристалле порфирилаты **Pd-1a**, **Pt-1b** и **Pd-1b** имеют молекулярную структуру и упаковываются за счет π-π стекинга между порфириновыми макроциклами (Рис. 2).

Для всех целевых комплексов (Рис.1), а также для соединений сравнения, в составе которых нет фосфорильного заместителя, измерены спектры поглощения, возбуждения и люминесценции (в инертной атмосфере и на воздухе), а также определены фотофизические

характеристики: квантовый выход и время затухания фосфоресценции (при 298K и 77K).

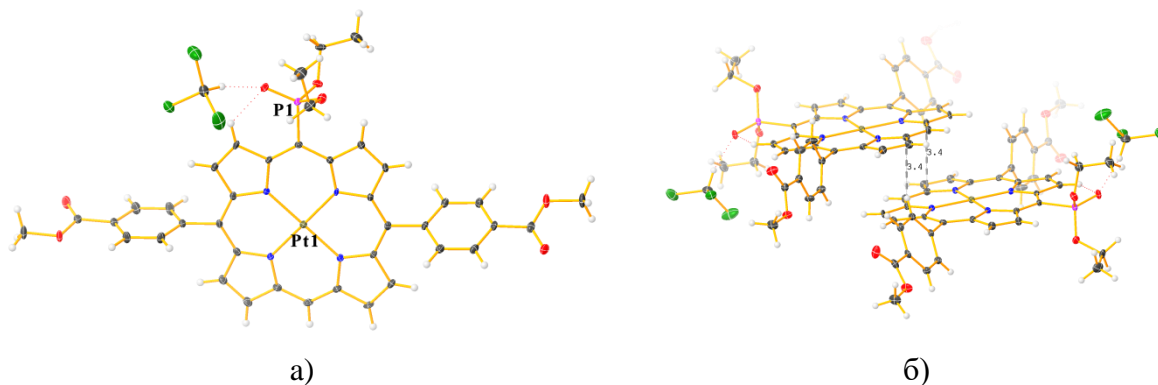


Рис. 2. а) Молекулярная структура комплекса **Pt-1b**·CHCl₃, полученная методом РСА, б) π-π стекинг молекул в кристалле **Pt-1b**·CHCl₃.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что при введении фосфорильного заместителя значения фотофизических характеристик порфиринов платины(II) и палладия(II) изменяются не сильно и удовлетворяют требованиям, предъявляемых к люминофорам в составе оптических сенсоров. Это позволяет рассматривать комплексы Pt(II) и Pd(II) с 10-(диэтоксифосфорил)-5,15-(диарил)порфиринами как перспективные прекурсоры для создания водорастворимых люминесцентных аналогов и дальнейшей иммобилизации молекул-индикаторов на твердые носители.

Литература

1. Napp J., Behnke T., Fischer L., Würth C., Wottawa M., Katschinski D.M., Alves F., Resch-Genger U., Schäferling M. // *Anal. Chem.* 2011. 83. pp 9039–9046.
2. Borisov S.M. *Quenched-phosphorescence Detection of Molecular Oxygen: Applications in Life Sciences*; Ed.: The Royal Society of Chemistry. 2018. pp 1–18

УДК 544.77

**ГИБРИДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА ПОРФИРИНАТА ЦИНКА,
ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО В СЛОИСТОМ ТЕМПЛАТЕ
ГИДРОКСОХЛОРИДА ЕВРОПИЯ¹**

**Соколов М.Р.¹, Енакиева Ю.Ю.², Звягина А.И.¹, Ширяев А.А.²,
Аверин А.А.², Япрынцеv А.Д.³, Баранчиков А.Е.³, Калинина М.А.¹**

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: kalinina@phych.e.ac.ru

² Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4,

³ ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 31

В работе предложен способ получения нового гибридного катализатора на основе координационных полимеров порфирина и слоистого гидроксохлорида европия. Продемонстрирована каталитическая активность материала в реакции гидролиза *бис*(4-нитрофенил)фосфата. Показан вклад компонентов материала в синергетический эффект системы.

In this work we suggest a method for fabricating new hybrid catalyst based on porphyrin coordination polymers and layered europium hydroxide. The catalytic activity of the material was demonstrated in the hydrolysis of bis(4-nitrophenyl) phosphate. The contribution of the components to the functional synergy of the hybrid system was determined.

Металлоорганические каркасы (МОК) на основе производных порфиринов образуют класс функциональных пористых материалов, селективных катализаторов, сочетающих относительную стабильность структуры с возможностью настраивать каталитические свойства материала за счет варьирования функциональных заместителей молекулы порфирина и координированного атома комплекса. В то же время МОК могут быть недостаточно устойчивы в реакционной среде, что требует поиска подходов к повышению их стабильности. Один из возможных вариантов решения этой проблемы состоит в иммобилизации МОК на твердой поверхности неорганических слоистых частиц-темплат, что позволяет сформировать стабильный гибридный материал, в котором помимо повышения устойчивости МОК также возможно проявление синергетического эффекта за счет комбинации свойств компонентов. В данной работе эта идея была реализована за счет интеграции МОК на основе *тетра*(4-карбоксифенил)порфирина цинка и биядерного

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №16-03-00499_а и №18-29-04026_мк.

комплекса ацетата цинка с микрочастицами слоистого гидроксохлорида европия (EuСГХ).

Каталитическая активность гибридного материала была изучена на примере модельной реакции разложения *бис*(4-нитрофенил)фосфата (БНФФ). С помощью оптической спектроскопии поглощения была показана более высокая эффективность гибридного катализатора по сравнению с чистым EuСГХ, использованным в качестве контрольной системы, а также продемонстрировано существование различия в механизмах протекания реакции в системе на основе БНФФ и контрольной системе. Для изучения природы данного различия был проведен анализ удержания продуктов реакции в каждом из компонентов гибридного катализатора с помощью комплексной методики, включающей в себя исследования методами рентгеновской дифракции, ИК- и КР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Метод MALDI-TOF масс-спектрометрии впервые применялся для качественного обнаружения низкомолекулярных органических компонентов (БНФФ и продукты его гидролиза) в составе подобных гибридных систем. Полученные данные позволяют выдвинуть предположения о возможном механизме гидролиза БНФФ гибридным катализатором и о вкладе каждого из компонентов материала в синергетический эффект катализатора, тем самым открывая возможность для дальнейшей разработки на основе предложенного гибридного материала эффективных катализаторов, пригодных для конверсии органических фосфатов и создания элементов химических сенсоров, чувствительных к таким соединениям.

УДК 541.18

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХИТОЗАНА****Уродкова Е.К.^{1,2}, Урюпина О.Я.¹, Жаворонок Е.С.², Сенчихин И.Н.¹**¹ *Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН**119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: urodkovakatja@mail.ru*² *РТУ МИРЭА, ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Получены наночастицы серебра в растворах хитозана, выступающего в роли восстановителя и стабилизатора. При определенных температурном режиме и значениях pH размер наночастиц изменяется в диапазоне 40–70 нм. Исследован характер взаимодействия полисахарида с прекурсором металла.

Silver NPs were obtained in chitosan, which acts as a reducing agent and a stabilizer. The size of NPs varies in the range of 40-70 nm at certain temperature and pH values. The nature of the interaction of the polysaccharide with metal precursor was investigated.

Наноразмерные частицы серебра обладают рядом уникальных свойств, обеспечивающих их востребованность, поэтому методы их получения активно развиваются [1]. Выбор среды синтеза таких наночастиц (НЧ) определяет направление практического использования полученных систем. К перспективным средам для восстановления ионов серебра относится хитозан — природный полимер, пригодный для использования в медицинских целях благодаря способности к биodeградации, низкой токсичности и др. [2]. Кроме того, использование хитозана не требует создания сложных многофазных систем, так как он выполняет роль и восстановителя и стабилизатора. Поэтому исследование формирования НЧ Ag в водных растворах хитозана является актуальной задачей. Именно ей и посвящена настоящая работа.

В результате были получены наночастицы серебра в водных растворах хитозана с молекулярной массой 320000 без использования дополнительных восстановителей, при этом средний размер частиц составил 65 нм.

Как известно [3], сам хитозан растворим в кислых средах, поэтому при синтезе НЧ возникает проблема, так как процесс восстановления Ag^+ обычно протекает в щелочных средах (иногда — в нейтральных). Следовательно, наша задача состояла в подборе условий, при которых хитозан еще не коагулирует, а серебро уже восстанавливается. Синтез осуществляли следующим образом: в бидистиллированную воду добавляли раствор хитозана, который нагревали до 75°C при постоянном

перемешивании, затем добавляли растворы AgNO_3 (0.017%) и Na_2CO_3 (0.5%). Время синтеза варьировали в зависимости от pH раствора. За процессом восстановления наблюдали по изменению окраски раствора от светло-жёлтой до тёмно-коричневой.

Измерения размеров НЧ серебра проводили на приборе Zetasizer Nano ZS. Наилучшие результаты показали образцы, представленные в таблице 1. В образце №1 концентрация полимера невысока, что указывает на возможность получения НЧ без введения дополнительных восстановителей. Однако в случае образца №2 произошла коагуляция, что свидетельствует о чувствительности таких систем к изменениям pH. Увеличение концентрации хитозана (образцы №№ 3–5) позволило получить более устойчивые системы. Из анализа образцов №№6–8 с большей концентрацией прекурсора следует, что с рост pH приводит к уменьшению размера наночастиц.

В литературе конформация молекул хитозана описывается моделью свободно или частично протекаемого клубка [4]. Размер «клубков» с концентрацией, соответствующей его содержанию в системах с серебром, представлен в таблице под номером 9, в среднем он составляет 276 нм.

Таблица 1. Зависимость среднего размера наночастиц серебра от соотношения компонентов в реакционной системе

№ образца	объем 1.7 г/л AgNO_3 , мл	объем 0.5 г/л ХТЗ, мл	объем бидист., мл	объем 5 г/л Na_2CO_3 , мл	pH	Средний диаметр, нм
1	4.0	5.0	34.7	0.3	6.5	63
2	4.0	5.0	34.5	0.5	6.8	осадок
3	4.0	10.0	29.7	0.3	6.9	58
4	4.0	10.0	29.5	0.5	7.3	65
5	4.0	10.0	29.1	0.9	7.9	61
6	8.0	10.0	25.7	0.3	6.5	69
7	8.0	10.0	25.5	0.5	7.1	56
8	8.0	10.0	25.1	0.9	7.7	43
9	—	10.0	34.0	—	5.3	276

Анализ данных ИК-спектроскопии показал, что в высокочастотной области спектра хитозана наблюдаются колебания $-\text{NH}-$ и $-\text{NH}_2$ групп (3257 см^{-1}) и водородносвязанных OH -групп (3408 см^{-1}). Максимумы 1630 и 1524 см^{-1} свойственны для амидов I и II соответственно. В области 1000 – 1200 см^{-1} выделяются полосы, соответствующие валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{O}$ в первичных и вторичных группах молекулы (1095 и 1047 см^{-1}) и колебанию мостикового $\text{C}-\text{O}$ в пиранозном кольце (1157 см^{-1}). Обработка полимера в условиях, необходимых для систем «хитозан – серебро»,

является слишком мягкой и значительных изменений молекулы не вызывает, поскольку все полосы сохраняются. На спектре же системы «хитозан – серебро» уже наблюдаются значительные изменения. Уменьшение интенсивностей полос колебаний всех гидроксильных групп свидетельствует об усилении водородных связей с ОН-группами. Уширение и размытость полос колебаний $\nu(\text{C-O})$ указывают на конформационные изменения молекулы полимера. Максимум 1372 см^{-1} представляет анион NO_3^- . Эта полоса очень интенсивная, она накладывается на полосу поглощения свободной карбоксильной группы. Изменения полосы поглощения NH_2 -группы указывает на её участие в реакции: она уменьшилась и стала более четкой. Возможно, что движущей силой стабилизации наночастиц является взаимодействие катиона Ag^+ с аминогруппой, т.к. последняя обладает высокой комплексообразующей способностью [6]. Исчезновение полосы амид II авторы работы [7] объясняли изменением транс-конформации пептидов на цис-форму. В нашем эксперименте эти изменения в спектре могут отражать взаимодействие ацетамидных групп с поверхностью наночастиц.

Таким образом, серия проведенных экспериментов показала возможность получения монодисперсных наночастиц серебра со средним размером 65 нм в водных растворах хитозана, а методом ИК-спектроскопии было обнаружено и исследовано участие гидроксильных и аминогрупп в восстановлении катионов серебра до металла.

Литература

1. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2008 г. Т.77. №3. С.242-269.
2. Хитозан: сборник статей. /Под редакцией: Скрыбина К.Г., Михайлова С.Н., Варламова В.П. – М.: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. – 593 с.
3. Blagodatskikh I.V., Kulikov S.N., Vyshivannaya O.V., Bezrodnykh E.A., Tikhonov V.E. // Biomacromolecules, 2017. Vol.18. №5, pp 1491-149.
4. Colfen H., Berth G., Dautzenberg H.// Carbohydr. Polym. 2001/ Vol. 45, p. 373.
5. Yoshihiro Shigemasa, Hiroaki Matsuura, Hitoshi Sashiwa, Hiroyuki Saimoto // Int. J. Biol. Macromol. 1996, vol. 18, p. 237.
6. Апрятина К.В., Мочалова А.Е., Грачева Т.А., Смирнова Л.А. // ВМС, серия Б, 2015, том 57, № 2, с. 154.
7. Alexander I. Loskutov, Olga A. Guskova, Sergey N. Grigor'ev, Vadim B. Oshurko, Aleksei V. Tarasiuk, Olga Ya. Uryupina // J. Nanopart. Res. 2016. Т. 18, №8, с. 239-245.

УДК 544

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА В СРЕДЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ¹

Хасанова Р.Р.^{1,2}, Жаворонок Е.С.², Сенчихин И.Н.¹

¹ Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: khasanova_r@mail.ru

² РТУ МИРЭА институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
кафедра биотехнологии и промышленной фармации
119571 Москва, проспект Вернадского, 86

Исследован процесс восстановления серебра из его нитрата в среде диановых и алифатических эпоксидных олигомеров (ЭО). Обнаружено, что в условиях эксперимента возможно восстановление ионов серебра без химического участия среды, за счет фотохимических процессов. Получены стабильные дисперсии наночастиц серебра в ЭО.

The process of silver reduction from its nitrate in DGEBA and aliphatic epoxy resins was investigated. It was found that under experimental conditions it is possible to reduce silver ions without chemical participation of the medium, due to photochemical processes. Stable dispersions of silver nanoparticles in epoxy resins were obtained.

Создание полимерных нанокомпозитов, имеющих исключительные механические, электрические, оптические свойства, а так же обладающих каталитической и бактерицидной активностью, представляет собой актуальную материаловедческую задачу и в настоящее время является активно развивающимся направлением. Особое внимание исследователей направлено на металлополимерные нанокомпозиты в том числе, содержащие наночастицы серебра. Это обусловлено возможностью разработки на их основе новых материалов с уникальными характеристиками, а также устройств, которые могут быть использованы в самых различных областях – от медицины до микроэлектроники.

Известным методом получения наночастиц серебра является его восстановление из солей. Однако, чтобы процесс произошел наиболее полно, прекурсор (соль серебра) должен хорошо раствориться в среде ЭО. Поэтому целью исследования является выявление особенностей процессов, протекающих при восстановлении ионов серебра в эпоксидных олигомерах.

¹ Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 17-08-00630).

В качестве дисперсионной среды были выбраны эпоксидный олигомер на основе диглицидилового эфира бисфенола-А марки Epikote 828, алифатический полиглицидиловый эфир олигооксипропилентриола марки Лапроксид 703 и алифатический диглицидиловый эфир олигооксипропилендиола Лапроксид 702. Прекурсором являлся лиофилизированный нитрат серебра.

Для наблюдения за кинетикой растворения AgNO_3 в ЭО и восстановления ионов серебра предложено использовать рефрактометрию. В экспериментах варьировали природу ЭО и концентрацию соли. В результате, было обнаружено, что кинетические зависимости показателя преломления n_D для всех исследованных систем проходят через максимум (Рис. 1). Повышение n_D на начальных этапах, по-видимому, связано с растворением нитрата серебра. В пользу этого свидетельствует повышение плотности вещества. Дальнейшее убывание n_D мы связываем со снижением концентрации растворенной соли в олигомере – очевидно, за счет образования Ag^0 .

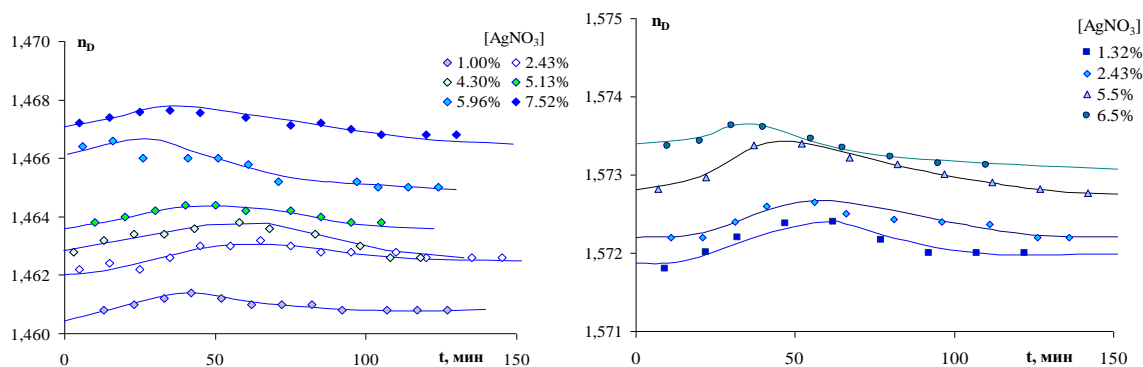


Рис.1. Типичные кинетические зависимости показателя преломления смесей Лапроксид 703–нитрат серебра и Epikote 828–нитрат серебра при 25°C и разных масс. концентрациях AgNO_3 .

На образование наночастиц в Ag исследованных системах также указывают данные спектроскопии поглощения и динамического рассеяния света, согласно которым, в результате восстановления Ag^0 из его нитрата в ЭО формируются стабильные нанодисперсии со среднечисловым размером частиц дисперсной фазы 18–47 нм.

Анализ экспериментальных результатов позволяет оценить влияние природы ЭО на скорость образования нанодисперсий серебра. При этом данные ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии указывают на отсутствие каких-либо химических изменений в среде ЭО в процессе восстановления серебра. Таким образом, серебро из солей может быть восстановлено без прямого химического участия ЭО.

УДК 687.743.22:541.183

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ, СТРОЕНИЕ И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СЛОЕВ ИЗ ПРИВИТЫХ К АКТИВНОМУ УГЛЮ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПВХ**Шабанов М.П.**

*Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, 119071, Москва,
Ленинский проспект, 31, корп. 4; e-mail: sha444@yandex.ru*

В данной работе рассмотрены принципы формирования и строение слоев привитых к активному углю N-замещенных производных ПВХ, их особенности как сорбентов и пути использования их для решения конкретных задач. Такие материалы обладают электропроводными, адсорбционными и люминесцентными свойствами.

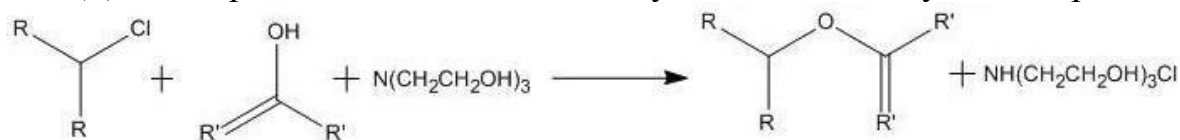
Fundamentals of formation of grafted to active carbon N-substituted PVC derivatives layers were considered in this work. Their particularities as sorbents and ways of use for concrete problems were investigated. These materials possess properties of conductors, adsorbers and luminophors.

Синтез слоя проводится на подложке и включает приготовление суспензии измельченных частиц угля с сорбированными бензиловым спиртом макромолекул ПВХ в тетрагидрофуране с добавкой триэтаноламина, нанесении на подложку геля, состоящего из сольватированных бензиловым спиртом макромолекул ПВХ, сорбированных в частицы измельченного активного угля, прививку ПВХ к углю с одновременной пришивкой геля к подложке и последующим превращением геля в пористый электропроводящий слой привитых к углю макромолекулярных N-замещенных производных ПВХ.

Образование суспензии связано с протеканием различных процессов. В угле имеются гидроксильные группы, связанные с ароматической системой угля. Их способность к образованию водородных связей выражена сильнее, чем у групп в бензиловом спирте. Путем замещения бензинового спирта ароматические гидроксильные группы связываются через водородную связь с атомами хлора в ПВХ. При размоле становятся доступными гидроксильные группы, ранее находившиеся внутри, в результате чего вокруг измельчаемых частиц формируется оболочка из макромолекул ПВХ. По-видимому, частицы размером от 0.5 до 7 мкм полностью окружены макромолекулами, оболочка из которых препятствует дальнейшему измельчению угля. То, что одни и те же макромолекулы могут участвовать в формировании оболочек нескольких частиц, приводит к их равномерному распределению.

Показано, что гель состоит из частицы формы, близкой к шарообразной, и агрегатов из визуально различимых нескольких таких частиц. Они состоят из сольватированных бензоловым спиртом макромолекул ПВХ, связанных с частицами угля через водородные связи. Молекулы ПВХ образуют оболочку вокруг этих частиц.

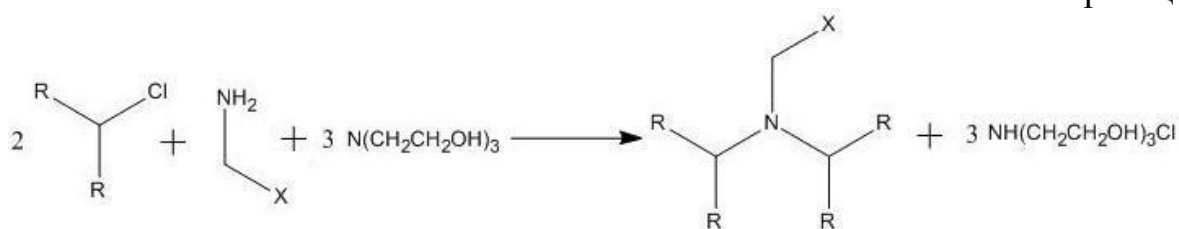
Для прививки ПВХ к углю используется реакция



где R — участки ПВХ, R' - участки активного угля.

Исходя из данных ИК-спектроскопии было показано, что состояние ПВХ в материале аналогично состоянию в растворе, что говорит о неупорядоченности структуры, и, соответственно, о неупорядоченном окружении частиц угля молекулами ПВХ.

Исходя из данных ИК-спектроскопии было показано, что макромолекулы вокруг частиц угля вследствие их сольватации бензиловым спиртом не связаны друг с другом в какие-либо надмолекулярные структуры. Образование слоя привитых к углю макромолекулярных N-замещенных производных ПВХ основано на взаимодействии групп ПВХ, привитого к углю с первичным амином согласно реакции



где R — участки ПВХ, X — заместитель в амине.

Стерически один первичный атом азота может взаимодействовать с атомами хлора из разных макромолекул. В результате макромолекулы ПВХ превращаются в макромолекулярные сетки из сочлененных N-замещенных циклических аминов. В зоне их прививки к углю образуются люминесцирующие циклические группировки из радикалов с аминогруппами, а в зоне пришивки слоя к подложке образуются циклические группировки из радикалов с аминогруппами и соответствующих группировок поверхностных слоев подложки.

Исходя из данных оптической микроскопии было показано, что форма частиц в слое, их размер и вид распределения частиц от размера практически совпадают с соответствующими характеристиками геля. Расстояние между частицами, как правило, соизмеримо с размером частиц или меньше него.

Данные ИК-спектроскопии показали, что практически все С-Cl группы были задействованы в процессах прививки и образования циклических аминов.

Природа подложки практически не влияет на спектры. Исходя из этого можно предположить, что люминесценция структур зоны прививки основана на возбуждение амина-, гидроксильных и карбоксильных групп в циклах с безызлучательным переносом. Таким образом, люминесценция слоя зависит от природы заместителей в производных ПВХ

Строение слоев предопределяет особенности сорбционных процессов. Сорбируемые вещества попадают во внешние поры. Через устья и полости циклических аминов, формирующих стенки внешних пор, эти вещества могут перейти во внутренние поры с такими же стенками. Из этих пор через полости циклических структур переходных зон они могут перейти в поры угля.

УДК 536.7

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН ДЛЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ¹

Шабатин А.В., Харитонов Т.В.

*Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: 5dr.on5@mail.ru*

С использованием сочетания неравновесной термодинамики и кинетического уравнения Фоккера–Планка рассмотрены транспортные процессы для двухкомпонентной смеси, протекающие на поверхности раздела сред, одна из которых является проницаемой мембраной. В рамках комбинированного подхода получены феноменологические уравнения.

In this work, we consider the transport processes for a two-component mixture at gas/fluid/membrane interface using a combination of nonequilibrium thermodynamics and the Fokker-Kinetic equation. Using the combination of these two methods phenomenological equations are obtained.

Одним из основных подходов, которым пользуются для описания неравновесных процессов в разнообразных системах, является неравновесная термодинамика. Одно из ее основных преимуществ состоит в универсальности этого подхода и сведении описания неравновесных процессов к расчету кинетических коэффициентов. В данном же случае мы используем сочетание неравновесной термодинамики и кинетического уравнения Фоккера–Планка, которое, как было показано в [1], отлично подходит для решения соответствующего круга задач. Достоинство такого сочетания состоит в том, что в некоторых случаях такой подход позволяет включить в рассмотрение некоторые нелинейные эффекты, оставаясь в рамках линейного приближения неравновесной термодинамики. Эта возможность реализуется, если рассматривать транспорт через поверхностный слой мембраны как химическую реакцию переноса из объема флюида в приповерхностный слой мембраны, а химическую реакцию – как диффузию по координате реакции через энергетический барьер.

Классическое уравнение Фоккера–Планка для двухкомпонентной системы имеет вид

$$\frac{\partial f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i, t)}{\partial t} + \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i, t)}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i, t)}{\partial \mathbf{v}_i} = \frac{\xi_{fi}}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} \cdot \left(\mathbf{v}_i + \frac{kT}{m_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} \right) f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i, t) + \left(\frac{\partial f(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i, t)}{\partial t} \right)_{coll} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i, t)}{\partial t} \right)_{coll} &= J_1(f) + J_2(f) \\ J_1(f) &= \mathbf{v}_1 \frac{\partial}{\partial \xi_r} \left\{ RT \frac{\partial f}{\partial \xi_r} + (\xi_r - u_r) f \right\}, \\ J_2(f) &= \mathbf{v}_2 \frac{\partial}{\partial \xi_r} \left\{ R\bar{T} \frac{\partial f}{\partial \xi_r} + (\xi_r - \bar{u}_r) f \right\}, \end{aligned}$$

где $f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i, t)$ функция распределения молекул жидкости по скорости \mathbf{v}_i , \mathbf{r}_i вектор пространственной координаты, t время, \mathbf{F}_i сила, действующая на молекулы, T абсолютная температура, k постоянная Больцмана, m_i масса молекулы, ξ_{fi} обобщенные коэффициенты трения, связанные с коэффициентами самодиффузии D_i :

$$D_i = \frac{kT}{\xi_{fi}}. \quad (2)$$

Локальная энтропия (неравновесная) системы при этом определяется как

$$\Delta S_{st} = -\mathbf{J}_q \frac{\nabla T}{T^2} + \sum_i \mathbf{J}_{ni} \cdot \frac{(\nabla \mu_i T)_T}{T} - \sum_i \frac{\mathbf{F}_i \mathbf{J}_{ni}}{T} \quad (3)$$

где $\mathbf{J}_{ni} = \int \mathbf{v}_i \phi_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i, t) f(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i) d\mathbf{v}_i$ это плотность потока частиц, \mathbf{J}_q – плотность теплового потока: $\mathbf{J}_q = \sum_i \int \mathbf{v}_i \left(\frac{m_i v_i^2}{2} - h_i \right) \phi_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i, t) f_i(\mathbf{v}_i, \mathbf{r}_i) d\mathbf{v}_i =$
 $= \mathbf{J}_e - \sum_i h_i \mathbf{J}_{ni}$, \mathbf{J}_e плотность потока энергии, h_i – частичная энтальпия, производная от химического потенциала берется при постоянной температуре.

Выделяя движение смеси как целого и вводя перенормированные химические коэффициенты $\mu_i = \mu_{iT} + U_i$, где U_i это потенциалы внешних сил, получаем:

$$\Delta S_{st} = \frac{\mathbf{u}_v \nabla p}{T} + \mathbf{J}_q \cdot \frac{\nabla T}{T^2} + \frac{n_1 n_2}{n} (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \cdot \frac{\nabla(\mu_1 - \mu_2)_T}{T} \quad (4)$$

Здесь $\mathbf{u}_v = \frac{1}{n} \sum_i \mathbf{J}_{ni}$ – молярно-усредненная скорость смеси, $\mathbf{u}_i = \mathbf{J}_i / n_i$, n_i – числовая концентрация i частиц, $n = n_1 + n_2$.

Таким образом, основываясь на выражении для производства энтропии (4), мы можем записать феноменологические уравнения для неравновесной термодинамики:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_v &= \Lambda_{00} \nabla p + \Lambda_{01} \frac{\nabla T}{T} + \Lambda_{02} \nabla(\mu_1 - \mu_2)_T \\ \mathbf{J}_q &= \Lambda_{10} \nabla p + \Lambda_{11} \frac{\nabla T}{T} + \Lambda_{12} \nabla(\mu_1 - \mu_2)_T \\ \frac{n_1 n_2}{n} (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) &= \Lambda_{20} \nabla p + \Lambda_{21} \frac{\nabla T}{T} + \Lambda_{22} \nabla(\mu_1 - \mu_2)_T, \end{aligned} \quad (5)$$

в которых можно охарактеризовать все коэффициенты Λ_{lm} , удовлетворяющие соотношениям симметрии Онзагера.

Для изотермического потока смеси система (5) примет вид

$$\begin{aligned} \nabla p &= \Lambda_{00}^* \mathbf{u}_v + \Lambda_{02}^* (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \\ \nabla(\mu_1 - \mu_2)_T &= \Lambda_{20}^* \mathbf{u}_v + \Lambda_{22}^* (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2) \end{aligned} \quad (6)$$

Используя предложенную в [1] процедуру, можно выразить потоки через значения, характеризующие отклонение поверхностного слоя от равновесия:

$$\mathbf{u}_v = \langle \Lambda_{00} \rangle \frac{p_{\text{ex}} - p_{\text{in}}}{T} + \langle \Lambda_{02} \rangle e^{\frac{(\mu_1 - \mu_2)_{\text{ex}}}{kT}} \left(1 - e^{\frac{\Delta(\mu_1 - \mu_2)}{kT}} \right), \quad (7)$$

$$\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2 = \langle \Lambda_{20} \rangle \frac{p_{\text{ex}} - p_{\text{in}}}{T} + \langle \Lambda_{22} \rangle e^{\frac{(\mu_1 - \mu_2)_{\text{ex}}}{kT}} \left(1 - e^{\frac{\Delta(\mu_1 - \mu_2)}{kT}} \right),$$

где $\Delta(\mu_1 - \mu_2) = (\mu_1 - \mu_2)_{\text{in}} - (\mu_1 - \mu_2)_{\text{ex}}$ – эффективное сродство реакции переноса молекул жидкости из объемной фазы в подповерхностных слой мембраны, а $\langle \Lambda_{lm} \rangle$ – усредненные транспортные коэффициенты.

Таким образом, сочетанием неравновесной термодинамики и кинетического уравнения Фоккера-Планка мы получили феноменологические уравнения, описывающие транспортные процессы на поверхности мембраны, получили возможность определить кинетические коэффициенты и показали линейность полученных уравнений по термодинамической силе и нелинейность в разности химических потенциалов.

Литература

1. Roldughin V.I., Zhdanov V.M., Kharitonova T.V. Nonequilibrium Thermodynamics of Transport Processes on Membrane Surfaces // Colloid Journal, 2016, Vol. 78, No. 5, P. 652–657.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-00314 А.

УДК 541.18

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ МОНОСЛОЯМИ ДОНОРА НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА И АКЦЕПТОРНЫХ ФЛУОРОФОРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА¹

**Шепелева И.И.^{1,2}, Шокуров А.В.¹, Коновалова Н.В.², Арсланов В.В.¹,
Панченко П.А.³, Селектор С.Л.¹**

¹ Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем, ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: pcss_lab@mail.ru

² Российский Технологический Университет, Институт тонких химических
технологий им. М. В. Ломоносова, 119571, Москва, пр. Вернадского, д.86

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

Показано, что в полислойных системах, где монослой донора отделен от монослоя акцептора инертным спейсером, зависимость эффективности безызлучательного переноса энергии от расстояния между донором и акцептором не соответствует теории FRET. Независимо от природы акцептора и состава спейсера вместо постепенного уменьшения эффективности переноса энергии при увеличении расстояния наблюдается её возрастание при толщине спейсера в 7-9 нм.

It is demonstrated that in multilayer systems where the donor monolayer is separated from the acceptor monolayer by an inert spacer, the non-radiative energy transfer efficiency dependence on the distance between the donor and acceptor does not correspond to the FRET theory. Regardless of the acceptor nature and of the spacer type, instead of a gradual decrease in efficiency with increasing distance, its increase is observed at a spacer layer thickness of about 7-9 nm.

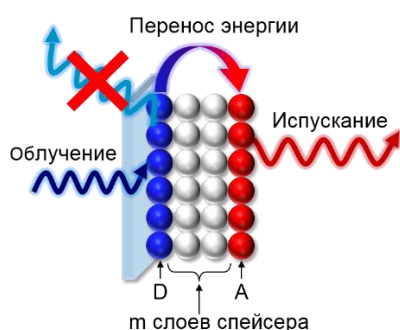


Рис. 1. многослойная система, где монослой D отделен от монослоя А М слоями спейсера.

Резонансный перенос энергии по Фёрстеру (FRET) находит применение во многих областях науки и техники: в микробиологии, фотогальванических системах, химических датчиках. Известно, что эффективность этого процесса зависит от расстояния между донором (D) и акцептором (A). Методы Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) предоставляют возможность создания планарных систем с заданными расстояниями между молекулами флуорофоров без их дополнительной химической модификации (рис.1). В данной работе с использованием

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 16-03-00538 и № 16-29-05284.

комбинации методов ЛБ и ЛШ были сформированы системы из близких и различающихся по составу и строению флуорофоров: донором во всех случаях служил монослой 1,8-нафталимида, а в качестве акцепторов были выбраны другое производное 1,8-нафталимида и производное тетрафенилпорфирина. В качестве спейсеров в работе использовались монослои стеариновой кислоты и октадециламина. Обнаружено, что независимо от природы акцептора и состава спейсера во всех исследованных многослойных системах зависимость эффективности переноса энергии от расстояния между донорным и акцепторным монослоями имеет максимум при толщине спейсерного слоя около 7-9 нм, что противоречит классической теории FRET. Эксперименты по измерению поляризации флуоресценции таких систем показали, что испускание монослоев исследованных флуорофоров не обладает анизотропией, что, по-видимому, связано с делокализацией возбуждения в плоскости монослоя. Такая деполяризация может служить причиной наблюдаемых аномалий.

УДК 54-386

СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С ТИОЭФИРНЫМИ ЯКОРНЫМИ ГРУППАМИ ¹

Ягодин А.В. ¹, **Мартынов А.Г.**, ¹ **Горбунова Ю.Г.** ^{1,2}, **Цивадзе А.Ю.** ^{1,2}

¹ Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail al.yagodin@mail.ru.

² ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31; e-mail yulia@igic.ras.ru.

С использованием универсального подхода к синтезу меркапто-замещенных фталоцианинов впервые получен гетеролептический краун-замещенный бис-фталоцианинат тербия с якорными тиоэфирными группами.

General synthetic approach to mercapto-substituted phthalocyanines was applied to synthesize first example of heteroleptic crown-substituted terbium bisphthalocyaninate with anchor thioester groups.

Одним из важных направлений развития современной науки является поиск подходов к получению функциональных гибридных органо-неорганических материалов для создания элементов молекулярной электроники и других актуальных областей применения, таких как нелинейная оптика, сенсорики и катализ. В качестве органического компонента часто используются макроциклические соединения, среди которых особое внимание привлекают фталоцианины и комплексы на их основе. Так, например, иммобилизация фталоцианинов на поверхности квантовых точек и наночастиц позволяет усиливать нелинейно-оптические свойства фталоцианинов и применять полученные конъюгаты в качестве оптических ограничителей лазерного излучения.

С точки зрения иммобилизации фталоцианинов на поверхности неорганических материалов, несимметричные фталоцианины представляют наибольший интерес, так как направленное введение различных типов функциональных фрагментов и одновременно якорных групп для пришивки молекулы позволяет расширить области применения гибридных материалов на их основе.

Ранее, нами разработан новый подход к получению несимметричных меркапто-замещенных фталоцианинов, заключающийся в замещении терминальных ОН-групп во фталоцианине **1** на атомы йода с последующим взаимодействием с тиобензойной кислотой [1]. Было обнаружено, что фталоцианин **4** проявляет свойства оптического

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 18-33-00887 мол_а и 18-33-20187 мол_а_вед).

ограничителя лазерного излучения с длиной волны 523 нм, а его конъюгация с квантовыми точками CdSe позволяет усилить нелинейно-оптические свойства.

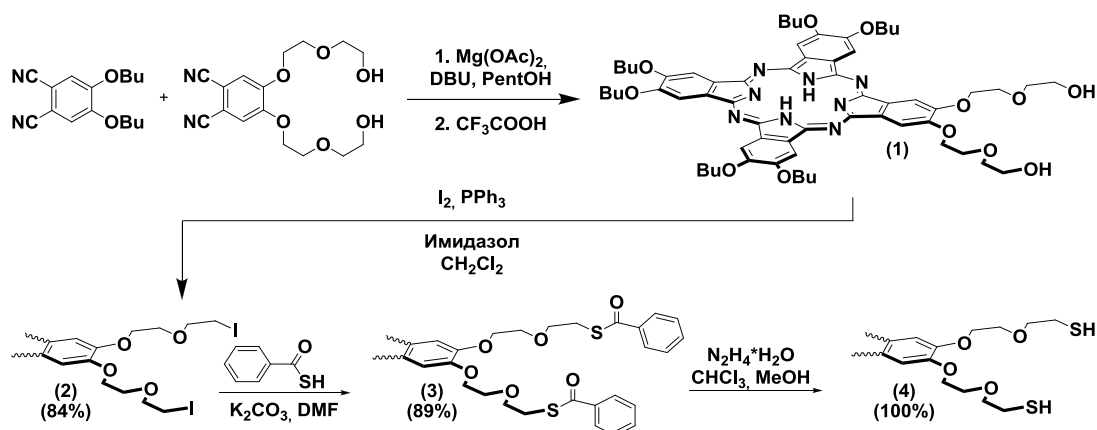


Рис. 1. Метод синтеза фталоцианинов, содержащих якорные тиобензоатные и тиольные группы.

Дальнейшее развитие данного направления включает как получение новых несимметричных фталоцианинов, содержащих принципиально-различные по электронному строению изоиндольные группы (рис. 2), так и синтез гетеролептических сэндвичевых комплексов (Рис. 3), тем более, что переход от монофталоцианинатов к бис- и трисфталоцианинам может еще больше расширить области их применения [2], в том числе и в составе гибридных материалов.

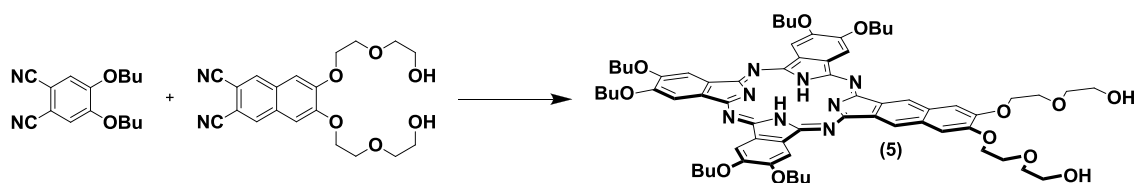


Рис. 2. Принципиальная схема синтеза несимметричного нафтало-замещенного фталоцианина.

Так, нами впервые был синтезирован гетеролептический краун-замещенный бисфталоцианинат тербия с якорными тиоэфирными группами **12** исходя из тетра-15-краун-5 фталоцианината тербия(III) и окта-тетрагидропиранил-замещенного фталоцианина **8** последовательным удалением защитных ОТНР-групп и заменой гидроксильных групп на атомы иода и тиацетатные группы.

Ожидается, что благодаря наличию тиоэфирных групп полученный комплекс может быть иммобилизован на поверхности различных металлов, а благодаря наличию краун-эфирных заместителей на основе полученных гибридных материалов методом катион-индуцированной

сборки могут быть получены супрамолекулярные ансамбли с уникальными свойствами.

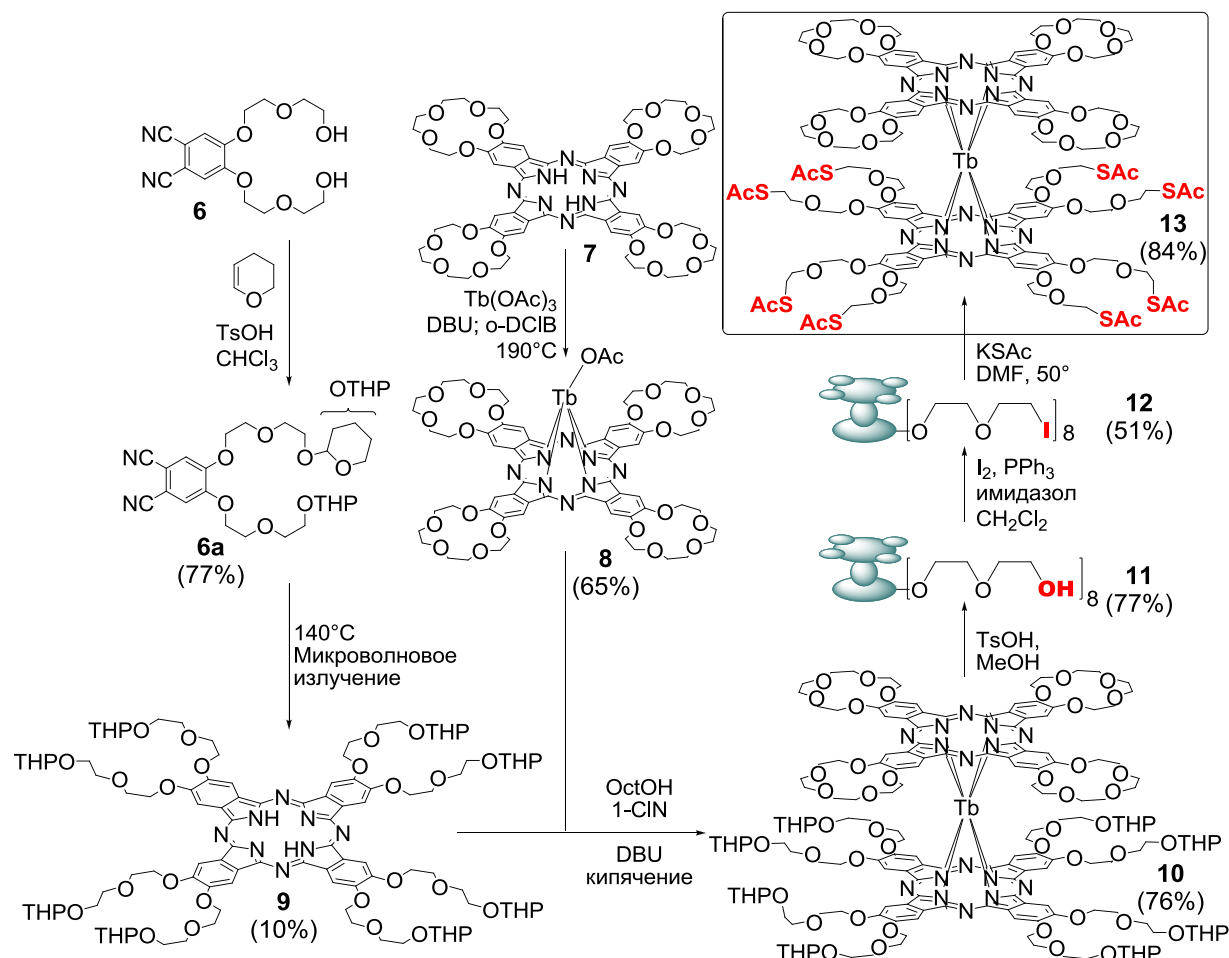


Рис. 3. Синтез гетеролептических двухпалубных комплексов тербия(III) с якорными тиацетатными группами.

Литература

1. Oluwole D., Yagodin A.V., Britton J., Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Yu., Nyokong T. // Optical limiters with improved performance based on nanoconjugates of thiol substituted phthalocyanine with CdSe quantum dots and Ag nanoparticles // Dalton Transactions, 2017, v.46, №46, p. 16190-16198.
2. Oluwole D.O., Yagodin A.V., Mkhize N.C., Sekhosana K.E., Martynov A.G., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu., Nyokong T. // First Example of Nonlinear Optical Materials Based on Nanoconjugates of Sandwich Phthalocyanines with Quantum Dots // Chem. Eur. J. 2017. T. 23, № 12. С. 2820–2830.

УДК 546.26;544.174.3

**НАНОАЛМАЗЫ КАК НОСИТЕЛИ
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ¹**

**Яковлев Р.Ю.¹, Валueva А.В.², Гаращенко Б.Л.¹, Иванова М.К.¹,
Бабеня Ю.С.^{1,3}, Корсакова В.А.^{1,3}, Мингалев П.Г.⁴, Кулакова И.И.⁴,
Родина Е.В.⁴, Селезнев Н.Г.², Лисичкин Г.В.⁴**

¹ *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19; e-mail: yarules@yandex.ru*

² *Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П.Павлова,
390026, г. Рязань, ул. Высоковольтная, д. 9*

³ *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9*

⁴ *МГУ им. Ломоносова,
119991, Москва, ул. Ленинские Горы, д.1*

Обсуждается перспективность использования наноалмазов (НА) как носителей в системах доставки биологически активных веществ (БАВ). Показана возможность иммобилизации БАВ различных фармакологических групп на поверхность НА с использованием адсорбционной иммобилизации и ковалентной прививки. Привика БАВ осуществлялась с помощью карбодиимидного синтеза или замещением атомов хлора в хлорированном НА. Изучены физико-химические свойства полученных конъюгатов и их специфическая активность.

The prospects of using nanodiamonds (ND) as carriers in the delivery systems of biologically active substances (BAS) are discussed. The possibility of immobilization of BAS of various pharmacological groups on the surface of ND using adsorptive immobilization and covalent grafting is shown. Grafting of BAS was carried out using carbodiimide synthesis or by substitution of chlorine atoms in chlorinated ND. The physicochemical properties of the conjugates obtained and their specific activity were studied.

НА обладают высокоразвитой удельной поверхностью (около 250 м²/г) с широким набором функциональных групп. Модифицирование последних позволяет направленно управлять его физико-химическими и биологическими свойствами [1]. Одним из распространённых способов прививки БАВ на его поверхность является окисление поверхности наноалмаза и получение на ней карбоксильных групп, которые пригодны для карбодиимидного способа сшивки с БАВ, содержащих первичные аминогруппы. Другим способом является унифицирование поверхности

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-4306.2018.3).

НА с помощью восстановительной обработки (например, высокотемпературная обработка водородом) и дальнейшее ее активирование жидкофазным или газофазным хлорированием [2]. В дальнейшем хлор может быть замещен на аминогруппу [3], которая также может вступать в реакцию с карбоксильной группой БАВ методом карбодиимидного синтеза.

В работе были получены конъюгат НА с неорганической пирофосфатазой (РРаза) – ферментом, катализирующим гидролиз пирофосфат-аниона до фосфата [4]. Такой конъюгат может быть использован для лечения заболевания пирофосфатной артропатии – болезни отложения пирофосфата кальция в суставных хрящах. В нативном виде РРаза неустойчива и быстро разлагается при введении в организм.

Конъюгаты НА с неорганической РРазой были получены методом ковалентной прививки к аминированному наноалмазу. Максимальная загрузка фермента в полученных образцах составила $0,80 \pm 0,05$ и $0,60 \pm 0,02$ мг РРазы на 1 мг НА- NH_2 и ДНА- $\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, соответственно (табл. 1). Каталитическая активность полученных образцов РРазы была в среднем выше, чем нековалентно иммобилизованных. При ковалентной прививке на НА- NH_2 сохранялось до 65% активности фермента, тогда как на НА- $\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ – до 95%.

Таблица 1. Активность и количество фермента в конъюгате НА-пирофосфатаза.

Образец	Количество привитой РРазы, мг/мг НА	Активность конъюгата, МЕ/мг (% от исх.)
НА- NH -РРаза	$0,81 \pm 0,05$	141 (64%)
НА- $\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}$ -РРаза	$0,60 \pm 0,02$	212 (95%)

В работе был получен конъюгат НА с аминокислотой глицином, которая имеет анксиолитическое, антистрессорное, седативное, противогипоксическое, противоинсультное действие. Установлено, что спектр фармакологического действия глицина после его прививки на поверхность НА расширяется. Усиливаются фармакологические эффекты: конъюгат НА–глицин в 2 раза меньшей дозе по сравнению с глицином обладает более сильным и длительным седативным действием, не снижающимся в течение 24 ч. Конъюгат НА–глицин превосходит глицин по антидепрессивному эффекту, проявляющемуся в более высокой тяге крыс к жизни, сопоставимому с эффектом широко используемых в медицинской практике препаратов амитриптилина и флуоксетина. Конъюгат НА–глицин обладал противоинсультным действием и не только уменьшает смертность (с 70 до 40%), но и значительно снижал тяжелые последствия после гемморагического инсульта, имея при сниженной на

порядок дозе примерно одинаковую эффективность с препарата сравнения мексидола, используемого в медицине при инсультах (табл. 2).

Таким образом показана перспективность использования НА как носителя биологически активных веществ на примере фермента пирогосфатазы и аминокислоты глицина, конъюгаты которых показывают высокую фармакологическую активность.

Табл. 2. Влияние конъюгата НА-глицин (4 мг/кг, 7 дней) на гибель крыс после геморрагического инсульта.

Группа крыс	Количество погибших животных после операции по отношению к общему числу прооперированных животных в а.е. и в %							
	Время после операции, сут.							
	1		3		7		14	
	а.е.	%	а.е.	%	а.е.	%	а.е.	%
Интактные	0/10	0	0/10	0	1/10	10	0/10	0
Ложнооперированные	0/10	0	0/10	0	0/10	0	1/10	10
С геморрагическим инсультом	2/20	10	4/20	20	10/20	50*	14/20	70*
С геморрагическим инсультом + конъюгат НА-глицин, 4 мг/кг	0/10	0	2/10	20	3/10	30	4/10	40**
С геморрагическим инсультом + мексидол, 200 мг/кг	1/10	10	1/10	10	3/10	30	3/10	30*

- достоверность значений при $P \leq 0,05$ (точный критерий Фишера); ** - тенденция к достоверности при $P \leq 0,1$ (t-критерий Стьюдента).

Литература

1. Yakovlev R.Y., Solomatin A.S., Leonidov N.B., Kulakova I.I., Lisichkin G.V. Detonation diamond – A perspective carrier for drug delivery systems // Russian Journal of General Chemistry. 2014. V. 84 (2). P. 379-390.
2. Lisichkin G.V., Kulakova I.I., Karpukhin A.V., Yakovlev R.Y., Gerasimov A.Yu. Halogenation of detonation-synthesis nanodiamond surface // Mendeleev Commun. 2009. № 19. P. 309-310.
3. Yakovlev R.Y., Kulakova I.I., Leonidov N.B., Lisichkin G.V. Surface modification of detonation nanodiamond with ethylenediamine and hexamethylenediamine // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. P. 213-214.
4. Rodina E.V., Valueva A.V., Yakovlev R.Y., Vorobyeva N.N., Kulakova I.I., Lisichkin G.V., N.B. Leonidov. Immobilization of inorganic pyrophosphatase on nanodiamond particles retaining its high enzymatic activity // Biointerphases. 2015. V. 10 (4) P. 041005-1- 041005-12.

УДК 546.26;544.174.3

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОНЬЮГАТОВ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ¹

**Р.Ю.Яковлев¹, П.Г.Мингалев², А.С.Соломатин², Б.Л.Гарашенко¹,
М.К.Иванова¹, Ю.С.Бабеня^{1,3}, В.А.Корсакова^{1,3}, И.И.Кулакова²,
Н.Г.Селезнев⁴, Г.В.Лисичкин²**

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19; e-mail: yarules@yandex.ru

² Московский государственный университет им. Ломоносова, 119991, Москва, ул. Ленинские Горы, д.1

³ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

⁴ Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П.Павлова, 390026, г. Рязань, ул. Высоковольтная, д. 9

Обсуждается возможность использования детонационных наноалмазов (ДНА) как носителей в системах доставки веществ с противотуберкулезной активностью. Изучена возможность адсорбционной иммобилизации противотуберкулезного препарата II ряда амикацина и препарата I ряда пиразинамида на поверхности модифицированных наноалмазов в зависимости от функционального состава поверхности ДНА.

The possibility of using detonation nanodiamonds (DND) as carriers in the delivery systems of substances with anti-tuberculosis activity is discussed. The possibility of adsorptive immobilization of an anti-tuberculosis drug of the II series of amikacin and a drug of the I series of pyrazinamide on the surface of modified nanodiamonds was studied depending on the functional composition of the DND surface.

Важной проблемой современной медицины выделяют недостаточную эффективность и/или высокую токсичность сильнодействующих лекарственных веществ (ЛВ). Одним из способов ее решения предлагается создание систем их доставки на основе различных наночастиц для увеличения локальной концентрации активного компонента. При этом значительное внимание уделяют углеродным наноматериалам, среди которых особое место занимает детонационный наноалмаз (ДНА). Малый размер первичных частиц (4-6 нм) и легко химически модифицируемые функциональные группы на его поверхности,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 18-73-00336

наряду со способностью проникать через мембраны клеток, делают его привлекательным носителем для ЛВ [1]. Важным является изучение не только фармакологических свойств конъюгатов ДНА с ЛВ, но и влияния ДНА на живой организм на тканевом, клеточном и молекулярном уровне [2].

Иммобилизацию ЛВ на поверхности ДНА можно осуществлять путем как ковалентной прививки, так и адсорбции. Адсорбция не только проще технологически, но также за счет более слабого связывания молекул ЛВ с поверхностью ДНА способна приводить к более быстрому и полному их высвобождению из ДНА. Количество иммобилизованного таким образом на ДНА вещества может зависеть не только от химического состава поверхности ДНА, но и от ряда других факторов, включая особенности строения молекулы ЛВ, кислотность и состав среды. Создание систем доставки особенно актуально для таких сильнодействующих ЛВ, как противотуберкулезные препараты. В работе использовали пиразинамид (ПА) – широко применяемое противотуберкулезное соединение, имеющее относительно простую химическую структуру и амикацин (АМ) – аминогликозидный антибиотик с противотуберкулезной активностью II ряда.

Целью работы было осуществление адсорбции ПА и АМ на функционализированных ДНА в различных условиях, включая различный уровень pH и повышенную ионную силу раствора.

Для этого использовали предварительно функционализированные ДНА с тремя видами поверхности: гидрированной (ДНА-Н), карбоксилированной (ДНА-С(О)ОН) и амидированной (ДНА-С(О)NH₂). На их основе получали гидрозоли с одинаковым средним размером частиц, равным 70 нм.

Адсорбцию ПА на ДНА осуществляли смешиванием гидрозолей функционализированных ДНА с ПРА таким образом, чтобы концентрация ДНА в смеси составляла 300 мкг/мл, ПРА – от 5 до 200 мкг/мл. Показано, что адсорбционное равновесие устанавливается в течение 2 ч. После этого центрифугированием отделяли ДНА с адсорбатом и по снижению концентрации ПРА в супернатанте, определяемой спектрофотометрически ($\lambda_{\text{погл.}} = 268$ нм), оценивали количество адсорбированного ЛВ. Обнаружено, что адсорбция ПРА на ДНА-Н и ДНА-С(О)ОН практически не наблюдается. При этом внесение 0,15 моль/л NaCl, так же как изменение величины pH , равной 3 и 5, на адсорбцию не влияют. При повышении значения pH до 10 на ДНА-С(О)ОН адсорбируется до 0,4 масс.%, в то время, как на поверхности ДНА-С(О)NH₂ сорбируется до 1,0 масс.% ПРА. Следовательно, химически относительно инертная амидная группа на поверхности ДНА повышает адсорбционную иммобилизацию ЛВ, имеющих амидные группы.

Было установлено, что величина адсорбции амикацина на ДНА существенно зависит от природы поверхностных функциональных групп (рис. 1). Так, для карбоксилированного и гидрированного ДНА значение максимальной величины равновесной адсорбции амикацина составило 130 и 50 мг/г, соответственно. При этом количество необратимо сорбированного антибиотика оказалось равным 48 и 22 мг/г, соответственно [3].

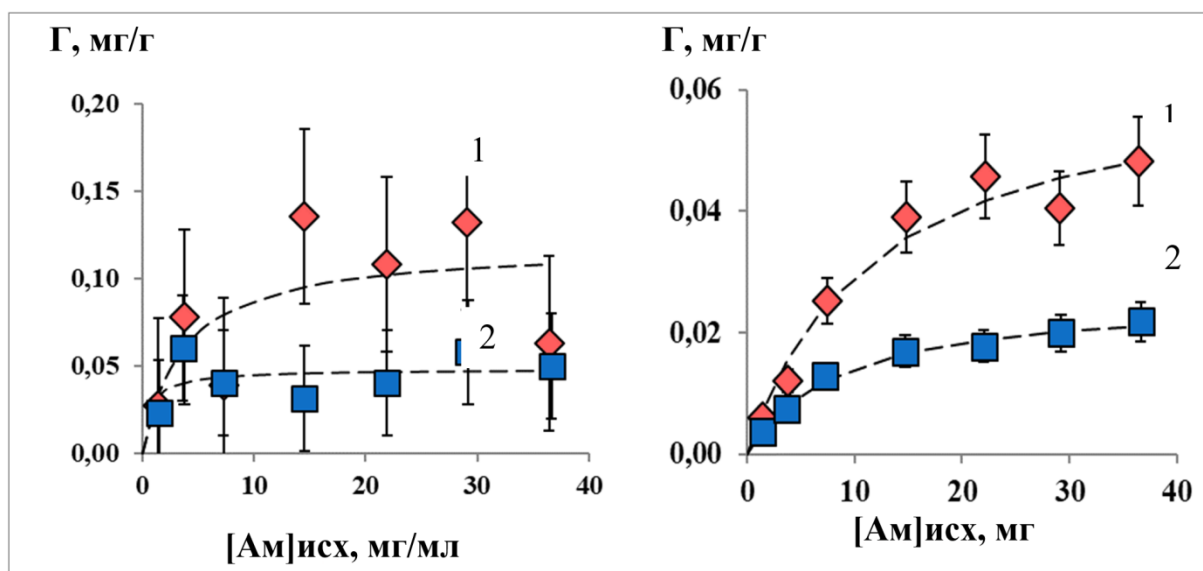


Рис. 1. Адсорбция амикацина на поверхности окисленного (1) и гидрированного ДНА (2): левый - изотермы равновесной адсорбции; правый - количество прочно связанного амикацина с поверхностью ДНА.

Таким образом были получены конъюгаты ДНА с иммобилизованными пиразинамидом и амикацином. Показано, что адсорбционное поведение противотуберкулезных веществ зависит от их химической структуры и функционального состояния поверхности наноалмаза.

Литература

1. Yakovlev R.Y., Solomatin A.S., Leonidov N.B., Kulakova I.I., Lisichkin G.V. Detonation diamond – A perspective carrier for drug delivery systems // Russian Journal of General Chemistry. 2014. V. 84 (2). P. 379-390.
2. Solomatin A.S., Yakovlev R.Y., Teplova V.V., Fedotcheva N.I., Kondrachova M.N., Kulakova I.I., Leonidov N.B. Effect of detonation nanodiamond surface composition on physiological indicators of mitochondrial functions // Journal of Nanoparticle Research, 2018. Vol. 20 (7). P. 201.
3. Lisichkin G.V., Kulakova I.I., Karpukhin A.V., Yakovlev R.Y., Gerasimov A.Yu. Obtaining Tritium-Labeled Amikacin and Its Adsorption Immobilization on Functionalized Nanodiamonds // Moscow University Chemistry Bulletin, 2018, Vol. 73, No. 3. P. 91-98.

УДК 546.26;544.174.3

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА
УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ¹****Торопченко Е.С.¹, Яковлев Р.Ю.¹, Гаращенко Б.Л.¹, Иванова М.К.¹,
Бабеня Ю.С.^{1,2}, Догадкин Н.Н.¹, Колотов В.П.¹**

¹ *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19; e-mail: yarules@yandex.ru*

² *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9*

В работе проанализирован примесный состав углеродных наноматериалов (УН) методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и гамма-активационного анализа (ГАА). Показано различие в элементном составе разных марок углеродных наноматериалов, в том числе в разных партиях одной марки. Обнаруженные примесные элементы в образцах углеродных наноматериалов находятся на уровне около 1% масс. Наиболее чистым образцом оказался оксид графена, наиболее загрязненным – наноалмаз, выделенный из шихты хромовой смесью. Показано внесение в образцы УН загрязнений Ti при обработке их суспензий ультразвуковым диспергатором с титановым наконечником.

In this paper, the impurity composition of carbon nanomaterials (CN) was analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and gamma-activation analysis (GAA) methods. The difference in the elemental composition of different grades of carbon nanomaterials, including in different batches of the same brand, is shown. The detected impurity elements in samples of carbon nanomaterials are at a level of about 1% by weight. Graphene oxide turned out to be the purest sample, while nanodiamond isolated from the mix material with a chromium mixture was the most polluted. The introduction of Ti contamination into the samples of CNs during the processing of their suspensions with an ultrasonic disperser with a titanium tip is shown.

В настоящее время основным направлением современной наномедицины и фармацевтической нанотехнологии является разработка систем доставки лекарственных веществ на основе наночастиц. Такие системы позволяют увеличить локальную концентрацию лекарства в органе-мишени, тем самым повышая его терапевтическое действие при одновременном снижении токсичности и побочных явлений. Уже описано

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 18-13-00413.

более 400 видов наночастиц, применяемых в качестве носителей лекарственных веществ, каждый из которых обладает своими достоинствами и недостатками. Интенсивно изучаются в этом качестве углеродные наночастицы: фуллерены, нанотрубки, графен и наноалмазы.

Применение углеродных наноматериалов в медицине требует строгого контроля их примесного состава в соответствии с требованиями, аналогичными для лекарственных средств. Контроль чистоты лекарственных субстанций и препаратов на их основе предусматривает оценку химических примесей и микробного загрязнения [1].

Контроль неорганических анионов осуществляется с целью оценки степени очистки УН, так как сами по себе они могут быть нетоксичными (хлориды, сульфаты, фосфаты). Определение катионов может быть необходимым из-за их токсичности. С этой целью в фармакопейные требования введен показатель «тяжелые металлы». Его вводят для ограничения содержания таких элементов как Pb, Hg, Bi, Sb, Sn, Cd, Ag, Cu, Mo, V, Ru, Pt, Pd. Обычно содержание тяжелых металлов не должно превышать 0,002 % [15].

Состав микропримесей исследованных наноструктурированных материалов определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и гамма-активационного анализа. Применение методов элементного и радиоаналитического анализа позволяет независимо подтверждать содержание элементов в образцах [2].

Радионуклидный состав образцов наноалмаза после их облучения на циклическом ускорителе электронов «Микротрон-Ст», представлен в таблице 1.

Таблица 1. Радионуклидный состав образцов облученных наноалмаза, определенный по наведенной активности соответствующих радиоизотопов.

Элемент	Ядерная реакция	Аналитические радиоизотопы*	Энергия основной линии, кэВ	T _{1/2}
Cl	γ, n	Cl-34m	145.7	32 мин
Ti	γ, p	Sc-47	159.4	3.349 сут
Cr	γ, n	Cr-51	320.0	27.7 сут
	γ, n	Cr-49	152.9	42.3 мин
Fe	γ, p	Mn-56	846.6	2.579 ч
Ni	γ, n	Ni-57	1377.6	35.6 ч
Zr	γ, n	Zr-89	909.2	78.4 ч
Nb	γ, n	Nb-92m	934.5	10.16 сут
Mo	γ, n	Mo-99	140.5; 739.7	66.02 ч
Sb	γ, n	Sb-122	564.1	2.681 сут
Ce	γ, n	Ce-141	145.5	32.5 сут
Eu	γ, n	Eu-152m	841.6	9.3 ч
Sr	γ, n	Sr-87m	388.4	2.8 ч
Mn	γ, n	Mn-54	834.8	312 сут

Для ИСП-МС готовили суспензии образцов в бидистиллированной воде с концентрацией 0,1 мг/л, к пробам добавляли индий в качестве внутреннего стандарта в ходе анализа. Использование суспензий для ввода образцов в плазму существенно ускоряет стадию пробоподготовки и сокращает продолжительность анализа в целом. Стабилизацию суспензий осуществляли несколькими способами: ультразвуковым диспергатором с титановым наконечником, перемешиванием на шейкере и вручную.

Проведен панорамный ИСП-МС анализ образцов наноматериалов. Найдено более 40 элементов-примесей, среди которых основными в образцах УН являются В, Al, Ti, Cr, Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Ba, Се и W. Суммарное содержание всех элементов в анализируемых образцах составляет 1000-5000 мкг/г. Наименее загрязненным образцом является оксид графена. Содержащиеся в нем примеси обнаружены на уровне фоновых количеств (0,05-0,5 мкг/г). Показано, что при обработке суспензий ультразвуковым диспергатором с титановым наконечником, возможно незначительное загрязнение проб УН несколькими элементами: Na, К, Al, Ti, Cu, Zn, Ba и Мо. Несмотря на долговременную неустойчивость суспензий в слабокислых средах (2% HNO₃), возможно получение воспроизводимых результатов и в подкисленных суспензиях, которые достаточно устойчивы на время проведения анализа.

Литература

1. Yakovlev R.Y., Dogadkin N.N., Kulakova I.I., Lisichkin G.V., Leonidov N.B., Kolotov V.P. Determination of impurities in detonation nanodiamonds by gamma activation analysis method // *Diamond and Related Materials*. 2015. V. 55 P. 77–86.
2. Syromyatnikov K.V., Levitan M.A., Kuzmina T.G., Toropchenova E.S., Zhilkina A.V. Geochemistry of sediments of the Holocene transgressive sequences of the Kara Sea // *Geochemistry International*. 2017. V. 55. P. 503-520.

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

*Председатель секции –
академик РАН Л.Б. Бойнович*

*Ученый секретарь –
Д.А. Попов*

УДК 544.03

ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛЁНКАХ ЖЕЛАТИНЫ ПРИ РАЗЛИЧНОМ КОНФОРМАЦИОННОМ СОСТОЯНИИ МОЛЕКУЛ.

Акимов Е.В.¹, Ломовской В.А.², Ломовская Н.Ю.²

¹ ФГБОУ ВО МИРЭА - Российский технологический университет (Институт
тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)

119571, Москва, Проспект Вернадского, д. 86; e-mail: Akimov@cozos.ru

² Лаборатория структурообразования в дисперсных системах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: lomovskoy49@gmail.com

Проведено изучение характерной особенности желатина, как биополимера, совершать конформационные переходы спираль-клубок. Методом измерения спектров внутреннего трения были получены температурные зависимости частоты и логарифмического декремента затухания, охарактеризованы пики диссипации энергии. Произведён расчёт дефекта модуля.

A study was made of the characteristic feature of gelatin, as a biopolymer, to perform conformational transitions of the spiral into a coil, by measuring the internal friction spectra, the temperature dependences of the frequency and the logarithmic damping decrement were obtained, and energy dissipation peaks were characterized. Calculation of the module defect has been performed.

Как известно характерным свойством водных растворов желатины является возможность изменять конформационное состояние в зависимости от температуры высушивания раствора. Конформационное состояние может изменяться по схеме спираль ↔ клубок. Установлено, что при температуре высушивания $T = +5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, кривые 3, 4) получают плёнки, состоящие в основном из молекул со спиральной конформацией, а при $T = +50^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, кривые 1, 2) структура будет включать глобулярные молекулы. Вследствие этого желатина представляет собой очень удобный объект исследования для выявления связи «структура, строение – физико-химические и физико-механические характеристики – синтез системы с заданными свойствами».

Для выявления заявленной связи, кроме метода внутреннего трения, использовались метод ИК спектроскопии.

Спектры внутреннего трения исследовались в режиме свободно-затухающих крутильных колебаний. Интервал температуры исследования составил $-150\text{ }^{\circ}\text{C} - +215\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данный режим позволяет исследовать диссипативные процессы, протекающие в структуре исследуемых образцов в их связи от температуры. Кроме температурной зависимости интенсивности диссипативных потерь (спектры внутреннего трения)

позволяет и определить частотно температурные зависимости модуля сдвига и дефект модуля ΔG . Данные исследования в свою очередь позволяют определить области локальной неупругости исследуемых систем, их отличия в зависимости от структуры, выявить влияние температуры высушивания на релаксационную однородность получаемых систем (плёнки желатины).

На полученных спектрах $\lambda = f(T)$ (рис. 1) наблюдается ряд пиков диссипативных потерь, налагаемых на фон внутреннего трения (сплошные линии 5, 6, 7). Каждый пик потерь соответствует локальной ограниченной подвижности определённых структурно-кинетических единиц, образующих систему. Совокупность структурно-кинетических подсистем образует всю систему желатины. Пики потерь на спектрах расположены в различных интервалах температур, что свидетельствует об определённой квазинеzáвисимости реакции элементов той или иной структурно-кинетической подсистемы на внешнее динамическое воздействие, выводятся все элементы системы из состояния механического и термодинамического равновесия.

Основным отличием в реологии желатины с $T = +5^\circ\text{C}$ и $T = +50^\circ\text{C}$ следует то, что на спектре для этих систем обнаруживаются дополнительные пики диссипативных потерь, которые зависят от конформационной структуры.

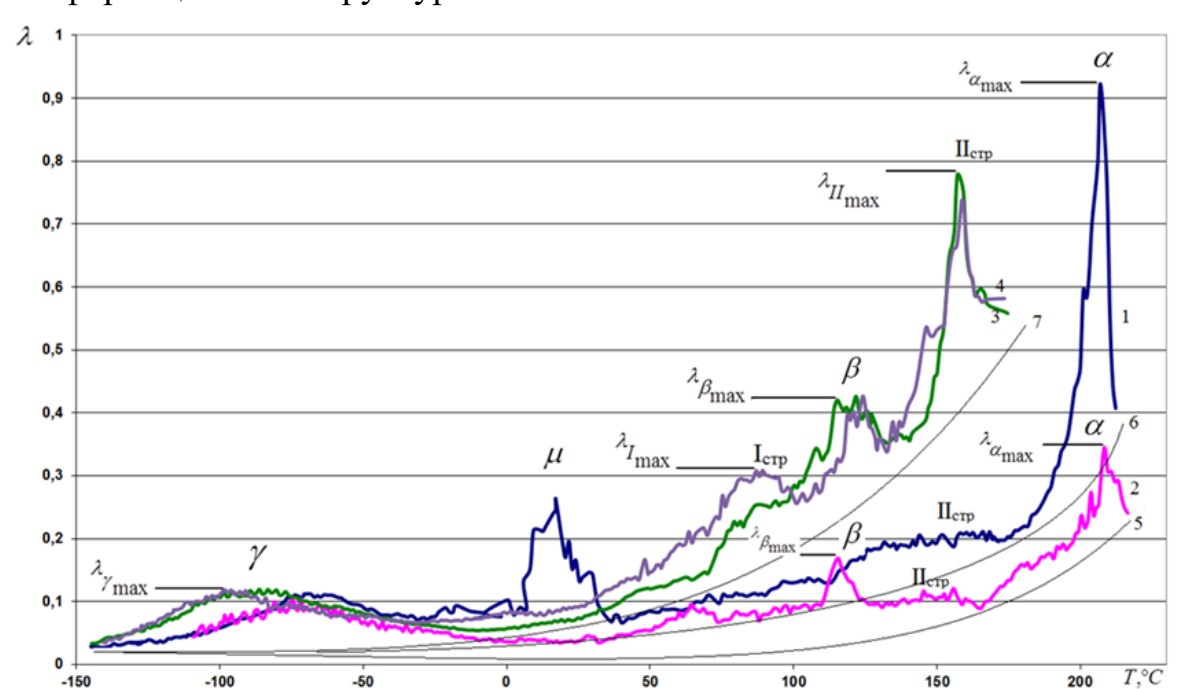


Рис.1. Спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ желатины ($M_w = 3.25 \times 10^5$) полученные в режиме затухающих крутильных колебаний (λ – логарифмический декремент).

По температурному изменению частот колебательного процесса, возбуждаемого в желатине при свободно-затухающих крутильных колебаниях может быть получена информация как о изменении

прочностных физико-механических характеристик (дефект модуля сдвига) так и о физико-химических характеристиках (фазовый переход 1 рода- кристаллизация) для этой цели в данной работе связывается изменение частоты колебательного процесса с модулем сдвига желатина в разных температурных интервалах, которое определялось по соотношению (1), где: G_ε - относительный дефект модуля сдвига, $f(T)$ - дефект частоты колебательного процесса при данной температуре.

В общем случае при возбуждении внутренних волн напряжений и деформаций возможно присутствие двух типов объёмных волн. Эти волны: -продольная и поперечная, отличаются друг от друга поляризацией колебаний относительно направления распространения волны.

Изменение модуля сдвига (соотношение 1) в области температур проявления диссипативного процесса релаксационной природы в виде пика потерь на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T)$ на рис. 1 пропорционально квадрату изменения частоты f^2 .

$$(G_\varepsilon)_i = \frac{[f(T)_1]^2}{[f(T)_2]^2}, \quad (1)$$

Установлено, что для диссипативных пиков потерь имеющих релаксационную природу дефект модуля является положительным, что ведёт к снижению прочностных характеристик образцов, а для диссипативных потерь, связанных с фазовыми превращениями структур (кристаллизация), модуль потерь имеет отрицательное значение что ведёт к упрочнению структуры.

УДК 532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ.¹

Акимова А.А.¹, Ломовской В.А.², Баленко П.В.¹

¹ ФГБОУ ВО МИРЭА - Российский технологический университет (Институт
тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)

119571, Москва, Проспект Вернадского, д. 86; e-mail: akimova@mirea.ru

² Лаборатория структурообразования в дисперсных системах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: lomovskoy49@gmail.com

Проведено исследование реологических характеристик 4-х % водного раствора поливинилового спирта, в зависимости от его молекулярной массы. Установлено, что на кривые течения водного раствора имеется две области неньютоновского течения при низкой скорости сдвига и одна область ньютоновская при более высоких скоростях.

The research of dependence of rheological characteristics of 4 % aqueous solution of polyvinyl alcohol on its molecular weight was made. It was found that there are two non-Newtonian flow at low shear rate at the flow curve of aqueous solution and there is one region a Newtonian region at higher shear rate.

Исследования реологических свойств водных растворов ПВС различных молекулярных масс в интервале концентраций от 4 до 15% масс. проводились на ротационном реометре Physica MSR 501 (Anton Paar) с рабочими узлами конус – плоскость и плоскость – плоскость в диапазоне постоянных скоростей сдвига от 10^{-3} до 10^3 с⁻¹ и периодических воздействий частот от 10^{-2} до 10^2 с⁻¹.

На рисунках 1-3 представлены полученные экспериментальные данные по кривым течения и спектрам внутреннего строения.

Исследования вязкостных характеристик водных растворах ПВС (4% мол.) для $M_w = 2.1 \cdot 10^4$ и $M_w = 8.1 \cdot 10^4$ (рис.1) показали, что интервал скоростей деформирования $\dot{\gamma}$ может быть разбит на три диапазона в зависимости от поведения вязкости, т.е. от $\eta = f(\dot{\gamma})$.

Первый диапазон частот аномального поведения частотной зависимости вязкости $\eta = f(\dot{\gamma})$ определен интервалом от 10^{-2} с⁻¹ до $\approx 3 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ (рис.1-а). В данном диапазоне частот наблюдается повышение

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 14-08-00806-а).

величины вязкости раствора от $\eta_0 \approx 0,16$ Па·с до $\eta_{\max} \approx 0,21$ Па·с для раствора $M_w = 2.1 \cdot 10^4$. Для раствора $M_w = 8.1 \cdot 10^4$ также имеет место дилатантное повышение величины вязкости от $\eta_0 \approx 0,093$ Па·с до $\eta_{\max} \approx 0,135$ Па·с.

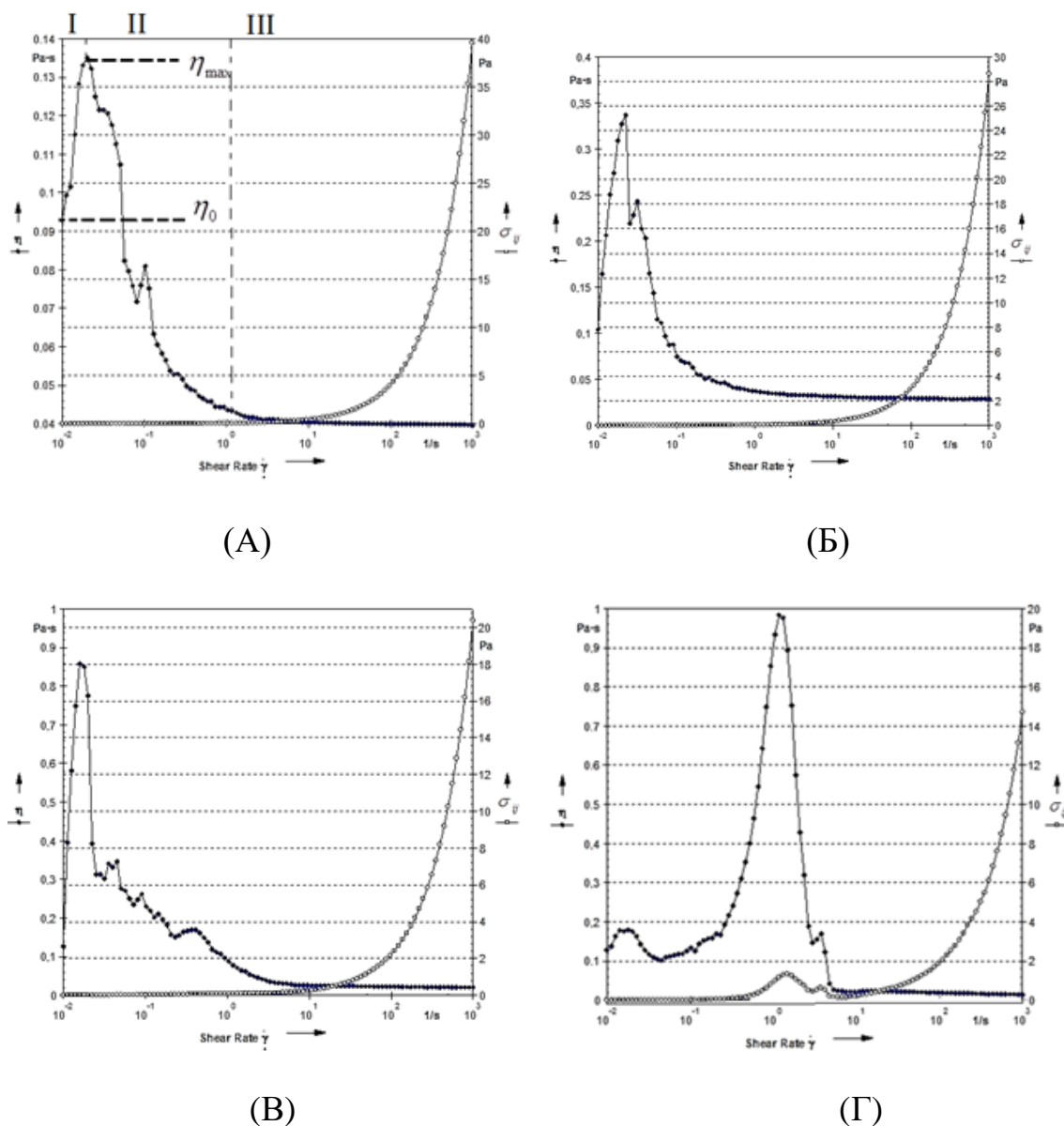


Рис. 1. Реологическая кривая $\eta = f(\dot{\gamma})$ для ПВС «MOWIOL» $M_w = 8.1 \cdot 10^4$ и зависимость напряжения сдвига $\sigma_{ij} = f(\dot{\gamma})$, при различных температурах: $T = 20^\circ \text{C}$ (а), $T = 30^\circ \text{C}$ (б), $T = 40^\circ \text{C}$ (в), $T = 60^\circ \text{C}$ (г). Концентрация 4%.

Второй диапазон частот неньютоновского поведения раствора, где $\eta \neq \text{const}$ определен интервалом от $\approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ до $\approx 8 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$, где величина вязкости η снижается от $\eta_{\max} \approx 0,21$ Па·с до $\eta_n \approx 0,015$ Па·с ($M_w = 2.1 \cdot 10^4$), где η_n – значение вязкости начала ньютоновского течения раствора. Для

раствора $M_w = 8.1 \cdot 10^4$ имеется такое же качественное поведение, но диапазон частот неньютоновского снижения вязкости $\eta = f(\dot{\gamma})$ значительно шире, чем для раствора с $M_w = 2.1 \cdot 10^4$ (рис.1-а). Этот диапазон равен от $3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ до $5 \cdot 10 \text{ с}^{-1}$.

Третий частотный диапазон от $\approx 1 \div 5 \text{ с}^{-1}$ до 10^3 с^{-1} , в котором рассмотренные растворы характеризуются ньютоновским характером течения, т.е. $\eta = \text{const}$.

Исследование реологических характеристик водных растворов ПВС различной молекулярной массы показало, что реологические кривые течения образуют область неньютоновского поведения в диапазоне скоростей сдвига от 10^{-2} с^{-1} до 10^2 с^{-1} . Вследствие того, что данный эффект возможен только в дисперсных системах, в работе рассматриваются вопросы структурообразования в системе ПВС - вода различной молекулярной массы с использованием метода динамического светорассеивания, проведенного на устройстве Zetasizer Nano ZS в интервале температур 10°C - 70°C , что соответствует области метастабильности на диаграмме состояния. Полученные экспериментальные данные по светорассеянию показали, что в системе поливиниловый спирт – вода содержатся нерастворенные частицы, которые изменяют свой размер при изменении температуры (рис.2).

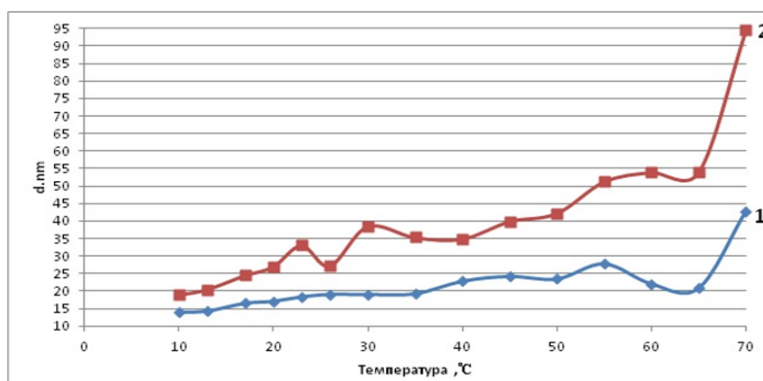


Рис.2. Зависимость размера частиц в системе ПВС - вода от температуры: Mowiol 5-88 4% ($M_w = 2.1 \cdot 10^4$); 2-Mowiol 47-88 4% ($M_w = 8.1 \cdot 10^4$)

Причем наблюдается определенная зависимость от молекулярной массы. Чем выше молекулярная масса, тем большего размера частицы обнаруживаются в дисперсной системе. Кроме того, установлено, что при повышении температуры размер дисперсных частиц увеличивается, что можно объяснить набуханием макромолекулы поливинилового спирта и вследствие этого увеличение в размере молекулярного клубка.

УДК 544

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ФТОРПОЛИМЕРОВ¹

Булатников Д. А.¹, Ягудин Л. Д.¹

¹ Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: bulat46@outlook.com

Механоактивация фторполимеров оказывает большое влияние на их реакционную способность, на структуру материала. Поэтому исследовано влияние механоактивации на структурные характеристики фторполимеров.

Mechanical activation of fluoropolymers has a great influence on their reactivity, on the structure of the material. Therefore, the effect of mechanical activation on the structural characteristics of fluoropolymers has been investigated.

Энергетические композиты являются новыми материалами, востребованными в ряде отраслей промышленности. Одним из факторов широкого использования энергетических композитов является наличие у них особенности, которая состоит в возможности управления их реакционной способностью. Возможно регулировать период индукции и скорость механохимического превращения. Один из факторов управления периодом индукции и скоростью механохимической реакции является механоактивация компонентов.

При проведении процесса механоактивации увеличивается реакционная способность компонентов за счет накопления структурных дефектов, увеличения кривизны поверхности, фаз. В связи с этим необходимо знать какие изменения происходят при механоактивации фторполимеров. Поэтому целью работы было исследование механоактивации фторполимера Ф-4ДМ и фторполимера Ф-4 марки «Флуралит», как одного из компонентов используемых энергетических композитов. Исследования влияния механоактивации на характеристики структуры материалов проводились методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии.

Механоактивация проводилась с помощью серийно выпускаемого лабораторного активатора АГО-2У, также использовался полупромышленный планетарный активатор «Активатор-4М». Рентгеновские дифракционные исследования микроструктуры порошков проводились на дифрактометрах системы Empyrean и Stoe Numbler G670. ИК – спектроскопический анализ проводился при помощи прибора марки Varian Scimitar 1000 FT.

С помощью рентгеноструктурного анализа механоактивированных порошков Ф-4ДМ было обнаружено снижение размеров области когерентного рассеяния кристаллитов и также обнаружено увеличение концентрации дефектов в кристаллической фазе активированного полимера. Ниже приведена дифрактограмма порошка Ф-4ДМ в области углов $0 \dots 100^\circ$.

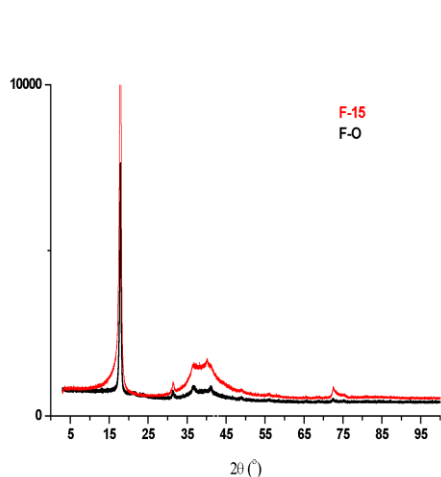


Рис. 1 Порошкограммы образцов фторполимера Ф-4ДМ в области углов $0 \dots 100^\circ$: исходный — черная линия; красная линия — после механоактивации в течение 15 мин.

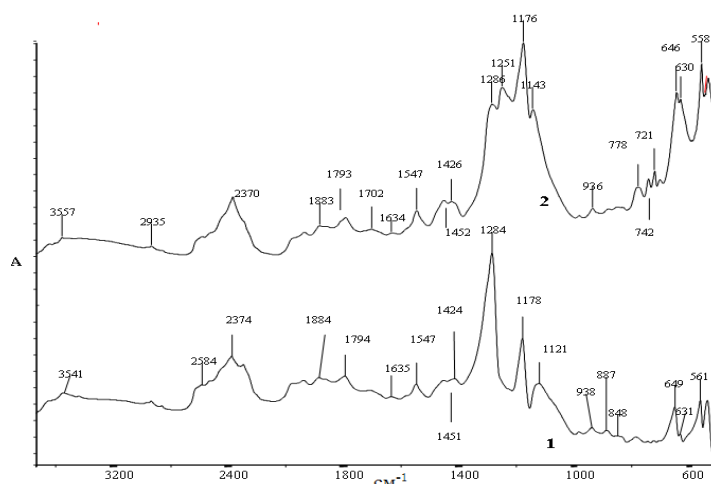


Рис. 2 ИК — спектры исходного (1) и механоактивированного (2) порошка.

ИК — спектроскопический анализ проводился для выяснения вопроса о возможном разрыве связей углерод-углерод (увеличения количества концевых групп) при механоактивации. Анализ ИК — спектров показал, что количество концевых групп не изменяется после процесса механоактивации. Следовательно, можно говорить о том, что при механоактивации фторполимера не происходит его деструкции. Сопоставление спектров политетрафторэтилена до и после механоактивации показало их почти полную идентичность в наиболее представительной для фторопласта области длин волн (от 1400 до 3200 см^{-1}). Ниже приведен ИК — спектр порошка фторполимера.

Можно сделать вывод о том, что при механоактивации фторполимеров значительно увеличивается концентрация дефектов в кристаллической фазе. Различия ИК-спектров порошка фторполимера до и после активации обусловлены только необратимыми деформационными изменениями на мезоуровне за счет разупорядочивания частиц.

УДК 544

МЕТОДЫ МАЛДИ/ПАЛДИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНЫХ И МЕДНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Доржинов А.Ю.^{1,2}, Пыцкий И.С.¹

¹ Лаборатория физических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

e-mail: ale-dorzhinov@yandex.ru.

² 109428, РФ, г. Москва, 1-й Институтский проезд, дом 5, ФГБНУ «ФНАЦ ВИМ»

Методы масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией и поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией были применены для изучения химии поверхности металлических образцов. В работе были исследованы образцы металлов до и после натуральных испытаний на коррозионной станции.

Mass spectrometry methods with Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization and Surface Assisted Laser Desorption/Ionization were used to study the surface chemistry of metal samples. Metal samples were studied before and after full-scale tests at the corrosion station.

Изучение поверхности металлов дает очень важную информацию о структуре, прочности и дальнейшей пригодности к работе материалов в различных условиях.

Наиболее новыми, экспрессными и перспективными методами исследования химии поверхности являются методы матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации и поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ/ПАЛДИ). На сегодняшний день эти методы широко используются для изучения поверхностей биологических объектов. Также при помощи метода МАЛДИ/ПАЛДИ изучается химия и морфология поверхности конструкционных материалов и ее изменение в процессе эксплуатации [1].

В работе были исследованы образцы металлов до и после натуральных испытаний на коррозионной станции. При изучении поверхности медных образцов до коррозии наблюдаются кластеры солей меди. После атмосферной коррозии обнаруживаются кластеры углерода, которые образовались на поверхности в результате восстановления органических соединений в процессе контакта с атмосферой. При изучении стальных образцов чётко выделяются кластерные ионы, образованные оксидами железа. Ион 73 – FeOH, 128 – Fe₂O, 145 – FeO*FeOH, 217 – Fe₂O₂*FeOH. Далее следуют кластерные ионы оксидов железа с последовательным присоединением молекулы FeO. Самый крупный кластер с массой 578 Да

соответствует кластеру оксида железа со стехиометрической формулой $\text{Fe}_7\text{O}_7 \cdot \text{FeOH}$. Следует отметить, что в случае с образцами стали с использованием метода МАЛДИ можно довольно точно определить относительную степень коррозии по количеству и молекулярной массе кластеров [2]. Это подтверждается и тем, что не удалось зарегистрировать масс-спектры оксидов железа с образцов стали не подвергавшейся коррозии. Показана возможность использования метода МАЛДИ/ПАЛДИ для исследования поверхности металлов после воздействия атмосферной коррозии. Приведено сравнение спектров, получающихся в режиме МАЛДИ/ПАЛДИ, для образцов меди и стали. Показано, что коррозионные воздействия приводят к изменениям в спектрах, которые могут быть использованы для идентификации продуктов коррозии. Обнаружены вещества с известной коррозионной активностью, такие как хлорид ион и уксусная кислота.

Литература

1. Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Белова А.С., Буряк А.К. Обнаружение нитробензойных кислот и их солей на поверхностях конструкционных материалов методом масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73. № 1. С. 46-51.
2. Ярцев С.Д., Пыцкий И.С., Зенкевич И.Г., Буряк А.К. Хроматографическое и масс-спектрометрическое исследование поверхностей конструкционных материалов после контакта с 1,1-диметилгидразином // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 6. С. 536-544.

УДК 544

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ КОМПОНЕНТОВ И ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИТОВ¹

Котова О.А.¹, Малкин А.И.¹, Попов Д.А.¹

¹ Лаборатория физико-химической механики и механохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail:
angelochek131313@yandex.ru

Проведено исследование влияния механоактивации порошков металлов на характеристики надатомной структуры материалов. В результате механоактивации показано, что у большинства исследованных металлов сжимающие напряжения кристаллов, а у титана – растягивающие.

The study of the effect of mechanical activation of metal powders on the characteristics of the subatomic structure of materials are conducted. As a result of mechanical activation, it is shown that most of the studied metals have compressive stresses, but titan have tensile stresses.

Перспективным направлением развития порошковой металлургии, создания новых композиционных материалов и развития СВС-технологий является использование механоактивированных порошковых смесей. Метод механоактивации позволяет управлять физико-механическими и физико-химическими характеристиками в широких пределах. Однако для этого необходимо исследовать влияние механоактивации на характеристики структуры материалов.

Исследование проводилось стандартными методами рентгеновской дифрактометрии. Дифрактограммы порошковых образцов (CuK_α -излучение, длина волны 0,15406 нм) снимались на дифрактометре Stoe Number G670 в области углов $3...100,5^\circ$. Исследовалось влияние продолжительности механоактивации на структуру порошков вольфрама, алюминия, магния, титана определялись по формуле Дебая-Шерера.

Из приведенных на рисунке 1 результатов оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) видно, что для всех металлических порошков размер ОКР значительно уменьшается при времени активации до 15...20 минут. Механоактивация в этом временном диапазоне приводит к измельчению характерных элементов надатомной структуры (блоков мозаики). С увеличением времени обработки размер ОКР изменяется немонотонно – имеет место динамическая рекристаллизация.

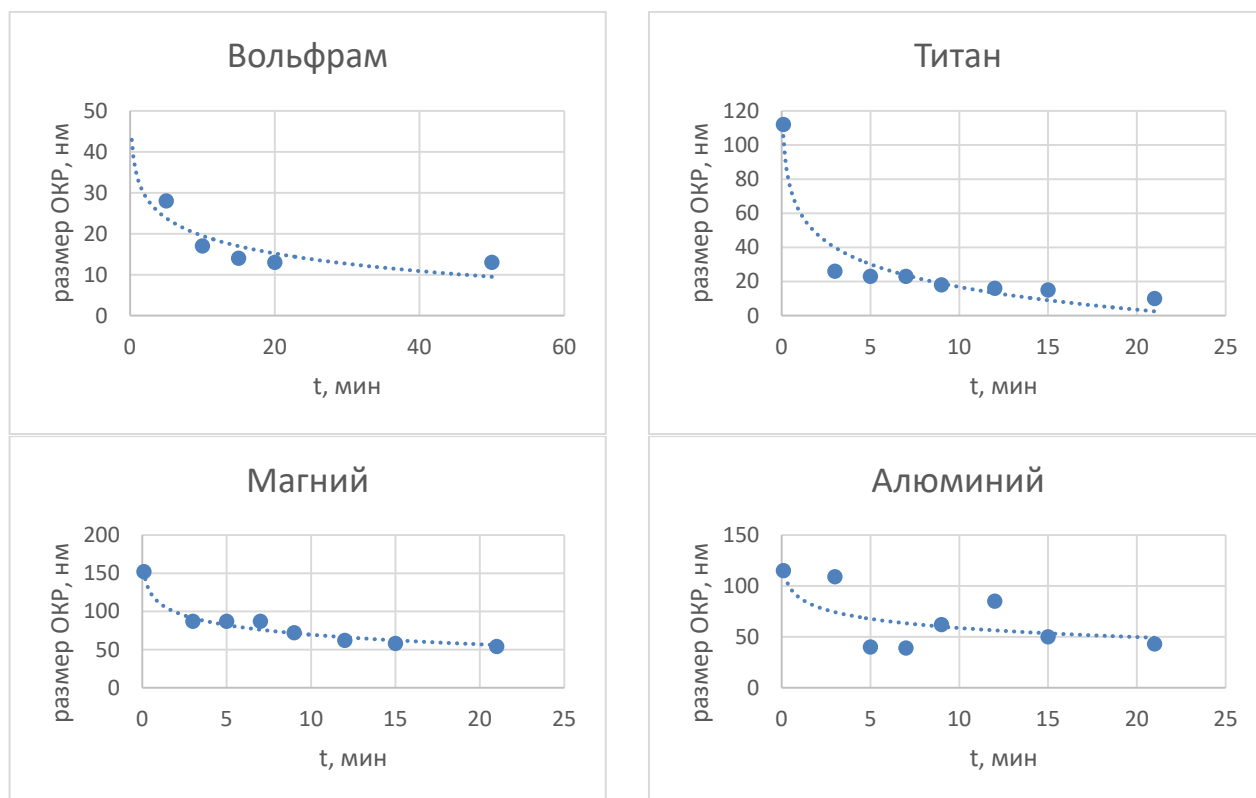


Рисунок 1 – Средние размеры ОКР образцов W, Mg, Ti, Al (результаты измерений при комнатной температуре)

На рисунке 2 представлены данные изменения параметров решеток алюминия и вольфрама от времени активации.

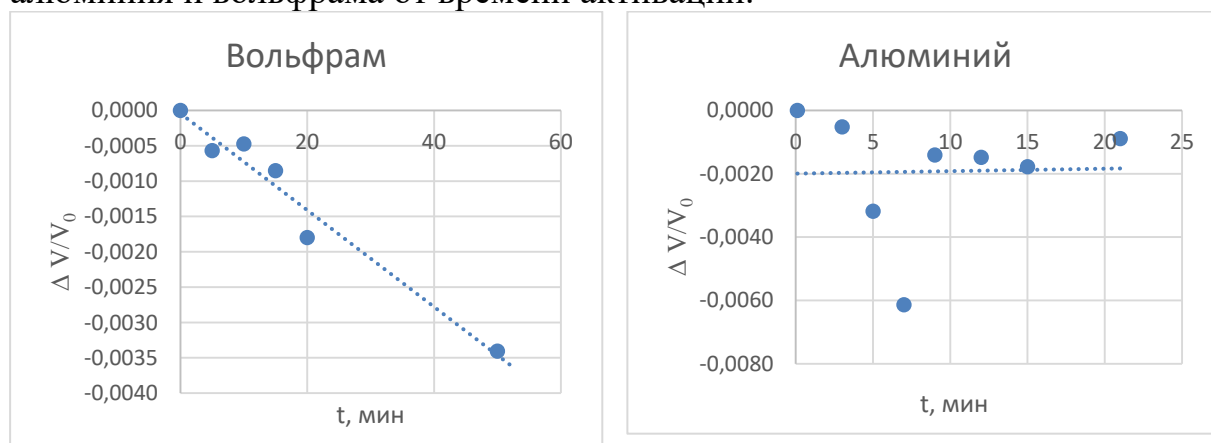


Рисунок 2 – Изменение объема элементарной ячейки от времени активации для алюминия и вольфрама

По результатам оценки изменения параметра решетки алюминия при времени активации в интервале 5...10 минут, сжимающие напряжения возрастают до 240...500 МПа. Для вольфрама также наблюдается резкое уменьшение постоянной решетки, чему отвечает весьма высокий уровень напряжений в нанокристаллитах. При времени активации вольфрама 5 и 10 минут характерные сжимающие напряжения составляют соответственно около 200 и 450 МПа. Поскольку средние по объему частицы порошка

напряжения должны быть равны нулю, а общий объем зернограничной фазы много меньше суммарного объема нанокристаллитов, уровень эффективных растягивающих напряжений в границах зерен должен быть выше приведенных оценок, что свидетельствует о чрезвычайно большой величине свободного объема в границах зерен и, следовательно, об их сильно неравновесном состоянии.

Результаты оценки объема элементарной ячейки для металлов с ГПУ решеткой приведены на рисунке 3.

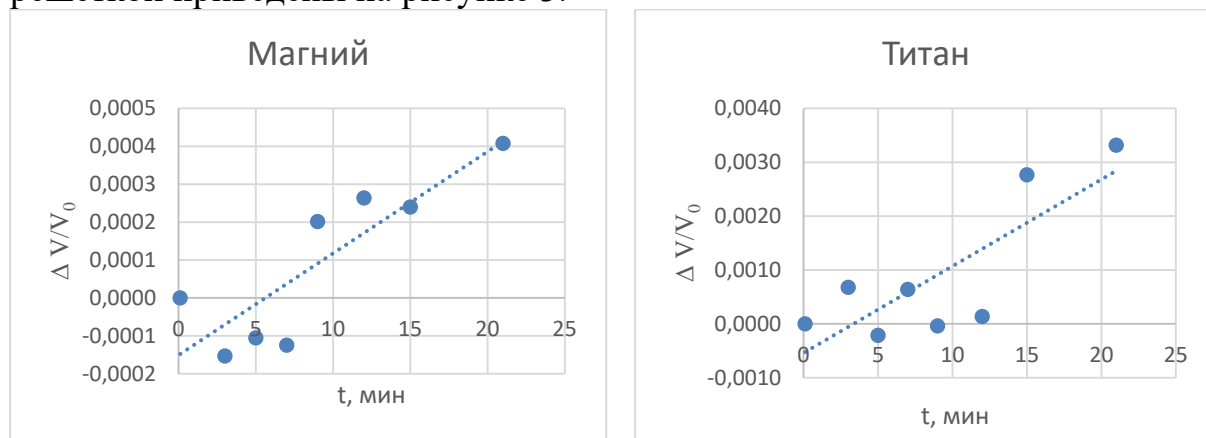


Рисунок 3 – Изменение объема элементарной ячейки от времени активации для магния и титана

Видно, что со временем активации изменение объема элементарной ячейки магния сравнительно невелико, напряжения по абсолютной величине не превышают 15 МПа (порядка погрешности измерений). При активации титана продолжительностью более 7 минут наблюдается существенное увеличение объема элементарной ячейки. Такому увеличению соответствуют характерные растягивающие напряжения, составляющие 290 МПа и 370 МПа соответственно для времени активации 15 и 21 мин. Причины наличия растягивающих напряжений ГПУ ячейки титана требует дополнительных исследований.

Выражаем благодарность д.ф.-м.н. Ширяеву А.А. и центру коллективного пользования ИФХЭ РАН.

УДК 544

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ НА ОГНЕСТОЙКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА¹

Кривенченко Д.С.¹

¹ Лаборатория физико-химической механики и механохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: krivenchenko.dima@mail.ru

Проведены исследования антипиреновых свойств образцов созданных на основе полипропилена и модифицированных органическими веществами слоистых двойных гидроксидов.

Studies of antiperene properties of samples based on polypropylene and organic modified layered double hydroxides have been conducted.

Приоритетным направлением развития науки и промышленности является широкое внедрение полимерных материалов во все сферы деятельности человека. Ввиду уникальности свойств полимеров они используются в авиа- и судостроении, электротехнической промышленности, для изготовления композиционных материалов, автомобильном транспорте. В связи с высокой экологичностью чистого полипропилена (ПП), он служит отличным материалом для изготовления труб, пленок и листов. Однако высокая скорость горения, легкая воспламеняемость, образование капель расплава, высокое дымо- и сажевыделение являются весомыми недостатками изделий из полимеров. Пожары, обусловленные воспламенением и горением полимерных материалов, наносят значительный материальный ущерб и приводят к человеческим жертвам. Чаще всего смерть наступает не от ожогов, а в результате выделения токсичных продуктов горения полимерных материалов.

Для более безопасного использования изделий на основе полимерных материалов, необходимо увеличить их огнестойкость. Основа всех методов повышения огнестойкости сводится к ингибированию реакций в пламени, ингибированию реакций разложения конденсированной фазы, изоляции топлива от воздействия источника тепла/огня, изоляции пламени от окислителя, охлаждению конденсированной фазы полимера, изменению направленности химических реакций в конденсированной фазе в сторону снижения количества выделяющихся горючих газов, срыв пламени.

Одним из перспективных направлений повышения огнестойкости является введение слоистых гидроксидов в качестве антипиренов. Они

обладают рядом уникальных свойств, таких как экологичность, простота получения и возможность модификации.

Таким образом, целью работы является: синтез и исследование СДГ, их модификация ПАВ, а также создание композиционных наноматериалов на основе ПП, содержащих полученные наночастицы в качестве замедлителей термического разложения и горения.

Для синтеза СДГ был выбран метод контролируемого осаждения из раствора. После процесса совместного осаждения проведено термическое старение осадка для повышения кристалличности конечного продукта. Несмотря на имеющиеся недостатки, метод осаждения из раствора является самым подходящим, т.к. поддается масштабированию, следовательно, может быть использован для получения большого количества конечного продукта, а также позволяет получать СДГ практически любого состава.

Слоистые двойные гидроксиды, как и другие неорганические соединения, характеризуются гидрофильными свойствами. При использовании СДГ в качестве компонентов для создания полимерных композиционных наноматериалов на основе неполярных полимеров возникают проблемы, связанные со сродством гидрофобной полимерной матрицы к гидрофильной добавке (СДГ). Эта проблема может быть решена путем модификации слоистых двойных гидроксидов различными органическими веществами. Модификация слоистых двойных гидроксидов увеличивает межслоевое расстояние, что способствует лучшему распределению добавки в полимерной матрице. В работе были изучены влияние степени расслоения на огнестойкие свойства композиционного наноматериала на основе олеата натрия. Модификацию СДГ проводили с целью расширения межслоевого пространства (галерей) и придания гидрофобных свойств. В качестве модификатора использовали олеат натрия ($C_{17}H_{33}COONa$).

В работе с помощью термогравиметрического анализа проводили исследование температур начала разложения образцов СДГ. Для образцов СДГ, модифицированных олеатом (рис. 10, б и г), потеря абсорбированной воды начинается при более высокой температуре (около $100^{\circ}C$). Наибольшая потеря массы наблюдается на третьей ступени разложения при температуре порядка $250^{\circ}C$, что сопровождается значительным тепловым эффектом и свидетельствует о разложении органических добавок и дальнейшей дегидратации образцов. Таким образом, из данных, полученных методом ТГА можно сделать вывод, что добавление СДГ может быть эффективным для улучшения огнестойких свойств полипропилена, температура плавления которого составляет $160-170^{\circ}C$.

Далее были получены композиционные материалы на основе ПП. ПП является неполярным полимером и при комнатной температуре не

растворяется ни в одном из известных растворителей. Поэтому композиты получали экструзионно при температуре 220°C.

Одним из главных факторов улучшения физико-химических свойств полимерного композита является равномерное распределение наночастиц СДГ по всему объему. Исследование проводилось методами атомно-силовой микроскопии. Топография композитов сильно различается в зависимости от добавленного СДГ и его процентного содержания, но теоретически, при добавлении модифицированного олеатом СДГ распределение должно улучшаться, а шероховатость приближаться к чистой пленке ПП. Однако, такого распределения получено не было. Это объясняется тем, что на поверхности присутствуют оксиды и гидроксиды, которые образовались при синтезе СДГ.

Устойчивость полимерных материалов к действию высокой температуры определяется величиной образующегося карбонизированного остатка, который представляет собой коксовую «шапку». Увеличения этого параметра материала является одним из способов повышения огнестойкости полимеров. Образующийся кокс снижает выход горючих продуктов в газовую фазу, т.к. углерод остается в твердой фазе и не попадает в зону горения, что приводит к значительному снижению выделяющегося количества тепла. В работе было проведено исследование влияния композиции из полифосфата аммония и борат цинка на огнестойкие свойства композиционных материалов на основе ПП. Были определены значения кислородного индекса, коксового числа, скорости горения согласно ГОСТ 12.1.044 – 89, ГОСТ 19932-99 и ГОСТ 21207-81, соответственно.

В работе были синтезированы и охарактеризованы СДГ, содержащие катионы Zn и Al. Проведена их модификация ПАВ. Характеристика полученных соединений осуществлялась методами РФА и ТГА. Разработаны полимерные композиции на основе СДГ. Установлено, что введение исследуемых частиц в полимерный материал положительно влияет на его огнестойкие характеристики. Определены величины: коксовый остаток, кислородный индекс, скорость горения.

УДК 543.544, 544.08

**ПРЕДСКАЗАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ ДЛЯ ХРОМАТО-МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ****Матюшин Д.Д.**

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

Показан новый способ предсказания параметров удерживания органических молекул и новый способ предсказания фрагментации ионов при использовании масс-детектора. Используются методы молекулярной динамики и искусственные нейронные сети. Продемонстрирована возможность использования подхода в метаболомике.

A new ways to predict the chromatographic retention and mass-spectral fragmentation are shown. Artificial neural networks and deep learning techniques are used. A possible metabolomics usage is demonstrated.

При проведении нецелевого анализа сложных смесей, в том числе, при исследованиях метаболома, часто невозможно однозначно отнести пик на хроматограмме тому или иному соединению. Базы данных масс-спектров так же не всегда позволяют надежно идентифицировать соединение ввиду очень высокого сходства масс-спектров для многих соединений. Кроме того, далеко не все вещества присутствуют в базах данных. Так в библиотеке спектров NIST присутствует несколько сот тысяч масс-спектров, в то время как все множество описанных органических соединений исчисляется миллионами.

В связи с этим разработка теоретических методов расчета хроматографических и масс-спектральных данных очень важна, это позволяет подтвердить или опровергнуть принадлежность пика на хроматограмме к тому или иному соединению, путем сравнения рассчитанных и наблюдаемых характеристик.

Нейронные сети последние годы активно применяются для анализа данных и предсказания различных параметров. Этот метод обладает исключительно большим потенциалом, применяясь в работах по компьютерному зрению, распознаванию речи и изображений, для предсказания биологической активности и свойств химических соединений, при разработке лекарств. К недостаткам этого метода можно отнести лишь то, что для подбора эмпирических параметров (весов в нейронной сети) требуется чрезвычайно большой набор

экспериментальных данных. И лишь после того как параметры подобраны, нейронные сети начинают давать надежные результаты. Однако современные базы данных органических молекул позволяют использовать этот метод.

В ходе данной работы метод искусственных нейронных сетей был применен для предсказания фрагментации органических молекул при ионизации электронным ударом непосредственно на основе структуры молекул, показано, что верное предсказание состава образующихся фрагментов достигается для большинства рассмотренных молекул.

Так же с помощью молекулярно-статистического метода и методов машинного обучения выполнены предсказания характеристик удерживания для разных классов соединений и условий хроматографирования. Коэффициенты корреляции для корреляционных зависимостей между вычисленными и экспериментально наблюдаемыми величинами превышают 0.9.

Показана применимость данных методов к анализу сложных смесей соединений, в том числе для метаболомного анализа. Использована база данных Human Metabolome Database (HMDB).

УДК 543.544.5.068.7, 543.51, 543.429.23, 54.061, 615.917

**ИЗОМЕРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТРИАЗОЛОВ КАК НОВЫЕ
ТОКСИЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-
ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА****Милюшкин А.Л.**

*Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-
спектрометрии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: lex-miles@yandex.ru*

Была изучена смесь, образующаяся в процессе утилизации ракетного горючего, содержащая НДМГ и продукты его трансформации. С помощью препаративной ВЭЖХ были выделены в чистом виде 5 соединений, структура которых была установлена с помощью ЯМР и tandem mass-спектрометрии. Была предварительно изучена цитотоксичность.

A waste product containing UDMH and it's derivatives was studied. Five UDMH degradation products were isolated by means of preparative HPLC. The structure was confirmed by NMR and tandem mass-spectrometry. The cytotoxicity has been preliminarily studied.

Несимметричный диметилгидразин (1,1-диметилгидразин, НДМГ) является широко используемым в России компонентом ракетного топлива. Наряду со значительными преимуществами по сравнению с другими видами топлива, НДМГ является высокотоксичным веществом, представляющим значительную опасность для окружающей среды. НДМГ обладает высокой реакционной способностью и образует большое количество возможных продуктов трансформации при контакте с кислородом воздуха, водой и другими веществами. Некоторые из них, такие как *N*-нитрозодиметиламин, тетраметилтетразен и 1-метил-1*H*-1,2,4-триазол являются высокотоксичными и канцерогенными соединениями, даже более опасными, по сравнению с самим НДМГ.

Это соединение попадает в окружающую среду при падении использованных ступеней ракет-носителей, в ходе заполнения и слива топливных баков и аварийных проливов. Существуют также риски попадания в окружающую среду при хранении, перемещении топлива и отмывке резервуаров. Очистка емкостей, в которых хранился НДМГ, производится путем многократной их промывки водой с последующей ликвидацией смывов путем полного сжигания. Из-за цикличности работы дожигающего оборудования отходы, содержащие НДМГ, подвергаются длительному хранению при контакте с кислородом воздуха. В результате образуется сложная смесь, содержащая множество продуктов окислительной трансформации несимметричного диметилгидразина.

В качестве объекта данного исследования выступала смесь, образовавшаяся в результате долгого неконтролируемого хранения промывных вод, образовавшихся после очистки резервуаров с НДМГ.

Для того чтобы определить качественный состав исследуемой смеси образца, выполнили анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией. На масс-хроматограммах наблюдаются две серии пиков с высокой интенсивностью с сигналами ионов $[M+H]^+$ с $m/z \sim 154$ Да и $m/z \sim 224$ Да. Соединения с указанными значениями целочисленной массы ранее не упоминаются среди продуктов трансформации НДМГ. Используя точные значения масс этих ионов, определенные с погрешностью не более 0.0003 Да, было установлено, что исходная смесь содержит три изомера с брутто-формулой $C_6H_{11}N_5$ и два с брутто-формулой $C_9H_{17}N_7$.

Обнаруженные две группы изомеров выделяли с помощью многократной переочистки методом препаративной ВЭЖХ. Структуры изомеров были установлены с помощью тандемной масс-спектрометрии высокого разрешения и ядерного магнитного резонанса. Было установлено, что данные соединения представляют собой все возможные *N,N*-диметиламинометилиденаминозамещенные 1,2,4-триазолы (с учетом обеих таутомерных форм) с одним или двумя заместителями у ароматических атомов углерода и с метилом у атома азота. Обнаруженные соединения не описывались ранее в каких-либо литературных источниках.

Были оценены концентрации этих соединений в исходной смеси и их количество, выделенное в чистом виде. Предварительно оценена степень их токсичности на основе МТТ-теста в отношении клеток HeLa. Цитотоксичность выделенных соединений была найдена соизмеримой с цитотоксичностью НДМГ или выше.

УДК 543.544

**УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И НАПРАВЛЕНИЙ РАСПАДА
МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ АМИНОКИСЛОТ С
МЕДЬЮ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ИОНИЗАЦИИ
ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЕМ****Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К.***Лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-
спектрометрии ИФХЭ РАН,**119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: ivanpic4586@gmail.com*

Проведено исследование кластерообразования аминокислот в присутствии сульфата меди. Обнаружено, что образуется широкий ряд смешанных кластеров аминокислот с медью. Для надёжного установления структуры кластеров и исследования направлений их распада использовали методы тандемной масс-спектрометрии.

The cluster formation of amino acids in the presence of copper sulfate was studied. It was found that a wide range of mixed amino acid clusters with copper is formed. For a reliable establishment of the cluster structure and the investigation of the directions of their decay, the methods of tandem mass spectrometry were used.

Работа направлена на получение смешанных кластерных ионов аминокислот с солями меди мягкими методами ионизации. В работах авторов было показано, что молекулы аминокислот способны образовывать агрегаты, стабилизированные d-металлами. В частности, такие кластеры могут образовываться в присутствии солей серебра [1-2]. В настоящей работе показано, что наиболее крупные кластерные ионы могут быть получены при использовании метода ионизации электрораспылением. Показано, что при ионизации аминокислот (лейцина, аланина, пролина, тирозина, триптофана) в присутствии солей меди образуются кластерные ассоциаты массой до 1500 Да. Также обнаружено, что образование кластерных ионов сильно зависит от природы аминокислоты и полярности заряда в кластере.

Для подтверждения структуры полученных кластеров впервые использован метод тандемной масс-спектрометрии с фильтрацией и принудительным распадом выбранного кластера. Также исследованы основные направления распада и наиболее стабильные структуры смешанных кластерных ионов. Установлено, что многие полученные ионы достаточно стабильны в условиях масс-спектрометрического эксперимента и могут быть использованы для получения более крупных кластерных образований, в том числе наноструктур.

Литература

1. Iartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // Surface innovations. 2018. Vol. 6. № 4-5. P. 244-249.
2. Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // Colloid Journal. 2018. Vol. 80. № 4. P. 427-438.

УДК 544

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОрБЕНТАХ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ

Матюшин Д.Д.¹, Милюшкин А.Л.¹, Буряк А.К.¹

¹ Лаборатория ФХОХиХМС ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: dm.matiushin@mail.ru

Было выполнено моделирование адсорбции на поверхности модельного углеродного сорбента различными методами молекулярной механики: классическими и полуэмпирическими квантовыми. Были изучены перспективы применения таких расчетов для предсказания времен удерживания в условиях газовой и жидкостной хроматографии.

Теоретическое моделирование адсорбции на хроматографических сорбентах может быть использовано для предсказания времен удерживания и порядка элюирования изомеров. Это, в свою очередь, может быть использовано для отнесения пиков на хроматограммах и подтверждения структуры веществ, путем сравнения рассчитанных и экспериментально наблюдаемых характеристик.

Наиболее развит подобный подход для графитированной термической сажи (ГТС) в качестве сорбента и условий газовой хроматографии. Моделирование (расчет константы адсорбции) выполняется в классическом приближении с помощью молекулярно-статистического метода (аналитическое вычисление конфигурационных интегралов). Недавно был разработан вариант молекулярно-статистического метода для конформационно нежестких молекул [1]. При этом используется алгоритм Метрополиса.

Однако молекулярно-статистические методы с учетом внутреннего вращения по-прежнему не позволяют правильно предсказывать параметры удерживания для всех систем. Для молекул с полярными функциональными группами (азотсодержащими и кислородсодержащими) наблюдается значительная разница между предсказанным и наблюдаемым удерживанием. Кроме того, было показано, что для систем, содержащих несколько бензойных колец молекулярно-статистический метод с учетом внутреннего вращения не дает верных результатов.

В рамках данной работы были исследованы возможные причины различия между экспериментальными и теоретически предсказанными константами Генри адсорбции на ГТС и созданы методы расчета, пригодные для дифенильных систем. Для производных дифенила и таких соединений как полифенилалканы важно правильно оценивать внутреннюю энергию невыгодных (в газовой фазе) конформаций, так как

поверхность графита стабилизирует в адсорбированном состоянии конформации с меньшим углом между бензойными кольцами. Были рассмотрены различные классические формулы для оценки внутренней энергии и квантовые полуэмпирические методы. Было показано что использование молекулярно-статистического метода с учетом внутреннего вращения и метода АМ1 для оценки внутренней энергии сорбата позволяет весьма точно предсказывать время удерживания для полихлорбифенилов (ПХБ) и полиметилбифенилов на ГТС.

Помимо применения в газовой хроматографии углеродные сорбенты находят широкое применение и в жидкостной хроматографии. В данной работе была показана возможность предсказания времен удерживания ПХБ и хлорсодержащих пестицидов на пористом графитированном углероде (ПГУ).

Для полярных органических веществ молекулярно-статистический метод не позволяет надежно предсказать удерживание на ПГУ в условиях обращено-фазовой жидкостной хроматографии. Однако было показано, что константа Генри адсорбции на однородной поверхности может служить в качестве молекулярного дескриптора – параметра, характеризующего молекулу. Могут быть найдены эмпирические формулы для предсказания удерживания органических веществ исходя из различных их характеристик (молекулярных дескрипторов), таких как фактор липофильности, дипольный момент и других.

Такой подход был протестирован на нескольких классах органических веществ, было показано, что именно константа Генри адсорбции на однородной поверхности, рассчитанная молекулярно-статистическим методом, является удачным молекулярным дескриптором при предсказании удерживания на ПГУ.

Литература

1. Матюшин Д.Д., Буряк А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. Вып. 2. С. 204-211.

УДК 544

СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «Ti–2B»

Рязанцева А.А., Малкин А.И., Ключев В.А., Савенко В.И., Ширяев А.А.

*Лаборатория физико–химической механики и механохимии ИФХЭ РАН
119071, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 31 корп. 4; e-mail: petalenal@inbox.ru*

Выполнены экспериментальные исследования фазового состава, структурно–морфологических характеристик и характеристик реакционной способности композиционных порошков «Ti–2B». Определен рациональный диапазон продолжительности синтеза композиционных порошков.

Experimental investigations of phase content, structure, morphology and reactivity of composite “Ti–2B” powders are performed. The convenient range of duration of synthesis of composite powders is defined.

Одним из перспективных направлений развития СВС–технологий является механоактивация порошковых смесей. Механическая обработка в шаровых мельницах–активаторах дает возможность значительно повысить химическую активность смесей за счет увеличения удельной площади межфазной поверхности между компонентами и высокодефектной неравновесной структуры механоактивированного материала [1,2]. Ниже представлены результаты исследования структуры, морфологии и реакционной способности композиционных частиц «Ti–2B» в зависимости от времени механической обработки.

В экспериментах использовались порошки титана марки ПТС–1 и аморфного бора марки Б–99В. В качестве размольной среды использовался химически чистый гексан. Обработка проводилась в лабораторной планетарно–центробежной мельнице с водяным охлаждением АГО–2У. Исследование влияния времени совместной механической обработки на структуру и морфологию композиционных порошков СВС–составов «Ti–2B» проводились методами электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгеновской дифрактометрии. Исследование реакционной способности и кинетики превращений композиционных порошков «Ti–2B» выполнены методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА).

При изготовлении композиционных порошков «Ti–2B» необходимо оптимизировать время обработки. С одной стороны, продолжительность совместной механоактивации должна обеспечивать надежный контакт и

развитую межфазную поверхность между компонентами; с другой – обработка не должна приводить к образованию заметной массовой доли боридов титана и примесных фаз.

В таблице 1 представлены результаты определения размера области когерентного рассеяния $D_{\text{окр}}$, фактора Дебая–Валлера U_{iso} , характеризующего среднеквадратичное смещение атомов титана из узлов идеальной решетки, осредненное по направлениям, и постоянных решетки титана и примесных фаз в зависимости от времени механоактивации T_a .

Таблица 1 – Характеристики атомной структуры титана и примесных фаз (в скобках приведены значения погрешности)

Т, мин	d – титан				X – фаза	Y – фаза
	$D_{\text{окр}}$, нм	U_{iso} , Å ²	a , Å	c , Å	a , Å	a , Å
0	112 (4)	0,004 (1)	2,950 (1)	4,683 (1)	–	–
3	26 (4)	0,005 (1)	2,951 (1)	4,686 (1)	–	–
5	23 (4)	0,008 (1)	2,950 (1)	4,685 (1)	3,159 (2)	–
7	23 (3)	0,013 (2)	2,950 (1)	4,689 (2)	–	–
9	18 (3)	0,019 (2)	2,949 (2)	4,689 (2)	3,164 (2)	4,282 (2)
12	16 (3)	0,019 (2)	2,948 (3)	4,693 (2)	–	–
15	15 (3)	0,032 (2)	2,950 (7)	4,699 (7)	3,162 (2)	4,284 (2)
21	10 (3)	0,032 (2)	2,948 (12)	4,708 (11)	3,164 (2)	4,281 (2)

Рентгенофазовый анализ продуктов совместной механоактивации порошков титана и бора свидетельствует об отсутствии заметной доли кристаллических боридов и карбидов при продолжительности обработки до 21 минуты. Однако при продолжительности активации от 5 минут наблюдается образование кубических фаз, идентификация которых затруднена из-за их малого содержания.

Данные электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа свидетельствуют о значительном снижении характерного размера частиц титана после обработки и, главное, об интенсивном внедрении высокодисперсных твердых частиц бора в относительно пластичные частицы титана (рис. 1).

Распределение частиц бора в объеме сравнительно крупных частиц титана при времени обработки в диапазоне 9...15 минут близко к однородному, хотя поверхностный слой анизометричных композиционных частиц несколько переобогащен бором.

Синтезированные путем механической обработки композиционные порошки «Ti–2B» чрезвычайно активны по отношению к окислению. Для защиты от окисления на порошки высаживались покрытия из раствора фторполимера Ф–42 в ацетоне. Из результатов ТГА– и ДСК–экспериментов следует, что взаимодействие титана и бора с содержащимся в покрытии фтором начинается при температурах, до которых окисление практически несущественно. Однако после разложения покрытия с образованием тетрафторэтилена, винилиденфторида,

тетрафторметана, фторидов бора и титана—скорость окисления оказывается высокой. В области температур 400...500 С окисление и реакция между компонентами и покрытием протекают параллельно, причем общее тепловыделение значительно превышает тепловой эффект взаимодействия с кислородом.

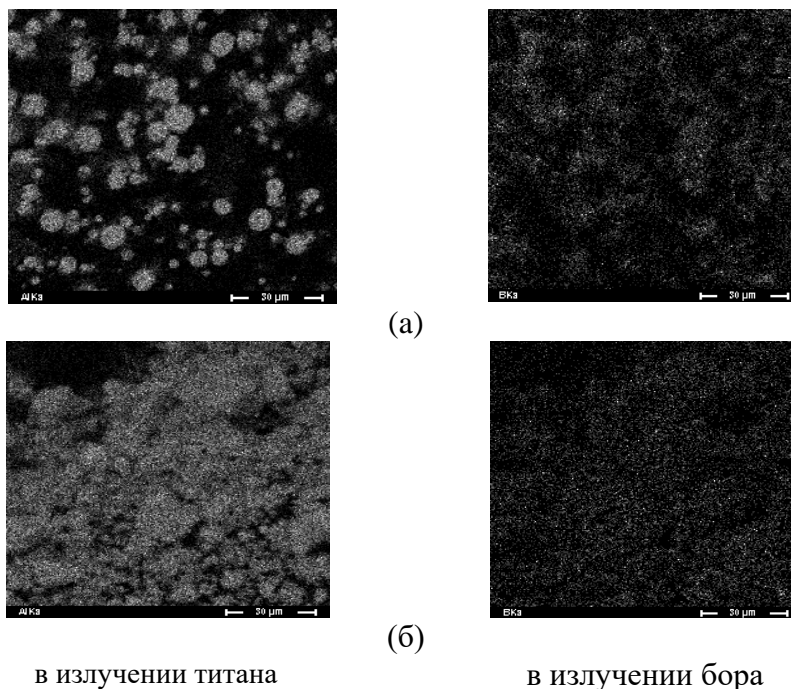


Рис. 1— Микрофотографии проб исходной смеси (а) и композиционного порошка (б). Время синтеза— 5 мин

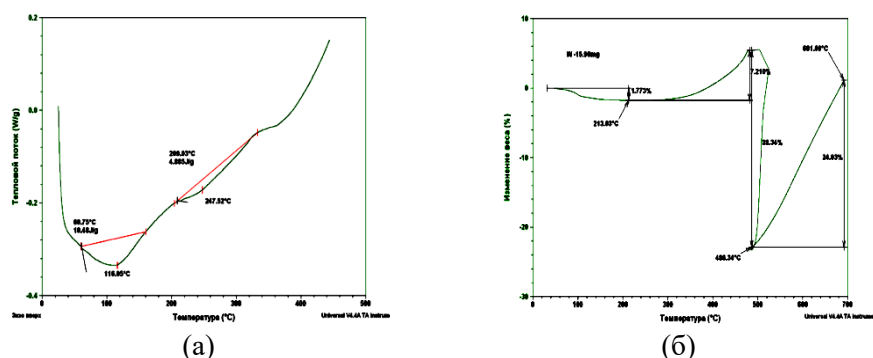


Рис. 2 – ДСК-кривые (а) и ТГА-кривые (б) композиционного порошка «Ti-2B» с защитным покрытием из фторполимера Ф-42В, полученного при 21-минутной обработке в среде гексана

Полученные результаты обосновывают рациональный диапазон времен синтеза композиционных порошков «Ti–2В»– 12...15 минут.

Литература

1. Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in the SHS research // Intern. J. Self-Propagating High Temperature Synthesis. – 2001. – V. 10, № 2. – P. 109–132.
2. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 400с.

УДК 544.04+544.183

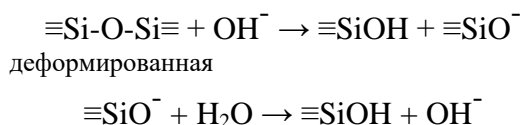
**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
АДСОРБЦИОННОГО ПОНИЖЕНИЯ ПРОЧНОСТИ
СИЛОКСАНОВОЙ СВЯЗИ В СИЛИКАТАХ****Флягина И.С.¹, Малкин А.И.¹, Долин С.П.^{1,2}**¹ Лаборатория физико-химической механики и механохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: irina.fliagina@gmail.com² ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31

Проведено квантово-химическое моделирование разрыва силоксановой связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ в присутствии адсорбатов: OH^- , NaOH , Cl^- , NaCl , H^+ , H_3O^+ и H_2O . В рамках метода wB97X-D3/def2-TZVP показано, что адсорбционное понижение прочности силоксановой связи увеличивается с ростом нуклеофильности адсорбатов.

Quantum-chemical simulation of the siloxane bond rupture in the presence of OH^- , NaOH , Cl^- , NaCl , H^+ , H_3O^+ and H_2O was conducted. Within the wB97X-D3/def2-TZVP method it is shown that the adsorption induced strength reduction of the siloxane bond increases with nucleophilicity of the adsorbates.

Хорошо известно, что прочность силикатов при контакте с водными растворами часто значительно меньше, чем в инертной среде. Причиной этого является то, что силоксановая связь $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ имеет химическое сродство к воде и водным растворам. Тем не менее, при невысокой температуре скорость реакции взаимодействия с водой крайне медленная. Однако, механическое напряжение существенно ускоряет реакцию гидролиза, что приводит к разрыву связи [1,2].

Считается, что разрушение силикатов осуществляется в процессе автокаталитической реакции:



Скорость первой реакции зависит от напряжения силоксановой связи, в то время как скорость второй почти не зависит от неё. Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают правильность этого пути реакции [1]. Несмотря на имеющиеся теоретические работы, в настоящее время нет полного понимания механизма разрушения силикатов под действием различных адсорбатов. Здесь предпринята попытка определить,

как электронное строение и свойства OH^- и некоторых других адсорбатов влияют на деформационные характеристики силоксановой связи и АПП силикатов. С этой целью мы применили квантово-химический подход как один из наиболее перспективных и удобных способов изучения поверхностных химических явлений.

Квантово-химические вычисления были проведены в программе ORCA 4.0 [3] с использованием метода теории функционала плотности wB97X-D3 с ускоряющим приближением RIJCOSX и базисного набора def2-TZVP с ускоряющим приближением def2/J.

Силоксановая связь моделировалась с помощью максимально простого кластера $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$, а АПП - путём добавления адсорбата OH^- , NaOH , Cl^- , NaCl , H^+ , H_3O^+ или H_2O к системе. Профили потенциальной энергии для систем “ $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$ + адсорбат” были получены путём пошагового удлинения силоксанового мостика $R(\text{Si}\dots\text{Si})$ и позволили сделать оценку энергии активации и работы разрыва силоксановой связи. Путём дифференцирования профилей потенциальной энергии были получены силовые кривые, позволившие сделать оценку изменения механических свойств силоксановой связи в присутствии адсорбатов.

В Таблице 1 представлены расчётные значения энергии адсорбции (ΔE_{ads}), энергии активации (E_a), работы разрыва ($W_{rupture}$), удлинение силоксанового мостика при разрыве (R_{Fmax}) и брутто-формулы продуктов реакции. Расчётная энергия активации в отсутствие адсорбата составила ~ 540 кДж/моль, что сопоставимо с опытным значением для силикатного стекла, ~ 418 кДж/моль. Также, согласно опытным данным, присутствие паров воды уменьшает энергию активации разрыва силикатного стекла до ~ 92 кДж/моль [1]. Очевидна закономерность уменьшения энергии активации E_a разрыва силоксановой связи при переходе от электрофильных адсорбатов к нуклеофильным: без адсорбата (540 кДж/моль) > H^+ (277 кДж/моль) > H_2O (211 кДж/моль) > Cl^- (194 кДж/моль) \geq H_3O^+ (191 кДж/моль) > NaCl (139 кДж/моль) > OH^- (113 кДж/моль) > NaOH (82 кДж/моль). Принимая E_a за критерий АПП, можно заключить, что нуклеофильные адсорбаты вызывают наибольшее понижение прочности силоксановой связи, а электрофильные – наименьшее. Расчётные теплоты адсорбции указывают на то, что наибольшее понижение прочности вызывают те нуклеофильные частицы, которые адсорбируются с наибольшим экзотермическим эффектом. Уменьшение R_{Fmax} при переходе от электрофильных адсорбатов к нуклеофильным указывает на рост «охрупчивания» и понижение эффективного модуля упругости и механической прочности силоксановой связи (Рис. 1).

Таблица 1. Расчётные энергетические и силовые характеристики разрыва силоксановой связи.

Модельная система	ΔE_{ads} , кДж/моль	E_a , кДж/моль	W_{rupture} , кДж/моль	R_{Fmax} , Å	Продукты разрыва силоксановой связи
OSi_2H_6	-	540	540	4.13	$\cdot\text{SiH}_3 + \cdot\text{OSiH}_3$
$\text{OSi}_2\text{H}_6\cdots\text{OH}^-$	-282	113	113	3.84	$\text{SiH}_3\text{OH} + \text{OSiH}_3^-$
$\text{OSi}_2\text{H}_6\cdots\text{NaOH}$	-129	82	82	3.68	$\text{SiH}_3\text{OH} + \text{SiH}_3\text{ONa}$
$\text{OSi}_2\text{H}_6\cdots\text{Cl}^-$	-90	194	194	3.76	$\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{OSiH}_3^-$
$\text{OSi}_2\text{H}_6\cdots\text{NaCl}$	-42	139	139	3.75	$\text{SiH}_3\text{Cl} + \text{SiH}_3\text{ONa}$
$\text{OSi}_2\text{H}_6\cdots\text{H}_2\text{O}$	-12	211	28	3.94	$\text{SiH}_3\text{OH} + \text{SiH}_3\text{OH}$
$\text{OSi}_2\text{H}_6\cdots\text{H}^+$	-787	277	277	4.17	$\text{SiH}_3\text{OH} + \text{SiH}_3^+$
$\text{OSi}_2\text{H}_6\cdots\text{H}_3\text{O}^+$	-159	191	127	4.09	$\text{SiH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}-\text{SiH}_3^+$

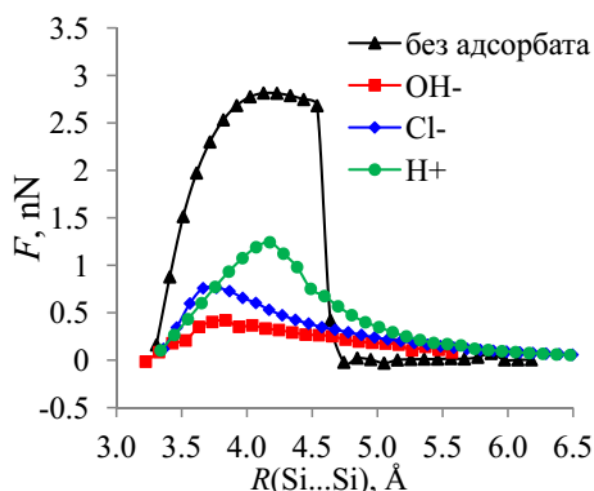


Рис. 1. Эффект адсорбции на силовых кривых разрыва силоксановой связи.

В заключение, проведенное квантово-химическое моделирование АПП силикатов позволяет объяснить роль OH^- в этом явлении. АПП силикатов усиливается с увеличением нуклеофильности адсорбатов. OH^- является сильным нуклеофильным адсорбентом и образует прочную связь с атомами кремния, а также демонстрирует наибольшее понижение энергии активации и работы разрыва силоксановой связи, определяющих прочность силикатов.

Литература

1. В.А. Берштейн, Механо-гидролитические процессы и прочность твёрдых тел. Ленинград: Наука, 1987.
2. А. I. Malkin // Colloid Journal, 2012, 74, 2, 223.
3. F. Neese, The ORCA program system, version 4.0, WIREs Comput Mol Sci 2017, e1327. doi: 10.1002/wcms.1327.

УДК 544

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ГАЛОГЕН-ИОНОВ МЕТОДОМ ПАЛДИ-МС

Чиварзин М.Е.¹, Пыцкий И.С.²

¹ Лаборатория масс-спектрометрии, кафедра аналитической химии, 119234, МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, д.1 стр.3;

e-mail: chivarzin@yandex.ru

² Лаборатория масс-спектрометрии ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: ivanpic4586@gmail.com

Были определены галогенид-ионы на уровне 10^{-13} г методом ПАЛДИ-масс-спектрометрии при спектре, состоящем только из этих анионов. Аналогичные данные в литературе неизвестны.

Halogens ions were determined at the level of 10^{-13} g by the PALDI MS method, and was received spectrum consisting only of these anions. Similar data in the literature are unknown.

Определение состава анионов в водных растворах в настоящее время производится в большинстве случаев ионной хроматографией. Пределы детектирования составляют 10^{-11} – $n \times 10^{-11}$ г (в зависимости от аниона и прибора) и время анализа анионов F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} составляет 10 – 20 минут (и более) в зависимости от колонки, режима элюирования (изократический или градиентный) и состава элюента. Время анализа абсорбата на содержание этих анионов в выбранных нами изократических условиях составляет 7 минут. Актуальным являлось снижение времени анализа с целью увеличения производительности определения суммарного содержания галогенорганических соединений в анализируемых пробах. В связи с этим была изучена возможность регистрации в водных растворах анионов F^- , Cl^- , Br^- как галогенидов серебра с использованием масс-спектрометра с ПАЛДИ, на уровне следов в зависимости от количества аналита (10^{-13} – 10^{-12} г и ниже) в пробе 1 мкл. В литературе решение такой задачи не рассматривалось.

Для высокочувствительного обнаружения ионов галогенидов, полученных из сложных органических матриц методом окислительной конверсии, суспензию $AgCl$, полученную внемишени, наносили на мишень. Были изучены мишени из нержавеющей стали, золота, покрытые скотчем и анкор-чип. Изученные количества – 10^{-12} – 10^{-10} г.

Наилучшие результаты получены с двумя последними мишенями. Несмотря на невысокую воспроизводимость, полученные сигналы позволяют осуществлять скрининг проб даже для количеств 10^{-12} . Зарегистрированные масс-спектры содержали пики трех интенсивных

ионов, соответствующих AgCl_2^- , Ag_2Cl_3^- и Ag_3Cl_4^- и были свободны от других ионов.

Из данных следует, что проведенное исследование позволило с высокой селективностью и чувствительностью регистрировать от 10^{-11} до 10^{-13} г Cl^- , благодаря регистрации масс-спектров, состоящих только из пиков ионов, соответствующих AgCl_2^- , Ag_2Cl_3^- и Ag_3Cl_4^- . Такие результаты в литературе неизвестны.

УДК 544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЖИДКИХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ ПРИ НИЗКИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Чулкова Е.В.

*Лаборатория поверхностных сил ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: chulkova_liza@mail.ru*

В работе представлен новый метод исследования свойств смачивания сидящих капель, таких как поверхностная энергия жидких и твёрдых капель, углы смачивания поверхности жидкостью, работа адгезии капель водной фазы к супергидрофобной поверхности, контактный диаметр и объём капли при низких отрицательных температурах. Изучены температурные зависимости поверхностного натяжения и отношения поверхностной энергии к плотности для переохлаждённых капель водной фазы и 0.5М водных растворов солей NaCl, LiCl и CsCl. Также получены температурные зависимости отношения поверхностной энергии к плотности для кристаллических капель воды и водного раствора NaCl.

This study presents the new method of measuring of the wetting parameters of sessile drops, such as surface energy of liquid and solid drops, contact angles, the work of adhesion of liquid phase to superhydrophobic coatings, contact diameter and volume of the drop at low negative temperatures. We have investigated the temperature dependences of ratio of surface energy to density of supercooled droplets of water and 0.5M salt solutions of NaCl, LiCl, CsCl. We also introduce the temperature dependences of ratio of surface energy to density of crystalline water and brine droplets. The research was made using the superhydrophobic coatings on the aluminum alloy AMg2 in the temperature interval from +20 to -19°C.

В настоящее время существует множество методов изучения и получения экспериментальных данных по поверхностному натяжению различных жидкостей. В классических методах измерения поверхностного натяжения, в таких как, например, метод капиллярного поднятия, получение данных сопровождается длительной и сложной подготовкой эксперимента, требуется большой объём жидкости, а также необходимо учитывать множество факторов, снижающих точность проведения измерений. В нашей работе мы представляем принципиально новый метод измерения свойств переохлаждённой жидкости, которые включают в себя угол смачивания поверхности водной фазой, контактный диаметр, работу

адгезии, а также поверхностные энергии капель в жидком и твёрдом состоянии.

Для определения поверхностной энергии жидких и твердых капель водной фазы мы использовали цифровую обработку оптического изображения капли, сидящей на супергидрофобной поверхности. Точность определения поверхностной энергии для сидящей капли в значительной степени зависит от формы капли и величины угла смачивания. При этом наилучшая точность достигается при стремлении угла смачивания к 180° . Поэтому для определения поверхностной энергии твердых и жидких водных сред мы использовали супергидрофобные подложки, для которых углы смачивания водой превышали 160° . Благодаря особым свойствам супергидрофобного покрытия, происходит существенная задержка кристаллизации жидкости, что позволяет нам проводить измерения поверхностного натяжения при низких отрицательных температурах. Исследования проводились на покрытиях, нанесенных на алюминиевый сплав АМг2 в интервале температур $+25 \div -19^\circ\text{C}$. Образец помещался в портативную автоматизированную установку для измерения угла смачивания образца и поверхностного натяжения жидкости. Она представляет собой экспериментальную ячейку, в которую помещается образец с каплей, и оптическую систему, позволяющую проводить видеосъемку капли во времени с последующей цифровой обработкой. Экспериментальная ячейка состоит из двух вложенных кювет, позволяющих наблюдать сидящую каплю в условиях 100% влажности атмосферы. Точность определения параметров капли, включая и ее поверхностную энергию, очень чувствительна к сохранению осевой симметрии капли при кристаллизации. Поэтому мы определяли поверхностную энергию только тех твёрдых капель, которые при кристаллизации сохраняли осевую симметрию.

В данной работе были получены температурные зависимости поверхностной энергии жидких и кристаллических капель водного 0,5 молярного раствора NaCl, а также отношение поверхностной энергии к плотности для жидких капель водных 0,5 молярных растворов LiCl и CsCl в интервале температур от 20°C до минус 19°C . Также мы впервые представляем результаты исследований адгезии воды и характера смачивания супергидрофобных покрытий на алюминиевом сплаве каплями переохлажденной воды при различных отрицательных температурах. Более того, удалось получить уникальные экспериментальные данные значений отношения поверхностной энергии к плотности в ходе кристаллизации для капель водной фазы, а также температурную зависимость отношения поверхностной энергии к плотности для кристаллических капель водного раствора хлорида натрия.

Литература

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания и применение. // Успехи химии 77(7) 2008. С. 619-637.
2. Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Применение динамической пороговой обработки видеоизображений для определения поверхностного натяжения жидкостей и краевых углов смачивания. // Приборы и техника эксперимента, 2002, №1. С. 52-57.
3. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Определение поверхностной энергии поликристаллического льда. // Доклады Академии наук, 2014, том 459, №6. С. 1-5.
4. L. B. Boynovich, A. M. Emelyanenko, V.V. Korolev, A.S. Pashinin. Langmuir, 2014, 30 (6), pp 1659–1668.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант # 14-13-01076).

УДК 544.23.022.51.

**РЕЛАКСАЦИОННАЯ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ И ЕЕ
ПРОЯВЛЕНИЕ НА СПЕКТРАХ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ
ПОЛИЭТИЛЕНА****Шатохина С.А., Ломовской В.А.**

*Лаборатория структурообразования в дисперсных системах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: svetlanka.mazurina@mail.ru*

Исследована релаксационная микронеоднородность β - и β_k -процессов релаксации в образцах полиэтилена различной молекулярной массы.

Relaxation micro-homogeneity of β - and β_k - relaxation processes in polyethylene samples of different molecular weight was investigated.

Исследования спектров внутреннего трения ПЭ разной молекулярной массы (ММ), проведенные в интервале температур от -150°C до $+150^\circ\text{C}$ методом свободнзатухающих крутильных колебаний показали, что в общем случае на спектрах аморфно-кристаллических ПЭ наблюдается три основных пика потерь. Это β -потери в интервале температур от -150°C до -100°C при частотах внешнего деформирующего воздействия $10^0 \div 10^2$ Гц. Среднетемпературный пик потерь в интервале $-50^\circ\text{C} \div 0^\circ\text{C}$. Это α -процесс релаксации, связанный с сегментальной подвижностью цепей ПЭ аморфной фазы. Высокотемпературный пик потерь в интервале $+50^\circ\text{C} \div +100^\circ\text{C}$. Это β_k -процесс.

Исходя из гипотезы, что площадь пика потерь может качественно характеризовать непрерывный спектр времен релаксации структурных элементов, которые участвуют в данном диссипативном процессе, было проведено сравнение площадей под пиками β - и β_k -потерь с целью установления взаимосвязи «ширина непрерывного спектра времен релаксации – ММ полиэтилена».

Сопоставление площадей пиков β_k -потерь для рассмотренных полиэтиленов в зависимости от числа концов молекул в единичном объеме показало, что релаксационная микронеоднородность подвижности CH_2 -групп в кристаллических областях полиэтиленов увеличивается и затем стабилизируется при повышении ММ. Однако, кроме возможного увеличения подвижности элементов структурных подсистем в кристаллических областях, значительное влияние на релаксационную микронеоднородность может также оказывать и упаковка сегментов и макромолекул в единичном объеме полиэтилена. Упаковка характеризует изменение относительного свободного объема [1,2], который в свою

очередь зависит от степени регулярности структуры. Свободный объем в полимере характеризуется коэффициентом упаковки макромолекул (K) и определяется по формуле:

$$K = \frac{V_d}{V} = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{\left(\frac{M}{\rho}\right)} \quad (1)$$

где K – коэффициент упаковки макромолекул; V_d - собственный объем атомов и групп атомов, входящих в молекулу; V - истинный объем, определяемый из экспериментальных данных по плотности полимера; N_A - число Авогадро; $\sum \Delta V_i$ - собственный объем повторяющегося звена полиэтилена (складывается из двух инкрементов объема групп CH_2 $\sum \Delta V_i = 2 \cdot 17,1 = 34,2 \text{ \AA}^3$); M - молекулярный вес повторяющегося звена; ρ - плотность полимера [3].

Таблица 1. Значения интенсивностей и площадей для различных пиков диссипативных потерь на спектре $\lambda=f(T, ^\circ\text{C})$ для ПЭВП с разной ММ.

п/п	Значения интенсивности и площади под пиком	марка ПЭ		
		ПЭВП 277-73 (Казаньоргсин-тез) (белый) (ММ=240000 г/моль)	РЕ4РР-25В (Ставролен) (черный) (ММ=750000 г/моль)	(СВМП) РЕ НМГ 10 000 (TICONA) (белый) (ММ=9000000 г/моль)
	ln ММ	12,39	13,53	16,01
1	λ_1 (при T_1)	0,068	0,081	0,098
2	$\lambda_2 = \lambda_{\max \beta}$	0,147	0,148	0,226
3	λ_3 (при T_3)	0,047	0,054	0,057
4	λ_4 (при T_4)	0,042	0,047	0,053
5	λ_5 (при T_5)	0,111	0,148	0,093
6	$\lambda_6 = \lambda_{\max \beta_k}$	0,310	0,387	0,352
7	λ_7 (при T_7)	0,243	0,315	0,299
8	λ_8 (при T_8)	0,027	0,027	0,022
1	$S_1, \text{мм}^2$	$5,70 \cdot 10^{-6}$	$6,08 \cdot 10^{-6}$	$8,74 \cdot 10^{-6}$
2	$S_2, \text{мм}^2$	$4,83 \cdot 10^{-5}$	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$5,78 \cdot 10^{-5}$
8	S_2/S_1	8,47	10,38	6,61

В исследовании β_k – процесса установлено, что наибольшим коэффициентом упаковки $K=0,704$ обладает ПЭ марки ПЭВП 277-73, у

которого степень кристалличности $\alpha = 54\%$. Увеличение коэффициента упаковки привело к повышению плотности данного полимера и, соответственно, к уменьшению свободного объема. Этот эффект в свою очередь приводит к относительно низкой подвижности CH_2 – групп и, соответственно, меньшей величине интенсивности диссипативных потерь. Полученные нами данные согласуются с выводами указанных авторов и показывают, что увеличение ММ полимера приводит к уменьшению степени кристалличности и плотности полимера. В этом случае наблюдается повышение интенсивности β_k – пика потерь с увеличением ММ и уменьшением коэффициента упаковки до стабильного значения $K=0,683$, что и приводит к стабилизации интенсивности потерь при увеличении ММ.

Литература

1. Асламова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Релаксационные явления в латексных полимерах, модифицированных водорастворимым фталцианином. // ВМС., серия А, 2013, Т.55, №12, с. 1427 - 1436.
2. Асламова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Релаксационная неоднородность структуры латексных полимеров, модифицированных водорастворимым фталцианином. // ВМС., серия А, 2014, Т.56, №5, с. 1 - 8.
3. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Об упаковке макромолекул в полимерах. // ВМС., 1970, Т. 12А, № 3, с. 494-512.

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

*Председатель секции –
д.х.н. Ю.И. Кузнецов*

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

УДК 620.197.3

ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ЗАЩИТНУЮ СПОСОБНОСТЬ 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА НА МЕДИ¹

Архипушкин И.А.¹

¹ Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов, ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: arhi90@mail.ru

Рассматривается влияние карбоксильного заместителя в молекуле 3-амино-1,2,4-триазола (COOH-АТА) на защиту меди от коррозии в нейтральных растворах. Поляризационными измерениями выявлено влияние добавок COOH-АТА на анодные и катодные токи. Методом РФЭС определён состав адсорбционных слоёв на меди, формирующихся в присутствии данного соединения.

The influence of COOH- substitution in 3-amino-1,2,4-triazole towards copper corrosion inhibition in neutral solutions is discussed. Polarization measurements reveal anodic and cathodic current behavior on copper electrode. Ultrathin surface layers formed in the presence of COOH-ATA were analyzed by XPS.

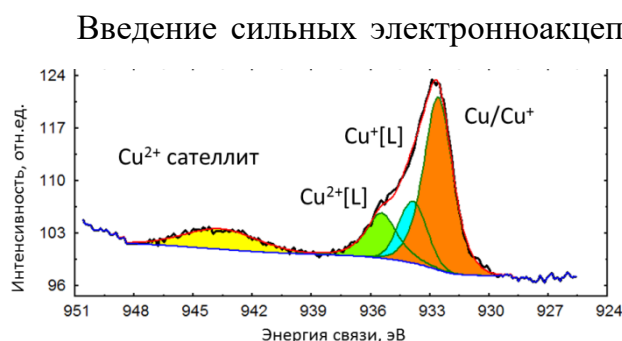


Рис. 1. Спектр $\text{Cu}2p_{3/2}$ после 1 минуты выдержки меди в растворе COOH-АТА.

Введение сильных электроноакцепторных заместителей в 5- положение молекулы 3-амино-1,2,4-триазола приводит к повышению энергии адсорбции этих соединений на меди. Ожидалось, что этот эффект может означать увеличение их защитной способности для меди в нейтральных средах. Поляризационные измерения в нейтральном боратном буферном растворе (pH 7.40) с добавлением 10 ммоль/л NaCl показали, что при концентрации COOH-АТА 1 ммоль/л подавляются анодные и катодные реакции, и электрод переводится в пассивное состояние. Дальнейшее увеличение до 5 ммоль/л вызывает смещение потенциала активации пассивной плёнки на 400 мВ в анодную область. Анализ РФЭС-спектров поверхности медного образца даёт информацию об образовании ионов Cu^{2+} уже после 1 минуты выдержки в растворе COOH-АТА (Рис. 1). Разделение Оже-спектра меди CuLMM указывает на образование одновалентного и двухвалентного комплекса $\text{Cu}[\text{L}]_x$, где L-лиганд замещённого триазола. Расчёты указывают на образование плёнки толщиной 2-4 нм за 1 минуту выдержки, в дальнейшем вычисления усложняется образованием Cu^{2+} . Ввиду высокой растворимости двухвалентных комплексов меди, защитная способность данного соединения была проверена в камере соляного тумана. По результатам данное соединение не рекомендуется для защиты меди в нейтральных растворах в присутствии NaCl.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 17-13-01413.

УДК 620.197.3

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ
УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ КОМПОЗИЦИЯМИ, НА ОСНОВЕ
ОРГАНОСИЛАНОВ С БЕНЗОТРИАЗОЛОМ¹****Гладких Н.А.¹, Петрунин М.А.¹, Малеева М.А.¹, Макарычев Ю.Б.²**¹ *Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,*² *Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии
металлов ИФХЭ РАН**119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: fuchsia32@bk.ru*

Разработаны ингибиторные композиции полимеробразующего типа для низкоуглеродистой стали. Одновременное введение этих композиций в хлорид-содержащие среды заметно снижает скорость коррозии стали. Композиции силанов с БТА можно использовать для ингибирования водоразбавляемых и органорастворимых ЛКМ.

Inhibitor compositions of polymer type for low carbon steel have been developed. The simultaneous introduction of compositions in chloride-containing media significantly reduces the corrosion rate of steel. Compositions of silanes with BTA can be used to inhibit aqua and soluble paint materials.

Эффективным способом снижения коррозионной опасности при эксплуатации подземных сооружений, является применение полимерных покрытий и электрохимической защиты [1]. Однако, в реальных условиях эксплуатации часто происходит отслоение полимерного покрытия от трубы, в результате чего оголившийся участок металлической поверхности контактирует с грунтовым электролитом и начинается процесс разрушения металлического материала [1]. Для предотвращения коррозии металла под отслоившимся покрытием, в слой праймера (промежуточный слой между полимерным покрытием и металлом) целесообразно добавлять ингибитор коррозии и промоторы адгезии (органосиланы) [2, 3].

При разработке новых ингибиторов необходимо учитывать не только их стоимость, условия эксплуатации, но и сродство ингибитора с другими составляющими защитных праймеров, лакокрасочных покрытий (ЛКП). Финальная смесь не должна ухудшить своих адгезионных свойств, потому что иногда наблюдали такое явление при введении эффективных ингибиторов коррозии в покрытие [3]. Одним из наиболее исследованных гетероциклических ингибиторов коррозии металлов является 1,2,3-бензотриазол (БТА), который широко применяется для защиты цветных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-00445 и № 17-03-00232.

металлов, в частности меди [4]. В последние годы показано, что БТА способен эффективно пассивировать железо и низкоуглеродистую сталь [5, 6]. Однако введение БТА в праймер приводит к снижению адгезионной прочности соединения металл-полимер. Для того, чтобы избежать или минимизировать этот эффект, вместе с БТА можно использовать промоторы адгезии, которыми являются органосиланы. Таким образом, задача совместного использования БТА и органосиланов для антикоррозионной защиты конструкционных металлов является актуальной. Кроме того, можно предполагать, что смесевые ингибиторные композиции на основе органосиланов с БТА, дадут возможность использовать их в лакокрасочных материалах (ЛКМ) с водными и органическими средами.

В данной работе был исследован механизм образования полимерообразных защитных плёнок, формирующихся в результате поликонденсации кремнийорганических соединений с молекулами ингибитора адсорбционного типа, а также возможность применения композиций на основе органосиланов с бензотриазолом в качестве добавок в водоразбавляемые и органорастворимые ЛКМ.

Было установлено, что добавка ингибиторных композиций БТА с силанами в водные хлоридосодержащие растворы препятствует растворению стали в области потенциалов, при которых наблюдается его активное растворение в боратном буфере + 0,01 М NaCl pH 6,7, и увеличивает потенциал питтингообразования на 0,4-0,5 В. На стальной поверхности формируются плотные полимерообразные слои состоящие из молекул БТА и силанов, прочно связанные химической связью с поверхностью металла. Полимеризация происходит за счёт протекания реакций гидролитической поликонденсации молекул органосиланов и БТА. По-видимому, основной причиной ингибирования процесса растворения железа является снижение адсорбции агрессивных хлорид-анионов на поверхности пассивной плёнки металла вследствие отрицательного заряжения поверхности и наличия плотного кристаллоподобного, прочно связанного с металлом, силоксано-азольного нанослоя. Для водоразбавляемых ЛКМ лучшие результаты получаются при использовании ингибиторных композиций аминоэтиламинопропилтриметоксисилан (ДАС)+БТА за счёт щелочного катализа реакций гидролитической поликонденсации и хорошей растворимости ДАС в водных растворах. Для органорастворимых ЛКМ наибольший эффект достигается при использовании ингибиторной композиции БТА+винилтриметоксисилан (ВС) из-за лучшей совместности винилтриметоксисиланов с компонентами пленкообразующих лаков. Добавки силанов и БТА улучшают физико-механические свойства ЛКП и их адгезию к металлу.

Литература

1. *Baeckmann W., Schwenk. W.* Handbuch des kathodischen korrosionsschutzes. Theorie und Praxis der elektrochemischen schutzverfahren. Weinheim: Verlag Chemie, 1980, pp. 15 – 61.
2. *Kuznetsov Yu.I.* Organic inhibitors of corrosion of metals, New York and London: Plenum Press, 1996, 283 p.
3. *Maleeva M.A., Ignatenko V.E., Shapagin A.V., Sherbina A.A., Maksaeva L.B., Marshakov A.I. and M. A. Petrunin* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2015. Vol. 4. No. 3. P. 226 - 234.
4. *Kuznetsov Yu. I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2018. Vol. 7. No. 3. P. 271 - 307.
5. *Oleinik S.V., Kuzenkov Y. A., Zimina A.S., Kazanskii L. P., Ivonin V. N., Karpov V. A.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. Vol. 52. No. 7. P. 1175 - 1180.
6. *Kazanskii L.P., Selyaninov I.A.* // Prot. of Metals and Phys. Chem. of Surf. 2010. Vol. 46. No. 7. P. 797-804.

УДК 620.197.3

АДСОРБЦИЯ ДЕПОКОЛИНА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И ИНГИБИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ¹

Графов О.Ю., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И.

Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: grafov.oleg88@gmail.com

В данной работе проведены потенциодинамические и рентгенофотоэлектронные исследования адсорбции динатриевой соли 3,7,12,17 – тетраметил – 8,13 – дивинил – 2,18-дейтеропорфирина IX (депоколина) на поверхности никеля, меди и углеродистой стали(Ст3) из нейтрального боратного буферного раствора.

In this paper, we conducted potentiodynamic and X-ray photoelectron study of an adsorption of 3,7,12,17-tetramethyl-8,13-divinyl-2,18-porphinedipropionic acid (depocolin) on nickel, copper and carbon steel surfaces in neutral borate buffer solution.

В последнее время не снижается интерес к таким высшим гетероциклическим соединениям, как порфирины. Это объясняется значительным расширением их применения в различных областях науки и техники: от гетерогенного катализа[1,2] до молекулярной электроники[3], оптоэлектроники[4], красителей[5], блескообразующих добавок[6,7]. Безметалльные порфирины и их металлические комплексы, содержащие в качестве центральных катионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} и Mn^{3+} , хорошо зарекомендовали себя и как ингибиторы коррозии металлов[8-10].

Электрохимические исследования анодного поведения электродов проводились в нейтральных боратных буферных растворах(pH=7.4), содержащих 0.01 М NaCl, с добавками депоколина. Можно отметить, что на никелевом электроде уже при добавлении $C_{\text{деп}}=0.01$ ммоль/л наблюдается смещение потенциала питтингообразования на 12 мВ в положительную сторону, относительно электрода без добавки. Дальнейшее увеличение концентрации протопорфирина до $C_{\text{деп}}=0.1$ ммоль/л и $C_{\text{деп}}=0.5$ ммоль/л позволяет достичь защитного эффекта $\Delta E = E_{\text{пт}}^{\text{ин}} - E_{\text{пт}}^{\text{фон}} = 36$ мВ и 62 мВ, соответственно.

На медном электроде при $C_{\text{деп}}=0.1$ ммоль/л наблюдается значительное снижение плотности тока пассивации, однако, потенциал питтингообразования смещен в более отрицательную сторону, что может объясняться формированием недостаточно плотного слоя ингибитора и,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержки гранта РФФИ №16-03-00646.

что молекулы депоколина заняли не все активные центры на поверхности меди. Увеличение концентрации до $C_{\text{деп}}=0.25$ ммоль/л уже позволяет снизить плотность тока пассивации в 90 раз и получить $\Delta E = 30$ мВ, а увеличение концентрации до 2 ммоль/л позволяет ещё значительно снизить плотность тока пассивации и достичь защитного эффекта равного 160 мВ.

Хочется также отметить, что при рассмотрении депоколина как модификатора поверхности меди для последующей адсорбции на ней 5 – хлор – 1,2,3 – бензотриазола (СІВТА) можно обнаружить синергетический эффект, так при последовательном добавлении 0.1 ммоль/л депоколина и 1 ммоль/л СІВТА можно добиться $\Delta E = 334$ мВ, что значительно превосходит защитные эффекты компонентов в отдельности (для $C_{\text{СІВТА}}=1$ ммоль/л $\Delta E = 115$ мВ).

Значительно отличается от вышеописанных поведение стального электрода в нейтральном боратном буферном растворе с добавками депоколина в диапазоне концентраций 0.1 – 2 ммоль/л. Так при $C_{\text{деп}}=0.1$ ммоль/л плотность тока пассивации снижается на 10 мкА/см², но смещения потенциала питтингообразования не наблюдается. При увеличении до $C_{\text{деп}}=0.5$ ммоль/л снижение плотности тока пассивации сохраняется как и в предыдущем случае, однако наблюдается защитный эффект $\Delta E = 25$ мВ. Однако, дальнейшее увеличение концентрации не приводит к снижению плотности тока пассивации или увеличению защитного эффекта. Поэтому зная о возможном синергетическом эффекте, было решено продолжить исследования депоколина как модификатора поверхности электрода из Ст3 для последующей адсорбции СІВТА. Предварительная модификация поверхности депоколином ($C_{\text{деп}}=0.05$ ммоль/л) позволила снизить необходимую для пассивации поверхности концентрацию СІВТА с 2 ммоль/л до 0.5 ммоль/л, а также получить защитный эффект $\Delta E = 70$ мВ, который также выше, чем защитный эффект отдельных компонентов.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был определен качественный и количественный состав пленки депоколина на поверхности металлов и рассчитана её толщина. На адсорбцию вещества указывал сложный спектр азота N1s. На данном спектре для всех вышеперечисленных металлов мы наблюдали два равных пика: первый с энергией связи 400.1 эВ, соответствующий протонированному азоту порфиринового кольца, и второй с энергией связи 398.2 эВ, соответствующий непротонированному азоту порфиринового кольца. Так как положение пиков не смещалось относительно спектра пиков спектра азота порошка, то можно сказать, что порфириновое кольцо не участвует в образовании связи с катионами поверхности металлов, а следовательно связь образовывали более реакционноспособные карбоксильные группы. Согласно РФЭ-данным адсорбция депоколина происходила на окисленной поверхности металлов.

Литература

1. Barlow S.M., Raval R. Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality// *Surf. Sci. Rep.* 2003. V. 50. P. 201
2. Castonguay M., Roy J.R., Rochefort A., McBreen P.H. Orientation and Conformation of Methyl Pyruvate on Ni(111)// *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122 (3), pp 518–524
3. Joachim C., Glimzewski J.K., Aviram A. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices//*Nature*. 2000. V. 408, P.541–548
4. Forrest S. R. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques// *Chem. Rev.*, 1997, 97(6), pp 1793–1896
5. Ениколопан Н.С. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: «Наука». 1987. 384 с.
6. Голубчиков О.А., Ларионов А.В., Балмасов А.В., Майзлиш В.Е. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. т. 57. вып. 12. с. 60.
7. Голубчиков О.А., Ларионов А.В., Балмасов А.В., Семейкин А.С. Macroheterocycles. 2014. т. 7. №3. с. 225.
8. Junying Hu, Daobing Huang, Guoan Zhang, Guang-Ling Song, Xingpeng Guo A Study on Tetraphenylporphyrin as a Corrosion Inhibitor for Pure Magnesium// *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2012. – V.15(6). – C13-15
9. Yuanyuan Feng , Shenhao Chen , Wenjuan Guo , Yuexing Zhang , Guangzeng Liu Inhibition of iron corrosion by 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and 5,10,15,20-tetra-(4-chlorophenyl)porphyrin adlayers in 0.5 M H₂SO₄ solutions// *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 2007. – V. 602. – P.115-122
10. Kuznetsov Y.I., Agafonkina M.O., Andreeva N.P., Kazansky L.P. ADSORPTION OF DIMEGIN AND INHIBITION OF COPPER DISSOLUTION IN AQUEOUS SOLUTIONS// *Corrosion Science*. 2015. T. 100. C. 535-543.

УДК 541.138.3

**ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ
ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ НА
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВАХ Re-Ni¹****Жуликов В.В.¹, Гамбург Ю.Д.¹, Кузнецов В.В.², Баталов Р.С.²**¹*Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН, 119071, Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: vladimirzh91@gmail.com*²*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
119991 Москва, Миусская пл., д.9.*

Аннотация: Изучена кинетика реакции выделения водорода (РВВ) на электролитических сплавах Re-Ni. Рассчитаны токи обмена элементарных стадий. Установлена природа высокой каталитической активности сплавов Re-Ni по отношению к РВВ. Показана стабильность электрокаталитических свойств сплавов во времени.

Abstract: Kinetics of hydrogen evolution reaction (HER) on electrodeposited Re-Ni alloys are studied. Exchange current densities are calculated. The nature of high catalytic activity of Re-Ni alloys toward HER is established. It is shown that the catalytic properties of Re-Ni alloys are stable in time.

Развитие водородной энергетики требует усовершенствования процесса получения электролитического водорода высокой чистоты. В этой связи особый интерес представляет разработка новых электродных материалов, не содержащих благородных металлов. В качестве материала катода интерес представляют системы, состоящие из металлов группы железа (Fe, Co, Ni) и тугоплавких металлов (Mo, W, Re). Необходимо отметить, что кинетика РВВ для подобных систем практически не изучена. Удобным способом получения данных каталитических систем является электроосаждение. Показано, что процесс выделения сплава протекает с меньшим перенапряжением по сравнению с процессом выделения чистого рения. Установлено, что при электроосаждении сплава происходит практически полное восстановление соединений никеля до нулевой степени окисления. С другой стороны, в катодном осадке обнаружены существенные включения Re(+4). Сказанное является принципиальным отличием электролитических осадков Ni-Re от систем, полученных в процессе «индуцированного» осаждения (Ni-Mo, Co-Mo и др.). В этом случае тугоплавкий металл включается в состав катодного осадка только в нулевой степени окисления. Увеличение содержания рения в катодном осадке приводит, с одной стороны, к увеличению его каталитической активности в РВВ, а, с другой стороны, – к снижению тафелевского угла

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 18-03-0082.

наклона вольтамперных зависимостей. Обращает на себя внимание изменение электрокаталитических свойств осадков Ni–Re после термообработки: их каталитическая активность снижается, в то время, как величина b изменяется незначительно. Показано, что высокая каталитическая активность электролитических осадков Ni–Re связана с наличием в их составе оксидов рения. При термообработке происходит восстановление оксидов рения атомарным водородом, что и приводит к наблюдаемому изменению каталитической активности. Кроме того, наличие оксидов рения на поверхности электрода объясняет высокие значения величин емкости межфазной границы электрод-раствор, описанные нами в предыдущих работах.

УДК 620.197

ЗАЩИТНЫЕ БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 1424

Корякин А.С., Олейник С.В., Кузенков Ю.А.

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

В данной работе изучено влияние различных комплексообразующих агентов на процесс оксидирования и защитные свойства покрытий на сплаве 1424. Исследованные модифицирующие добавки снижают концентрацию разнородных оксидов в составе конверсионных покрытий, способствуя адсорбции ингибиторов коррозии и увеличению их защитных свойств.

In this work the effect of various complexing substances on the process of oxidation and the protective properties of the coating on the 1424 alloy was studied. Investigated modifying substances reduce the concentration of heterogeneous oxides in conversion coating, promoting adsorption of corrosion inhibitors and increase their protective properties.

В последние десятилетия в качестве одного из легирующих компонентов алюминиевых сплавов успешно используется литий. Легирование литием снижает удельный вес сплавов и повышает их удельную прочность, поэтому применение литийсодержащих сплавов позволяет улучшить эксплуатационные характеристики изготовленных из них конструкций и приборов. Сплавы системы Al-Mg-Li высоко ценятся в промышленности и авиастроении благодаря сочетанию высокого модуля упругости и пониженной плотности. Сплавы этой серии обеспечивают снижение массы конструкций на 12-25%, а по прочности близки в сплаву Д16 (2024) [1]. Сплав 1424, содержащий 4,6-5,2 % Mg, 1,5-1,8 % Li, 0,4-0,8 % Zn, 0,05 % Mn, 0,04-0,05 % Sc, предназначен для сварных и клёпанных конструкций, требующих максимального снижения массы. Однако, этот сплав также как и многие обладает невысокой стойкостью к питтинговой коррозии.

Для формирования защитных конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах длительное время использовались хроматсодержащие конвертирующие составы. Однако сейчас их использование ограничено по экологическим соображениям. Введение в хроматные конвертирующие составы вододиспергируемых смол [2],

замена хромата солями Cr(III) с последующей обработкой образующегося покрытия различными окислителями, хотя и способны повысить защитные свойства покрытий, оставляет нерешёнными экологические проблемы. Используемые же способы бесхроматного химического оксидирования алюминиевых сплавов, как правило, многостадийны и несвободны от применения токсичных соединений. Поэтому, задача по разработке новых, экологически безопасных, бесхроматных защитных конверсионных покрытий и развитие физико-химических основ их модифицирования ингибиторами коррозии для оптимизации функциональных свойств таких покрытий в средах различной агрессивности является актуальной.

Ранее показана возможность получения защитных конверсионных покрытий на алюминиевых сплавах систем Al-Mg, Al-Mg-Cu и Al-Mg-Cu-Zn в щелочных растворах типа ИФХАНАЛ, модифицированных различными комплексообразующими агентами [3]. Известно, что комплексоны могут связывать растворяющиеся в процессе химического оксидирования составные части сплавов в устойчивые соединения, что может приводить к изменению структуры и состава оксидных плёнок. В связи с этим, в настоящей работе были исследованы модификации конвертирующего состава ИФХАНАЛ-3 с добавками комплексообразующих агентов с целью усиления защитных свойств получаемых конверсионных покрытий на сплаве 1424.

Коррозионными и электрохимическими методами изучены кинетика формирования конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве 1424 в бесхроматном конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 в присутствии комплексообразующих агентов и их защитные свойства в хлоридных растворах. Показано, что структура модифицированных комплексонами конверсионных покрытий способствует адсорбции ими ингибиторов коррозии при последующем наполнении в растворе ИФХАН-25 и обуславливает значительное усиление их защитных свойств. Согласно данным коррозионных испытаний в камере влажности (ГОСТ 9.913-90) наиболее эффективно защищали сплав 1424 от питтинговой коррозии покрытия, сформированные в модифицированном Трилон-Б и БТА составе ИФХАНАЛ-3. С целью оптимизации производственного процесса было рассмотрено: уменьшение температуры и pH раствора оксидирования, выработка ингибитора коррозии и увеличение площади оксидирования.

Литература

1. Фридландер И. Н. // Металловедение и термическая обработка металлов, 2003, № 9, с.13-16.
2. Xia L., Akiyama E., Frankel G., McCreery R. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. № 7. P. 2556.
3. Кузнецов Ю.И., Олейник С.В., Корякин А.С. // Влияние модифицирующих добавок на защитные свойства конверсионных покрытия ИФХАНАЛ-3 на алюминиевом сплаве Д16. // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 8, с. 42.

УДК 620.197.3

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛА ПРИ КАМЕРНОЙ
ПАССИВАЦИИ МЕДИ****Лучкин А.Ю.¹, Гончарова О.А.¹**

¹ Лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: skay54@yandex.ru

В данной статье рассмотрена возможность временной защиты меди от атмосферной коррозии путем формирования на ее поверхности наноразмерных пленок ингибитора в камере при высоких температурах. Комплексом коррозионных, оптических и электрохимических методов исследования показана высокая защитная эффективность сформированных пленок на меди. Такие пленки могут обеспечить защиту от атмосферной коррозии изделий из меди при их временном хранении и/или транспортировке.

This article discusses the possibility of temporary protection of copper from atmospheric corrosion by forming nanoscale inhibitor films on its surface in a chamber at high temperatures. The complex of corrosion, optical and electrochemical methods of research shows the high protective efficiency of the formed films on copper. Such films can provide protection against atmospheric corrosion of copper products during their temporary storage and / or transportation.

Медь, благодаря своим физико-механическим свойствам является универсальным электротехническим металлом и находит широкое применение в современной промышленности. Однако в атмосферных условиях на поверхности меди активно протекают коррозионные процессы.

Использование ингибиторов - популярный способ её противокоррозионной защиты [1-2]. Одним из наиболее известных и изученных ингибиторов коррозии меди является 1,2,3-1Н-бензотриазол (БТА) [3-4]. Его применяют в виде растворов, как летучий ингибитор коррозии, в антикоррозионных упаковочных бумагах, полимерных пленках. Высокие противокоррозионные свойства БТА объясняются образованием на поверхности меди защитных слоев, в виде его соединений с Cu(I) [5]. Такие тончайшие хемосорбционные слои могут обладать довольно продолжительным защитным последствием (ЗП)[6].

В наших ранних работах [6-8] рассматривалась возможность формирования защитных пленок на металлах с выраженным ЗП при кратковременном воздействием паров БТА при повышенных температурах

в камере. Такой способ обработки металла для защиты от атмосферной коррозии получил название камерный.

В данной работе комплексом методов (ускоренные коррозионные испытания, потенциодинамические поляризационные измерения, эллипсометрия, измерение краевого угла смачивания поверхности (Θ), спектроскопия электрохимического импеданса) изучена возможность камерной защиты меди БТА и его производными: 5-метил-1,2,3-бензотриазолом (ТТА), 5-хлорбензотриазолом (С1-БТА). Комплексом коррозионных, электрохимических и физических методов показано, что обработка медных образцов при повышенной температуре исследованными ингибиторами приводит к формированию на поверхности металлов тончайших (до 10 нм) пленок, которые гидрофобизируют поверхность и эффективно защищают металл от атмосферной коррозии.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что наиболее эффективна часовая камерная обработка меди в парах БТА и его замещенных С1БТА и ТТА. Такой способ обработки позволит обеспечить защиту медных изделий от атмосферной коррозии при их временном хранении и/или транспортировке.

Литература

1. И.Л.Розенфельд, В.П. Персианцева. Ингибиторы атмосферной коррозии. 1985. М.: Наука. 278 с.
2. C. Fiaud. Theory and Practice of Vapour Phase Inhibitors. In the book: Corrosion Inhibitors. 1994. London: The Institute of Materials. 1-12
3. R. WALKER/ Triazole, Benzotriazole and Naphthotriazole as Corrosion Inhibitors for Copper, CORROSION. 1975;31(3):97-100.
4. Frederick P. Eng Hatsuo Ishida / Corrosion protection on copper by new polymeric agents — polyvinylimidazoles/ Journal of Materials Science, May 1986, Volume 21, Issue 5, pp 1561–1568.
5. Faiza M. Al Kharafi, Nouria A. Al-Awadi, Ibrahim M. Ghayad*, Ragab M. Abdullah and Maher R. Ibrahim / Novel Technique for the Application of Azole Corrosion Inhibitors on Copper Surface / Materials Transactions, Vol. 51, No. 9 (2010) pp. 1671 to 1676.
6. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Новый метод защиты металлов от атмосферной коррозии/ Практика противокоррозионной защиты ППЗ №4(86)2017. с.7-12.
7. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. Защита меди обработкой парами малолетучих ингибиторов при повышенной температуре/ Коррозия: материалы, защита. - № 11. – С. 25-31.
8. Лучкин А.Ю., Гончарова О.А., Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Защита стали обработкой парами октадециламина, бензотриазола и их смеси при повышенной температуре/ Коррозия: материалы, защита. № 12.- С 20-27.

УДК 544.6

**ВЛИЯНИЕ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ****Наркевич Е.Н., Поляков Н.А.**

¹Лаборатория строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: angel-kateg@yandex.ru,

Изучено влияние пиридинкарбонновых кислот на процесс электроосаждения никеля из сернокислого электролита никелирования. Показано, что в присутствии изоникотиновой кислоты образуются блестящие, сглаженные никелевые покрытия, добавка пиколиновой кислоты вызывает образование осадков никеля также со сглаженной морфологией поверхности, однако, образующиеся осадки – матовые или полублестящие. Обнаружено, что пиридинкарбонновые кислоты могут включаться в некотором количестве в осадок.

The effect of pyridinecarboxylic acids on the process of nickel electroplating from nickel plating electrolyte is studied. It is shown that shiny, smoothened nickel coatings are formed in the presence of isonicotinic acid, the addition of picolinic acid also causes formation of nickel deposits with smoothened surface morphology, but the deposit is dull or semi-shiny. It is found that some amounts of pyridinecarboxylic acids may be included in the deposit.

Процесс никелирования является довольно широко распространенным процессом в гальванотехнике, что объясняется сочетанием ценных физико-химических свойств электрохимически осажденного никеля [1-3]. Одним из самых простых и широкораспространенных составов является сернокислый электролит никелирования – электролит Уоттса [2].

В отсутствие специальных добавок данный электролит позволяет получать только матовые никелевые покрытия. Для получения блестящих никелевых покрытий вводятся в электролит блескообразующие добавки. Ранее было показано, что введение изоникотиновой кислоты (ИНК) в электролит Уоттса может существенно улучшить качество получаемых осадков никеля [4-5].

Одним из основных требований, которые предъявляются в настоящий момент к технологическим процессам нанесения гальванических покрытий вообще и никелированию, в частности, является их экологическая безопасность. В этой связи важным направлением в гальванотехнике является поиск наиболее приемлемых, сравнительно более экологически безопасных технологий. Согласно ранее проведенным исследованиям и некоторым литературным сведениям для улучшения внешнего вида покрытий и снижения внутренних напряжений в электролиты никелирования могут

вводиться пиридин и его соединения. В частности пиридинкарбоновые кислоты, которые относятся к малотоксичным соединениям.

Целью данной работы было исследование влияния пиридинкарбоновых кислот на процесс электроосаждения никеля из электролита Уоттса и свойства никелевых покрытий.

Морфологию никелевых покрытий изучали с помощью атомно-силовой микроскопии, химический состав оценивали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Внутренние напряжения в никелевых осадках исследовали методом гибкого катода.

Установлено, что для получения никелевых покрытий хорошего качества, в том числе блестящих, со сглаженной морфологией поверхности, достаточно сравнительно небольшого количества добавок пиридинкарбоновых кислот 0,5-3 г/л. Покрытия из электролитов с добавками образуются мелкозернистые, блестящие или полублестящие, существенно снижается шероховатость их поверхности.

РФЭС исследования показали, что в поверхностных слоях никелевых покрытий из электролитов с добавками присутствует соединения, содержащие пиридиновое кольцо.

При измерении внутренних напряжений никелевых покрытий была определена их зависимость как от толщины осадков, так и от концентрации добавок в электролите. Обнаружено, что при введении различных пиридинкарбоновых кислот внутренние напряжения в покрытиях могут как существенно снижаться, так и возрастать по сравнению с покрытием, полученным из электролита без добавок.

Добавки ИНК и ПК в электролит Уоттса существенно влияют на качество никелевых покрытий. В присутствии ИНК образуются блестящие никелевые покрытия, причем интенсификация процесса электроосаждения путем повышения катодной плотности тока требует не только повышения температуры электролита, но и концентрации добавки. Добавка ПК вызывает образование осадков никеля со сглаженной морфологией поверхности, однако, осадки остаются матовыми или полублестящими.

ИНК и ПК могут быть использованы как добавки в процессах никелирования для получения блестящих никелевых покрытий и снижения внутренних напряжений в осадках.

Литература

1. *Gamburg Yu., Zangari G.* Theory and practice of metal electrodeposition. – New York: Springer, 2011.
2. *Будрейко Е.Н.* История никелирования // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. Т. XXVI, № 1. С. – 36-43.
3. *Мамаев В.И.* Никелирование: учебное пособие / В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев; под ред. В.Н. Кудрявцева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с.
4. *Агеенко Н.С., Седойкин С.А., Поляков Н.А.* Электролит блестящего никелирования // Патент России № 98104550/02, 20.07.1999.
5. *Наркевич Е.Н., Поляков Н.А.* Морфология и внутренние напряжения никелевых покрытий из сернокислого электролита с добавкой изоникотиновой кислоты // Практика противокоррозионной защиты. – 2018. 3(89). С. – 57-63.

УДК 620/197/3

**ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ
НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МГ90 В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ
РАСТВОРАХ****Огородникова В.А.¹, Кузнецов Ю.И.¹ Чиркунов А.А.¹**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; email: masildik@mail.ru;*

Исследовано влияние карбоксилатов и их смесей на анодное поведение технического магния в хлоридсодержащем боратном растворе (рН 9,2). Показано, что олеат натрия и композиция ИФХАН 25Ф эффективно ингибируют растворение магния.

The effect of carboxylates and their mixtures on the anodic behavior of technical magnesium in a chloride-containing borate solution (pH 9.2) was investigated. It is shown that sodium oleate and the composition IFHAN 25F effectively inhibit the dissolution of magnesium.

Использование легких материалов с целью сокращения массы изделий в автомобильной и авиационной промышленности является средством сокращения выбросов CO₂ и снижения энергопотребления. Сплавы магния благодаря сочетанию легкости и прочности являются перспективными конструкционными материалами. Однако, применение в промышленности сплавов на основе магния затруднено, ввиду низкой коррозионной стойкости. Одним из способов защиты магния от коррозии может быть использование органических ингибиторов коррозии, в том числе в сочетании с защитными покрытиями.

В качестве потенциальных ингибиторов коррозии (ИК) магния Мг90 исследованы натриевые соли карбоновых кислот: олеат натрия (ОлН), олеилсаркозинат натрия (ОсН), лаурат натрия (ЛН), флюфенаминат натрия (ФФН), смесевые ингибиторы (ИФХАН-25Ф; ОсН + ФФН). Изучено влияние предварительно сформированных пленок двух наиболее эффективных ингибиторов (ОлН и ИФХАН 25Ф) на анодное поведение Мг90 в слабощелочном боратном буферном растворе содержащем 1 мМ NaCl. Пассивацию магния проводили в водных растворах ИК концентрацией 16 мМ в течение 10 минут.

Как видно из рисунка 1 добавки ОсН и ЛН незначительно смещают потенциал свободной коррозии в анодную сторону относительно фона, ($\Delta E_{\text{кор}} = 10$ и 52 мВ соответственно). Введение в боратный раствор 8 мМ ФФН также не оказывает влияния на кинетику анодного процесса. Среди индивидуальных соединений в слабощелочном растворе наилучшим пассиватором является ОлН, введение 8 мМ которого не только приводит к смещению $E_{\text{кор}}$ на 158 мВ но и обеспечивает пассивацию Мг90.

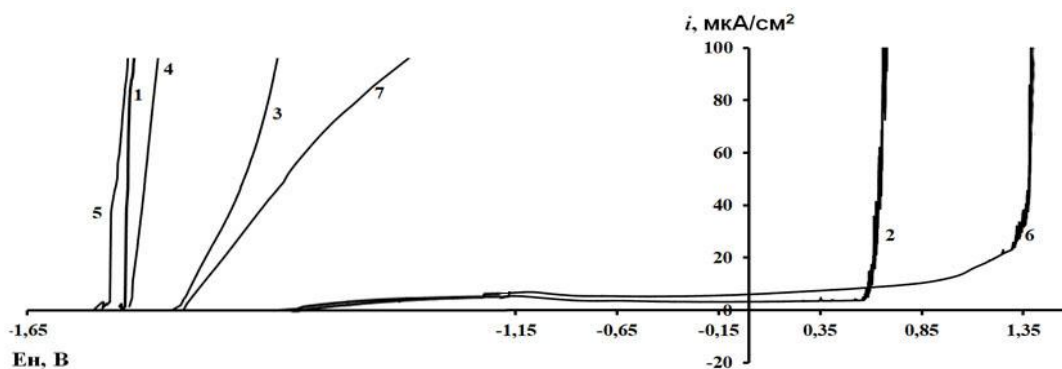


Рисунок 1 – Анодные поляризационные кривые Мг90 в боратном буферном растворе, содержащем 1 ммоль/л NaCl и добавки 8 ммоль/л различных ингибиторов 1 – фон; 2 – ОлН; 3 – ЛН, 4 – ОсН, 5 – ФФН, 6 – ИФХАН 25Ф; 7 – 4 мМ ОсН + 4 мМ ФФН

Потенциал свободной коррозии магния при введении ИФХАН-25Ф более положителен чем в случае ОлН и составляет -1,38 В, при этом смесевой ингибитор обеспечивает более протяженный участок пассивной области: 2,40 В. Таким образом, ИФХАН-25Ф проявляет наиболее выраженные защитные свойства. Ингибирующий эффект эквимольной смеси ОсН и ФФН хотя и существенно выше, чем её компонентов, но полного подавления активного анодного растворения магния не достигается.

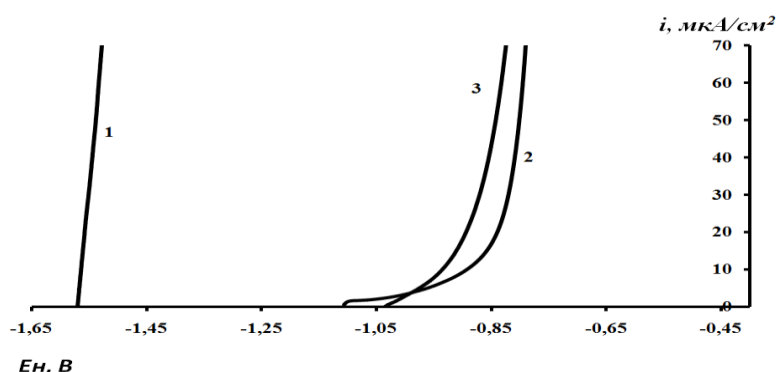


Рисунок 2- Анодные поляризационные кривые Мг90 в боратном буфере с pH 9,2, содержащем 1 мМ NaCl без предварительной адсорбции (1) и после неё из 16 мМ растворов ИК в течение 10 мин: 2 – ОлН; 3 - ИФХАН 25 Ф.

Предварительное формирование пленок карбоксилатов на Мг90 способствует смещению начального потенциала E_n в положительную сторону. Этот эффект наиболее выражен в случае ИФХАН 25Ф ($E_n = -1,034В$), однако предварительная обработка электрода в растворе ОлН, обеспечивая меньший сдвиг начального потенциала, тем не менее в большей степени замедляет анодный процесс.

Выводы:

1. Среди исследованных ингибиторов карбоксилатного типа наиболее эффективными по отношению к техническому магнию являются ОлН и композиция ИФХАН25Ф, которые обеспечивают его пассивацию в хлоридсодержащем боратном буфере.
2. Предварительное формирование пленок ИФХАН 25Ф и ОлН на магниевом электроде облагораживает начальный потенциал и способствует торможению анодного растворения Мг90 в растворе.

УДК 620.197.3

**СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРОФОБИЗАЦИИ
ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ АД31 ТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ,
СТЕАРИНОВОЙ И ОКТАДЕЦИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТАМИ¹****Семилетов А.М.**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН,
119071, г. Москва, Ленинский пр., 31, к.4
e-mail: sema11990@mail.ru*

В работе показана возможность гидрофобизации и супергидрофобизации (СГФ) алюминиевого сплава АД31 этанольными растворами триалкоксисиланов, стеариновой и октадецилфосфоновой кислотами. Изучена стабильность получаемых СГФ покрытий в дистиллированной воде и 3% NaCl. Защитная способность СГФ покрытий оценивалась коррозионными испытаниями в камере солевого тумана.

Ключевые слова: коррозия, алюминий, ингибиторы коррозии, гидрофобизация, триалкоксисиланы, стеариновая кислота, октадецилфосфоновая кислота.

At the work the possibility of hydrophobization and superhydrophobization (SH) of aluminum alloy AD31 in ethanol solutions of trialkoxysilanes, stearic and octadecylphosphonic acid was shown. The stability of the SH coatings was studied. The protective ability of the SH coatings was evaluated by corrosion tests in a salt chamber.

Key words: corrosion, aluminum, corrosion inhibitors, hydrophobization, trialkoxysilanes, stearic acid, octadecylphosphonic acid.

Коррозионную устойчивость алюминия и его сплавов можно повысить гидрофобными (ГФ) и супергидрофобными (СГФ) покрытиями [1-3]. Явление супергидрофобности, известное как «эффект лотоса», широко распространено в живой природе на растительных поверхностях. Получение СГФ покрытий важно для практического применения, поскольку позволяет создавать защитные покрытия с антикоррозионными и антиобледенительными свойствами.

Как правило, получение СГФ поверхностей включает две стадии [1]: формирование поверхности с микроструктурной шероховатостью, а затем модифицирование этой поверхности с использованием гидрофобизирующих агентов, содержащих длинные алкильные и часто перфторированные цепи. Простым способом достижения ГФ и СГФ

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 17-13-01413 «Фундаментальные аспекты формирования сверхтонких пассивирующих пленок органических соединений на металлах при защите от атмосферной коррозии»).

состояния на различных металлах является применение этанольных растворов стеариновой кислоты (СК), наличие длинного алкильного радикала в молекуле СК предполагает её высокую гидрофобность.

В настоящей работе продолжены [4] исследования получения СГФ покрытий на поверхности Al АД31 с использованием СК, триалкоксисиланов (ТАС) и октадецилфосфоновой кислоты (ОДФК). Проведена сравнительная оценка ГФ действия соединений. Показано, что последовательная обработка в этанольных растворах, содержащих 10 мМ октилтриметоксисилана (ОТС) и 10 мМ СК обеспечивает СГФ, $\Theta_c=158^\circ$. Модификация поверхности сплава в растворе другого ТАС – винилтриметоксисилана (ВС), а затем в СК оказывается эффективнее, а $\Theta_c=160^\circ$. Обработка предварительно протравленного образца АД31 в этанольном растворе, содержащем 1 мМ ОДФК, превосходит послойную модификацию в растворах ТАС и СК: значение $\Theta_c=162^\circ$. Методами РФЭС и эллипсометрии проведена оценка толщин слоев получаемых СГФ покрытий.

Установлено, что при послойном формировании СГФ пленок ВС и ОТС способны стабилизировать ГФ состояние поверхности Al сплава. Результаты измерения Θ_c на образцах сплава АД31 с предварительно сформированными СГФ слоями, в зависимости от продолжительности их выдержки в дистиллированной воде или 3% растворе NaCl (Рис), показывают снижение значения Θ_c , что связано с потерей во времени СГФ свойств.

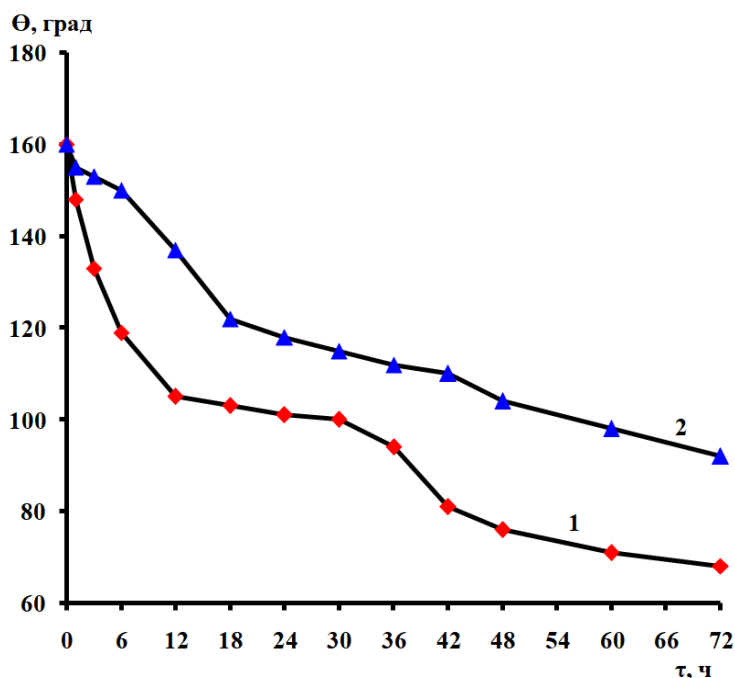


Рис. 1. Изменение краевого угла Θ_c на Al от времени выдержки образцов в 3% NaCl послойно обработанных в этанольных растворах, содержащих (С, ммоль/л): 1 - 10 ВС и 10 СК; 2 – 10 ОТС и 10 СК.

Вместе с тем, выдержка образцов с полученными покрытиями в дистиллированной воде, хотя и сопровождается снижением Θ_c , но даже через 49 суток для всех видов обработки ТАС и СК ГФ состояние сохраняется. Существенно, что очаги коррозии за столь длительное время не появляются, в то время как на необработанных образцах сплава первые очаги коррозии (потемнение) видны уже через 24 ч.

Испытания в КСТ свидетельствуют о высоких защитных свойствах СГФ покрытий. Для необработанных образцов $\tau_{кор} = 3$ ч, послойная модификация сплава в растворах ВС и СК оказывается эффективнее обработки в растворе СК в $\approx 2,3$ раза, и $\tau_{кор} = 72$ ч. Лучшими защитными свойствами обладают пленки, сформированные из раствора ОТС и СК $\tau_{кор} = 86$ ч.

Литература

1. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // Russ. Chem. Rev. - 2008, 77 (7), - P. 583–600.
2. *Zhang Y-L, Xia H, Kim E, Sun H-B.* Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties // Soft Matter, - 2012, 8, - P. 11217-11231.
3. *Ly F.Y., Zhang P.* Fabrication and characterization of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates // Applied Surface Science, - 2014, 321, - P. 166–172.
4. *Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А. и др.* Гидрофобизация поверхности алюминия стеариновой кислотой и триалкоксисиланами для его защиты от атмосферной коррозии // «Журнал физической химии», - 2018, т. 92., № 4, - С. 512 - 521.

УДК 621.357:669.268

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Cr-W-P¹

Кузнецов В.В.¹, Тележкина А.В.¹, Душик В.В.², Рыбкина Т.В.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9; e-mail: Cianic-acid@yandex.ru

²Лаборатория гетерогенного синтеза тугоплавких соединений ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: v.dushik@gmail.com

Изучены коррозионно-электрохимические и физико-механические свойства покрытия сплавом Cr-W-P, полученного электроосаждением. В отличие от хромовых покрытий, не легированных другими элементами исследуемое покрытие, имеет высокую коррозионную стойкость в хлорид-содержащих средах, может наноситься непосредственно на сталь без медного подслоя и имеет высокую твердость, близкую к твердости покрытий, осажденных из электролитов «шестивалентного» хромирования и низкую микрохрупкость.

In this paper we studied corrosion-electrochemical and physico-mechanical properties of the coating of Cr-W-P alloy obtained by electrodeposition. Unlike chromium coatings, it has a high corrosion resistance in chloride background, can be applied directly to steel without a copper underlayer and has a high hardness close to that of coatings precipitated from hexavalent chrome plating solutions and low micro-fragility.

Электроосаждение сплавов хрома, как с металлами, так и с неметаллами производится главным образом из электролитов «трехвалентного» хромирования. Электролиты, содержащие хромовый ангидрид [1] мало подходят для этой цели. Это объясняется тем, что в кислой среде происходит окисление добавки легирующего элемента и его включение в катодный осадок незначительно.

Водно-диметилформамидные электролиты хромирования известны тем, что из них можно получить достаточно толстые (до 800 мкм) хромовые покрытия. [2] При использовании таких электролитов можно быть уверенным в том, что в толстых катодных осадках может уверенно фиксироваться легирующий элемент.

В данной работе описаны коррозионно-электрохимические и физико-механические свойства покрытия сплавом Cr-W-P, осажденного из водно-диметилформамидного электролита.

Данное покрытие обладает высокой коррозионной стойкостью в средах, содержащих хлорид-ионы. Данное явление наблюдается за счет

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-00826.

того, что поверхностные слои насыщены оксидами вольфрама и соединениями фосфора, которые образуют защитную пленку и повышают коррозионную стойкость исследуемого покрытия. О наличии соединений вольфрама и фосфора в поверхностном слое свидетельствуют данные анализа РФЭС на рисунке 1. Кроме того, в покрытии также содержится металлический вольфрам, который так же способен повышать коррозионную стойкость.

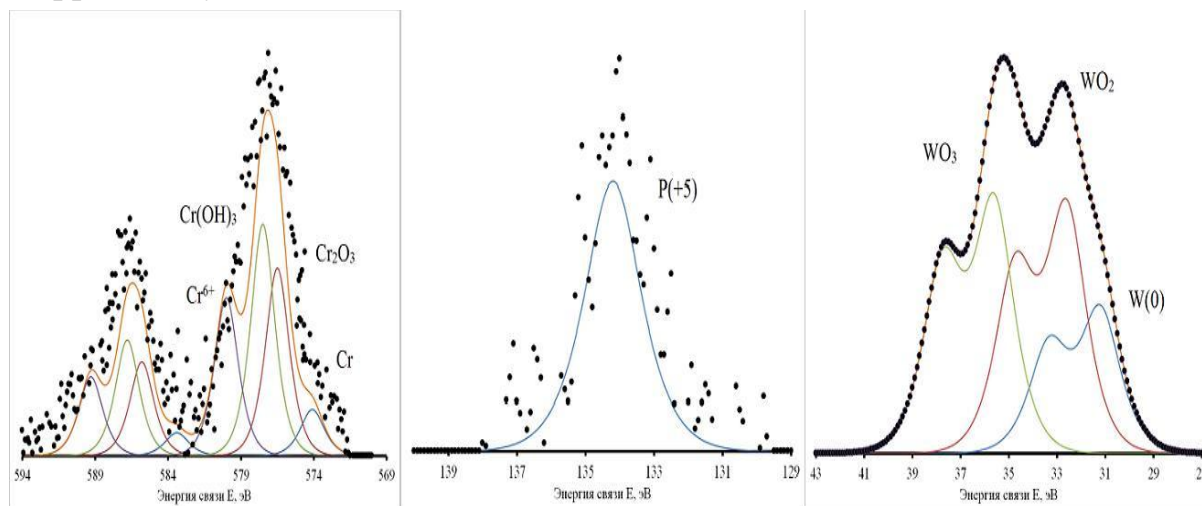


Рис. 1. РФЭС-спектр для поверхности покрытия сплавом CR-W-P

Как в хлорид-содержащих средах (1 М HCl), так и в средах, не содержащих хлорид-иона (0,5 М H₂SO₄) исследуемое покрытие имеет протяженную (до 1 мВ с.в.э.) область пассивного состояния. Ток коррозии в вышеуказанных средах у данного покрытия в разы ниже, чем у ранее исследованных хромовых покрытий, осажденных из водно-диметилформамидного электролита.

В отличие от ранее полученных и исследованных покрытий сплавами Cr-C и Cr-C-W, которые были трещиноватыми и не годились в качестве защитного покрытия без нанесения на медный подслоя, исследуемое покрытие сплавом Cr-W-P практически не имело сквозных трещин при толщине 15-25 мкм и не требовало нанесения на медный подслоя, осажденный на сталь. [3]

Измерения микротвердости по Виккерсу проводили с использованием микротвердомера ПМТ-3 методом вдавливания алмазного пирамидального наконечника с углом при вершине 136° и с острием при вершине радиусом не более 0,5 мкм. Применяемую нагрузку изменяли в пределах 2-200 г. Время наложения нагрузки составляло 10 с. На основе микроскопического исследования образцов после снятия нагрузки определяли линейные размеры диагонали полученного отпечатка.

Микротвердость исследуемых покрытий сплавом Cr-W-P составила 3,8 - 5,95 ГПа до термической обработки при 200 °С в течении 2 часов в

воздушной атмосфере в лабораторной электропечи СНОЛ–3/11–И2, и 7,53 - 9,85 ГПа после данной обработки. Повышение твердости может объясняться удалением водорода из покрытий и снижением его водородной хрупкости, кроме того, при термической обработке происходит окисление кислородом воздуха и утолщение оксидных пленок на поверхности исследуемого образца. Это благоприятно влияет как на микротвердость, так и на коррозионные свойства исследуемых покрытий.

Способность электролитических осадков к хрупкому разрушению определяли методом вдавливания индентора Виккерса в образец. При этом в случае склонности покрытия к хрупкому разрушению на его поверхности возникают микротрещины, различимые в оптический микроскоп. Микрохрупкость покрытий Co–Cr–W определяли по относительной шкале. [4] Во всех случаях была отмечена низкая микрохрупкость исследуемых покрытий. Дополнительных трещин в месте приложения нагрузки не возникала, что соответствует нулевому баллу по шкале микрохрупкости.

Из проделанной работы можно сделать выводы о том, что:

- 1) Покрытие сплавом Cr-W-P является коррозионно-стойким как в средах содержащих хлорид-ионы, так и в средах, которые не содержат хлорид-иона.
- 2) Наличие сквозных пор в покрытии минимально, и оно может применяться как защитное без осаждения на медный подслоя.
- 3) Исследуемое покрытие имеет значение микротвердости, близкое к твердости покрытий, осажденных из электролита «шестивалентного» хромирования. Значение микротвердости повышается после термической обработки.
- 4) Покрытие сплавом Cr-W-P обладает низкой микрохрупкостью как до, так и после термической обработки. Трещин вокруг отпечатка алмазного индентора Виккерса не наблюдается.

Литература

1. Шлугер М. А., Кабина А. Н. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1994. - Т. 3, № 4. С. 11-15.
2. Азарко О. Е., Кузнецов В. В. Шахмайер С.Р., Винокуров Е.Г., Кудрявцев В.Н. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1997. Т. 5, № 4. С. 25-32.
3. Тележкина А.В., Кузнецов В.В., Демаков А.Г., Аминов М.М. // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2017. Т. 31, № 4. С. 43 - 45.
4. Vinokurov E. G., Arsenkin A. M., Grigorovich K. V., Bondar V. V. // Protection of Metals. 2006. V. 42, № 3. P. 290–294.

УДК 541.138.3

**ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ Ni-Re-P
И ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА****Хмелева К.М., Крутских В.М., Жуликов В.В., Алиев А.Д.***Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН, 119071, Москва,
Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: ksenka096@mail.ru*

В работе были получены каталитически активные сплавы Ni-Re-P путем химического осаждения и изучены их электрокаталитические свойства по отношению к катодной реакции выделения водорода из 1n раствора серной кислоты. Установлено, что наилучшими каталитическими свойствами обладают сплавы с повышенным содержанием Re. Выявлена высокая стабильность каталитических свойств полученных сплавов во времени. Показана высокая коррозионная устойчивость полученных сплавов в анодной области потенциалов.

In this work, catalytically active Ni-Re-P alloys are obtained by chemical deposition and their electrocatalytic properties with respect to the cathodic reaction of hydrogen evolution from 1 N sulfuric acid solution are studied. It is established that the best catalytic properties are characteristic for alloys with high Re content. The catalytic properties of the obtained alloys are stable in time. High corrosion stability of the obtained alloys in the anodic range of potentials is shown.

Одним из приоритетных направлений в водородной энергетике в настоящее время является поиск электродных материалов, обладающих низким перенапряжением катодной реакции выделения водорода (РВВ). Перспективной задачей данного направления является поиск сплавов, не содержащих благородных металлов. Известно, что сплавы металлов группы железа с тугоплавкими металлами зачастую обладают высокой электрокаталитической активностью по отношению к РВВ, кроме того, в отличие от платины, проявляют высокую стойкость к воздействию каталитических ядов. Следует отметить, что согласно литературным данным, наилучшими каталитическими свойствами обладают сплавы на основе никеля. Удобным способом получения подобных сплавов является химико-каталитическое осаждение. В отличие от электроосаждения, данный метод позволяет осаждать покрытия на основы большой площади в лабораторных условиях, кроме того он позволяет покрывать диэлектрические поверхности. Исследована каталитическая активность, химический состав и морфология сплавов Ni-Re-P, полученных химико-каталитическим восстановлением ионов металлов с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя. Введение

в сплав Ni-P легирующего металла Re изменяет каталитическую активность поверхности сплавов в отношении параллельно протекающих парциальных реакций гетерогенного гидролиза гипофосфит-иона, выделения водорода, восстановления ионов никеля и фосфора. Представленные экспериментальные результаты, а также литературные данные по изменению глубины окисления восстановителей на различных каталитически активных сплавах удастся объяснить изменениями перенапряжения реакции выделения водорода в зависимости от состава поверхности сплава. Свойство сплавов Ni-Re-P с высоким содержанием рения изменять протекание гидролиза восстановителя преимущественно до протона связано с усилением их каталитических свойств. Каталитическая активность сплавов Ni-Re-P по отношению к реакции выделения водорода проявляется в виде экстремальной зависимости транзитов токов за 1 час катодной поляризации при изменении концентрации перрената калия в растворе.

УДК 620.197.3

**ДВУХСТАДИЙНАЯ ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛИ РАСТВОРАМИ ИНГИБИТОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ
АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ****Чугунов Д.О., Чиркунов А.А.**

*Лаборатория физико-химических основ ингибирования коррозии металлов
ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4. E-mail: dimachug93@mail.ru*

Электрохимическими и коррозионными методами исследована эффективность двухстадийной пассивации низкоуглеродистой стали цинковым комплексом аминотриметиленфосфоновой кислоты (НТФЦ) и органическими ингибиторами олеатом натрия (ОлН), винилтриметоксисиланом (ВТМС) и 1,2,3-бензотриазолом (БТА).

The effectiveness of two-stage passivation of low-carbon steel with a zinc complex of aminotrimethylene phosphonic acid (ATMP-Zn) and organic inhibitors of sodium oleate (Ol-Na), vinyltrimethoxysilane (VTMS) and 1,2,3-benzotriazole (BTA) was investigated by electrochemical and corrosion methods.

Исследования и практический опыт применения ультратонких пленок ингибиторов показывают [1 - 3], что они могут обеспечивать высокую степень защиты различных металлов в атмосферных условиях. Тем не менее, вопрос их совершенствования по-прежнему остается актуальным. Один из способов создания ультратонких пленок заключается в двухстадийной обработке поверхности защищаемого металла. Сначала её модифицируют адсорбцией определенных соединений или обработкой металла в растворе ингибиторов, приводящей к более сложным изменениям его поверхности, осаждению комплексных соединений [4 - 7]. Это способно усилить последующую адсорбцию других ингибиторов и, таким образом, облегчить пассивацию.

В настоящей работе представлены исследования двухстадийной пассивации низкоуглеродистой стали с помощью НТФЦ, ОлН, ВТМС и БТА. Оценка эффективности пассивации проводилась электрохимическими и коррозионными испытаниями. Для характеристики защитных свойств пассивирующих покрытий использованы разность потенциалов локальной депассивации обработанной и необработанной поверхности стали в боратном буфере с рН 7.4, содержащем 1 ммоль/л NaCl, а также время до появления первого коррозионного поражения в условиях периодической конденсации влаги.

Показана эффективность двухстадийной пассивации поверхности низкоуглеродистой стали, которая обеспечивает высокий уровень антикоррозионной защиты в условиях воздействия температуры и влаги, а также повышают ее стойкость к локальной депассивации хлоридами.

Эллипсометрическим методом было показано, что предварительная модификация поверхности низкоуглеродистой стали в растворе НТФЦ и последующая пассивация в смеси ОлН и БТА обеспечивает формирование пленок толщиной до 33 нм, а при использовании смеси ОлН и ВТМС - 58 нм. Следует отметить, что использование силанов в данной работе обеспечивает наилучшую защитную эффективность получаемых покрытий.

Литература

1. *Kuznetsov Y.I., Agafonkina M.O., Andreeva N.P., Kazansky L.P.* Adsorption of dimegin and inhibition of copper dissolution in aqueous solutions // *Corrosion Science*. 2015. Т. 100. С. 535-543.
2. *Hosseinpour S., Forslund M., Johnson C.M., Pan J., Leygraf C.* Atmospheric corrosion of Cu, Zn, and Cu-Zn alloys protected by self-assembled monolayers of alkanethiols // *Surface Science*, 2016, V. 648, P. 170-176.
3. *Кузнецов Ю.И., Шихалиев Х.С., Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Потапов А.Ю., Соловьев В.Е.* // Формирование пассивирующих слоев производными 1,2,4-триазола на меди в водных растворах. *Журнал физической химии*. 2017. Т. 91. № 12. С. 2137-2145.
4. *Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И.* Атмосферная коррозия и защита металлов. 2016. Тамбов: Изд-во Першина. 555 с.
5. *Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А., Филиппов И.А.* О влиянии модификации поверхности стали оксиэтилидендифосфонатом цинка на пассивацию ее растворами некоторых ингибиторов // *Электрохимия*. 2013. V.49, № 12. 1235–1242.
6. *Чиркунов А.А., Филиппов И.А., Кузнецов Ю.И.* Влияние оксиэтилидендифосфоната меди на пассивацию низкоуглеродистой стали органическими ингибиторами // *Коррозия: материалы, защита*. 2013. № 7. 29-34.
7. *Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П.* Эллипсометрические исследования адсорбции органических анионов на железе из водных растворов // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. № 10. 1224-1229.

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

*Председатель секции –
член-корреспондент РАН Б.Г. Ершов*

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

УДК 546.98:543.4:544.77

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ Ag-Pd: ВЛИЯНИЕ СЕРЕБРА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЯ¹

Абрамчук Н. В.¹, Соловов Р. Д.²

¹ Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, МИРЭА –
Российский технологический университет, 119735, Москва, пр. Вернадского, 86

² Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН, 119071,
Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: roman_solovov@mail.ru

Изучен процесс каталитического восстановления ионов метилвиологена в присутствии биметаллических наночастиц Ag-Pd. Установлено, что введение серебра в наночастицы каталитическая активность уменьшается по сравнению с активностью монометаллических наночастиц палладия. На кинетических кривых наблюдается появление индукционного периода.

The process of catalytic reduction of methylviologen ions in presence of bimetallic Ag-Pd nanoparticles has been studied. It has been noted that introduction of silver metal into nanoparticles with a catalytic activity is reduced compared with the activity of monometallic palladium nanoparticles. An induction period was observed on the kinetic curves.

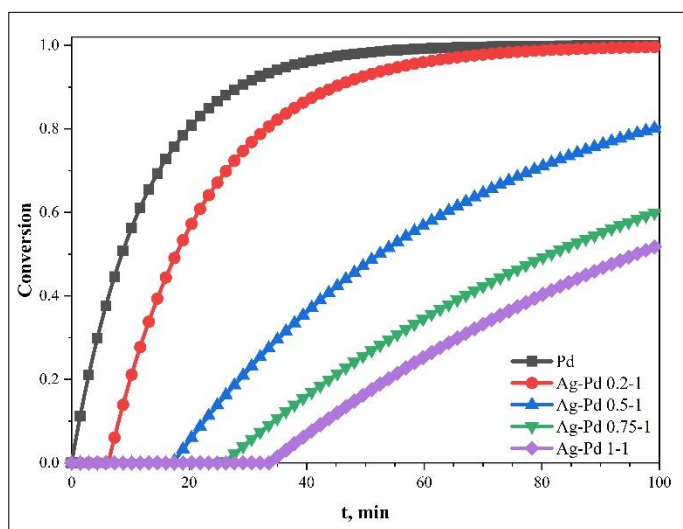


Рис. 1 Кинетические кривые процесса восстановления метилвиологена водородом в присутствии биметаллических наночастиц Ag-Pd. Раствор: $[MV^{2+}] = 0.50 \text{ mM}$; $[OH^-] = 5.0 \text{ mM}$; $[Pd^0]$ или $[Ag-Pd] = 0.010 \text{ mM}$; $[PANA] = 0.10 \text{ mM}$.

Изучение свойств биметаллических наночастиц, содержащих благородные металлы, вызывает большой интерес. Это относится, в частности, к Pt и Pd из-за их высокой каталитической активности. Однако высокая стоимость этих металлов заставляет исследователей искать способы снижения их содержания в катализаторе без потери каталитической активности или с обнаружением новых каталитических эффектов.

В этой работе

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда, проект №18-33-00637.

биметаллические наночастицы были получены путем восстановления ионов Ag(I) на поверхности затравок палладия. Палладиевые наночастицы были получены фотохимическим методом. Этот метод заключается в облучении раствора соли палладия Pd(II) и полиакрилата натрия ультрафиолетовым светом. Это приводит к образованию сверхмелких частиц со следующими характеристиками, воспроизводимыми в повторных экспериментах: размер $d_{\text{TEM}} = 2.5 \pm 0.3$ нм (просвечивающая электронная микроскопия), гидродинамический диаметр $d_{\text{DLS}} = 12.4 \pm 3.2$ нм (динамическое рассеяние света) и дзета-потенциал $\zeta = -59.3$ мВ. В наших экспериментальных условиях полиакрилат натрия служит не только стабилизатором наночастиц, но и является «поставщиком» органических радикалов, которые формируются при фотолизе и обладают восстановительными свойствами.

Наночастицы Ag-Pd получали путем насыщения водородом предварительно деаэрированного раствора, который содержал частицы палладия, стабилизатор (полиакрилат натрия) и необходимое количество соли серебра Ag(I) .

Была проведена реакция одноэлектронного восстановления ионов метилвиогена (MV^{2+}) водородом в щелочной среде для изучения каталитической активности наночастиц палладия и биметаллических наночастиц Ag-Pd с различным содержанием серебра. Известно, что эта реакция катализируется палладием и дает катион-радикалы метилвиологена ($\text{MV}^{\cdot+}$). Было обнаружено, что биметаллические наночастицы Ag-Pd также катализируют восстановление ионов метилвиологена водородом. Однако по мере увеличения содержания серебра в наночастицах каталитическая активность уменьшается по сравнению с каталитической активностью монометаллических наночастиц палладия. Кроме того, наблюдалось появление индукционного периода для катализа биметаллических наночастиц Ag-Pd . Индукционный период растет линейно с увеличением содержания серебра в смешанных наночастицах.

УДК 550.47.502.55 621.039.73; 665.7

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА В ПРОЦЕССЕ БИОРЕМЕДИАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С НИТРАТНЫМ ЗАГРЯЗНЕНИЕМ ВБЛИЗИ ШЛАМОХРАНИЛИЩ¹

Алдабаев Р.А.¹, Сафонов А.В.², Богуславский А.Е.³, Болдырев К.А.⁴

¹Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН
117342, Москва, ул. Обручева, д.40, стр.1 e-mail:rom199592@gmail.com

²ИГМ СО РАН
630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, д.3

³ИБРАЭ РАН,
115191, г. Москва, ул. Большая Тульская., д. 52

В рамках работы был произведён отбор проб подземных вод из верхних водоносных горизонтов. Было проведено лабораторное и компьютерное моделирование поведения урана в верхних водоносных горизонтах (8–12 м), загрязнённых сульфатами и нитратами, после стимуляции аборигенного бактериального сообщества молочной сывороткой.

As part of the work, groundwater samples were taken from the upper aquifers. Laboratory and computer modeling of the behavior of uranium in the upper aquifers (8–12 m) polluted with sulphates and nitrates was carried out after stimulation of the native bacterial community with whey.

Химическая переработка урановых руд и продуктов уранового производств связана с использованием высококонцентрированных азотной и серной кислот, что приводит к высокому уровню загрязнений этими компонентами окружающей среды вблизи пульпо- и шламохранилищ. Моделирование процессов миграции урана в природных водах, вблизи исторических хранилищ представляет собой трудную задачу, требующую комплексного расчета роли макрокомпонентов, органического вещества и биогеохимических процессов, инициированных их поступлением. Миграция урана в подземных водоносных горизонтах зависит от их геохимических параметров: минерального состава пластовых вод, их окислительно-восстановительного потенциала, сорбционной емкости минералов пород и других факторов.

Целью данной работы являлась оценка возможности образования малорастворимых фаз урана в подземных водах вблизи шламохранилищ ПАО «НЗХК» и АО «ЭХЗ» при их биологической очистке от нитратного загрязнения с использованием подходов лабораторного и компьютерного моделирования.

¹ Работа поддержана грантом РФФИ №17-05-00707.

В работе представлены данные лабораторного и компьютерного моделирования поведения урана в верхних водоносных горизонтах (8-12 м), загрязнённых сульфатами и нитратами в районе шламохранилища Новосибирского завода химических концентратов (НЗХК).

В основу лабораторного моделирования легли данные, полученные при использовании проб подземных вод, отобранных на ПАО «НЗХК» и АО «ЭХЗ», после добавления молочной сыворотки для стимулирования аборигенного бактериального сообщества.

Было установлено, что удаление нитрата, сопровождалось резким снижением редокс-потенциала системы и образованием биогенных малорастворимых фаз. Оценка состава биогенных фаз, показала наличие в них фосфатов, сульфидов, кальция и железа. Полученные данные легли в основу расчётов образования минеральных фаз в расчетном коде PhreeqC 2.18 (User's, 1999) В моделировании применялись данные базы термодинамических данных llnl.dat.

Биогеохимическое моделирование, показало, что снижение окислительно-восстановительного потенциала в системе и удаление нитрат-ионов приведёт к восстановлению урана и образованию малорастворимых урановых фаз, а анаэробные процессы сульфат редукции и железо редукции приведут к образованию сульфида железа, играющего роль антиоксидантного буфера в случае кислородной миграции (рис.1)

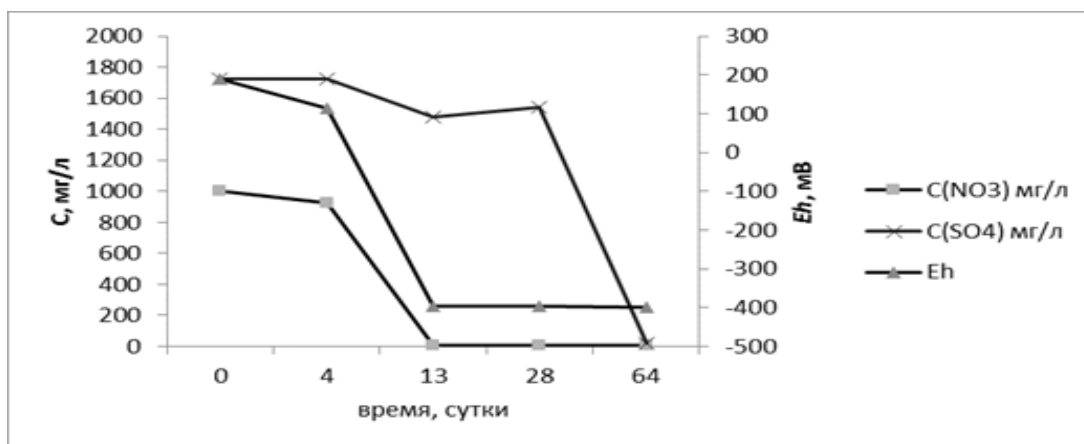


Рис.1. Лабораторное биогеохимическое моделирование путем добавления в пробу молочной сыворотки (скв.б)



Рис.2. Биогенные осадки в пробах после лаб. эксперимента

Таблица 1 Расчёт основных биогенных минеральных фаз в программе PhreeqC 2.18

Eh, mV	Формы восстановленного урана			
	Уранинит	UO ₂ (ам)	UO _{2.25} (beta)	UO _{2.33} (beta)
-150	-2.17	0,93	0,86	10,11

Установлено, что микробные процессы сульфатредукции, нитратредукции и понижения *Eh* создают вероятность образования ряда оксидных (уранинит, гётит), сульфидных (троилит, сфалерит, пирит, пирротин, ковеллит, халькоцит, алабандит, борнит, халькопирит) и карбонатных (кальцит, арагонит, сидерит, родохрозит, гидроцинкит) твердых минеральных фаз. Таким образом, по нашему мнению, поведение уранил-иона в верхних водоносных горизонтах при условии наличия достаточного количества органического вещества может определяться вкладов аэробных и анаэробных микробных и геохимических процессов. Наиболее важным в данном случае будет биохимическое снижение редокс-потенциала в системы за счёт аэробного микробного дыхания. При этом в условиях анаэробноза в восстановительных областях *Eh* можно ожидать редоксзависимое восстановление урана. В восстановительных условиях при наличии достаточного количества сульфат-ионов и только после удаления нитрат-ионов начнутся – следующие стадии биохимических процессов - микробное сульфатное дыхание (сульфатредукция) и восстановление железа, сопровождающаяся осаждением сульфидов переходных металлов – преимущественно железа (+2). Необходимым условиям сульфатредукции является предварительное удаление другого альтернативного окислителя нитрата. При этом сульфиды будут играть роль против окислительного буфера в случае попадания кислорода в пласт восстанавливаясь до сульфата. Железо в данном случае при окислении до трехвалентной формы, а сульфид-ион – до более высоких степеней - будут увеличивать сорбционно-восстановительную осадительную ёмкость вмещающих пород по урану. Таким образом, стимулируя развитие микробного сообщества можно существенно усилить иммобилизацию урана и предотвратить неконтролируемое распространение нитратного-, сульфатного и уранового загрязнения.

Литература

1. Irene Ortiz-Bernad, Robert T. Anderson, Helen A. Vrionis, and Derek R. Lovley Resistance of Solid-Phase U(VI) to Microbial Reduction during In Situ Bioremediation of Uranium-Contaminated Groundwater Appl Environ Microbiol. 2004 Dec; 70(12): 7558–7560.doi: 10.1128/AEM.70.12.7558-7560.2004
2. Xu M, Wu W.M., Wu L. Responses of microbial community functional structures to pilot-scale uranium in situ bioremediation. ISME J. 2010 Aug;4(8):1060-70. doi: 10.1038/ismej.2010.31. Epub 2010 Mar 18.

УДК 66.088

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР**Басиев А.А., Басиев А.Г., Быков Г.Л., Селиверстов А.Ф.**

*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН РФ
119071, г. Москва, ул. Обручева, д. 40
e-mail: gavril42@yandex.ru*

Аннотация. Результаты работы свидетельствуют о каталитическом влиянии материала диэлектрического электрода на процессы синтеза газа в барьерном разряде с малым (0,1 мм) зазором, что следует учитывать при проектировании плазмохимических реакторов для конверсии газа (получения озона).

Abstract. The results indicate the catalytic effect of the dielectric electrode material on the processes of gas synthesis in a barrier discharge with a small (0.1 mm) gap, which should be taken into account when designing plasma chemical reactors for gas conversion (ozone production).

В настоящее время экологическое состояние среды требует развития технологий утилизации отходов, в том числе очистки газовых сред, где главным достоинством плазмохимических реакторов является высокая скорость протекания в них химических процессов.

В отличие от дуговых плазмотронов в реакторе с барьерным разрядом максимум распределения электронов смещен в область большей энергии, что позволяет организовать процессы диссоциации и синтеза при значительно меньших затратах энергии – меньшей температуре. Это оправдывает научный и практический интерес к использованию двух разновидностей барьерного разряда, в которых представляется возможным активизировать процессы окисления, используя свойства поверхности электродов [1]: 1) разряда, скользящего по поверхности электрода (рис.1) и 2) разряда в малом зазоре – близком к длине пробега электрона (Рис.2).

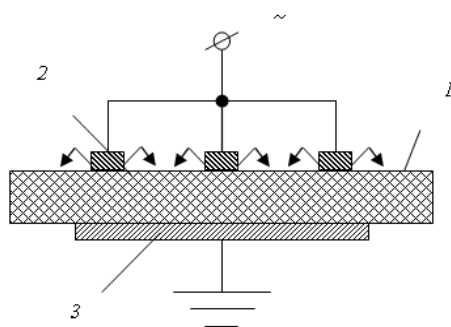


Рис.1. «Скользящий разряд»

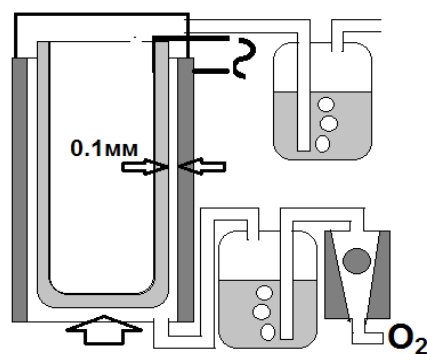


Рис.2. Барьерный разряд

Учитывая, что развитие разряда с диэлектрика определяет напряжение пробоя газа, при рассмотрении разряда «скользящего» по поверхности электрода необходимо к «традиционными» факторам его развития (неоднородности поля, давления, температуры) добавить: состав материала подложки, смачиваемость и проводимость ее поверхности.

Все это делает «скользящий» заряд диэлектрика активным плазмохимическим реактором с преобладанием нормальной составляющей электрического поля в тангенциальном направлении к его поверхности, которое при развитии разряда «прижимает» заряды к диэлектрику и создает большую их концентрацию при сравнительно низкой напряженности и энергии электронов.

В результате создается плазменная поверхность с незавершенной формой разряда при высоких давлениях газа, где образование и движение электронов происходит с очевидным влиянием материала диэлектрика.

В таком разряде реализована эффективная генерация озона [1] при значительном влиянии материала электрода на этот процесс, а именно, при напылении на электроды SiO_2 и ZnO , где концентрация O_3 составляет 250 мг/л, в то время как с электродами из боросиликатного стекла и покрытыми Al_2O_3 образуется его менее 5 мг/л.

Такое определяющее участие материала электрода в процессе образования O_3 можно сравнить как с участием катализаторов при его синтезе, так и с повышением плотности тока при достаточной энергии электронов в процессе диссоциации кислорода.

Учитывая, что плотность электронов в объеме высоты барьерного разряда, значительно ниже чем в слое «скользящих» по поверхности зарядов и, следовательно, больше напряжение поля и энергия электронов, эффективность плазмохимических процессов должна возрасти и в меньшей мере зависеть от материала диэлектрического электрода.

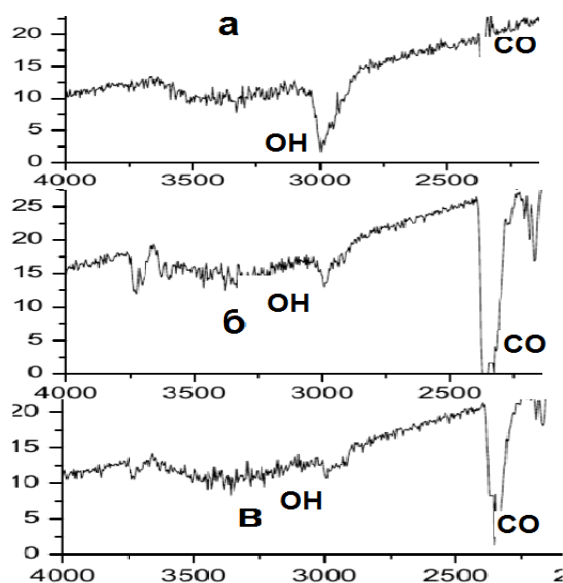
Поэтому предлагается проверить роль поверхности диэлектрика в разряде с минимальным зазором, сравнимым с длиной пробега электрона – до 0.1 мм, что можно реализовать в вертикальной коаксиальной конструкции для поддержки центровки внутреннего электрода потоком газа (Рис. 2).

Измерения концентрации O_3 , образованного в разряде с кварцевым и стеклянным диэлектрическими электродами при одном разрядном зазоре 0.1 мм и одном энерговкладе показали значительную разницу 120 мг/л и 20 мг/л, что практически подтверждает результаты работы [1] со «скользящим» разрядом, где плотность электронов выше и, следовательно, ниже их энергия. Но на образование озона все же влияло вещество, нанесенное на его поверхность.

Определяющее влияние материала диэлектрического электрода на процессы диссоциации и синтеза, но уже в барьерном разряде, где выше

энергия электронов может быть использовано для более эффективной модификации промышленных газовых отходов с целью их очистки.

Влияние материала электрода на процессы конверсии с использованием кварцевого и стеклянного электродов было проверено и для анализа разрушения паров этилацетата (компонента большинства растворителей используемых в лакокрасочной промышленности), которые подавались в реактор вместе с кислородом (Рис.2).



На рисунке 3 приведены ИК спектры этилацетата:

(а) - невозбужденного в разряде;

(б) - возбужденного в разряде с кварцевым электродом;

(в) – возбужденного в разряде со стеклянным электродом.

(г) – окисление озоном.

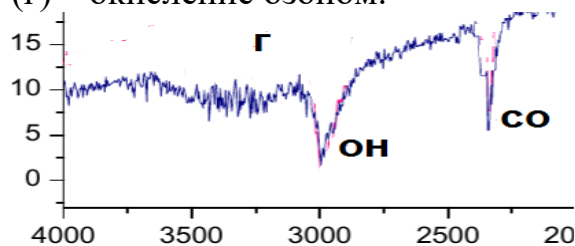


Рис.3. Спектры поглощения метилацетата

Обращает внимание практически полное разрушение в разряде ОН связей (3000 см^{-1}) с одновременным поглощением СО (2300 см^{-1}).

Необходимо отметить, что аналогичный характер ИК-спектра наблюдается при прямом взаимодействии паров этилацетата с озоном, его наблюдаемые изменения значительно меньше(рис. 3 г). Это указывает на существенно большую эффективность процесса окислительной деструкции этилацетата в барьерном разряде по сравнению с прямым действием на него озона.

Возможность повысить эффективность процессов окисления в барьерном разряде с использованием разных покрытий диэлектрических электродов требует исследовать этот механизм для эффективного практического применения.

Литература

1. Murata T., Okita J. et al, // Ozone Science and Engineering. 2004.V. 26. N 5. P. 429.

УДК 54.057;542.06

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Волков М.А.^{1,2}, Герман К.Э.², Кузнецов В.В.¹

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

² Лаборатория химии технеция, ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4;
e-mail Mendelev93@Yandex.ru

При проведении электрохимических исследований растворов содержащих высокие концентрации лигандов получены новые комплексные соединения переходных металлов. Высокие концентрации лигандов (анионов солей органических кислот) позволяют подавить реакции диспропорционирования восстановленных форм и, таким образом, предотвратить образование оксидов.

When conducting electrochemical studies of solutions containing high concentrations of ligands, new complex compounds of transition metals were obtained. High concentrations of ligands (organic acids anions) make it possible to suppress the disproportionation reactions of the reduced forms that allow us to prevent oxide formation.

Соединения переходных металлов в настоящее время нашли свое применение в очень многих областях науки, техники, медицины и просто в повседневной жизни. Металлы, которые обладают биологической активностью применяются в медицине [1-2].

Соединения технеция и молибдена используются в виде комплексных соединений каркасного строения, характерного для высших и промежуточных степеней окисления (Mo(VI), Mo(V), Tc(VI), Tc(V)). В настоящее время в качестве исходных веществ для получения лекарственных средств применяются соединения с азотсодержащими и ароматическими лигандами которые обладают некоторыми канцерогенными и тератогенными свойствами, что может негативно отразиться на здоровье пациента.

Координационные соединения — это огромный спектр соединений со всевозможными свойствами. Методов синтеза и выделения координационных соединений не много, в основном это прямой химический, электро- и гидротермальный синтезы. Очистка и выделение продуктов производится стандартными химическими приемами: перекристаллизация, хроматография итд. Чаще всего для получения координационных соединений молибдена и технеция применяются достаточно агрессивные среды, что осложняет процесс их очистки.

Для переходных металлов таких как молибден и технеций в силу схожести их электрохимического поведения авторами предлагается метод

получения новых комплексных соединений с лигандами из окикарбоновых кислот. Идея синтеза основана на изучении электрохимического поведения концентрированных водных электролитов предложенных в [3-5] для нанесения молибденовых покрытий. В ходе электровосстановления гептамолибдата аммония, пертехнетата аммония, ванадата аммония, перрената аммония образуются устойчивые в воде соединения соответствующих металлов в промежуточных степенях окисления. Накопление в растворе восстановленных продуктов происходит в соответствии с законом Фарадея. Концентрации добавок-лигандов в электролите очень высоки и при этом возможные реакции с водой подавляются, что препятствует гидролизу и диспропорционированию некоторых восстановленных форм. Образование соединений Mo(V), Re(V), и Tc(V) доказано спектрами поглощения, полученными на приборе Cary 100 Scan UV-visible spectrophotometer в интервале длин волн 200-800 нм в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 1.001 мм. Отличительным свойством рассматриваемого процесса является то, что вещества применяемые для получения этих соединений полностью безвредны для человека, окружающей среды и аппаратуры, pH смеси корректируется посредством введения соответствующих кислот, и поддерживается в пределах нейтральных значений (pH=6-8).

Потенциостатирование концентрированных карбоксилатных растворов при соответствующих потенциалах полуволн позволяет в короткие сроки накопить достаточное для экстракции количество восстановленных комплексов, также эксперименты проводились в формиатных, пропионатных, валерианатных, цитратных и оксалатных средах (pH = 7). Спектры поглощения полученных растворов также соответствуют восстановленным координационным соединениям соответствующих металлов, однако следует заметить, что подбор материала катода здесь играет серьезную роль. Для получения чистого соединения Mo(V), Re(V), Tc(V) поверхность катода должна быть эквипотенциальной, что может обеспечить преимущественно ртуть и амальгамы. Однородность поверхности важна поскольку на поверхности не должно образовываться металлоксидное покрытие. Ртуть дает воспроизводимую поверхность и вызывает большое перенапряжение выделения водорода, что делает термодинамически и кинетически более возможным протондонорный эффект ионов аммония [6]. Защелачивание прикатодного слоя не происходит из-за буферирующего действия карбоксилатов аммония. Для наших экспериментов были использованы флажки амальгамированного свинца в качестве рабочего электрода и электроды ОРТА (окисно-рутениевый титановый анод) в качестве противоеlectродов.

К недостаткам предлагаемого метода синтеза координационных соединений стоит отнести процесс выделения продуктов. Экстракция и

препротивная хроматография оказались наиболее удачными методами извлечения восстановленных форм. Однако задача выделения чистых продуктов и такого рода сред пока остается нерешенной.

Выводы:

1. Предложена новый подход к синтезу координационных соединений переходных металлов.
2. Рассмотрен потенциостатический метод наработки комплексных соединений переходных металлов в концентрированных, малотоксичных, нейтральных растворов карбоксилатных солей.
3. Доказана устойчивость соединений металлов в промежуточных степенях окисления в нейтральных водных средах. Подавлена реакция диспропорционирования восстановленных форм Мо и Тс.

Список литературы

1. *Kisker, C., Schindelin, and, H., & Rees, D. C.* (1997). MOLYBDENUM-COFACTOR-CONTAINING ENZYMES:Structure and Mechanism. Annual Review of Biochemistry, 66(1), 233–267.
2. *R. Dilworth, J., & J. Parrott, S.* (1998). The biomedical chemistry of technetium and rhenium. Chemical Society Reviews, 27(1), 43.
3. *Morley, Th.J., Penner, L., Schaffer, P., Ruth Th.J., Benard F., Asselin E.* The deposition of smooth metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing molybdate ions, Electrochem. Commun., 2012, vol. 15, p. 78-80,
4. *Syed R., Ghosh S.K., Sastry P.U., Sharma G., Hubli R.C., Chakravartty J.K.* Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte, Surf. Coat. Technol., 2015, vol. 261, p. 15-20.
5. *Haftbaradaran A., Parvini-Ahmadi N., Yazdani S.* Electrodeposition and characterization of metallic molybdenum from aqueous electrolytes containing high acetate concentrations, Surf. Coat. Technol., 2017, vol. 324, p. 1-6.
6. *Ботухова Г.Н., Борзенко М.И., Петрий О.А.* Влияние ионов аммония на электровосстановление анионов на ртутном электроде, Электрохимия, 2004, т. 40, с. 465-470.

УДК 544.723; 544.774.4

**СОРБЦИЯ ТЕХНЕЦИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗАХ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ.****Гарашенко Б.Л.¹, Яковлев Р.Ю.^{2,3}, Корсакова В.А.¹, Герман К.Э.⁴**¹ *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д.9; e-mail: bogdan@geokhi.ru*² *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, 119991, г.
Москва, ул. Косыгина, 19*³ *Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П.Павлова,
390026, г. Рязань, ул. Высоковольтная, д. 9*⁴ *Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

В докладе обсуждаются результаты экспериментов по сорбции $^{99}\text{TcO}_4^-$ на конъюгате наноалмаз-этилендиамин-ЭДТА (НА-ЭДТА) в водном растворе. Продемонстрирована зависимость полноты сорбции от концентрации наноалмазных конъюгатов и от концентрации технеция. Обозначается дальнейшее направление развития работ.

The report discusses the results of experiments on the sorption of $^{99}\text{TcO}_4^-$ on nanodiamond-ethylenediamine-EDTA (ND-EDTA) conjugate in aqueous solution. The dependence of sorption completeness on concentration of nanodiamond conjugates and on technetium concentration is demonstrated. The future direction of work development is denoted.

Детонационные наноалмазы (ДНА) обладают целым рядом исключительных свойств, которые делают их перспективными носителями для радиотерапии: размер частиц около 5 нм; высокоразвитая удельная поверхность (до 250-400 м²/г); наличие широкого спектра функциональных групп для химической модификации поверхности; радиационная стойкость, стабильность, биосовместимость и нетоксичность [1]. Кроме того, было показано, что ДНА являются наиболее биосовместимыми по сравнению с другими углеродными наночастицами [2]. Было показано, что при наличии опухоли у мышей, ДНА преимущественно накапливаются именно в ней [3].

Возможность использования специфического к опухоли носителя, способного прочно удерживать технеций в высшей наиболее устойчивой степени окисления (VII), открывает широкие перспективы для клинических приложений. За последние 20 лет объем диагностических процедур с $^{99\text{m}}\text{Tc}$ при помощи техники ОФЭКТ достигает 80%. Наиболее численная группа препаратов на основе $^{99\text{m}}\text{Tc}$ включает комплексные соединения, при получении которых необходимо восстановление технеция

до Тс(IV). Поиск частицы-носителя, способной удерживать технеций в невосстановленной форме и снижение количества этапов синтеза препарата является актуальной задачей, решение которой приведет к упрощению процесса производства РФП. Структура нанодiamondов может быть модифицирована необходимыми компонентами [4] в зависимости от цели работы. Предварительные результаты показали перспективность нанодiamondов для фиксации технеция [5].

В результате проведенных в данной работе экспериментов получена зависимость сорбции пертехнетат-аниона от концентрации НА-ЭДТА в устойчивом золе (рис. 1). Показано, что с увеличением концентрации НА-ЭДТА доля сорбировавшихся на поверхности анионов TcO_4^- увеличивается. При концентрации НА-ЭДТА 300 мкг/мл сорбировалось 61,7% TcO_4^- . Полученная изотерма имеет вид мономолекулярной изотермы адсорбции Ленгмюра.

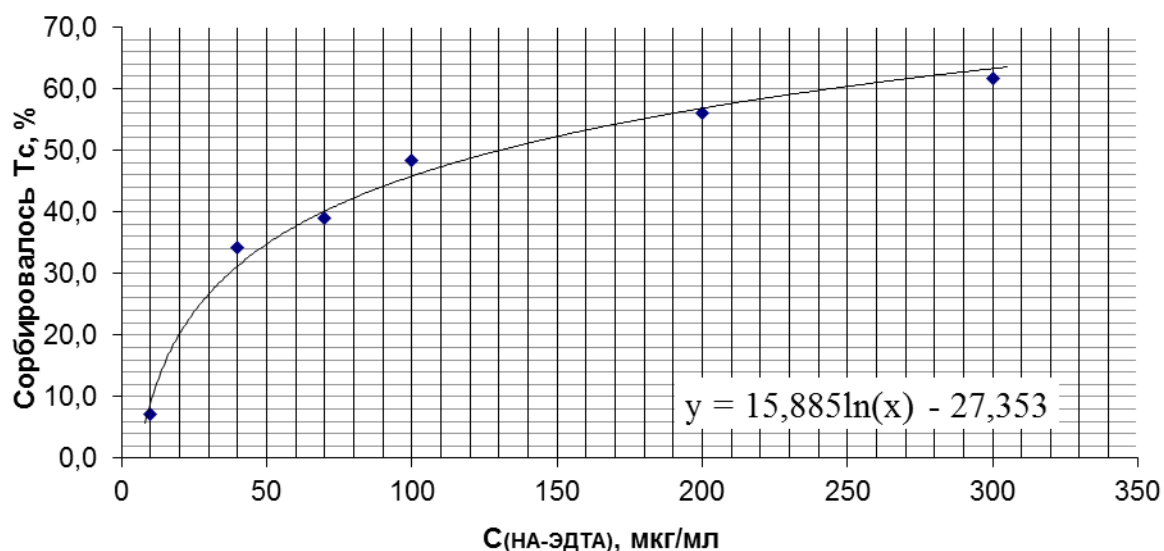


Рис. 1. Изотерма адсорбции пертехнетат-аниона (TcO_4^-) в зависимости от концентрации НА-ЭДТА. Общее содержание ^{99}Tc в образце = 816 Бк (100%), объем каждого образца 1 мл. Максимальный размер частиц НА-ЭДТА = 100 нм. $R^2 = 0.9874$.

Доля сорбировавшихся на поверхности анионов TcO_4^- снижается с увеличением их концентрации (рис. 2). При концентрации $0,5 \cdot 10^{-6}$ М сорбировалось 55,1% TcO_4^- .

В $0,25 \cdot 10^{-6}$ М растворе TcO_4^- с добавлением золя, содержащего 950 мкг НА-ЭДТА, была достигнута 74,9% сорбция анионов TcO_4^- .

Полученные результаты показали перспективность дальнейшего изучения сорбции технеция на модифицированных ДНА. Для сорбции применяемых в клинике количеств ^{99}Tc , предполагается необходимость получения более диспергированных золь ДНА, повышения содержания молекул-лигандов на поверхности наночастиц и изучения других привитых хелатирующих и комплексообразующих молекул.

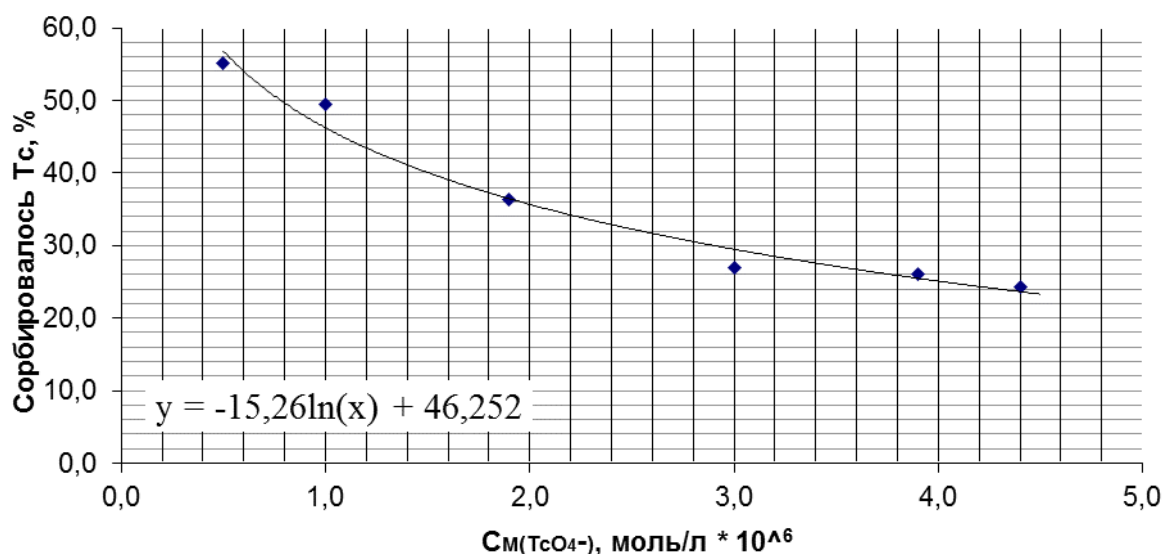


Рис. 2. Зависимость сорбции пертехнетат-аниона (TcO₄⁻) от его концентрации. Масса НА-ЭДТА в образце = 100 мкг, объем каждого образца 1 мл. Максимальный размер частиц НА-ЭДТА = 100 нм. $R^2 = 0.9762$.

Литература

1. Mochalin, V.N., Shenderova, O., Ho, D., Gogotsi, Y. The properties and applications of nanodiamonds. // Nat. Nanotechnol. 2012; 7, 11–23.
2. Schrand, A.; Dai, L.; Schlager, J.; Hussain, S.; Osawa, E. Differential Biocompatibility of Carbon Nanotubes and Nanodiamonds. // Diamond Relat. Mater. 2007; 2118–2123.
3. Chen, M.; Pierstorff, E. D.; Lam, R.; Li, S.-Y.; Huang, H.; Osawa, E.; Ho, D. // Nanodiamond-Mediated Delivery of Water-Insoluble Therapeutics. ACS nano. 2009; 3, 2016–2022.
4. Kruger, A., Kataoka, F., Ozawa, M., Fujino, T., Suzuki Y., Aleksenskii, A.E., Vul', A.Ya., Ōsawa, E. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration. // Carbon. 2005; V. 43, № 8, 1722–1730.
5. Obruchnikova, Y.A., Shiryayev, A.A., Safiulina, A.M., Karpukhin, A.V., Kulakova, I.I., German, K.E. Technetium (VII) sorption by modified nanodiamonds from aqueous and nitric acid solutions. // 7th International symposium on technetium and rhenium-science and utilization. Book of abstracts. – 2011.

УДК 544.723; 544.774.4

СОРБЦИЯ ПЕРТЕХНЕТАТ-АНИОНА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ¹

Гарашенко Б.Л.¹, **Яковлев Р.Ю.**¹, **Иванова М.К.**¹, **Бабеня Ю.С.**^{1,2},
Корсакова В.А.^{1,2}, **Герман К.Э.**³, **Калмыков С.Н.**⁴, **Колотов В.П.**¹,
Мясоедов Б.Ф.^{1,3}

¹ *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19; e-mail: bogdan@geokhi.ru*

² *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Мясницкая площадь, д.9*

³ *Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

⁴ *МГУ им. Ломоносова, 119991, Москва, ул. Ленинские Горы, д.1*

В докладе обсуждаются результаты экспериментов по сорбции в воде ⁹⁹Tc на поверхности наноалмазов, оксида графена и многослойных углеродных нанотрубок, функционализированных группами -H, -OH, -COOH, -NH₂ и с привитым глицидолом.

The report discusses the results of experiments on the sorption of ⁹⁹Tc on the surface of nanodiamonds, graphene oxide, and multi-layered carbon nanotubes functionalized by -H, -OH, -COOH, -NH₂ groups, and grafted glycidol in water.

В настоящее время ядерная медицина становится все более актуальной в развитых странах мира и находит новые практические применения в диагностике и терапии социально значимых заболеваний [1]. Одним из основных требований к радиофармацевтическим препаратам (РФП) является накопление в целевом органе.

Для решения проблемы доставки радиоактивного изотопа к конкретному органу перспективно использовать новые носители – углеродные наноматериалы (УН): детонационные наноалмазы (ДНА), многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) и оксид графена (ОГ). Они обладают подходящими физико-химическими свойствами: малыми размерами, развитой удельной поверхностью (которая, вероятно, определяет высокую сорбционную емкость), химической и радиационной стойкостью, биосовместимостью, нетоксичностью и возможностью модификации поверхности путем создания определенных функциональных групп в ходе газо- и жидкофазных химических реакций, а

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 18-13-00413.

также прививки на поверхность различных веществ, способных удерживать радионуклиды [2].

Одним из самых доступных и широко используемых в мире медицинских радионуклидов является ^{99m}Tc . Более 80% от всего объема диагностических процедур с использованием радиоактивных изотопов приходится на ^{99m}Tc .

Предварительные результаты показали перспективность наноалмазов для извлечения из растворов технеция [3, 4].

В результате проведенных в данной работе экспериментов было проведено сравнение степени извлечения пертехнетат-аниона из водного раствора $2 \cdot 10^{-5}$ М $\text{Na}^{99}\text{TcO}_4$ для различных УН ($c = 50$ мкг/мл) в устойчивом гидрозоле (рис. 1). Показано, что наилучшей адсорбционной способностью обладают образцы ДНА- NH_2 и ДНА-Н – степень извлечения составила 47 и 42%, соответственно. Содержание УН в образце составляло 100 мкг, объем образца 2 мл.

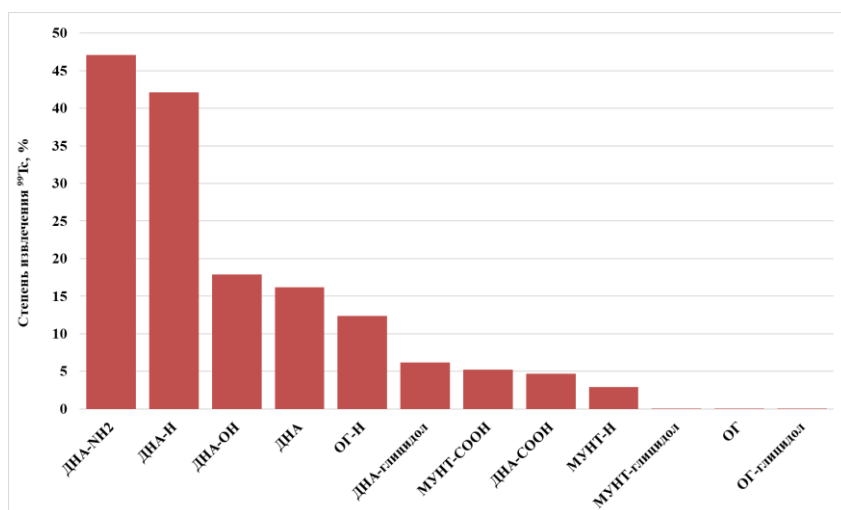


Рис. 1. Степень извлечения пертехнетат-аниона из водного раствора $2 \cdot 10^{-5}$ М $\text{Na}^{99}\text{TcO}_4$ для различных УН в устойчивом гидрозоле. «ДНА» и «ОГ» - коммерческие образцы УН.

Изучение обратимости адсорбции и стабильности $^{99}\text{Tc}@$ ДНА-Н и $^{99}\text{Tc}@$ ДНА- NH_2 показало, что активность в жидкой фазе после 24 ч не превышала 8% (рис. 2). Если учитывать не удаляемый при декантации объем раствора, который составлял около 8%, то активность раствора над твердой фазой была на уровне фоновых значений. На графике показано, что содержание $^{99}\text{TcO}_4^-$ в жидкой фазе практически не изменяется в течение 24 ч, что говорит о необратимости адсорбции пертехнетат-аниона и прочном его удерживании на поверхности наноалмазов с амино- и С-Н группами. Показано, что полученные образцы устойчивы более чем три

периода полураспада радионуклида ^{99m}Tc и могут быть применены на практике как диагностические радиофармацевтические препараты.

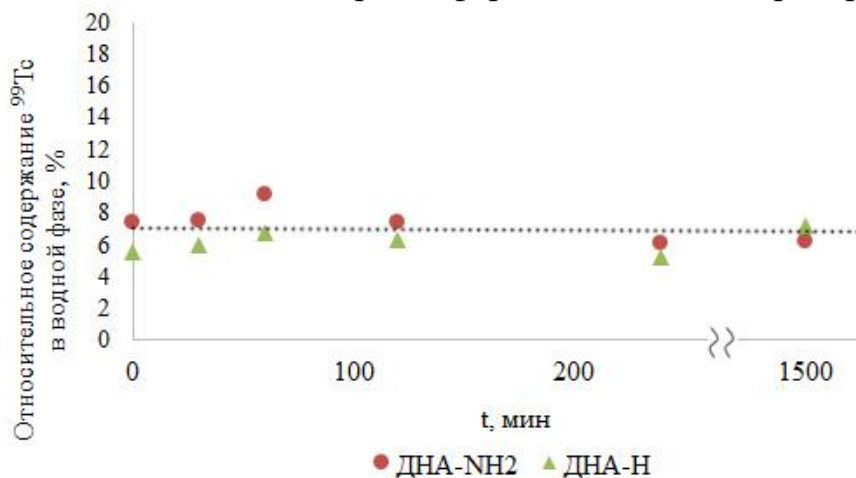


Рис. 2. Стабильность $^{99}\text{Tc}@ДНА-Н$ и $^{99}\text{Tc}@ДНА-NH_2$ в бидистиллированной воде.

Полученные результаты показали перспективность дальнейшего изучения сорбции технеция на УН в модельных биологических растворах.

Литература

1. Гаращенко Б.Л., Корсакова В.А., Яковлев Р.Ю. Радиофармпрепараты на основе альфа-эмиттеров: получение, свойства и применение. // Ядерная физика и инжиниринг. 2017. Том 8. № 6. С. 582–592.
2. Garashchenko B.L., Dogadkin N.N., Borisova N.E., Yakovlev R.Y. Sorption of ^{223}Ra and ^{211}Pb on modified nanodiamonds for potential application in radiotherapy. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2018. P. 1–9.
3. Obruchnikova, Y.A., Shiryayev, A.A., Safiulina, A.M., Karpukhin, A.V., Kulakova, I.I., German, K.E. Technetium (VII) sorption by modified nanodiamonds from aqueous and nitric acid solutions. // 7th International symposium on technetium and rhenium-science and utilization. Book of abstracts. – 2011.
4. Гаращенко Б.Л., Яковлев Р.Ю., Мясоедов Б.Ф. Сорбция технеция на модифицированных наноалмазах. // IX Российская конференция по радиохимии «Радиохимия 2018». Сборник тезисов. – 2018.

УДК 621.039.738

**ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА
УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ
«30% ТБФ – ИЗОПАР-М»****Дживанова З.В., Кадыко М.И., Белова Е.В.**

*Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: sidorov@phych.ea.ru*

Исследовано влияние дозы облучения на экстракционные, гидродинамические показатели и характеристики взрыво- и пожаробезопасности экстракционной системы «30% ТБФ – Изопар-М», насыщенной азотной кислотой. Изучены состав продуктов её радиационной деструкции и различные способы её регенерации.

The influence of radiation dose on the hydrodynamic, extraction parameters and fire and explosion safety characteristics of extracting system «30 % TBP – Isopar-M» has been determined. The composition of the products of its radiation destruction and various ways of its regeneration are studied.

В условиях интереса к реакторам на быстрых нейтронах и при развертывании производства уранплутониевого оксидного топлива переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) с целью извлечения ценных радионуклидов снова актуальна. Основным методом переработки тепловыделяющих сборок (ТВС) является PUREX-процесс, предполагающий извлечение урана и плутония методом жидкостной экстракции. В качестве экстрагента часто применяется три-н-бутилфосфат (ТБФ), минусом которого является плотность близкая к плотности воды, поэтому его разбавляют в «лёгких» или «тяжелых» разбавителях. Основной проблемой применения жидких органических экстракционных систем в Пурекс-процессе является их радиационная деструкция, которая приводит к нарушениям процесса экстракционного разделения и существенному сокращению времени эксплуатации экстракционной системы в технологических операциях.

Цель работы заключалась в изучении влияния ионизирующего излучения на экстракционные, гидродинамические показатели и характеристики пожаровзрывобезопасности экстракционной системы «30% ТБФ – Изопар-М». Объектами исследования были 30 % растворы ТБФ в Изопаре-М, насыщенные растворами азотной кислоты необходимой концентрации. Облучение экстракционных систем ускоренными электронами проводили с помощью линейного ускорителя УЭЛВ-10-10-С70. Поглощенную дозу измеряли с использованием стандартных

образцов СО ПД(Ф)Р. Активность проб и самого раствора измеряли радиометрическим методом. С помощью метода газовой хроматографии и ЯМР-спектроскопии определяли концентрации ТБФ и его производных. Количество карбонильных соединений, карбоновых кислот, сложных эфиров, нитросоединений и нитратов измеряли методом ИК – спектроскопии. Для исследования поведения радиационно-деградированных экстракционных систем при нагревании при атмосферном давлении и давлении выше атмосферного использовали специальные установки.

Сравнение гидродинамических показателей системы «30% ТБФ – Изопар-М» с аналогичной системой на основе известного разбавителя С-13 показало, что система на основе Изопар-М не уступает стандартной, иногда превосходя её по таким показателям, как межфазное натяжение, вязкость и скорость расслаивания органической и водной фаз на разных стадиях. Проводили эксперименты по определению влияния ускоренных электронов и собственного альфа-излучения плутония-239 на его экстракцию из азотнокислых растворов. По мере возрастания поглощенной дозы увеличивались скорости расслаивания органической и водной фаз, вязкость, плотность, изменялся коэффициент распределения плутония. Выявили, что природа облучающих частиц (ускоренные электроны и альфа-частицы) не оказывает значительного влияния на коэффициент распределения плутония, несмотря на довольно значительный разброс данных. Термолиз однофазных систем при атмосферном давлении и давлении выше атмосферного в температурном диапазоне от 90 до 170 °С протекал без экзотермического эффекта. Ярко выраженный экзотермический эффект, свидетельствующий о прохождении интенсивных окислительных реакций в газовой фазе, наблюдался при термолизе двухфазной системы «30%ТБФ – Изопар-М – 8,2 моль/л HNO_3 », облученной до дозы 1 и 2 МГр, при 90°С. При превышении дозы облучения свыше 0,5 МГр значение T_n становится меньше 61°С. Таким образом, 30% раствор ТБФ в Изопаре-М в данных условиях должен быть отнесен к группе легко воспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ). Но карбонатная промывка значительно повышает значение температурного предела распространения пламени, соотнося его со значениями «свежего» экстрагента.

УДК 541.11:541.127:542.61

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АЗОТНОКИСЛОГО
РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО МОНОЭТАНОЛАМИН¹****Емельянов А.С.***Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: aleks.emelyanov1992@gmail.com*

Присутствие моноэтаноламина (МЭА) в азотнокислых растворах при упаривании может привести к возникновению экзотермических эффектов, переходящих в режим теплового взрыва. Обнаружили, что тепловой взрыв возникает при 6-8% масс. МЭА при температурах 90-100°C. Реакция носит автокаталитический характер.

The presence of monoethanolamine (MEA) in nitric acid solutions during evaporation can lead to exothermic effects, which can change to the mode of thermal explosion. Found that the thermal explosion occurs at 6-8% MEA by weight at temperatures of 100-90°C. The reaction takes place in autocatalytic mode.

Применение моноэтаноламина началось с 90-х годов на РВР таких стран, как США, Южная Корея, Япония. За рубежом в настоящее время порядка 80% АЭС работают на моноэтаноламинном водно-химическом режиме во втором контуре. В Российской Федерации был введен в опытно-промышленную эксплуатацию на Балаковской и Нововоронежской АЭС и в настоящее время применяется во втором охлаждающем контуре для уменьшения скорости эрозионно-коррозионного износа оборудования, минимизации отложений [1]. При этом имеется информация, что моноэтаноламин может сорбироваться на катионообменных сорбентах и десорбироваться при пропускании разбавленных растворов азотной кислоты [2]. В результате возможно образование потенциально опасной, с точки зрения взрывобезопасности, смеси. Экспериментальные данные демонстрируют сильное влияние концентрации окислителя и восстановителя в растворах, а также температуры на протекание окислительно-восстановительных реакций [3]. Данные реакции практически всегда сопровождаются газовыделением, повышением температуры. При достижении критических условий возможен переход экзотермического режима в режим теплового взрыва. Эти реакции могут начинаться как при атмосферном давлении при температуре ниже

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

температуры кипения растворов, так и в закрытом сосуде при более высокой температуре.

Цель данной работы - определение условий возникновения экзотермических реакций и их интенсивности при проведении операции упаривания азотнокислого раствора, содержащего МЭА. Для этого были исследованы растворы, составы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание азотной кислоты и моноэтаноламина, а также значение плотности раствора в зависимости от степени упаривания исходного раствора.

Степень упаривания	Концентрация HNO_3		Плотность, г/см^3	Содержание МЭА	
	%масс	моль/л		%масс	(г/л)
Исходная	5	0,81	1,025	1,6	16,44
В 2 раза	10	1,62	1,054	3,4	37,3
В 4 раза	18	3,2	1,102	5,7	66,8
В 6 раз	26,5	4,86	1,16	8,1	94,2

Эксперименты на модельных растворах были проведены в автоклаве на образцах объемом 30 мл. Температура термостата составляла 150°C , имитируя быстрый нагрев системы до температуры кипения. Данное значение температуры обусловлено температурой греющего пара, который часто применяется для упаривания жидких растворов. Результаты экспериментов (рис. 1) продемонстрировали возможность возникновения

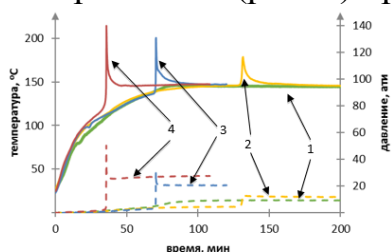


Рис. 1. Изменение температуры (сплошные линии) и давления (пунктирные линии) с течением времени в автоклаве при температуре термостата 150°C для систем, отвечающих составу предполагаемого исходного раствора (1), 2-кратной упарки (2), 4-кратной упарки (3) и 6-кратной упарки (4).

теплового взрыва в исследуемых системах. Для системы, соответствующей составу 2-кратной упарки тепловой взрыв произошел на стадии изотермической выдержки, в то время как для систем, отвечающих составам 4-кратной и 6-кратной упарок тепловой взрыв произошел еще на стадии прогрева.

В экспериментах с увеличенными концентрациями HNO_3 и МЭА установлен факт возникновения теплового взрыва даже при температуре ниже температуры кипения. В случае 4-кратной упарки модельных растворов при температуре термостата 100°C индукционный период составил около 6 часов, для упаренных растворов в 6 раз при 90°C индукционный период составил 7 часов.

Азотная кислота в экзотермической реакции расходуется практически полностью. Например, остаточная концентрация HNO_3 составляет $0,68 \pm 0,15$ моль/л для 6-кратно упаренного раствора. Как следует из экспериментов, нагревание растворов, соответствующих 2, 4 и 6-ти

кратному упариванию, сопровождается экзотермическим процессом, интенсивность которого снижается с уменьшением концентрации HNO_3 .

Выводы.

В результате проделанной работы доказали автокаталитический характер взаимодействия моноэтаноламина и азотной кислоты, а также возможность протекания экзотермической реакции в режиме теплового взрыва при температурах ниже температуры кипения. Кроме этого получили кинетическую зависимость реакции для смеси, отвечающей предполагаемому составу 6-кратной упарки, от температуры. Данная зависимость позволила смоделировать поведение исследуемой смеси с погрешностью по величине индукционного периода порядка 10%.

Литература

1. Шутиков А.В., Савченко В.Е.,... // Известия Томского политехнического университета. 2008.Т. 312. № 2. С. 39-43
2. <http://spepro.ru/?page=pages&id=61>, дата последнего посещения 20.10.2018
3. Назин Е. Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. Москва: НТИЦ ЯРБ Ростехнадзора. 2009.

УДК 544.77.051:544.526.2:546.55/.59

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Ершов В. А., Абхалимов Е. В., Ершов Б. Г.

*Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: vadersh@yandex.ru*

Рассмотрено влияние кислорода на электронное состояние и физико-химические свойства наночастиц серебра, полученные методом восстановления ионов серебра карбонат-ионами в водном растворе под воздействием УФ-света. Гидрозоль получали в деаэрированных условиях и в присутствии кислорода воздуха.

The influence of oxygen on the electronic state and physico-chemical properties of silver nanoparticles obtained by the method of silver ions reduction by carbonate ions in aqueous solution under the influence of UV-light was considered. Hydrosol was obtained under deaerated conditions and in the presence of air oxygen.

Наночастицы серебра были получены фотохимическим способом в деаэрированных и аэрированных водных растворах. Действие УФ-света на водные растворы ионов серебра, содержащий оксалат-ионы, инициирует восстановление ионов металла и образование наночастиц. Процесс образования наночастиц серебра фиксируется по росту поглощения поверхностных плазмонов в металле при 380-410 нм, который завершается полным восстановлением присутствующих в растворе ионов Ag^+ . Данные ПЭМ указывает на образование наночастиц преимущественно сферической формы с узким распределением частиц по размерам. Присутствие воздуха существенно удлиняет время получения серебра и заметно влияет на его свойства. Это видно из данных таблицы, в которой приведены характеристики наночастиц серебра, получаемых при действии УФ-света импульсного ксенонового источника света на растворы, содержащие 3×10^{-4} М ионов Ag^+ и 5×10^{-4} М ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Видно, что размер частиц, полученных на воздухе (21.9 нм), заметно больше размера частиц, полученных в его отсутствие (10.3 нм). Также важно отметить, что полоса ППР наночастицы серебра в первом случае смещается в процессе синтеза в сторону длинных волн, а во втором, напротив, в сторону коротких длин волн.

Таблица. Характеристики свойств наночастиц серебра

Условия	λ_{\max}^i , нм	λ_{\max}^f , нм	$\Delta\lambda_{\max}$, нм	$W_{1/2}$, нм	$R_{ПЭМ, нм}$	$R_{ДРС, нм}$	ζ -потенциал, мВ
деаэрир.	402	383	-19	76-86	10.3±3.2	12.2±1.8	-
аэрир.	395	404	9	38-80	21.9±4.6	22.8±5.2	-67,4

Поглощение плазмонов в наночастицах серебра является чувствительным инструментом анализа состояния электронов в металле. При восстановлении серебра в деаэрированном растворе наблюдается “синее” смещение максимума полосы ППР (λ_{\max}) и, напротив, в аэрированной среде полоса смещается в “красную” область спектра. Согласно теории Ми–Друде [1, 2], положения полос связаны с относительными концентрациями электронов в металле соотношением

$$n_e^f / n_e^i = (\lambda_{\max}^i / \lambda_{\max}^f)^2 \quad (1),$$

где индексы i и f относятся к начальному и конечному состояниям наночастицы при протекании некоторого процесса с изменением концентрации электронов. Это свидетельствует о том, что при синтезе наночастиц в отсутствие кислорода происходит увеличение концентрации электронов проводимости в металле, а во втором, в его присутствии, напротив, их уменьшение. Преобразуем вышеуказанное уравнение. Учитываем, что

$$n_e^f = n_e^i \pm \Delta n_e \quad (2) \text{ и } \lambda_{\max}^i = \lambda_{\max}^f \pm \Delta \lambda \quad (3),$$

а также пренебрегаем малостью величины

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_{\max}^f} \quad (4)$$

($\leq 1.2\%$). В результате получаем следующее простое уравнение

$$\Delta n_e \approx \frac{2n_e^i}{\lambda_{\max}^i} \Delta \lambda \quad (5)$$

Оно наглядно устанавливает прямую зависимость изменения концентрации электронов в наночастице металла от величины смещения полосы ППР. Чем больше смещение полосы в область коротких волн, тем выше концентрация электронов и, напротив, чем больше смещение полосы в область длинных волн, тем меньше концентрация электронов в металле. На рисунке оказаны зависимости изменения сдвига максимума полос ППР серебра от времени их получения в деаэрированном растворе (на рисунке слева) и в аэрированном растворе (на рисунке справа). На рисунке также показано, рассчитанное по полученному уравнению, изменение

концентраций свободных электронов в металле в процентах по отношению к исходному состоянию (за таковое принято положение полосы при восстановлении 10% исходного содержания ионов Ag^+). Видно, что в процессе полного восстановления ионов Ag^+ в деаэрированном растворе относительная концентрация электронов в металле увеличилась примерно на 4,8%. В аэрированном растворе, напротив, относительная концентрация электронов в металле уменьшилась примерно на 2,8%. Можно утверждать, что имеет место получение серебра с принципиально отличными электронными состояниями.

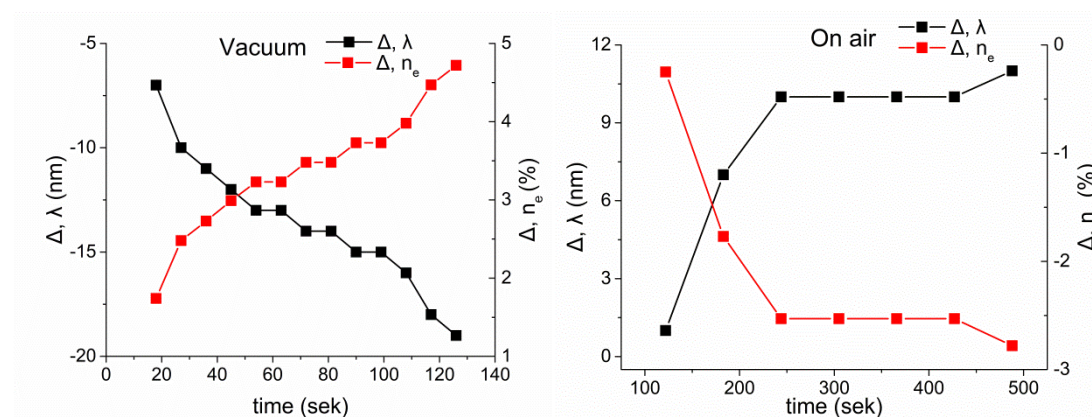


Рисунок. Зависимости изменения сдвига максимума полос ППР серебра и изменение концентраций свободных электронов в металле

Полученные гидрозоли серебра существенно различаются по своей агрегативной устойчивости. В отсутствие воздуха серебро спустя примерно 2 недели формируется в крупные линейчатые глобулы и далее сохраняют устойчивость в течение нескольких месяцев. Однако при введении воздуха спустя примерно 2 недели начинается процесс их коррозионного растворения, который завершается спустя примерно 3 месяца. Гидрозоль серебра, полученный в присутствии воздуха, проявляет исключительную агрегативную и седиментационную устойчивость в течение практически всего срока наблюдения 2-3 месяцев, что мы связываем с наличием защитной окисной пленки на его поверхности.

Литература

1. C. F. Bohren and D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Willey, New York, 1983.
2. U. Kreibig and M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Springer, Berlin, 1995.

УДК 54.027+544.582+553.61

**СОРБЦИОННЫЕ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
БАРЬЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ****Жаркова В.О., Ершова Я.Ю.**

*Лаборатория экологических проблем обращения с радиоактивными
и токсичными отходами ИФХЭ РАН
117342, Москва, ул. Обручева, д.40; e-mail: v.zarkova11@gmail.com*

В работе исследованы сорбционные и фильтрационные характеристики бентонитовой и каолиновой глин, а также их смесей. Определен оптимальный состав барьерного материала. Значение коэффициента фильтрации смеси не превышает $1,5 \cdot 10^{-11}$ м/с, значение емкости катионного обмена – не менее 32 мг-экв/100 г.

Sorption and filtration properties of both bentonite and kaolin along with their mixtures were studied. The optimal composition of kaolin-based barrier material was determined. The obtained value of filtration coefficient for involved barrier mixture doesn't exceed $1,5 \cdot 10^{-11}$ m/s, while cation-exchange capacity value is higher than 32 mg-eq/100g.

Барьерные материалы, используемые при выводе из эксплуатации ядерных объектов, должны обеспечивать надежную изоляцию радионуклидов и сохранять свои защитные свойства в течение длительного времени. Этим требованиям удовлетворяют природные материалы, прежде всего глины и глинистые породы, обладающие противofiltrационными и противомиграционными свойствами. Совместимость природных материалов между собой позволяет варьировать их состав и соотношение для получения барьерной смеси с заданными экологическими и технологическими параметрами.

В России вблизи объектов ЯТЦ находятся промышленные месторождения бентонитовых и каолиновых глин. Бентониты обладают низкой водопроницаемостью и высокой сорбционной способностью по отношению к продуктам деления и актинидам [1]. Каолиновые глины могут использоваться для улучшения механических свойств барьерного материала, таких как насыпная плотность и текучесть.

Целью данной работы является изучение сорбционных и фильтрационных свойств природных бентонитовой и каолиновой глин для обоснования оптимального состава барьерной смеси.

Сорбционные эксперименты проводились в статических условиях из модельной подземной воды с общей минерализацией 522 мг/л.

Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:20. Исходная концентрация радионуклида в рабочем растворе не превышала 100 Бк/см³.

В таблице представлены сорбционные характеристики глин: степень сорбции (S) и коэффициент межфазового распределения (K_d).

Таблица. Сорбционные характеристики образцов бентонитовой и каолиновой глин

	²³³ U		²³⁷ Np		²³⁹ Pu		²⁴¹ Am	
	S, %	K _d , см ³ /г	S, %	K _d , см ³ /г	S, %	K _d , см ³ /г	S, %	K _d , см ³ /г
Каолин	67,9	4,2·10	85,8	1,2·10 ²	99,9	3,4·10 ⁴	98,5	1,3·10 ³
Бентонит	71,8	5,1·10	83,3	1,0·10 ²	99,9	3,0·10 ⁴	98,5	1,3·10 ³

Из экспериментальных данных следует, что при сорбции микроколичеств нуклидов ²³³U, ²³⁷Np, ²³⁹Pu и ²⁴¹Am образцы бентонитовой и каолиновой глины обладают одинаковой сорбционной способностью.

Дополнительно была проведена оценка емкости катионного обмена (ЕКО) методом адсорбции двухвалентного хелатного комплекса [Cu(Trien)]²⁺ [2]. Для каолиновой глины значение ЕКО составляет 9,9 мг-экв/100г, для бентонитовой глины – 72,9 мг-экв/100г. Различие в емкостных свойствах бентонита и каолина будет определяющим при сорбции радионуклидов, взаимодействующих с породой по механизму ионного обмена.

Для изучения механизма удерживания радионуклидов на образцах глин использовали метод последовательной экстракции, описанный в работе [3]. По результатам эксперимента было определено, что значительная часть сорбированных ²³³U, ²³⁷Np, ²³⁹Pu и ²⁴¹Am прочно фиксируется на породах. Для урана и нептуния было отмечено большее содержание подвижных и потенциально подвижных форм, чем для плутония и америция.

Фильтрационные испытания проводились в условиях одномерной деформации на автоматизированном комплексе АСИС (НПП «Геотек»). Без внешней нагрузки максимальное значение коэффициента фильтрации для бентонитовой глины в 5,7 раз ниже, чем для каолиновой. При этом каолиновая глина отличается высокой способностью к самоуплотнению, что важно при использовании технологии засыпки дисперсных барьерных материалов. Таким образом, для обеспечения требуемых противотрационных и физико-механических параметров необходимо применение смесей из бентонитовой и каолиновой глин. В результате проведенных экспериментов было показано, что фильтрационные свойства смесей не аддитивны и максимум эффекта смешения сдвинут в сторону смесей с большим содержанием хорошо фильтрующей породы. Для изученных образцов он достигается при соотношении бентонитовой и каолиновой глин 30:70 масс.%. Коэффициент фильтрации такой смеси в 1,9 раз уступает бентониту, но в 3 раза превосходит каолин.

Для выбранной по результатам фильтрационных испытаний смеси на основе каолина были также определены сорбционные характеристики. Значение емкости катионного обмена составило 32,7 мг-экв/100г, величины коэффициентов распределения для ^{233}U , ^{237}Np , ^{239}Pu и ^{241}Am близки к показателям природных глин.

Литература

1. Обливанцев Д.Ю., Щербакова Е.П. Вопросы использования бентонита в качестве защитного барьера хранилищ радиоактивных отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 11, с. 116-122.
2. Meier L.P., Kahr G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine // Clays and Clay Minerals. – 1999. – Vol.47, №3. – P.386-388.
3. Коневник Ю.В., Захарова Е.В., Мартынов К.В., Ширяев А.А. Влияние температуры на формы нахождения сорбированных радионуклидов на горных породах Нижне-Канского массива // Радиохимия. — 2017. — Т. 59, № 3. — С. 280–284.

УДК 621.039.7

СОРБЦИЯ РАДИОЦЕЗИЯ ИЗ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ АЭС НА МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СОРБЕНТАХ

Зеленин П.Г., Милютин В.В.

*Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: p.zelenin@outlook.com;*

Приведены результаты исследования сорбции ^{137}Cs из окисленного и не окисленного кубового остатка с Белоярской АЭС. Показано, что добавление окисляющего органические примеси агента позволяет значительно повысить эффективность извлечения цезия как мелкодисперсными, так и гранулированными сорбентами. При сорбции цезия из окисленного кубового остатка в статическом режиме на сорбенте ФНД-М в количестве 5 г/л было достигнуто значение коэффициента распределения (K_d) $5,61 \cdot 10^4$ см³/г. При сорбции в динамическом режиме на сорбентах марок Axionit RCs и Термоксид-35 было отмечено увеличение коэффициента очистки ($K_{оч}$) окисленного кубового остатка по сравнению с не окисленным на порядок.

In this paper results of studies of decontamination of oxidized and non-oxidized evaporator bottom of Beloyarsk nuclear power plant (e. b. of BNPP) from ^{137}Cs were presented. It was shown that the removal efficiency of ^{137}Cs could be significantly improve due to the addition of an organic oxidizing agent using both highly dispersed and granular sorbents. The distribution coefficient value (K_d) of ^{137}Cs on the FND-M brand sorbent during the sorption from oxidized e. b. of BNPP in the batch mode reached $5.61 \cdot 10^4$ cm³/g. The decontamination factor value of oxidized e. b. of BNPP during the sorption in the flow mode with the Axionit RCs brand and the Termoksid-35 brand sorbents increased by an order of magnitude compared to the non-oxidized one.

В процессе эксплуатации АЭС образуется большое количество жидких радиоактивных отходов (ЖРО), подлежащих очистке и утилизации. Наибольшую трудность представляет очистка кубовых остатков выпарных установок системы спецводоочистки. Кубовые остатки – это растворы с общим солесодержанием до 400 г/л, в которых, помимо растворенных неорганических солей, присутствуют в больших количествах ПАВ и органические примеси, представленные комплексами ЭДТА, оксалатов и продуктами их разложения. Водородный показатель таких растворов pH = 11-13, а до 95% активности обусловлено

присутствием радионуклидов цезия-134 и цезия-137. Таким образом, первоочередной задачей является извлечение радионуклидов цезия.

В предыдущих работах было показано значительное негативное влияние органических примесей на извлечение цезия ферроцианидными сорбентами, поэтому в этой работе исследовалось влияние дозировки окисляющего агента на сорбцию цезия из кубового остатка с Белоярской АЭС (к.о. БАЭС). В качестве окисляющего агента использовался раствор перманганата калия (KMnO_4), в качестве сорбентов были взяты:

- **ФНД-М** – ферроцианидный мелкодисперсный сорбент производства ИФХЭ РАН;
- **Термоксид-35** – ферроцианидный сорбент, ТУ 6200-305-12342266-98, производства АО «Термоксид»;
- **AXIONIT RCs** – резорцинформальдегидный сорбент (РФС), ТУ 222790-001-67295660-2013 производства АО "Аксион – Редкие и Драгоценные Металлы", г. Пермь.

Окисление проводили путем добавления к исходному к.о. БАЭС при перемешивании насыщенного раствора KMnO_4 (61 г/л) до достижения определенной концентрации KMnO_4 в растворе. Полученную смесь при периодическом перемешивании нагревали на водяной бане в течение 1 часа. Выпавший осадок отделяли на бумажном фильтре, а раствор использовали в дальнейших экспериментах.

Сорбент марки ФНД-М использовали при сорбции в статическом режиме для определения оптимальной дозировки окисляющего агента. Сорбенты марок РФС и Т-35 использовали для очистки не окисленного и окисленного к.о. БАЭС от ^{137}Cs в динамическом режиме. Выходные кривые сорбции ^{137}Cs на РФС и Т-35 представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно.

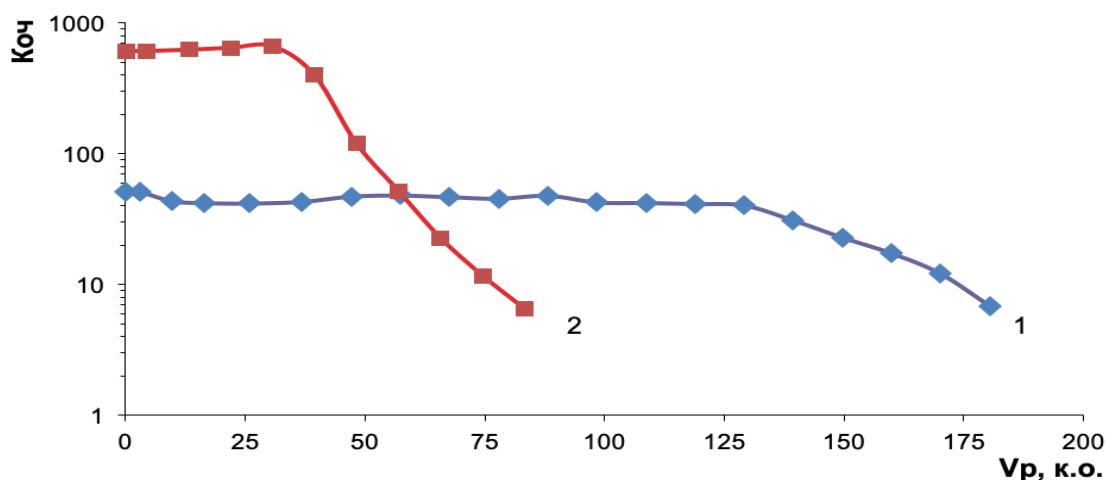


Рис. 1. Выходная кривая сорбции ^{137}Cs на сорбенте марки РФС из не окисленного (1) и окисленного (2) к.о. БАЭС в динамическом режиме

По представленным кривым видно, что в результате добавления окисляющего агента коэффициент очистки ($K_{оч}$) на сорбенте марки РФС увеличился на порядок, однако значительно уменьшился ресурс колонки – более, чем в три раза (со 130 до 40 колоночных объемов). Вероятно, причина такого явления связана с внесением в систему большого количества конкурирующих за сорбционные центры ионов калия.

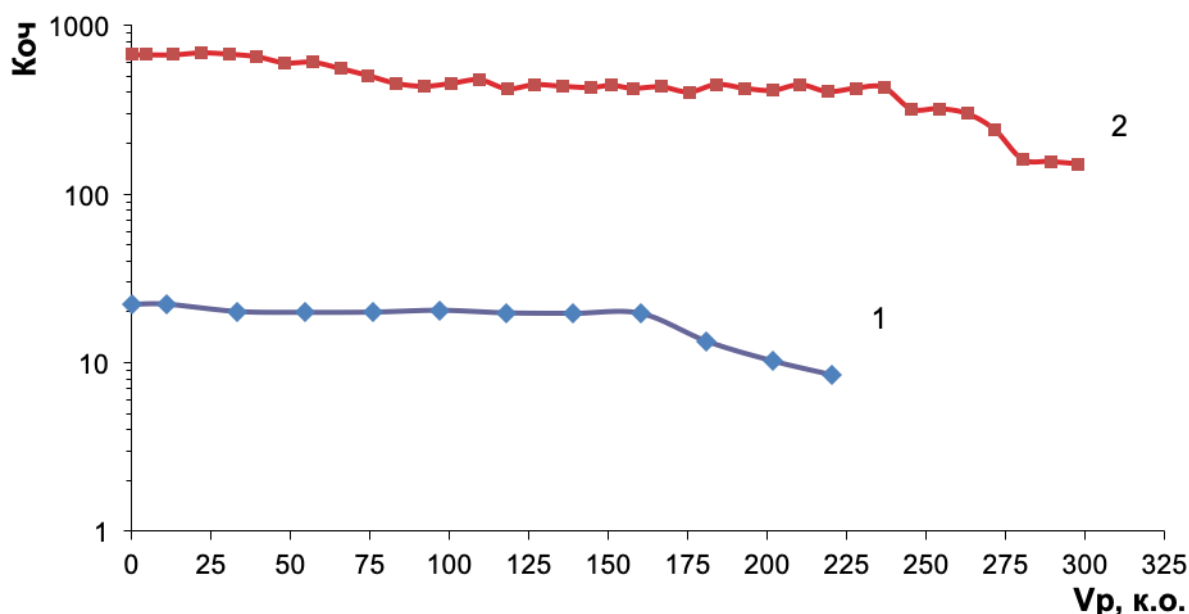


Рис. 2. Выходная кривая сорбции ^{137}Cs на сорбенте марки Т-35 из не окисленного (1) и окисленного (2) к.о. БАЭС в динамическом режиме

При извлечении ^{137}Cs сорбентом марки Т-35 из окисленного к.о. БАЭС наблюдается увеличение более, чем на порядок $K_{оч}$ и увеличение ресурса колонки со 180 до 250 колоночных объемов. Полученные результаты объясняются снятием негативного влияния органических комплексообразователей путем их окисления перманганатом калия.

Вывод. Окисление органических примесей в кубовых остатках позволяют значительно увеличить эффективность извлечения цезия. В случае с сорбентом Т-35 в качестве окисляющего агента может быть использован перманганат калия, а в случае с РФС, чтобы избежать сильного уменьшения ресурса сорбента, необходимо использовать другой окислитель, например, перекись водорода.

Литература

1. В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, О. В. Харитонов и др. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2016. — Т. 16, № 3. — С. 313–322.
2. Зеленин П. Г., Милютин В. В., Тюпина Е. А. Синтез и сорбционные свойства мелкодисперсных ферроцианидных сорбентов // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 10. — С. 7–9.

УДК 621

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ
СТАБИЛЬНОСТИ АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛ, НАСЫЩЕННЫХ
НИТРАТОМ ТОРИЯ****Калистратова В.В.¹, Родин А.В.^{1,3}, Милютин В.В.²**

- ^{1.} *Лаборатория радиационных и радиозэкологических проблем ИФХЭ РАН;*
- ^{2.} *Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*
- ^{3.} *ФБУ «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности» 107140 Москва, ул. Малая Красносельская, 2/8, корп. 5
e-mail: vera.kalistratova@gmail.com*

В данной работе было проведено сравнительное исследование термической стабильности четырёх марок анионообменных смол: ВПА, ВП-1АП, ВП-3АП, АМП в нитратно-ториевой форме. Были получены экспериментальные зависимости теплового потока от температуры.

The comparative study of anionexchange resins thermal stability was carried out for four marks of resins in thorium-nitrate form. They are VPA, VP-1AP, VP-3AP, AMP. The experimental relations of heat flow and temperature have been obtained.

Ионообменные смолы находят широкое применение в радиохимии для разделения и очистки веществ. Часто процессы с использованием ионообменных смол проводятся при относительно высоких температурах (до 80 °С) в сильноокислых азотнокислых средах. В частности, для извлечения плутония из растворов с концентрацией азотной кислоты до 8 моль/дм³. В данной среде элементы сорбируются на смолах в виде нитратных комплексов, тем самым, увеличивая количества нитрат-ионов на функциональных группах сорбента. Ранее нами были рассмотрены тепловые эффекты реакций окисления сорбентов, насыщенных нитратными группами. В данном случае была поставлена цель исследовать тепловые эффекты окисления сорбентов, насыщенных нитратными комплексами металлов, в частности тория (в качестве химического аналога четырёхвалентного плутония), чтобы сравнить и оценить вклад реакций окисления нитрат-ионами в общий тепловой эффект окисления.

В данной работе были получены зависимости теплового потока от температуры для четырёх марок анионообменных смол: ВП-1АП, ВП-3АП, ВПА, АМП, предварительно насыщенных нитратными комплексами тория. Эксперимент проводился в воздушной атмосфере.

Приведенная на рис.1 зависимость теплового эффекта от температуры для образца сорбента ВПА, насыщенного нитратом тория показывает, что в ходе нагрева, в области температур от 200 до 250 °С возникает тепловой эффект, достигающий значения 27 мВт/мг.

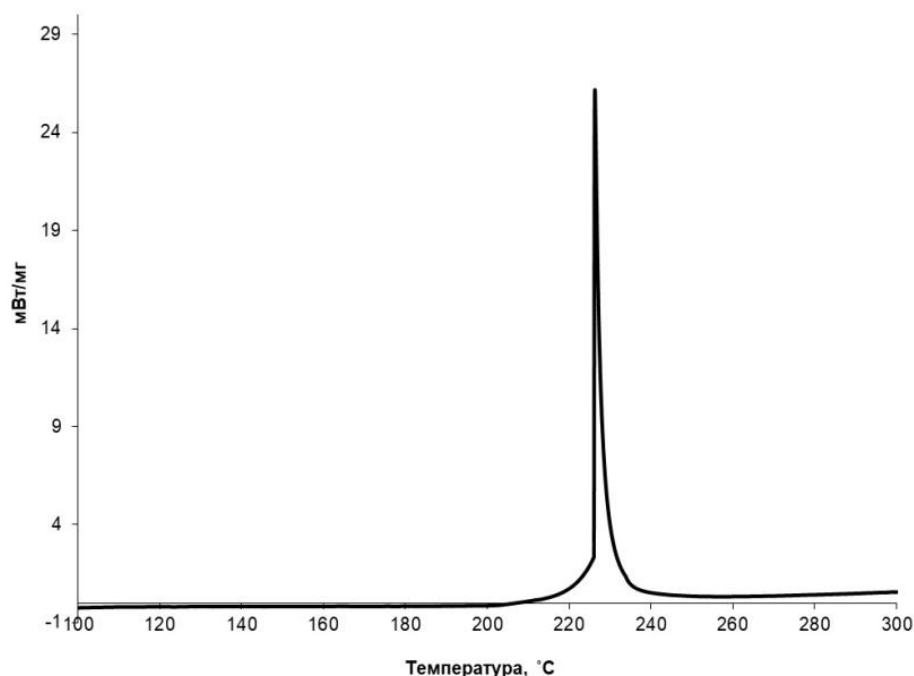


Рис.1. Зависимость теплового потока от температуры для сорбента марки ВПА, насыщенного нитратом тория

На рисунке 2 представлены термограммы разложения для сорбентов марок ВП-1АП, ВП-3АП, АМП, насыщенных нитратом тория. Можно заметить, что тепловые эффекты имеют значительно более низкие значения, по сравнению с анионитом ВПА, но начало температурных областей протекания экзотермических реакций смещено от 200 к 175 °С. Следует отметить, что сорбенты ВП-3АП и ВПА являются аналогами, как по химическому составу, так и по сорбционным характеристикам. Ранее проведенные эксперименты показали, что сорбенты ВП-3АП и ВПА в нитратной форме при термическом разложении вели себя практически одинаково. В случае нитратно-ториевых форм поведение этих анионитов резко отличается. Причины этого явления в настоящее время непонятны и будут выясняться в дальнейших экспериментах.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для определения условий, способствующих протеканию экзотермических реакций окисления в системах, включающих анионит, азотную кислоту и азотнокислые комплексы актиноидов (тория, плутония и др.).

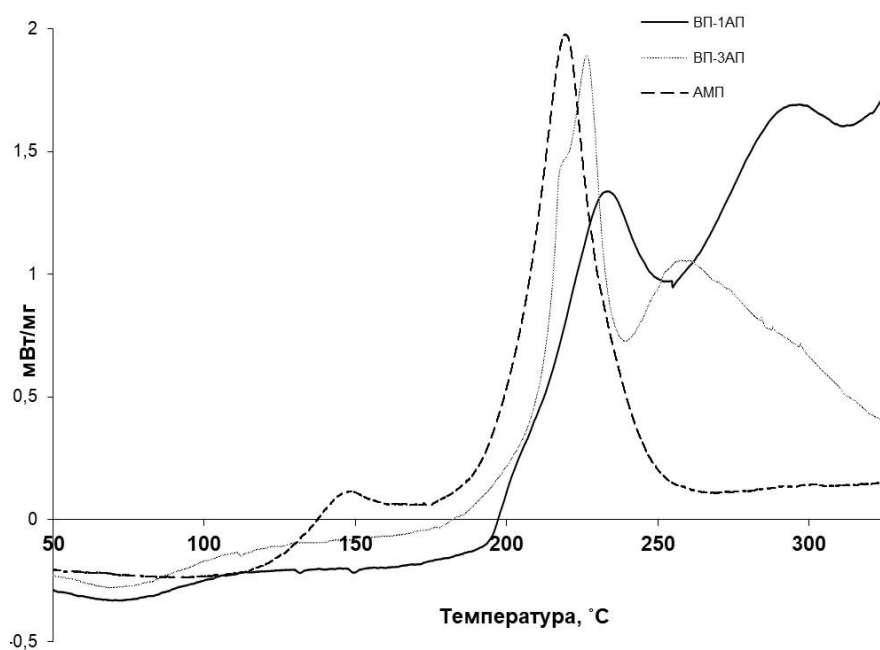


Рис.2. Зависимости тепловых эффектов от температуры для сорбентов марок ВП-1АП, ВП-3АП, АМП, насыщенных нитратом тория

УДК 621.039.7 : 539.16.17

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ДОННЫХ ОСАДКОВ ВОДОЕМА В-17 ПО "Маяк"¹

Кангина О.А., Рожкова А.К.

*МГУ имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра Радиохимии
119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 10; e-mail: kangina1998@mail.ru*

В работе рассматривается проблема миграции радионуклидов из донных осадков водоема в поверхностные и подземные воды на примере водоема В-17 ПО «Маяк». Определено, что ^{137}Cs встраивается в решетку глинистых минералов, а ^{241}Am образует прочные комплексы с карбонатами.

The problem of radionuclides migration from the bottom sediments to underground and ground water was observed at the Plant "Mayak" reservoir example. It was found that ^{137}Cs embedded in the clay minerals grid and ^{241}Am strongly bonds with carbonates.

Донные осадки играют роль «геохимического барьера» в процессах миграции радионуклидов. Подвижность радионуклидов в донных осадках зависит от механизмов прочности связи и поглощения, которые определяются химическими свойствами радионуклидов, состоянием и формами их присутствия в осадках, физико-химическими особенностями донных отложений и их сложным особым минералогическим и химическим составом, что определило актуальность данной работы. Исследуемый водоем (В-17 «Старое болото») долгое время являлся хранилищем средне- и низко-радиоактивных отходов. На сегодняшний день, сброс радиоактивных веществ в водоем полностью прекращен, однако остается потенциальная опасность миграции накопленных в водоеме радионуклидов в поверхностные и грунтовые воды. Целью работы стало определение форм нахождения ^{137}Cs и ^{241}Am в донных осадках водоема В-17 ПО «Маяк».

Для последовательного выщелачивания радионуклидов использовали методику Тессьера [1]: (1) MgCl_2 (обменная) \rightarrow (2) NH_4Ac (связанная с карбонатами) \rightarrow (3) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (Fe-Mn оксидная) \rightarrow (4) 30% H_2O_2 (связанная с органическим веществом) \rightarrow (5) HNO_3 конц. (нерастворимая)). Данная методика является одной из первых методик определения форм нахождения радионуклидов и уже более 30 лет используется в научных исследованиях.

¹ Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (16-13-00049).

Активность выщелоченного ^{137}Cs и ^{241}Am определяли в соответствующем растворе с помощью γ -спектрометра GC 3818 (HPGe CANBERRA) (таблица 1). Абсолютная активность осадка равна 718906 Бк.

Таблица 1. Содержание ^{137}Cs и ^{241}Am

Фракция	$^{137}\text{Cs}, \%$	$^{241}\text{Am}, \%$
Обменная	$0,90 \pm 0,1$	но*
Карбонатная	$11,0 \pm 0,7$	$32,0 \pm 2,6$
Оксиды Fe-Mn	$0,50 \pm 0,1$	$15,0 \pm 0,9$
Органическое вещество	$1,30 \pm 0,1$	$19,0 \pm 1,1$
Нерастворимая	$43,3 \pm 3,1$	$4,50 \pm 0,3$

*но – не обнаружен

Большая часть ^{137}Cs по методике Тессьера обнаружена в нерастворимой фракции, это может указывать на то, что основной механизм сорбции в донные осадки – встраивание в кристаллическую решетку глинистых минералов.

Большая часть ^{241}Am по методике Тессьера обнаружена в карбонатной фракции. Основной механизм сорбции – комплексообразование.

Можно сделать вывод, что Cs очень тяжело перевести в растворимую форму. Это возможно лишь только под действием сильных кислот-окислителей. Am легче перевести в растворимую форму (по сравнению с Cs), поэтому его наблюдают в карбонатной и оксидной фракциях.

Литература

1. Tessier, A., Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals / A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson // Analytical Chemistry, June 1979. - Vol. 51, № 7. – pp. 844-851.

УДК 66.081+544.58

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Каптаков В.О., Милютин В.В.

*Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: V.Kapt@yandex.ru*

Благодаря наличию заряда на поверхности нанофильтрационной (НФ) мембраны возникает возможность более эффективного задерживания многозарядных ионов, по сравнению с однозарядными. В данной работе изучалась задерживающая способность, и факторы, влияющие на процесс НФ щелочных и щелочноземельных металлов.

Due to the presence of a charge on the surface of the nanofiltration (NF) membrane, the possibility arises of more efficient retention of multiply charged ions as compared with singly charged ones. In this work, the retention capacity and the factors affecting the process of NP of alkali and alkaline earth metals were studied.

Для проведения экспериментов по определению задерживающей способности НФ мембраны, применяли лабораторную установку, включающую НФ мембранный модуль типа «NanoNF-1812» производства компании «РМ Нанотех», г. Владимир. Материал мембраны, служащий селективным слоем – полипиперазинамид, размер пор которого составляет 1-2 нм.

Была определена задерживающая способность НФ мембраны по отношению к хлоридам различных щелочноземельных металлов (ЩЗМ). Обобщенные результаты представлены на рисунке 1.

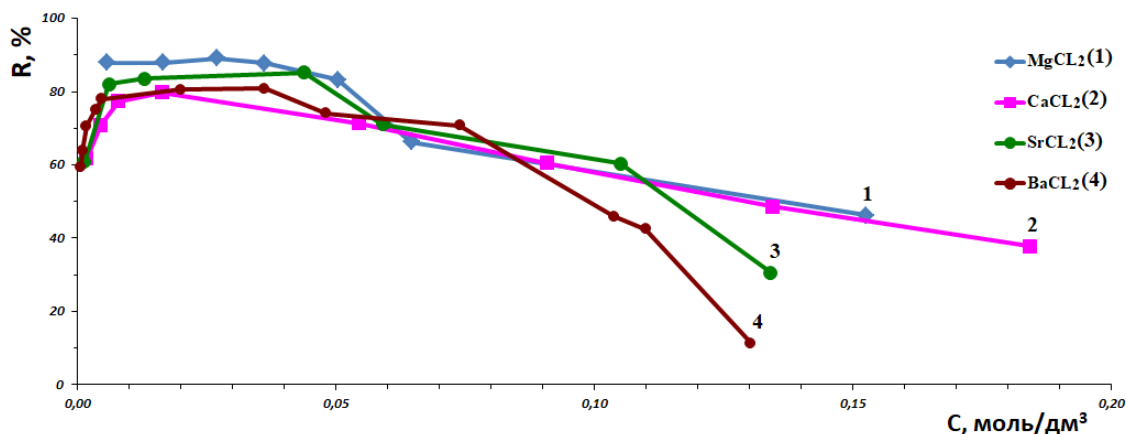


Рисунок 1. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны от исходной концентрации хлоридов щелочноземельных металлов

Из представленного графика видно, что задерживающая способность НФ мембраны, в области концентраций более $0,1 \text{ моль/дм}^3$, возрастает в ряду ионов $\text{Mg}^{2+} \sim \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$, что соответствует увеличению степени гидратации ионов. В области более низких концентраций, менее $0,02 \text{ моль/дм}^3$, уменьшение задерживающей способности связано с недостаточным для образования двойного электрического слоя количеством ионов щелочноземельных металлов.

Задерживающая способность НФ мембраны по нитратам щелочных металлов представлена на рисунке 2.

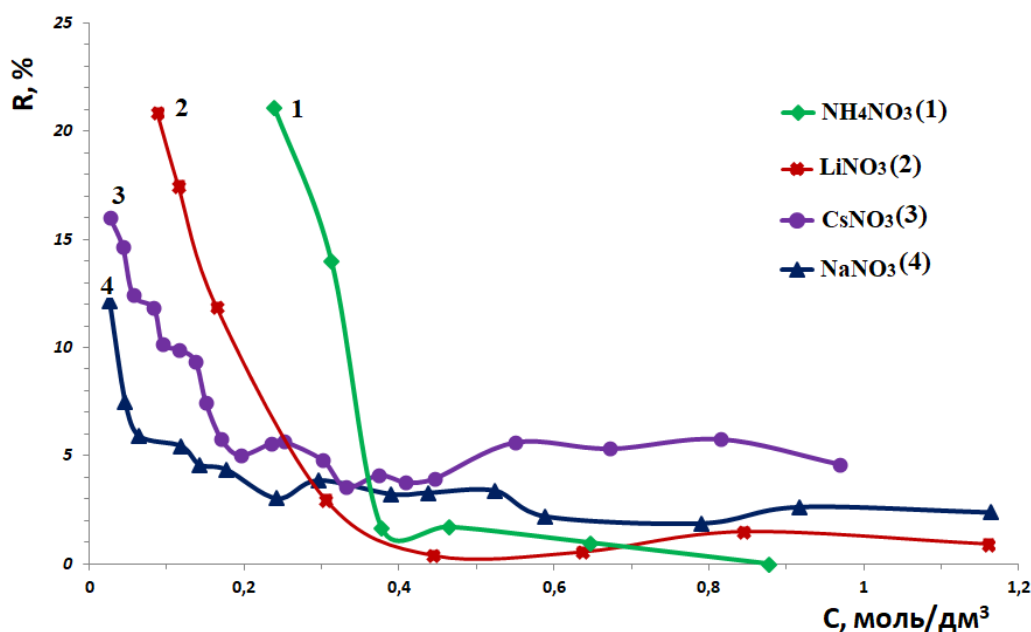


Рисунок 2. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны от исходной концентрации нитратов щелочных металлов

Для нитратов щелочных металлов наблюдается падение задерживающей способности НФ мембраны в области концентраций более $0,4 \text{ моль/дм}^3$, что связано с ухудшением рабочих характеристик мембраны при высоких исходных концентрациях. С увеличением концентрации повышается осмотическое давление раствора, как следствие снижается эффективная движущая сила процесса разделения, увеличивается вязкость, уменьшается коэффициент массоотдачи.

С целью определения влияния заряда аниона на процесс нанофильтрации, была изучена задерживающая способность по различным солям натрия. По полученным результатам видно существенное повышение задерживающей способности НФ мембраны, при увеличении заряда аниона, что связано с возрастанием влияния электростатического механизма разделения.

Обобщенные результаты экспериментов представлены на рисунке 3.

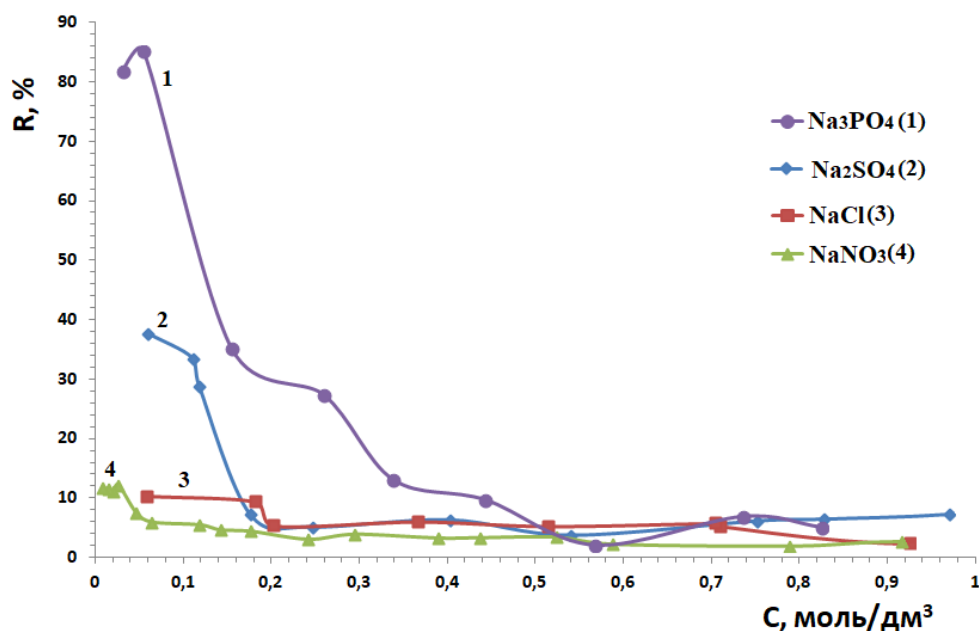


Рисунок 3. Зависимость задерживающей способности (R) НФ мембраны от исходной концентрации различных солей натрия

Выводы:

- 1) Задерживающая способность нанофильтрационной (НФ) полимерной мембраны по отношению к ионам щелочных металлов, значительно ниже по сравнению с щелочноземельными.
- 2) Задерживающая способность НФ мембраны по отношению к ионам щелочных, и щелочноземельных металлов, при концентрации менее 0,4 моль/л резко возрастает.
- 3) Соединения щелочных металлов содержащих многозарядный анион, задерживаются НФ мембраной лучше, по сравнению с соединениями содержащими однозарядный анион.

УДК 544

**ВЛИЯНИЕ ФОСФАТОВ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
БЕНТОНИТА****Коневник Ю.В., Захарова Е.В.***Лаборатория экологических проблем обращения с радиоактивными и токсичными
отходами ИФХЭ РАН,**119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: leonenko@gmail.com*

Взаимодействие компонентов многобарьерной системы безопасности хранилища РАО может оказывать влияние на поведение радионуклидов. Было показано, что фосфаты, выщелачиваемые из Na-Al-P стекла, оказывают влияние на сорбционное поведение радионуклидов, а также на их формы нахождения в жидкой фазе и в сорбированном виде.

The interaction of components of multibarrier safety system in radioactive waste repository could affect radionuclides behavior. It was shown, that phosphate leached from the Na-Al-P glass matrix changed sorption behavior and speciation of radionuclides present in liquid phase and sorbed on bentonite clay.

Современная концепция проектирования хранилищ РАО основывается на принципе многобарьерной защиты. В соответствии с рекомендациями МАГАТЭ при захоронении ВАО должна быть создана многобарьерная система, обеспечивающая изоляцию долгоживущих радиоактивных отходов на период их радиационной опасности. Компонентами такой системы являются матрица с включенными в нее РАО, система инженерных барьеров безопасности, включающая инженерный барьер на основе глин, и природный барьер, которым служит массив горных пород с малой скоростью фильтрации, вмещающий хранилище.

В настоящее время в России проектируется подземное захоронение для ВАО. Его планируется разместить в толще архейских гнейсов на глубине 450-500м на участке «Енисейский» Нижне-Канского массива (Красноярский край). Схема данного хранилища описана Лаверовым [1]. Согласно проекту в шахтах между горизонтами планируется размещение контейнеров с остеклованными ВАО, окруженными противомиграционным барьером на основе бентонитовой глины. Начиная с 1987 года ВАО, производимые на ПО «Маяк» включаются в Na-Al-P стекло. К 2011 году было произведено 6200 тонн алюмофосфатного стекла с суммарной активностью 643×10^6 Ки [2]. Таким образом, Na-Al-P стекло

должно рассматриваться как одна из основных форм ВАО в планируемом ПГЗРО в России.

При оценке безопасности хранилища РАО необходимо изучение взаимодействия различных компонентов многобарьерной системы безопасности.

Согласно исследованиям Мартынова К.В. [3] при взаимодействии Na-Al-P стекла в присутствии бентонитовой глины при повышенных температурах, которые могут локально наблюдаться в ближней зоне хранилища, наблюдается значительное повышение концентрации фосфора и натрия в жидкой фазе.

Методом ультрафильтрации с использованием фильтров с размером пор 3 и 30 кДа было исследовано распределение компонентов Na-Al-P стекла, выщелоченных при температуре 90°C, между растворенной и коллоидной формами. Установлено, что фосфор, натрий, цезий, кальций и сера находятся преимущественно в растворенном виде, в то время как около половины находящегося в жидкой фазе алюминия находится в коллоидном состоянии. Содержание железа и никеля в жидкой фазе мало и они полностью находятся в коллоидной форме. Для полученной в ходе эксперимента по выщелачиванию концентрации фосфора (0,24 моль/л) с использованием ПО MEDUSA было проведено термодинамическое моделирование форм нахождения в условиях хранилища, которое показало, что наиболее стабильной формой фосфора будет фосфат.

Было исследовано распределение радионуклидов между коллоидной и растворенной формами. Показано, что в жидкой фазе, полученной при выщелачивании стекла, а также в модельной подземной воде в присутствии фосфата доля радионуклидов в коллоидной форме значительно возрастает. Так, содержание америция в коллоидной форме в подземной воде в отсутствие фосфатов по данным ультрафильтрации не превышает 10%, в то время как в воде, полученной при выщелачивании Na-Al-P стекла и в 0,24М растворе NaH_2PO_4 (pH=7,8-8,0) доля америция в коллоидной форме после 3 суток контакта составила около 40-45%. Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными Первухиной при выщелачивании Na-Al-P с неодимом в качестве имитатора америция [4]. Поведение радионуклидов в растворе, полученном при выщелачивании стекла и в модельной воде, содержащей фосфат имело схожий характер. В совокупности с данными термодинамического моделирования, это дает основания использовать модельную воду с добавлением фосфата натрия как имитатор воды, полученной при выщелачивании Na-Al-P стекла для моделирования поведения радионуклидов при взаимодействии с материалом противомиграционного глиняного барьера в условиях ближней зоны.

Присутствие в модельной воде фосфатов во несколько снижало степень сорбции америция, плутония и цезия, в то время как для стронция наблюдалось увеличение извлечения радионуклида из раствора.

Исследование форм нахождения сорбированных на бентоните радионуклидов методом последовательного выщелачивания по модифицированной методике Тессьера показало их значительное перераспределение в присутствии фосфатов. При этом значительно увеличивалась доля радионуклидов, находящихся в мобильной форме и выщелачиваемых на первой стадии при обработке модельной водой. Доля радионуклидов, находящихся в условно подвижной фракции, значительно сокращалась, а сумма прочнофиксированных фракций увеличивалась.

Полученные данные еще раз подтверждают, что в изученных условиях бентонитовый барьер является важной и необходимой составной частью многобарьерной системы безопасности хранилища ВАО, способной в значительной мере удерживать радионуклиды и снижать их миграционную способность.

Литература

1. *Laverov N.P., Yudintsev S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I.* // ELEMENTS. 2016. Vol. 12. Pp. 253–256.
2. *Баторшин Г.Ш.* // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. 2011. №1. С. 88-93.
3. *Мартынов К.В., Константинова Л.И., Коневник Ю.В., Захарова Е.В.* // Вопросы радиационной безопасности. 2014. №2. С. 43-50.
4. *Первухина А.М.* // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2018. №3. С. 72-76.

УДК 542.61:546.631

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СКАНДИЯ С B15K5 В ПРИСУТСТВИИ ТРИХЛОРАЦЕТАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ¹

**Краснова О.Г.¹, Левина А.В.², Костикова Г.В.¹, Григорьев М.С.¹,
Цивадзе А.Ю.¹**

¹Лаборатория новых физико-химических проблем, сектор экстракции
ИФХЭ РАН, 117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1
e-mail: olenka.daffy@mail.ru

²РТУ МИРЭА ИТХТ, 119571 Москва, проспект Вернадского, дом 86

С целью изучения процессов комплексообразования, протекающих в экстракционных системах, проведено систематическое исследование экстракции скандия в присутствии трихлорацетатов щелочных металлов с использованием в качестве экстрагента B15K5. Для экстракционных систем с трихлорацетатом лития в кристаллическом виде выделен экстрагируемый комплекс и методом РСА определена его структура; определены основные количественные характеристики экстракционных систем.

A systematic study of scandium extraction in the presence of alkali metal trichloroacetates using B15K5 as an extractant was carried out in order to study the complexing processes occurring in the extraction systems. The extractable complex for extraction systems with lithium trichloroacetate was isolated in crystalline form and its structure was determined by x-ray diffraction; the main quantitative characteristics of extraction systems were determined.

Макроциклические полиэфиры обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к разным металлам, в связи с чем могут рассматриваться как перспективны экстрагенты в процессах селективного извлечения ценных компонентов из многокомпонентных смесей. Часто для увеличения коэффициентов распределения в экстракционные системы на основе краун-эфиров добавляют трихлорацетаты (ТХА) щелочных металлов, что способствует более эффективному переходу экстрагируемых элементов в органическую фазу. Ранее нами было показано, что высокие величины коэффициентов распределения скандия при экстракции бензо-15-краун-5 (B15K5) в хлороформе наблюдаются в присутствии в водной фазе трихлорацетата лития [1], что позволяет провести процесс селективного извлечения

¹ Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А16-116110910010-3).

скандия из концентратов редкоземельных элементов. Однако трихлорацетат лития не является продажным реагентом, что существенно ограничивает его использование при реализации технологических процессов, в связи с чем в настоящей работе нами было проведено систематическое исследование экстракции скандия в присутствии трихлорацетатов натрия и калия с использованием в качестве экстрагента Б15К5 в хлороформе.

Для определения состава экстрагируемого комплекса были получены зависимости величин коэффициентов распределения скандия (D_{Sc}) от концентрации трихлорацетатов натрия, лития и калия в равновесной водной фазе при экстракции 1М Б15К5 в хлороформе. В логарифмических координатах эти зависимости имеют вид прямых, тангенс угла наклона которых – количество трихлорацетат-анионов в экстрагируемом комплексе, приходящееся на 1 катион скандия. Для $TXANa$ и $TXALi$ эта величина близка к 2.5, для $TXAK$ – 1,5. Величины коэффициентов распределения скандия увеличиваются в ряду $TXAK < TXALi < TXANa$. Также были получены зависимости D_{Sc} от концентрации Б15К5 в хлороформе при экстракции из водных растворов, содержащих 1М $TXANa$, $TXALi$ и $TXAK$. В логарифмических координатах эти зависимости имеют вид прямых с тангенсом угла наклона близким к 1, что свидетельствует об образовании экстрагируемого комплекса с соотношением $Sc: B15K5 = 1:1$.

Для экстракционной системы с $TXALi$ в случае высоких концентраций скандия в фазе экстрагента (более 10 г/л) при выдержке экстракта на воздухе наблюдалось выпадение кристаллов, структура которых была определена методом РСА. Полученное соединение содержит комплексный катион, включающий в себя две молекулы краун-эфира, катион лития, координированный пятью атомами кислорода краун-эфирного кольца одной молекулы Б15К5, молекулу воды, координированную атомом кислорода к катиону лития и образующую водородные связи с атомами кислорода краун-эфирного кольца второй молекулы Б15К5. Комплексный анион образуют два атома скандия ($KЧ - 6$), соединенные между собой гидроксильным мостиком, координированные шестью трихлорацетатными анионами, два из которых мостиковых и четыре – концевых; к каждому атому скандия в свою очередь через атом кислорода координирована молекула воды, атомы водорода одной из которых образуют водородные связи (одна из которых бифуркатная) с атомами кислорода краун-эфирного кольца молекулы Б15К5, входящей в состав комплексного катиона.

Ранее было показано [1], что эффективная экстракция скандия происходит из нейтральных трихлорацетатных растворов, в связи с чем было изучено влияние рН равновесной водной фазы на величины коэффициентов распределения скандия при экстракции из растворов,

содержащих 1 и 2М трихлорацетата натрия. Зависимости для TXANa практически аналогичны зависимостям для TXALi , в интервале pH 1-3 наблюдается резкое увеличение D_{Sc} , после чего в интервале pH 3-6 зависимость выходит на плато (для $\text{TXA Na} - 1$ моль/л $D_{\text{Sc}} \sim 10$, для $\text{TXA Na} - 2$ моль/л $D_{\text{Sc}} \sim 100$) вплоть до выпадения осадков гидроокиси Sc. Полученные данные свидетельствуют о том, что в фазе экстрагента скандий находится в виде частично гидролизированных комплексов и в интервале pH 3-6 не происходит изменения состава экстрагируемого соединения.

Также pH-зависимости были получены для $\Sigma\text{PЗЭ}$ (содержание индивидуальных РЗЭ, %: $\text{La}_2\text{O}_3 - 23,53$; $\text{CeO}_2 - 42,68$; $\text{Pr}_6\text{O}_{11} - 4,14$; $\text{Nd}_2\text{O}_3 - 16,72$; $\text{Sm}_2\text{O}_3 - 2,46$; $\text{Eu}_2\text{O}_3 - 0,79$; $\text{Gd}_2\text{O}_3 - 1,67$; $\text{Dy}_2\text{O}_3 - 0,83$; $\text{Er}_2\text{O}_3 - 0,57$; $\text{Yb}_2\text{O}_3 - 0,24$; $\text{Y}_2\text{O}_3 - 6,37$) при экстракции 1М Б15К5 в хлороформе из растворов, содержащих TXALi и TXANa . Для всех рассмотренных случаев $D_{\Sigma\text{PЗЭ}}$ не превышают 0,1. Как и для скандия, для РЗЭ наблюдается увеличение коэффициентов распределения в интервале pH 1-3, постоянство – в интервале pH 3-5 и дальнейшее возрастание (pH 5-5,5) вплоть до выпадения осадков гидроокисей для 1М TXALi и 2М TXANa . Экстрагируемость РЗЭ в присутствии TXANa заметно ниже, чем в присутствии TXALi .

В связи с тем, что хлороформ, как растворитель, имеет ряд недостатков, таких как высокая летучесть, неприятный запах, токсичность, что ограничивает его применение в технологической практике, в качестве альтернативного растворителя для исследуемых экстракционных систем нами был рассмотрен 1,1,7-тригидрофторгептанол. Была получена зависимость величин коэффициентов распределения скандия (5 г/л) от концентрации Б15К5 в 1,1,7-тригидрофторгептаноле при экстракции из 1М TXANa . Однако в этом случае наблюдается существенное падение D_{Sc} (от 10 до 0,1 для 1М Б15К5), что свидетельствует о непригодности использования этого растворителя в процессах извлечения скандия краун-эфирами и, косвенно, о возможном участии хлороформа в процессах комплексообразования в экстракте.

Ранее было найдено [1], что скандий селективно извлекается Б15К5 из концентратов РЗЭ в присутствии в водном нейтральном растворе TXALi . Для оценки возможности извлечения скандия из водных растворов, содержащих TXANa , были получены изотермы экстракции скандия и $\Sigma\text{PЗЭ}$ 1М Б15К5 в хлороформе. На начальном участке изотермы экстракции Sc очень крутые, а изотермы РЗЭ имеют вид характерный для плохо экстрагируемых соединений, что подтверждает возможность практически полного извлечения скандия из концентратов РЗЭ. Также были определены величины D скандия и $\Sigma\text{PЗЭ}$ и коэффициенты их разделения (β) при экстракции из водных растворов (pH-5), содержащих от

1 до 2 М ТХАNa и ТХАLi. Величины $\beta_{Sc/\Sigma P3Э}$ составляют более 100 для ТХАLi и более 200 для ТХАNa.

Таким образом, оптимальными условиями проведения процесса селективного извлечения скандия из концентратов РЗЭ с использованием в качестве экстрагента Б15К5 является присутствие в водной фазе 1-2 М ТХАNa (продажного реагента), интервал рН 3-5, использование в качестве растворителя хлороформа.

Литература

1. Костикова Г.В., Краснова О.Г., Цивадзе А.Ю., Жилов В.И. Экстракция скандия бензо-15-краун-5 из нейтральных нитратно-трихлорацетатных растворов // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63. №. 4. С. 519–524.

УДК 546.98:543.4:544.77

ВЛИЯНИЕ pH НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА ВОДОРОДОМ ¹

Крашакова А.С.¹, Соловов Р.Д.²

¹ *Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, МИРЭА –
Российский технологический университет, 119735, Москва, пр. Вернадского, 86*

² *Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, e-mail: roman_solovov@mail.ru*

Изучен процесс каталитического восстановления ионов Ag(I) на поверхности затравочных наночастиц палладия. Установлено влияние pH раствора на скорость процесса и показано, что увеличение pH замедляет реакцию. Установлен порядок реакции по ионам Ag(I) .

The process of catalytic reduction of Ag(I) ions on surface of palladium seed nanoparticles has been studied. The influence of pH on the process rate was investigated and it was shown that a pH increasing slows down the reaction. The order of reaction for Ag(I) ions has been established.

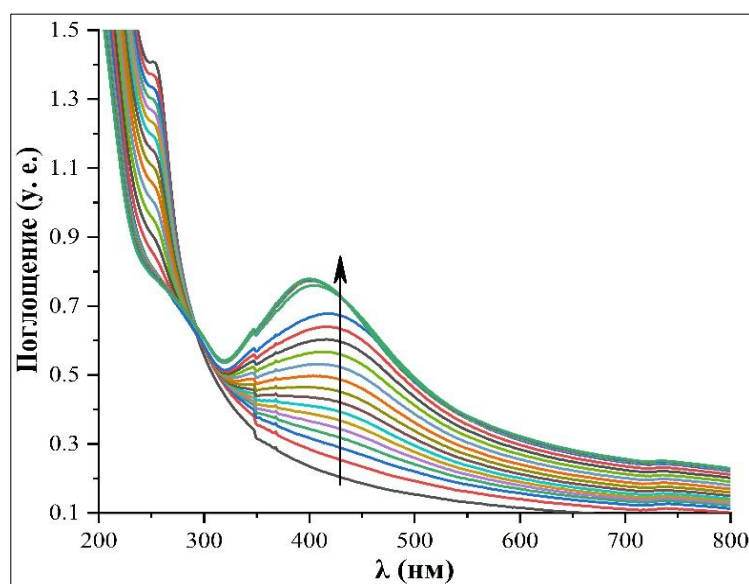


Рис. 1 Эволюция оптических спектров в процессе восстановления ионов Ag(I) водородом в присутствии наночастиц Pd во времени: по стрелке от 0 до 80 минут. Раствор: $[\text{Ag}^+] = 0.20 \text{ mM}$; $[\text{Pd}^0] = 0.10 \text{ mM}$; $[\text{PANA}] = 1.0 \text{ mM}$; pH = 6.44.

Биметаллические частицы весьма активно используются в различных процессах и, в частности, в катализе. Поэтому изучение химически чистых процессов их получения является одной из важных задач современной нанохимии.

В данной работе изучался процесс каталитического восстановления водородом Ag(I) до биметаллических наночастиц на поверхности катализатора – затравочных наночастиц палладия. Данные частицы палладия, устойчивые в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда, проект №18-33-00637.

водном растворе долгое время, были получены фотохимическим методом. Фотохимический метод заключался в облучении раствора, содержащего палладиевый комплекс и стабилизатор (полиакрилат натрия), ультрафиолетовым светом импульсной ксеноновой лампы. При облучении образовывались высокоактивные частицы, восстанавливающие Pd(II) до Pd(0) . Образующийся золь палладия имел мономодальное распределение по размерам и имел средний диаметр кристаллита $d = (2.5 \pm 0.3)$ нм, гидродинамический радиус $d_{\text{hydr.}} = (12.8 \pm 3.2)$ нм и дзета-потенциал $|\zeta| = 59.3$ мВ.

Каталитическое восстановление ионов Ag(I) водородом на поверхности затравочных наночастиц Pd^0 проводилось при различном pH. Постоянство pH поддерживали использованием универсальной буферной смеси H_3PO_4 , H_3BO_3 , и CH_3COOH , доведенных до нужного pH раствором NaOH . Раствор, содержащий ионы Ag(I) , полиакрилат натрия, наночастицы палладия и буферную смесь, насыщался водородом. Образование новых частиц восстановленного серебра в растворе сопровождалось увеличением поглощения в области полосы плазмонного резонанса серебра. Таким образом, была изучена кинетика процесса каталитического восстановления ионов Ag(I) при различных pH. Обнаружено, что зависимость кинетики процесса от pH имело сложный характер: при невысоких значениях pH (в области $\text{pH} = 4 - 7$) процесс имел нулевой порядок реакции по образующимся продукту, а, следовательно, и по ионам серебра Ag(I) , а при повышении pH (от $\text{pH} = 8$ и выше) порядок реакции изменялся и приближался к первому. Кроме того, при возрастании pH происходило снижение скорости процесса восстановления. Данное явление, по-видимому, связано со спецификой образования двойного электрического слоя на катализаторных наночастицах Pd^0 и особенностью диссоциативной адсорбции водорода на них.

УДК 621.039.73

ВЛИЯНИЕ ЦЕОЛИТА НА СВОЙСТВА МАГНИЙ-КАЛИЙ- ФОСФАТНОГО КОМПАУНДА ¹

**Куликова С.А. ¹, Белова К.Ю. ^{1,2}, Жилкина А.В. ¹,
Тюпина Е.А. ^{2,3}, Винокуров С.Е. ¹**

¹ ГЕОХИ РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д.19, e-mail: kulikova.sveta92@mail.ru

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9

³ НИЯУ МИФИ, 115409, Москва, Каширское ш., д. 31

Изучено влияние цеолита на механическую прочность и гидролитическую устойчивость магний-калий-фосфатного компаунда, полученного при отверждении азотнокислого раствора цезия. Установлено, что введение цеолита приводит к снижению скорости выщелачивания цезия из компаунда, а также к значительному увеличению прочности на сжатие образцов.

Effect of zeolite on the mechanical strength and hydrolytic stability of the magnesium potassium phosphate compound obtained under solidification of cesium nitrate solution was studied. It was established that the introduction of zeolite leads to a decrease in the leaching rate of cesium from the compound, as well as to a significant increase in the compressive strength of the samples.

В настоящее время перед длительным контролируемым хранением и/или захоронением жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) рекомендуется переводить в отвержденные формы, обеспечивающие максимальную радиоэкологическую безопасность для окружающей среды. В промышленности для кондиционирования ЖРО используют технологии остекловывания и цементирования, в то же время перспективной матрицей для отверждения ЖРО рассматривают магний-калий-фосфатную (МКФ) матрицу [1-3].

Активность ЖРО в основном определяется радионуклидами цезия, который является щелочным металлом и, следовательно, наиболее мобильным элементом, то есть легко выщелачиваемым из матричных материалов при иммобилизации ЖРО. Для уменьшения выщелачивания цезия используют его перевод в нерастворимые соединения [4] или проводят сорбцию на специально подобранных сорбентах [5,6]. Основным преимуществом сорбентов на основе природных материалов является их доступность и низкая стоимость. Клиноптилолит занимает особое место среди природных цеолитов, благодаря его высокой радиационной и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 16-13-10539.

термической стойкости, в то же время он является высокоселективным сорбентом по отношению к крупным ионам, что делает его предпочтительным при использовании в качестве сорбента радиоактивных изотопов щелочных и щелочноземельных элементов с большим ионным радиусом [6].

Для определения влияния цеолита на свойства МКФ компаунда использовали природный цеолит марки «СОКИРНИТ» (тип 1, Закарпатское месторождение, производитель ООО «ЦЕО-МАКС», Россия, ТУ 2163-004-61604634-2013) с размером частиц 0,07-0,16 мм.

Рентгенодифракционный анализ цеолита проводили при помощи рентгеновского дифрактометра ULTIMA-IV (Rigaku, Япония). Для расшифровки полученных данных использовали программный пакет Jade 6.5 (MDI) с порошковой базой данных PDF-2. Минеральный состав рассчитывали с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции.

Установлено, что содержание клиноптилолита в изученном образце цеолита составляет 40%, среди других глинистых минералов идентифицированы гейландит (34%), иллит (5%), сепиолит (5%) и смектит (2%). Наряду с глинистыми минералами в образце цеолита также присутствуют кварц (12%) и микроклин (2%).

Сорбцию цезия из водного раствора нитрата цезия ($[Cs]$ - 9,1 г/л; $pH=6,6\pm0,1$) на цеолите проводили при соотношении Т:Ж=1:4. Степень сорбции, определяющая долю цезия, перешедшего из раствора в твердую фазу цеолита, составила 99,7%. Коэффициент межфазового распределения, равный отношению количества цезия, сорбированного образцом цеолита, к его содержанию в растворе, составил 1063,7 мл/г.

Синтез образцов МКФ компаунда проводили путем отверждения водного раствора нитрата цезия (образец №1), а также при отверждении воды с осадком цеолита с предварительно сорбированным цезием, содержание цеолита в образце – 28,6 мас% (образец №2). Были получены кубические образцы МКФ компаунда размером 2×2×2 см, которые выдерживались в течение не менее 15 суток для набора прочности.

Прочность на сжатие образцов МКФ компаунда определяли с использованием испытательной машины Testing Cybertronic. Гидролитическую устойчивость образцов изучали в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 [7] при температуре $(25\pm3)^\circ C$. В качестве выщелачивающего агента использовали бидистиллированную воду (200 мл) с ее периодической заменой, общая продолжительность выщелачивания – 90 суток. Содержание цезия в растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) (X Series2, Thermo Scientific, США).

Прочность на сжатие образцов №1 и 2 МКФ компаунда составила $8,4\pm0,5$ и $32,3\pm1,0$ МПа, соответственно. При изучении гидролитической устойчивости МКФ компаунда установлено, что дифференциальная

скорость выщелачивания цезия на 90 сутки контакта образцов №1 и 2 с водой кардинально не различается (рис.1а) и составляет $4,6 \cdot 10^{-5}$ и $2,2 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сутки), соответственно, что значительно ниже нормативных требований НП-019-15 к цементным компаундам ($\leq 1,0 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сутки)). В то же время отмечены значительные различия в степени выщелачивания цезия из образцов №1 и 2 (рис.1 б), которые составили 11,6% и 1,5%, соответственно.

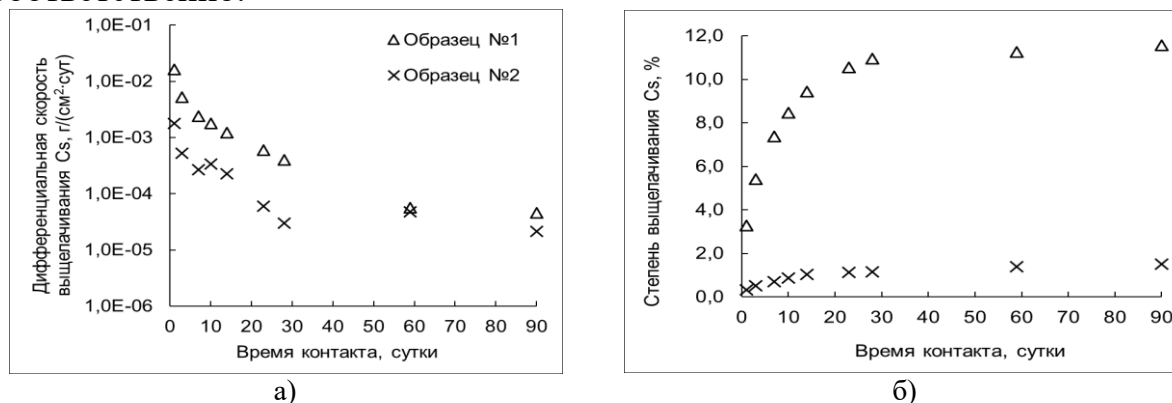


Рис. 1. Гидролитическая устойчивость МКФ компаунда к выщелачиванию цезия

Таким образом показано, что использование цеолита при синтезе МКФ компаунда приводит к значительному повышению как прочности на сжатие, так и гидролитической устойчивости к выщелачиванию цезия.

Авторы выражают благодарность к.г.-м.н. Крупской В.В. (ИГЕМ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова) за определение минерального состава цеолита.

Литература

1. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф. Магнийкалийфосфатный компаунд для иммобилизации радиоактивных отходов: фазовый состав, структура, физико-химическая и гидролитическая устойчивость // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 1. С. 66 – 73.
2. Куликова С.А., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Перспективы использования магнийкалий-фосфатной матрицы для отверждения жидких радиоактивных отходов // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2017. Вып.2(89). С. 32 – 39.
3. Шарыгин Л.М. Фосфатные цементы в атомной энергетике. – Екатеринбург: УрО РАН, 2015. С.110.
4. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Krupskaya V.V. et al. Investigation of the leaching behavior of components of the magnesium potassium phosphate matrix after high salt radioactive waste immobilization // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 315. N 3. P. 481 – 486.
5. Tyupina E.A., Sazonov A.B., Sergeicheva Y.V. et al. Application of thermally expanded graphite for the cementation of cesium and tritium containing waste oils // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Vol. 7. N 2. P. 196 – 203.
6. Sayenko S.Yu., Shkuropatenko V.A., Dikiy N.P. et al Clinoptilolite with cesium immobilization to potassium magnesium phosphate matrix // East Eur. J. Phys. 2017. Vol. 4. N 2. P. 37 – 43.
7. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. – М.: Госстандарт России, 2003.

УДК 621.039.7: 628.58

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ****Макаров А.В.^{1,2}, Андриященко Н.Д.¹**¹ *Лаборатория экологических проблем обращения с радиоактивными и токсичными отходами ИФХЭ РАН,**117342, Москва, ул. Обручева, д. 40, стр. 1; e-mail: ya.alexmakar@yandex.ru*² *РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9*

Исследованы сорбционные свойства углеродосодержащих материалов по отношению к ^{99}Tc . Показано, что шунгиты и активированные угли эффективно сорбируют ^{99}Tc ($K_d - 10^2\text{-}10^4$ мл/г), при этом формы его нахождения на исследованных материалах различаются. Установлено влияние углеродосодержащих материалов на защитные свойства барьеров безопасности.

The sorption properties of carbon-containing materials to ^{99}Tc were studied. It was shown that shungites and activated carbons effectively adsorbed ^{99}Tc ($K_d - 10^2\text{-}10^4$ ml/g), and the speciation was different on the studied material. The role of carbon-containing materials on the protective properties of safety barriers has been estimated.

Дальнейшее развитие атомной энергетики возможно при решении проблемы безопасного захоронения РАО, в частности отходов, содержащих ^{99}Tc . Технеций является долгоживущим радионуклидом ($T_{1/2}=212000$ лет) с чрезвычайно высокой способностью к миграции его наиболее стабильной формы (TcO_4^-) в природных системах и низкой сорбционной активностью по отношению ко многим материалам. Предлагаемые матрицы не обеспечивают необходимую степень иммобилизации технеция из-за высокой степени выщелачивания пертехнетат-иона. В данной работе исследовался другой подход к ограничению миграции технеция при захоронении РАО – введение в состав барьерных материалов на основе глин углеродосодержащих добавок.

В качестве добавок были изучены шунгиты месторождений Шуньга и Максово и активированные угли различных марок – берёзовый (БАУ), активированный графит (АГ-3) и кокосовый (КАУ).

Сорбционные эксперименты на углеродосодержащих материалах проводили при соотношении: для шунгита Т:Ж – 1:20; для углей – 1:40 из водных растворов пертехнетата калия, содержащих $3\cdot 10^2\text{-}3\cdot 10^4$ Бк/мл.

По результатам кинетических экспериментов установлено, что время наступления сорбционного равновесия зависит от типа материала и его фракционного состава образцов и изменяется от 30 минут до 4 недель. Максовит показал высокую степень сорбции по отношению к пертехнетат-иону. Наиболее высокие показатели достигаются при использовании фракции с размером частиц меньше 0,2 мм (рис.1), коэффициент распределения ^{99}Tc на максовите изменяется от 10^2 до 10^4 мл/г. Активированные угли показали высокие степени сорбции и коэффициенты межфазного распределения, которые зависят от площади удельной поверхности образцов (табл.1).

Для изучения форм нахождения сорбированного технеция были использованы модифицированные методики последовательного выщелачивания Тессьера [1], показывающие возможные механизмы взаимодействия радионуклида с твёрдыми фазами. Было установлено, что сорбированный на шунгите технеций возможно связан с оксидными формами (аморфными и кристаллическими), и при последующей обработке окислителем его значительная часть извлекается, что может свидетельствовать о восстановлении технеция на шунгите.

Вопреки мнению о физической сорбции пертехнетат-иона на развитой поверхности углей, при взаимодействии их с водой было выделено ничтожно малое количество технеция. В отличие от шунгита, в активированных углях значительно меньше технеция взаимодействует с органическими функциональными группами. Остаточное содержание технеция после кислотной обработки на углях изменяется от 60 до 80%, для шунгитов это значение составляет 25-60%.

Были проведены опыты с добавлением исследованных углеродосодержащих материалов (0,5, 1 и 5 масс.%) к глинам – основным



Рис. 1. Сорбция пертехнетат-иона на максовите различного фракционного состава.

Образец	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Коэффициент межфазного распределения K_d , мл/г
БАУ	577	3,26E+03
АГ-3	775	1,42E+04
КАУ	977	2,09E+05

Табл. 1. Сорбционные характеристики активированных углей по отношению к ^{99}Tc .

компонентам инженерных барьеров. В качестве барьерных материалов были выбраны природная и активированная глины месторождения 10-й Хутор, а также глина марки ПИК (смесь каолинита, бентонита и вермикулита). Также были приготовлены смеси с добавлением 0,5 масс.% сульфата железа (II). Установлено, что добавление шунгитов не влияет на сорбционные свойства барьерных материалов по отношению к технецию, в то время как добавление активированных углей увеличивает степень сорбции технеция. Добавление сульфата железа (II) к смеси активированных углей с глинами несколько увеличивает степень сорбции радионуклида.

Таким образом, показана целесообразность использования добавок активированных углей к природным барьерным материалам для локализации мобильного пертехнетат-иона.

Литература

1. *Tessier, A.* Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals / *A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson* // *Analytical. Chemistry*. 1979; Vol. 51, № 7. – p.p.844–851.

УДК 542.61:546.633+546.650

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ТОДГА ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ¹

Мальцева И.Е.¹, Наумова А.А.², Костикова Г.В.¹

¹ *Лаборатория новых физико-химических проблем, сектор экстракции
ИФХЭ РАН, 117342 Москва, улица Обручева, дом 40, корпус 1
e-mail: irine4593berd@mail.ru*

² *МИТХТ МГУ, 119571 Москва, проспект Вернадского, дом 86*

Изучены условия растворения красных шламов (КШ). Проведено систематическое изучение экстракции макрокомпонентов КШ тетраоктилдигликольамидом (ТОДГА) из азотнокислых растворов. Определены основные закономерности распределения Sc, Th и всех редкоземельных элементов (РЗЭ) при их совместном присутствии в растворе.

The conditions of dissolution of red mud are studied. A systematic study of the extraction of macro components of red mud by tetraoctyldiglycolamide (TODGA) from nitric acid solutions was carried out. The main regularities of distribution of Sc, Th and all rare-earth elements (REE) at their common presence in the solution are determined.

В настоящее время красные шламы могут быть рассмотрены как один из наиболее перспективных источников получения скандия в России. Большую часть шламов составляют оксиды Fe, Al, Ca, Mg. Также в них содержится Sc, Th и, преимущественно, легкие РЗЭ.

Тетраоктилдигликольамид (ТОДГА) – промышленно выпускаемый экстрагент, характеризующийся высокими значениями коэффициентов распределения при экстракции лантанидов (III) и Sc и низкими величинами коэффициентов распределения железа [1].

Согласно данным, полученным в ходе предварительных исследований, для практически полного извлечения Sc из красных шламов может быть использовано вскрытие их HNO₃ концентрацией 2-2,5М в течение 3 часов. При этом в раствор также практически полно переходят РЗЭ, Ca, около 12% исходного количества железа и 63% Al.

Исследование зависимостей коэффициентов распределения скандия и сопутствующих элементов из модельного раствора, содержащего в г/л: Ce - 0,0055, Sc - 0,0008, Nd - 0,0009, La - 0,0021, Ca - 0,48, Fe - 0,60, Mg 0,05, Al 0,79, от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе показало, что скандий весьма селективно и с высокими величинами коэффициентов распределения (>100) и разделения извлекается из

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-29-24134 мк).

разбавленных растворов HNO_3 (0,1-1 М) при использовании в качестве экстрагента 0,1М раствора ТОДГА в додекане. Для 0,1 М HNO_3 величины коэффициентов разделения скандия и элементов-примесей составляют: Sc/Fe , Sc/Mg , Sc/Al , $\text{Sc/Ca} > 250$, $\text{Sc/La} - 12$, $\text{Sc/Ce} - 150$, $\text{Sc/Nd} - 14$. Для 1М HNO_3 : Sc/Fe , Sc/Mg , $\text{Sc/Al} > 3000$, $\text{Sc/Ca} > 350$, $\text{Sc/La} - 120$, $\text{Sc/Ce} - 70$, $\text{Sc/Nd} - 11$. В области более концентрированных растворов азотной кислоты происходит увеличение коэффициентов распределения Ca , La , Ce и Nd и соответственно уменьшение величин коэффициентов разделения Sc и этих элементов. Во всем интервале концентраций азотной кислоты магний, алюминий и железо практически не экстрагируются ($D \leq 0,01$). D_{Ca} максимален для концентрации $\text{HNO}_3 \sim 3,2$ М и составляет 1,25.

При исследовании зависимостей коэффициентов распределения вышеуказанных элементов от концентрации ТОДГА в додекане было найдено, что наиболее эффективным для проведения процессов селективного извлечения скандия является использование разбавленного раствора экстрагента (0,01-0,05М). В этом случае при проведении экстракции из 2,2 М HNO_3 величины коэффициентов разделения скандия и элементов-примесей составляют: Sc/Fe , Sc/Mg , $\text{Sc/Al} > 5000$, $\text{Sc/Ca} > 1500$, $\text{Sc/La} > 400$, $\text{Sc/Ce} - 300$, $\text{Sc/Nd} - 90$. Уменьшение концентрации азотной кислоты будет способствовать увеличению коэффициентов разделения скандия и элементов-примесей.

Были получены температурные зависимости коэффициентов распределения скандия и сопутствующих элементов и найдено, что для всех металлов реакции их экстракции ТОДГА являются экзотермическими; температурный эффект для скандия весьма велик ($\Delta H_{\text{экстр.Sc}} \sim -49,9$ кДж/моль·К) и повышение температуры будет способствовать существенному уменьшению степени извлечения скандия в экстракт.

Представляло интерес более подробно изучить зависимости коэффициентов распределения Sc , Th и всех РЗЭ при их совместном присутствии в растворе. Нами были получены зависимости коэффициентов распределения Sc , Y , Th и всех лантанидов от концентраций минеральных кислот (азотной, соляной и серной) в равновесной водной фазе. В качестве экстрагента использовался 0,1М раствор ТОДГА в додекане. При этом Sc , Y и тяжелые лантаниды (от Tb до Lu) извлекаются совместно и имеют очень близкие коэффициенты распределения. Коэффициенты распределения легких лантанидов (от La до Nd) невысоки, что свидетельствует о возможности их отделения.

При концентрации $\text{HNO}_3 > 2\text{М}$ коэффициенты распределения тяжелых лантанидов и скандия слегка уменьшаются, что, вероятно, связано с конкурирующей экстракцией азотной кислоты.

Интересный эффект отмечен для зависимостей D_{Th} от концентраций HCl и H_2SO_4 . При $[\text{HCl}] < 1\text{М}$ $D_{\text{Th}} < 0,01$; при $[\text{HCl}] = 2\text{М}$ D

$D_{Th}=0,7$, что соответствует D_{Sm} ; при дальнейшем увеличении концентрации кислоты D_{Th} увеличиваются еще больше и достигают D_{Tb} .

В сернокислых растворах при $[H_2SO_4]= 0,5-1M$ наблюдается снижение коэффициентов распределения всех элементов, что особенно хорошо видно в случае тория; этот эффект, видимо, связан с образованием двойных сульфатов и их плохой экстрагируемостью.

Согласно полученным данным, эффективное экстракционное концентрирование скандия и отделение его от тория возможно именно в азотнокислых растворах при концентрации $HNO_3 \sim 2M$, что соответствует кислотности раствора, полученного в результате выщелачивания КШ. При этом тяжелые РЗЭ перейдут экстракт вместе со скандием; а легкие РЗЭ, алюминий, магний и железо останутся в рафинате.

Литература

1. Мальцева И.Е. Экстракция скандия тетраоктилдигликольамидом из азотнокислых растворов/И.Е. Мальцева, Г.В. Костикова, Д.М. Горшков// XII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2017». г. Москва, 5-7 декабря 2017 г. Тезисы докладов – с. 190-193.

УДК 546.681;546.185

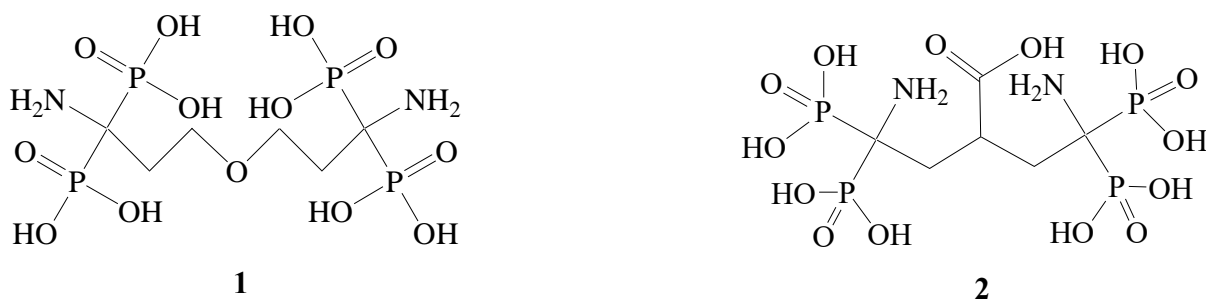
**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ^{68}Ga С ТЕТРАФОСФОНАТАМИ
В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОСТЕОТРОПНЫХ
РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ ¹****Ларенков А.А.¹, Митрофанов Ю.А.², Марук А.Я.^{1,3}, Кодина Г.Е.¹,
Рагулин В.В.⁴, Цебрикова Г.С.³, Баулин В.Е.^{3,4}**¹ ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 123182, Москва,
ул. Живописная, д. 46² РХТУ им. Д.И. Менделеева³ ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4⁴ ИФАВ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д.1

В работе изучено связывание ^{68}Ga с новыми тетрафосфонатами и изучено сродство полученных комплексов к костным тканям методом *in vitro*

Labeling of new tetraphosphonates with ^{68}Ga and the affinity of resulting complexes to bone tissues (*in vitro*) were studied

Тетрафосфонаты являются перспективными соединениями для создания остеотропных радиофармпрепаратов (РФП). Они не только могут образовывать прочные комплексы с радионуклидом, но и обладают сродством к костному матриксу, что является необходимым для визуализации поражений скелета. Целью настоящей работы был поиск условий получения устойчивых комплексов с ^{68}Ga и определение сродства полученных комплексов к костным тканям.

В настоящей работе были исследованы два соединения: 1,7-диамино-4-окса-гептан-1,1,7,7-тетрафосфоновая кислота (**1**) и 1,7-диамино-4-гидроксикарбонилгептан-1,1,7,7-тетрафосфоновая кислота (**2**) (Рисунок).

Рисунок – Структуры соединений **1** и **2**

Соединение **1** было синтезировано по методике [1], а соединение **2** ранее не описано и было синтезировано согласно Схеме.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00685).

Основной характеристикой процесса комплексообразования изучаемых соединений с ^{68}Ga является радиохимическая чистота (РХЧ), принятая в области исследований и применения РФП величина, численно равная равно процентному соотношению активности радионуклида в форме целевого продукта реакции ко всей активности радионуклида в реакционной смеси.

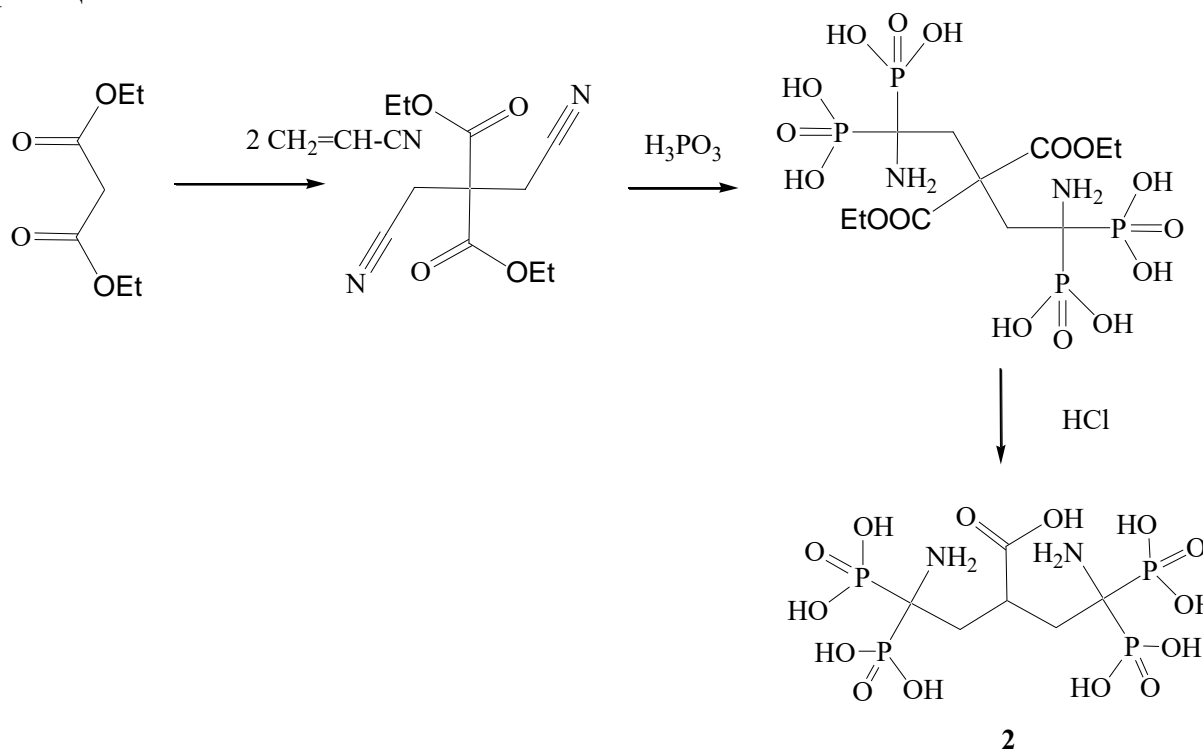


Схема получения соединения 2

Для оценки получаемых значений РХЧ был выбран метод ТСХ с радиометрическим детектированием. В ходе работы был осуществлен подбор систем ТСХ, пригодных для определения РХЧ данного класса соединений. Для каждого соединения была подобрана система, позволяющая определить содержание основных радиохимических примесей, образующихся при синтезе РФП с ^{68}Ga . Отобранные системы представлены в таблице.

Значения РХЧ определяли по следующей формуле:

$$РХЧ = 100 - (\sum [^{68}\text{Ga}_{\text{св}}] + ^{68}\text{Ga}(\text{OH})_3),$$

где $\sum [^{68}\text{Ga}_{\text{св}}]$ — относительная активность участка хроматограммы, содержащего ионные формы галлия, выраженная в процентах;

$^{68}\text{Ga}(\text{OH})_3$ — относительная активность участка хроматограммы, содержащего коллоидный гидроксид галлия.

В результате проведенных экспериментов изучена зависимость выхода реакций комплексообразования от ряда факторов: концентрации

лигандов в реакционной смеси, кислотности реакционной смеси, а также природы буферного агента.

Таблица – ТСХ-системы, использованные для определения радиохимических примесей

Соединение	для определения содержания ионных форм галлия		для определения содержания коллоидного гидроксида галлия	
	неподвижная фаза	подвижная фаза	неподвижная фаза	подвижная фаза
1	целлюлоза на алюминиевой подложке	2,4% HCl:ацетон: ацетилацетон = 0,8:7:0,5	целлюлоза на алюминиевой подложке	1М HCl:метанол = 2:1
2	хроматографии-ческая бумага Watman 2	1% _v ТФУ в смеси ацетонитрил:вода = 1:1		

В качестве буферных агентов использовали растворы карбоната, ацетата, сукцината, лактата и тартрата натрия. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что проведение реакции меченя в изученных условиях приводит к получению ряда различных комплексов соединений **1** и **2** с ^{68}Ga , причем природа буферного агента оказывает непосредственное влияние на состав продуктов реакции. Были найдены условия, позволяющие получить комплексы ^{68}Ga с лигандами **1** и **2** с выходом не менее 90% при использовании каждого из буферных агентов, а также в их отсутствие.

Сродство полученных соединений к костным тканям было оценено с использованием экспериментов *in vitro* по связыванию с гидроксиапатитом. Результаты исследования показывают, что связывание меченых соединений с гидроксиапатитом также зависит от вида буферного агента, использованного при их получении, причем соединения, полученные без использования буферных агентов, несмотря на высокие значения РХЧ полученных комплексов, показали наименьшие значения связывания с гидроксиапатитом.

Литература

1. Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Рагулин В.В., Завельский В.О., Кодина Г.Е., Цивадзе А.Ю. // ЖОХ. 2016. 86. № 3. С. 499-504.

УДК 546.799+546.65+621.039.72

ПОВЕДЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ UPd_3 , URu_3 , URh_3 В ГАЗООБРАЗНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

Неволин Ю.М.^{1,2}, Кулюхин С.А.², Калмыков С.Н.¹

¹МГУ им. М.В.Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1;
e-mail: somonka1@gmail.com

²Лаборатория физико-химических методов локализации радиоактивных элементов
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: Kulyukhin@ipc.rssi.ru

В работе нами было изучена конверсия интерметаллидов UM_3 ($M=Pd, Ru, Rh$) на воздухе и в атмосфере « HNO_3 (пар)-воздух». Окисление интерметаллидов в широком интервале условий с последующей обработкой продуктов парами HNO_3 приводило к эффективному извлечению урана в виде водорастворимых соединений.

In this paper, we studied the conversion of intermetallic compounds UM_3 ($M = Pd, Ru, Rh$) in air and in an “ HNO_3 (vapor)-air” atmosphere. The oxidation of intermetallic compounds in a wide range of conditions followed by the treatment of products with HNO_3 vapor led to the efficient extraction of uranium in the form of water-soluble compounds.

Одной из возможных проблем переработки нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), образующегося в процессе работы реакторов на быстрых нейтронах, может стать извлечение урана из фаз $U(Pd, Ru, Rh)_3$, чье присутствие отмечено в ОЯТ данного типа. Перспективным решением для головной стадии переработки нитридного ОЯТ могут стать газофазные процессы волоксидации (объемного окисления) и последующего нитрирования (обработки парами HNO_3). Изучение возможности извлечения урана из $U(Pd, Ru, Rh)_3$ с использованием указанных процессов явилось целью данной работы. Имитаторами фазы $U(Pd, Ru, Rh)_3$ служили индивидуальные интерметаллиды UM_3 ($M=Pd, Ru, Rh$), полученные сплавлением простых веществ в дуговой печи. Фазовый состав синтезированных интерметаллидов подтверждали методами РФА и РЭМ. Первым этапом работы стала проверка возможности извлечения урана из UM_3 посредством прямого нитрирования в атмосфере « HNO_3 (пар)-воздух» при $T = 70-150^\circ C$ и $P = 1,3-2$ атм. Показано, что в случае UPd_3 наблюдается образование водорастворимых соединений урана. При этом также происходило образование коллоидных форм PdO , чье присутствие может быть нежелательным с точки зрения технологии. Конверсия URu_3 и URh_3 в водорастворимые соединения урана при этом не наблюдалась.

В рамках второго этапа работ проводили окисление UM_3 на воздухе с последующим нитрированием в атмосфере « HNO_3 (пар)-воздух». Для обоснования возможности окисления описываемых соединений проводили равновесное термодинамическое моделирование состава системы « UM_3 -воздух» в программном пакете HSC 6. По данным моделирования окисление изучаемых UM_3 возможно уже при комнатной температуре. Полученные данные затем были обоснованы экспериментально. Окисление интерметаллидов характеризовали комплексом физико-химических методов, включающим ТГ-ДСК и РФА с возможностью *in situ* нагрева образца. Показано, что основными продуктами окисления UPd_3 при 550-800 °С являются U_3O_8 и PdO . Окисление при 800-1200 °С приводит к образованию U_3O_8 и Pd . Окисление URu_3 при 550-800 °С сопровождается образованием RuO_2 . Фаз, содержащих уран, при этом не наблюдается, возможно образование твердого раствора в системе $(U-Ru)O_x$. Продуктами окисления URu_3 при 800-1200 °С являются RuO_2 и U_3O_8 . При температуре выше 1000 °С в сигнале РФА возникают отражения, идентификация которых оказалась безрезультатной. Возможно, они принадлежат высшим оксидам рутения. Следует отметить бо́льшую инертность URu_3 по отношению к окислению в сравнении с UPd_3 . Нитрирование продуктов окисления UPd_3 и URu_3 приводит к получению водорастворимых соединений урана со степенью конверсии 60-100%, при этом величина степени конверсии не зависит от температуры окисления. URh_3 явился наиболее трудноокисляемым соединением из рассмотренных. При окислении URh_3 при 550-900 °С наблюдается аморфизация образца, индивидуальные фазы родия не обнаруживаются, наблюдаются слабые отражения фаз UO_2 и U_3O_8 . Окисление URh_3 при 900-1100 °С приводит к появлению фаз неизвестной структуры. Дальнейший подъем температуры до 1200 °С приводит к получению U_3O_8 и Rh . Степень конверсии по урану продуктов окисления URh_3 в нитрирующей атмосфере при этом сильно зависит от температуры окисления и достигает 100% лишь при конверсии продуктов окисления, полученных при 1200 °С.

Таким образом, нами была продемонстрирована принципиальная возможность извлечения урана в водорастворимые соединения в связке процессов волоксации и газофазного нитрирования.

Часть измерений была выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

УДК 541.11:541.127:542.61

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ N,N,N',N' – ТЕТРАОКТИЛДИАМИДАДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Никитина Ю.В., Емельянов А.С., Скворцов И.В., Белова Е.В.

*Лаборатория радиационной химии и радиоэкологических проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: nikitinayulia1616@gmail.com*

При термолизе облученных до 500 кГр насыщенных растворов скорость газовыделения возрастает в 4 раза по сравнению с результатами анализов необлученных образцов. Тепловой взрыв возникает при концентрации азотной кислоты 8 моль/л и более и сопровождается повышением давления до 25 атм.

When thermolysis of irradiated to 500 kGy saturated solutions gas release rate increases by 4 times compared to the results of analysis of non-irradiated samples. Thermal explosion occurs at a concentration of nitric acid 8 mol / l or more and is accompanied by an increase in pressure to 25 ATM.

Тетраалкилдигликольамиды – соединения нового поколения экстрагентов, способных при различных вариациях разбавителей, кислотности и т.п. разделять актиниды, отделять их от лантанидов, а также от продуктов деления, таких как стронций и другие радиоэлементы.

В настоящей работе исследовано воздействие электронного облучения на характеристики пожаровзрывоопасности ТОДГА в Исопаре-М, рассматриваемого в качестве перспективного экстрагента в гидрометаллургических процессах регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и переработки радиоактивных отходов (РАО) с целью извлечения из них ценных индивидуальных радиоизотопов. Определена скорость газовыделения, параметры тепловых эффектов, удельный объем парогазообразных продуктов экзотермических процессов окисления для экстракционных смесей с разбавителями н-деканол 20% об. в Исопаре-М и н-нонанола 20% об. в Исопаре-М. Эксперименты проводились при атмосферном и повышенном давлении, с однофазными и двухфазными системами, в контакте с растворами 4, 8 и 14 моль/л азотной кислоты, с необлученными и облученными до 500 кГр образцами.

Результаты работы свидетельствуют, что при нагревании двухфазных необлученных экстракционных систем в автоклаве, заметное газовыделение начинается при температуре 110°C, в то время как при термолизе однофазной системы – при 150°C. При давлении выше атмосферного экзотермический процесс экстракционной смеси, содержащей 1-нонанола или 1-деканол, с азотной кислотой концентрацией

8 моль/л и более протекает в режиме теплового взрыва и сопровождается повышением давления до 25 атм (рис. 1). При проведении аналогичного эксперимента при атмосферном давлении значительно возрастает скорость газовой выделения при анализе облученных образцов (рис. 2.).

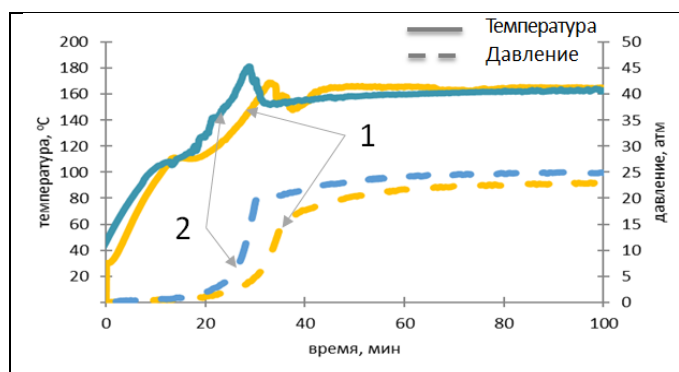


Рис. 1. Изменение температуры и давления при нагреве экстракционной системы с 1-нонанолом в контакте с 8 моль/л азотной кислотой в условиях постоянного объема: 1 — необлученная смесь; 2 — насыщенная 8 моль/л HNO_3 и облученная до дозы 500 кГр.

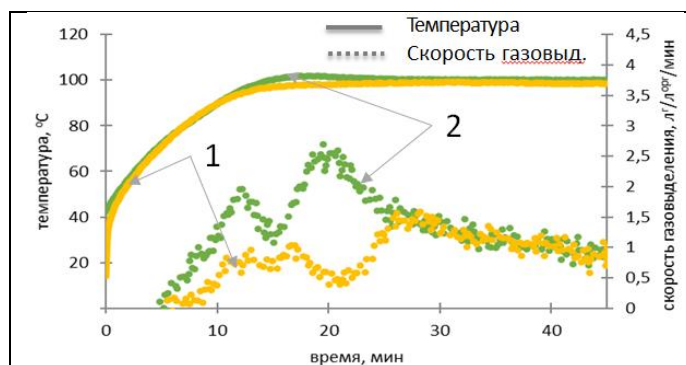


Рис. 2. Изменение температуры и скорости газовой выделении при нагреве экстракционной системы с 1-нонанолом в контакте с 8 моль/л азотной кислотой при атмосферном давлении: 1 — необлученная смесь; 2 — насыщенная 8 моль/л HNO_3 и облученная до дозы 500 кГр.

Таким образом, облучение экстракционных систем на основе ТОДГА, предварительно насыщенных азотной кислотой, существенно влияет на скорость газовой выделении, но при этом незначительно влияет на интенсивность тепловых эффектов. По общим характеристикам термической стабильности ТОДГА в Изопаре-М с добавлением предельных одноатомных спиртов значительно уступает системам на основе ТБФ в разбавителях: додекане, С13, РЖ-3, Изопар-М.

УДК 546.719

ПЕРРЕНАТЫ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПУРИНОВОГО РЯДА

**Новиков А.П.¹, Григорьев М.С.², Сафонов А.В.²,
Герман К.Э.², Хрусталеv В.Н.¹**

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», Россия, 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, дом 31 корпус 4
e-mail: tony.novickoff@yandex.ru

Были синтезированы перренаты гуаниния и адениния в виде монокристаллов из солянокислого раствора, проведено их рентгеноструктурное исследование. Азотистые основания, протонированные по двум атомам азота, образуют водородные связи с перренат-ионами.

Guaninium and adeninium pererrhenate single crystals were obtained from a hydrochloric acid solution. The compound structure was studied. Nitrogen bases protonated on two nitrogen atom form hydrogen bonds with pererrhenate ions.

Поиск и получение органических соединений рения является важной задачей для ядерной медицины, ввиду активного использования его изотопов для диагностики и лечения онкологических заболеваний. Основой радиомедицины является синтез соединений радионуклидов с биологически-активными лигандами для обеспечения их поступления в клетки. Перспективными соединениями являются пуриновые основания такие как аденин и гуанин, поскольку являются основой многих макромолекул и имеют эффективные механизмы проникновения в клетку. Соединения адениния и гуаниния с однозарядными тетраэдрическими анионами, подобные перренат-иону, на сегодняшний день изучены недостаточно подробно. В частности, в случае двукратно протонированных адениния и гуаниния рентгеноструктурные данные имеются только для моногидрата диперхлората адениния [1].

В настоящей работе синтезированы два новых перрената с катионами адениния и гуаниния. Проведено их рентгеноструктурное исследование.

Для получения монокристаллов перренатов адениния и гуаниния в качестве исходного компонента использовали 200 мг

химически чистого тетрагидрата перрената магния (Sigma Aldrich), растворенного в 1 мл 1 моль/л HCl. Азотистые основания вносили в виде навесок по 20 мг в раствор и нагревали на водяной бане (при 75°C) до полного растворения. Кристаллизация происходила при изотермическом испарении полученных растворов при комнатной температуре в течение нескольких недель. Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном автодифрактометре Bruker KAPPA APEX II (MoK α излучение, $\lambda = 0.71073$ Å). Структуры определены прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н объективно локализованы из разностного Фурье-синтеза и уточнены в идеализированной геометрии с изотропными температурными факторами, равными $1.2U_{\text{экв}}(\text{N}, \text{C})$.

Кристаллографические данные:

H₂Gua(ReO₄)₂ (**I**): $a = 5.2014(2)$, $b = 15.7463(6)$, $c = 14.9004(5)$ Å, $\beta = 92.908(2)^\circ$, при 100 К, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/n$, $R1 = 0.0199$.

H₂Aden(ReO₄)₂ (**II**): $a = 5.160078(8)$, $b = 5.0950(2)$, $c = 16.2841(9)$ Å, $\beta = 116.078(2)^\circ$, при 100 К, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$, $R1 = 0.0176$.

В обоих соединениях молекулы азотистых оснований дважды протонированы. В **I** протонированы все атомы азота (рис. 1), а в **II** атом N(3) не протонирован (рис. 2). Во всех структурах с двукратно протонированным аденинием, включенных в Кембриджскую базу структурных данных, остается не протонированным, как и в **II**, атом азота, находящийся в *para*-положении к аминогруппе.

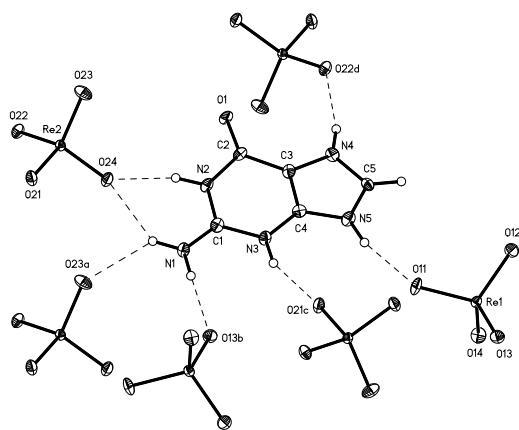


Рис. 1. Фрагмент структуры (C₅H₇N₅O)(ReO₄)₂ (**I**)

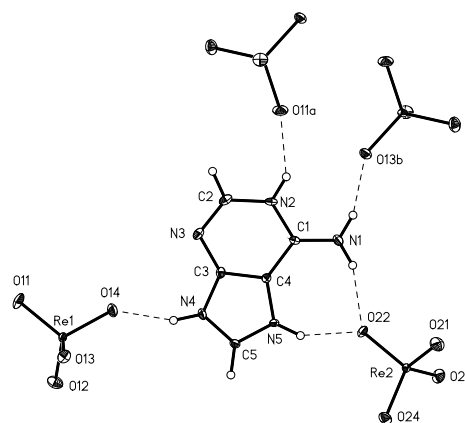


Рис. 2. Фрагмент структуры (C₅H₇N₅)(ReO₄)₂ (**II**)

Расстояния Re-O в обеих структурах близки и составляют от 1.713(3) до 1.735(3) Å для **I** и от 1.7197(19) до 1.7402(19) Å для **II**. Углы O-Re-O близки к тетраэдрическим: от 108.10(16) до 110.66(16)° для **I** и от 107.51(9) до 110.69(10)° для **II**.

Группы NH и NH₂ в обоих соединениях являются донорами протонов в водородных связях, в качестве акцепторов протонов выступают атомы кислорода перренат-ионов. Одна связь между аминогруппой и перренат-ионом в структуре **I** – бифуркатная. Атом кислорода катиона гуаниния в структуре **I** в водородных связях не участвует. В структуре **I** каждый катион связан водородными связями с шестью анионами, а в **II** – с четырьмя. Водородные связи образуют трехмерный каркас. В отличие от **I** и **II** в структуре моногидрата перхлората адениния существенную роль в формировании системы водородных связей играют молекулы кристаллизационной воды [1].

Кристаллическую упаковку в структурах **I** и **II** можно представить как состоящую из катионных и анионных колонок. При этом в **I** каждая катионная окружена 6 анионными и каждая анионная 3 катионными. Колонки в **I** вытянуты в направлении [100], а в **II** вдоль [010]. Во обеих структурах отсутствует π -стэкинг-овое взаимодействие.

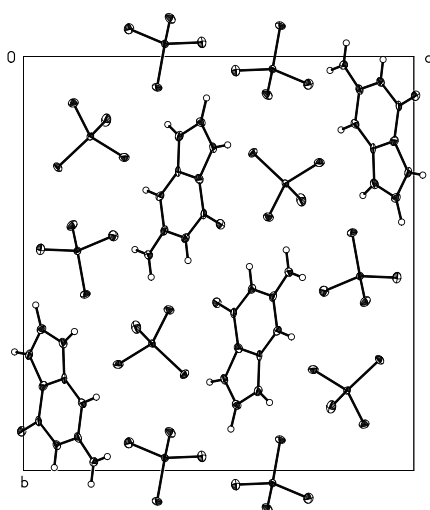


Рис. 3. Упаковка катионов $(C_5H_7N_5O)^{2+}$ и анионов ReO_4^- в диперенате гуаниния(**I**)

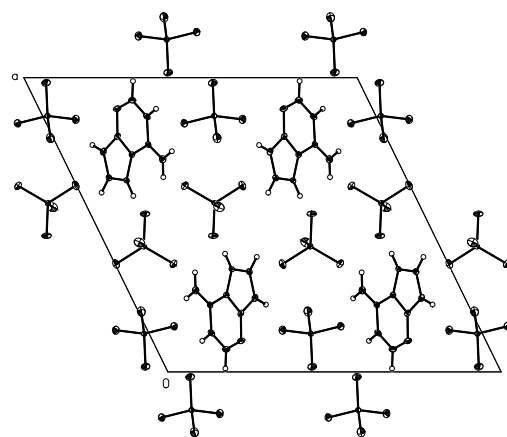


Рис. 4. Упаковка катионов $(C_5H_7N_5)^{2+}$ и анионов ReO_4^- в диперенате адениния(**II**)

Проведенное исследование показало, что близкая природа катионов и похожий состав соединений приводят к формированию кристаллических упаковок одинакового типа, несмотря на некоторые различия в системе водородных связей.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

Литература

1. L.Bendjeddou, A.Chrouana, S.Dahaoui, N.Benali-Cherif, C.Lecomte Diprotonated adeninium diperchlorate hydrate at 120 K // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2003. Vol. 59, p. 649.

УДК 546:[791+799.3+799.4]

**ПОЛУЧЕНИЕ, СОСТАВ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ОКСИДОВ УРАНА И ЦЕРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ
ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ДЕНИТРАЦИИ ИХ АЗОТНОКИСЛЫХ
РАСТВОРОВ¹****Куляко Ю.М.¹, Трофимов Т.И.¹, Пилюшенко К.С.¹, Маликов Д.А.¹,
Перевалов С.А.¹, Винокуров С.Е.¹, Мясоедов Б.Ф.¹, Двоеглазов К.Н.²**¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ордена Ленина и ордена
Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.**Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН),**119334, Москва, ул. Косыгина, д.19; e-mail: kostjt@mail.ru*² *ОАО "ВНИИНМ",**123098, Москва, ул. Рогова, д.5А*

В данной работе приведены результаты по получению, составу и свойствам твёрдых растворов оксидов урана и церия (имитатор америция), методом прямой восстановительной термохимической денитрации их азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения.

This paper presents the results of obtaining, composition, and properties of solid solutions of uranium and cerium oxides (americium simulator), by the method of direct reductive thermochemical denitration of their nitric acid solutions using microwave radiation.

Уран, при переработке руд для производства ядерного топлива, получают в виде уранилнитрата. Рефабрикация топлива из ядерного материала, отработавшего свой цикл в реакторах (ОЯТ), приводит также к получению нитратов актинидов (U, Pu, Np), которые отделяют от продуктов деления –Cs, Sr, Ba и других ПД и от фракции РЗЭ с ТПЭ (Am и Cm), изотопы которых ^{241,243}Am ($T_{1/2} = 433$ года и 7370 лет) и ²⁴⁴Cm ($T_{1/2} = 18$ лет) вносят главный вклад в высокую α -радиоактивность отходов (ВАО). Предполагается, что америций, отделённый от фракции РЗЭ и Cm, в виде твёрдого раствора AmO₂ в матрице UO₂, будет направляться на «сжигание» (трансмутацию) в реакторе на быстрых нейтронах.

В этой связи крайне перспективно решить задачу по прямому получению порошков твёрдых растворов диоксидов урана и америция непосредственно из их азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения с последующим переводом порошков в керамические таблетки ядерного топлива на основе диоксида урана, смеси диоксидов актинидов, в том числе МОКС-топлива.

¹ Работа выполнена в рамках проекта «Прорыв».

УДК 550.47.502.55 621.039.73; 665.7

МИКРОБНЫЕ БИОПЛЕНКИ НА ПОРОДАХ ВЕРХНИХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НИТРАТ- ИОНАМИ И РАДИОНУКЛИДАМИ¹

Попова Н.М.¹, Сафонов А.В.²

Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН

117342, Москва, ул. Обручева, д. 40, стр. 1, e-mail: no.hope996@gmail.com

¹Московский Педагогический Государственный Университет, Москва, Россия

²ИФХЭ им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия

Аннотация. В ходе исследования были получены результаты, показывающие влияние развивающейся биопленки на физико-химические свойства породы водоносного горизонта.

Annotation. Our investigation revealed that the developing biofilm influence on the sorption properties of the rock, based on the ability of biofilms to form new sorption centers.

При эксплуатации поверхностных хранилищ РАО, сооруженных во второй половине 20 века, происходило загрязнение водоносных горизонтов радионуклидами и анионами азотной и серной кислот и их неконтролируемая миграция в системе пластовые воды-вмещающие породы. Попадание загрязнители в подземные экосистемы влияет на микробные сообщества, изменяя естественное соотношение окислителей и восстановителей, привнося источники углерода и биогенные элементы. Большинство микроорганизмов способно формировать прикрепленные формы клеток (биопленки), которые представляют собой термодинамически-устойчивые структуры, представленные бактериями разных групп в экзополисахаридном матриксе, служащим для защиты от неблагоприятных условий и обеспечивающим плотный контакт с породой и клеток в единой полифункциональной структуре. Обрастание пород водоносных горизонтов биопленками способно изменить их сорбционные параметры, что необходимо учитывать при расчете миграции радионуклидов и также можно использовать в технологии биоремедиации водоносных горизонтов.

Целью работы было изучение закономерностей образования биопленок на породах песчаного водоносного горизонта, в районе хранилища Б-2 АО "СХК", определение их химических параметров и оценка их влияния на сорбционные характеристики грунтов.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект №17-17-01212.

В основе работы был длительный эксперимент по изучению динамики развития биопленок на песчаных породах, который заключался в культивировании твердой фазы в жидкой питательной среде с добавлением глюкозы, как источника углерода и донора электронов в дыхательных процессах. Акцептором электронов служил на первом этапе развития кислород, а в последующих нитрат и сульфат-ионы. Отбор проб осуществляли через определенные промежутки времени, на каждом этапе проводили мониторинг изменений химических параметров среды, накопления органического вещества, визуализацию появления экзополисахаридного матрикса биопленки на породе с помощью флуоресцентного светового и лазерного конфокального микроскопа (рис. 1). Видовой состав биопленки изучали с использованием метода анализа генов 16S рРНК высокопроизводительным секвенированием. Последним этапом работы была оценка сорбционной емкости пород до и после роста биопленок.

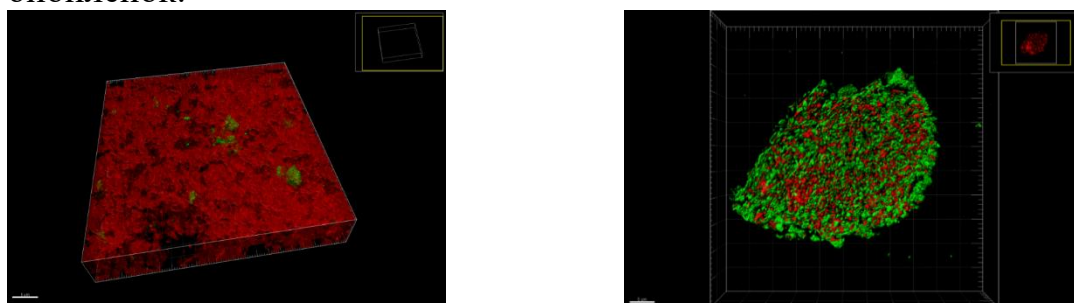


Рис. 1. Микрофотография частицы песка (лазерная конфокальная микроскопия)
Площадь биопленки: до микробной активации - 3,7%, после - 96,3%

Были получены данные подтверждающие максимальную активность бактерий на 20 суток (рис. 2); доминирующими видами в составе биопленок были бетапротеобактерии семейств *Comamonadaceae* и *Rhodocyclaceae* известные способностью восстанавливать широкий ряд окислителей, включая нитраты, арсенаты, уран и другие металлы в высших степенях окисления.

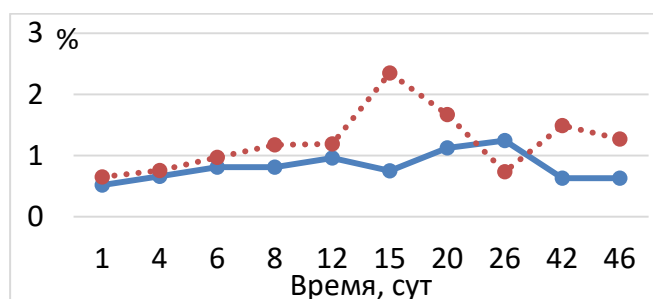


Рис. 2. Кинетические параметры развития биопленки на основании дыхательной активности (пунктирная линия) и накопления органического вещества в смешанной культуре пластовой воды верхнего водоносного горизонта хранилища Б2 АО «СХК»

Во время роста установлено быстрое потребление кислорода в системе и переход на нитратное дыхание. состав полисахаридов был представлен преимущественно рамнозой, фукозой, маннозой, глюкозой, галактозой, глюкозамином, галактозамином. Анализ ИК поверхности пород с биопленками позволил выявить наличие гидроксильных и карбоксильных функциональных групп.

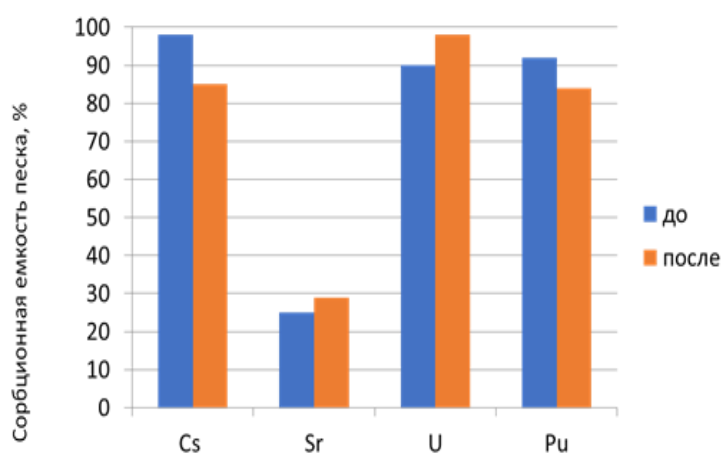


Рис. 3. Сорбционная емкость песка до и после роста биопленок

В результате появления биопленок на поверхности вмещающих пород установлено увеличение сорбционной емкости для урана и стронция, для цезия америция и плутония сорбционная емкость уменьшилась (рис. 3).

УДК 546.822-546824

**ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ СИЛИКАГЕЛЕВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ
СОЗДАНИЯ ГЕНЕРАТОРА $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ МЕДИЦИНСКОГО
НАЗНАЧЕНИЯ¹****Ларенков А.А.¹, Синенко И.Л.², Арефьева Е.С.², Макичян А.Г.¹**¹ ФГБУ ГНЦ ФМБЦ имени А.И. Бурназяна ФМБА России,
123182, Москва, ул. Живописная, д.46² МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, ГСП-1;
e-mail: irina.sinenko@fnm.msu, anton.larenkov@gmail.com

Работа посвящена оценке пригодности силикагелевых сорбентов для разделения генетической пары $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ в аспекте создания радионуклидного генератора, пригодного для синтеза радиофармацевтических препаратов (РФП), применяемых в высокотехнологичных процедурах позитрон-эмиссионной томографии (ПЭТ).

This work is dedicated to estimating of modified silicagel sorbents suitability obtaining medicinal positron-emitting radionuclide ^{44}Sc from $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ generator system, based on these sorbents.

Сегодня ПЭТ – один из методов радионуклидной диагностики, зарекомендовавший себя как эффективный инструмент для выявления и мониторинга широкого спектра заболеваний. В этом методе используются РФП на основе позитрон-излучающих радионуклидов.

Основным радионуклидом, применяемым для синтеза РФП для ПЭТ сегодня является ^{18}F (наиболее распространенный препарат – фтордезоксиглюкоза) однако, всё большее количество разрабатываемых и применяемых сегодня в рутинной клинической практике РФП, основано на различных позитрон-излучающих радионуклидах металлов. Большую часть из них представляют РФП на основе радионуклида ^{68}Ga ($T_{1/2}=68$ мин), получаемого из радионуклидного генератора $^{68}\text{Ge}/^{68}\text{Ga}$. Больших успехов в диагностике злокачественных новообразований позволило добиться внедрение в клиническую практику таких РФП как ^{68}Ga -DOTA-ТОС/ТАТЕ и ^{68}Ga -PSMA. Однако, визуализация процессов с более медленной кинетикой требует использования радионуклидов с более подходящими ядерно-физическими свойствами (большим периодом полураспада). А в концепции тераностики желательно наличие терапевтического изотопа у того же элемента. С этой точки зрения

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01116

радионуклид ^{44}Sc ($T_{1/2}=3,93$ ч и наличие терапевтического изотопа ^{47}Sc) является весьма привлекательным. ^{44}Sc может быть получен циклотронным или генераторным ($^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$) методами.

Генераторный способ является наиболее удобным, позволяя получать нужные количества изотопа необходимой чистоты непосредственно в месте, где будет осуществлен дальнейший синтез и использование РФП (*in situ*).

Конечно, коммерческий выпуск подобного генератора является весьма спорным, но в рамках университетских клиник и исследовательских центров (*in-house*) он может быть весьма удобен.

В работе была изучена пригодность модифицированных силикагелевых сорбентов, синтезируемых по авторской методике, разработанной в ФМБЦ имени А.И. Бурназяна. Подобные сорбенты уже зарекомендовали себя в радионуклидном генераторе $^{113}\text{Sn}/^{113\text{m}}\text{In}$ медицинского назначения, долгое время выпускавшемся в ФЭИ имени А.И. Лейпунского.

Экспериментальные данные показали, что титан удерживается исследуемым сорбентом в разбавленных солянокислых растворах, коэффициент распределения титана составляет порядка 10^2 - 10^3 . Результаты динамических экспериментов показали, что использование 0,05-0,1 М раствора соляной кислоты позволяет элюировать ^{44}Sc в малом объеме, без применения токсичных добавок (как оксалат или роданид в случае аналогичных исследований с другими сорбентами), в то время как ^{44}Ti сорбируется на силикагеле (рис. 1). Поэтому дальнейшие поиски оптимальных условий такой генераторной системы представляются перспективными и многообещающими.

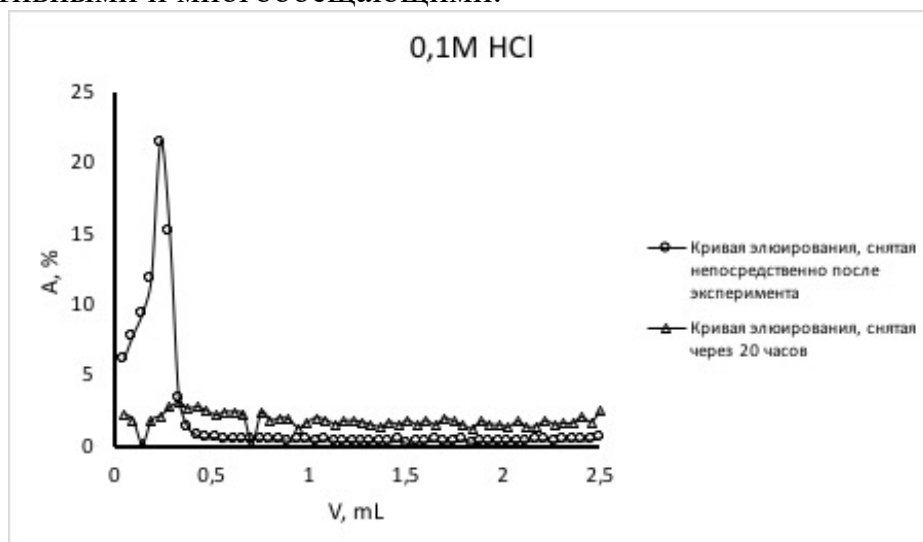


Рис. 1. Кривая элюирования ^{44}Sc с сорбента в 0,1М HCl, снятая сразу после эксперимента и через 20 часов выдержки аликвот.

Дальнейшие исследования будут направлены на оценку проскока ^{44}Ti и необходимости процедур преконцентрирования элюата.

УДК 544

**РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИАМИДОВ
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ВО ФТОРИРОВАННЫХ
РАЗБАВИТЕЛЯХ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ¹****Скворцов И.В., Белова Е.В., Кадыко М.И.**

*Лаборатория радиэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: skvortsov.ivan.68@gmail.com*

Исследовано влияние ионизирующего излучения на радиационно-термическую устойчивость растворов диамидов дикарбоновых кислот в разбавителях. Показано, что использование данных систем в регламентных условиях проведения экстракционного процесса переработки ОЯТ можно считать пожаровзрывобезопасным.

The influence of ionizing radiation on the radiation-thermal stability of solutions of dicarboxylic acids diamides in diluents was studied. It is shown that the use of these systems in the regulated conditions of the carrying out the extraction process of spent nuclear fuel (SNF) reprocessing can be considered fire and explosion-proof.

Цель исследования состояла в сравнительном анализе воздействия ионизирующего излучения на радиационно-термическую устойчивость и характеристики пожаровзрывобезопасности перспективных экстрагентов UNEX-процесса: ди(N-этил-4-этиланилид) 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-7), ди(N-этил-4-гексиланилид) 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-9) и ди(N-этил-4-фторанилид) 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты (Et(pFPh)DPA) в метанитробензотрифториде (F-3) и трифторметилфенилсульфоне (FS-13) в присутствии 14 моль/л азотной кислоты. Проведено исследование термической устойчивости, гидродинамических свойств и пожаровзрывобезопасности диамидов дикарбоновых кислот в разбавителях FS-13 и F-3, как при атмосферном давлении, так и в условиях замкнутого объема. Оценено влияние предварительной двухнедельной выдержки с азотной кислотой.

При атмосферном давлении удельный объем газообразных продуктов, образуемых при нагреве облученных образцов при изменении поглощенной дозы в диапазоне 0-1 МГр возрастает с увеличением поглощенной дозы до 1 МГр в 7 раз для разбавителя FS-13 и в 10 раз для

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

разбавителя F-3 по сравнению с необлученными образцами и практически не зависит от природы применяемого экстрагента. При термоокислении исследуемых необлученных и облученных до доз 0.1, 0.5 и 1МГр экстракционных систем при температурах 170-200°C в условиях замкнутого объема наблюдались незначительные термические эффекты, не приводящие к саморазогреву смесей более 10°C.

Экспериментально определено значение нижнего температурного предела распространения пламени индивидуального разбавителя FS-13 - 90,3°C, для разбавителя F-3 оно составило – 124,1°C. Определены значения нижнего температурного предела распространения пламени для Et(pFPh)DPA, DYP-9 и DYP-7 в разбавителе FS-13, которые составляют 89, 91.4 и 92.5°C, соответственно. Значения нижнего температурного предела распространения пламени для Et(pFPh)DPA, DYP-9 и DYP-7 в разбавителе F-3 составляют 122.4, 125.2 и 123.3°C, соответственно. Показано, что исследованные экстрагенты, будучи растворенными как в разбавителе FS-13, так и F-3 практически не изменяют значения нижнего температурного предела распространения пламени. Можно сделать вывод, что значения нижнего температурного предела распространения пламени зависят только от природы разбавителя.

Показано, что основные характеристики термической стабильности, определяющие температурный режим использования экстракционных смесей, в том числе и облученных, имеют значения значительно выше максимальных рабочих температур проведения технологических операций по регенерации ОЯТ. Следовательно, использование данных систем в регламентных условиях проведения экстракционного процесса переработки ВАО не представляют повышенной опасности и экстракционный процесс можно считать пожаро- и взрывобезопасным.

Изучены гидродинамические свойства 0,05 моль/л растворов диаминов дикарбоновых кислот во фторированных разбавителях. В зависимости от типа разбавителя определены показатели плотности, вязкости, поверхностного натяжения и скорости расслаивания фаз при облучении этих смесей ускоренными электронами. Для всех исследованных систем облучение существенно снижает скорости расслаивания фаз на стадиях экстракции и реэкстракции. Для раствора экстрагента DYP-7 в FS-13 значения вязкости увеличиваются до критических значений, исключающих его использование в экстракционных процессах.

Определены концентрации и радиационные выходы экстрагентов при воздействии на них ионизирующего излучения. Установлено, что из изученных экстрагентов DYP-9 в разбавителе FS-13 обладает наименьшей радиационной устойчивостью, что связано с природой экстрагента, в то время как диамид Et(pFPh)DPA в разбавителе F-3 подвергся деструкции лишь на 41 % при дозе в 500кГр.

УДК 621.039.073

**ВЛИЯНИЕ МОЛИБДЕНА И ЦИРКОНИЯ НА СТРУКТУРУ И
ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ
АЛЮМОЖЕЛЕЗОФОСФАТНОГО СТЕКЛА ДЛЯ
ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ¹****Фролова А.В.^{1,2}, Данилов С.С.¹, Кононкова Н.Н.¹, Громяк И.Н.¹,
Тюпина Е.А.^{2,3}, Винокуров С.Е.¹**¹ГЕОХИ РАН, Москва, Косыгина 19, e-mail: annav1805@gmail.com²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9³НИЯУ МИФИ, Москва, Каширское ш., д. 31

Синтезированы образцы натрийалюможелезофосфатного стекла, содержащие 1-5 мас% MoO_3 и ZrO_2 . Изучена структура и гидролитическая устойчивость полученных образцов. Установлено, что высокой гидролитической устойчивостью обладают образцы стёкол при включении до 5 мас% MoO_3 и 1 мас% ZrO_2 .

Samples of sodiumaluminumironphosphate glass containing 1-5 wt% MoO_3 and ZrO_2 were synthesized. The structure and hydrolytic stability of the obtained samples was studied. It has been established that glass samples possess high hydrolytic stability with the inclusion of up to 5 wt% MoO_3 and 1 wt% ZrO_2 .

Для отверждения высокоактивных отходов (ВАО) на ФГУП «ПО «Маяк» используется алюмофосфатное стекло. Для остекловывания железосодержащих ВАО нами ранее был разработан состав с эквимольным содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3 (~10 мол%) [1], обладающий наибольшей гидролитической устойчивостью и устойчивостью к кристаллизации. Молибден и цирконий, присутствующие в составе ВАО, в силу своих физико-химических свойств, не способны прочно включаться в структуру стекол, а также мешают иммобилизации в стекло других элементов.

Синтез стекол, содержащих 1, 3 и 5 мас% MoO_3 и ZrO_2 , проводили при плавлении шихты состава, мол%: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Fe}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$, при 1200°C с последующей выдержкой в течение часа. Образцы стекол получали охлаждением расплава на поддоне из нержавеющей стали.

Структуру матрицы образцов стекла анализировали методом ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Thermo Scientific Nicolet IR 200 FT-IR в диапазоне длин волн $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ и методом рентгено-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-00554.

спектрального микроанализа на приборе Camesa SX100. Гидролитическую устойчивость образцов определяли при $90 \pm 2^\circ\text{C}$ в соответствии с международным стандартом РСТ [2]. Концентрацию выщелоченных элементов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе iCAP-6500 Duo (ThermoScientific, Великобритания).

Молибденсодержащие стекла имеют структуру, характерную для стеклообразного состояния – широкие полосы поглощения, за исключением заметного расслоения пиков в полосах поглощения в диапазоне $750\text{--}600\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями связей Al-O в полиэдрах AlOn (рис. 1). Наблюдается сужение полос спектров в образцах, содержащих 3 и 5 мас% ZrO_2 , что характерно для процессов кристаллизации стекол, так как именно для кристаллических веществ характерны узкие полосы поглощения и увеличение их интенсивности (рис. 1).

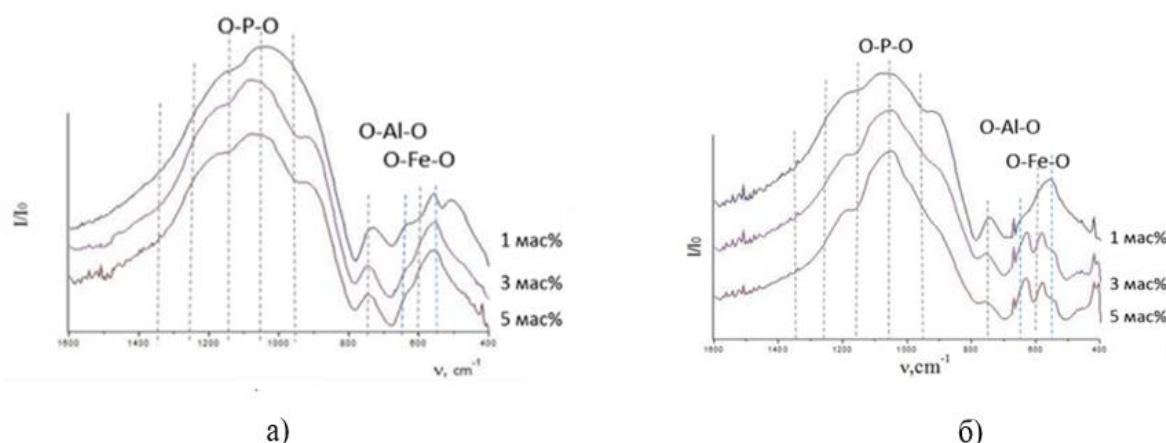


Рисунок 1. ИК-спектры молибденсодержащих (а) и цирконийсодержащих (б) образцов

Подтверждено, что все молибденсодержащие образцы имеют аморфную структуру, в то время, как среди цирконийсодержащих образцов аморфную структуру имеет только 1%-ый образец (рис. 2). Для цирконийсодержащих образцов с 3 и 5 мас% ZrO_2 характерен неоднородный четырехфазный состав (табл. 1).

Таблица 1. Состав фаз образцов стекол

Образец	Фаза	Na_2O , %	Al_2O_3 , %	P_2O_5 , %	FeO , %	ZrO_2 , %
1 мас% MoO_3	1	4,10	15,65	59,19	14,24	1,41
3 мас% MoO_3	1	4,70	10,20	60,78	14,94	4,08
5 мас% MoO_3	1	4,75	10,10	59,16	14,24	6,12
1 мас% ZrO_2	1	6,72	10,66	58,89	13,77	1,22
3 мас% ZrO_2	1	28,72	5,15	44,56	20,66	1,43
	2	20,62	0,64	38,39	3,16	22,03
	3	0,66	0,62	14,11	2,01	79,95
	4	27,13	12,42	54,34	7,12	0,25
5 мас% ZrO_2	1	13,13	14,92	61,10	6,89	0,29
	2	32,84	4,03	44,71	22,42	0,94
	3	24,49	0,60	36,17	3,27	30,49
	4	0,46	0,46	10,70	2,21	83,23

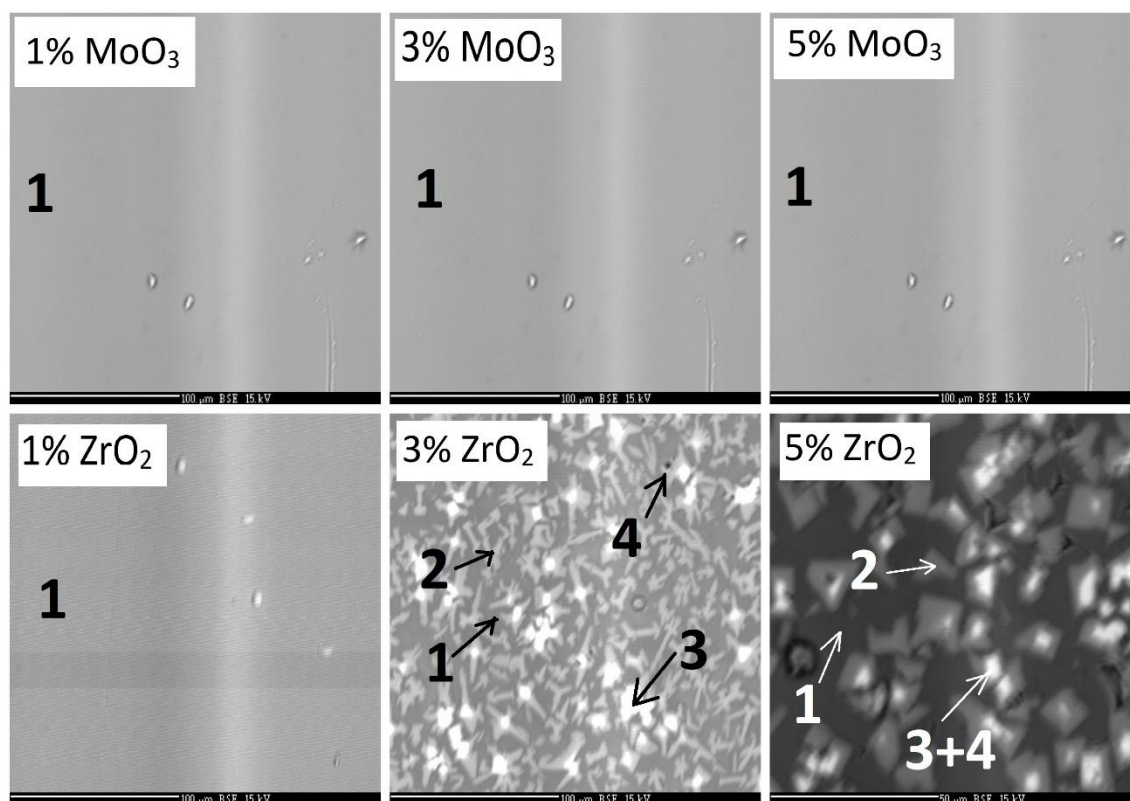


Рисунок 2. Изображения образцов. 1 – основная фаза, 2,3,4 – кристаллические фазы

Установлена высокая гидролитическая устойчивость образцов стекла, содержащего 1, 3 и 5 мас% оксида молибдена и 1 мас% оксида циркония. Максимальная скорость выщелачивания натрия из молибденсодержащего стекла составила $9,8 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут), а из 1 мас% цирконийсодержащего стекла $5,7 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут). Образцы с содержанием 3 и 5 мас% ZrO₂ характеризуются скоростями выщелачивания порядка 10^{-4} - 10^{-5} г/(см²·сут).

Установлено, что все молибденсодержащие образцы имеют аморфную структуру, характерную для стекол, в то время как для цирконийсодержащих образцов такая структура характерна только для образца с 1 мас% ZrO₂. Таким образом, в натрийалюможелезофосфатное стекло надёжно иммобилизуется до 5 мас% MoO₃ и 1 мас% ZrO₂.

Литература

1. Стефановский С. В., Стефановская О. И., Винокуров С. Е. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 4. С. 295-301.
2. ASTM Standard C 1285-94, Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: the Product Consistency Test (PCT), ASTM, Philadelphia, 1994.

**СЕКЦИЯ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

*Председатель секции –
д.х.н. В.Н. Андреев*

*Ученый секретарь –
к.х.н. Л.А. Бекетаева*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ (ОУ) В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И ПАВ¹

Милютина А.Д., Давыдкова Т.В., Колесников А.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д.9; e-mail: tdavydkova@muctr.ru*

Исследован процесс электрофлотационного извлечения высокодисперсного активированного угля (ОУ) в присутствии ионов металлов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} . Изучено влияние природы металлов, концентрации фонового электролита Na_2SO_4 на степень извлечения частиц ОУ-Б из водного раствора в присутствии ПАВ.

The process of electroflotation extraction of highly dispersed activated carbon (OU) in solutions of metals Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} was investigated. The influence of the nature of metals, the concentration of background electrolyte Na_2SO_4 on the degree of extraction of OU-B particles from an aqueous solution in the presence of surfactants was studied.

В последнее время для очистки сточных вод от органических и неорганических загрязнений используется электрофлотация с растворимым анодом на основе металлов (Fe, Al и их сплавов), с добавлением коагулянтов различной природы, гидроксидов алюминия, кремния, железа, титана, кальция и их комбинации, а также сорбентов на основе высокодисперсных углеродных материалов. Применение высокодисперсных активированных углей становится перспективным решением среди других методов для удаления микрозагрязнителей, а также обеспечивает более высокие параметры электрофлотационной очистки сточных вод от растворимых и нерастворимых загрязнений [1-3].

На рисунке 1 представлена диаграмма влияния концентрации фонового электролита на процесс электрофлотационного извлечения активного угля ОУ-Б в присутствии ПАВ различной природы. Экспериментальные данные показали, что вне зависимости от природы ПАВ частицы ОУ-Б не извлекаются при добавлении 50 мг/л Na_2SO_4 из-за отсутствия необходимого газонасыщения в процессе электрофлотации. При добавлении 500 мг/л частицы ОУ-Б также не извлекаются в растворах,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

содержащих NaDDS и Triton X-100. Однако в присутствии катионного ПАВ степень извлечения частиц ОУ-Б достигла 52%.

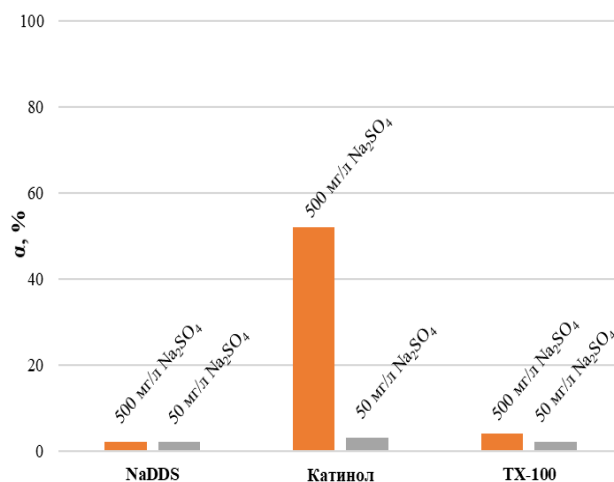


Рис. 1. Влияние концентрации фонового электролита Na₂SO₄ на степень извлечения частиц ОУ-Б из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы.

Условия эксперимента: C(ОУ-Б) = 100 мг/л; C(ПАВ) = 100 мг/л; C(Na₂SO₄) = 50 мг/л; J_v = 0,2 А/л; pH 7,0; τ = 30 мин.

В таблице 1 показано влияние природы ионов металлов на процесс электрофлотационного извлечения ОУ-Б из водных растворов в присутствии катионного ПАВ Катинол.

Таблица 1. Влияние природы ионов металлов на степень извлечения ОУ-Б из водного раствора в присутствии катионного ПАВ Катинол.

τ, мин.	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б α, %						
	*без Me ⁿ⁺	Al ³⁺ (pH 7,0)	Fe ³⁺ (pH 7,0)	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
5	9	14	71	1	6	58	72
10	50	43	98	2	7	89	89
20	52	59	98	2	13	99	97
30	52	81	98	2	15	99	97

Условия эксперимента: C(Meⁿ⁺) = 10 мг/л; C(ОУ-Б) = 100 мг/л; C(Катинол) = 100 мг/л; C(Na₂SO₄) = 50 мг/л; *C(Na₂SO₄) = 500 мг/л; J_v = 0,2 А/л; pH 9,5.

По данным таблицы 1 можно видеть, что присутствие коагулянтов в растворе (Al³⁺; Fe³⁺) улучшают эффективность процесса до 81-98%. Кроме того, присутствие ионов железа (III) интенсифицирует процесс – α=98% после 10 минут электрофлотации.

В таблице 2 показано влияние природы ионов металлов на процесс электрофлотационного извлечения ОУ-Б из водных растворов в присутствии неионогенного ПАВ Triton X-100.

Результаты таблицы 2 показали, что в присутствии неионогенного ПАВ частицы ОУ-Б наиболее эффективно извлекаются из растворов, содержащих ионы Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺ (α=96-99%).

Таблица 2. Влияние природы ионов металлов на степень извлечения ОУ-Б из водного раствора в присутствии неионогенного ПАВ TritonX-100.

τ , мин.	Степень извлечения активированного угля ОУ-Б α , %						
	*без Me^{n+}	* Al^{3+} (pH 7,0)	* Fe^{3+} (pH 7,0)	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
5	2	21	58	56	8	46	58
10	4	27	77	84	20	61	93
20	4	68	92	95	34	85	99
30	4	86	97	96	37	98	99

Условия эксперимента: $C(\text{Me}^{n+}) = 10$ мг/л; $C(\text{ОУ-Б}) = 100$ мг/л; $C(\text{TX-100}) = 100$ мг/л; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$ мг/л; $*C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 500$ мг/л; $J_v = 0,2$ А/л; pH 9,5 (* - pH 7,0).

На рисунке 2 представлена обобщенная диаграмма по влиянию гидроксидов металлов на эффективность электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б в присутствии ПАВ различной природы.

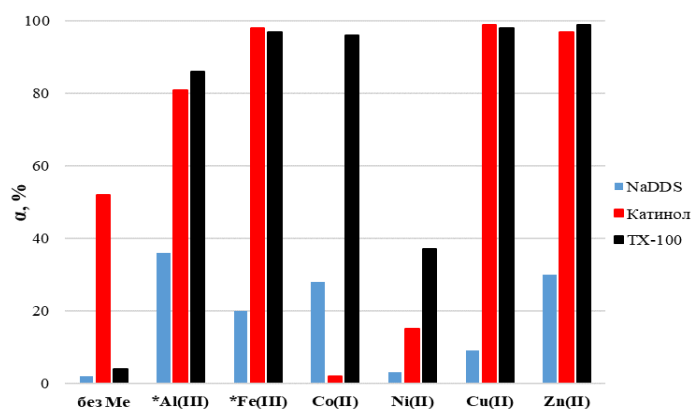


Рис. 2. Влияние гидроксидов металлов на степень извлечения частиц ОУ-Б из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы.

Условия эксперимента: $C(\text{Me}^{n+}) = 10$ мг/л; $C(\text{ОУ-Б}) = 100$ мг/л; $C(\text{ПАВ}) = 100$ мг/л; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 50$ мг/л; $J_v = 0,2$ А/л; pH = 9,5 (* - pH 7,0); $\tau = 30$ мин.

Сравнение результатов электрофлотационного извлечения частиц ОУ-Б показало, что наиболее эффективно частицы извлекаются из растворов катионного и неионогенного ПАВ. Наличие ионов кобальта (II) в растворе значительно улучшают процесс в присутствии неионогенного ПАВ Triton X-100, тогда как в присутствии NaDDS и Катинола практически не извлекаются. Наибольшая эффективность процесса извлечения частиц ОУ-Б достигается в присутствии ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ($\alpha = 82-99\%$).

Литература

1. Колесников В.А., Колесников А.В., Милютин А.Д., А.Ю. Крюков, В.В. Щербаков. Влияние поверхностно-активных веществ и углеродных наноматериалов на электрофлотационный процесс извлечения дисперсной фазы гидроксидов кобальта// Электрохимия. 2017. Т.53, №11. С.1453-1458.
2. В.П. Мешалкин, В.А. Колесников, А.В. Десятов, Милютин А.Д., Колесников А.В. Физико-химическая эффективность процесса электрофлотации высокодисперсного углеродного наноматериала из водных растворов с поверхностно-активными веществами// Доклады Академии Наук. 2017. Т.476, №2. С.166-169.
3. Колесников А.В., Милютин А.Д., Воробьева О.И., Колесников В.А. Исследование электрофлотационного процесса извлечения поверхностно-активных веществ, ионов железа (II, III) и углеродных наноматериалов из водных растворов// Химическая промышленность сегодня. 2016. № 5. С. 33-44.

УДК 544.636/.638, 544.653.1

**СИНТЕЗ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА ЛИТИЯ
ДЛЯ АНОДА ЛИТИЙ-ВОЗДУШНОГО АККУМУЛЯТОРА**

**Долгополов С.В., Корчагин О.В., Трипачёв О.В.,
Богдановская В.А, Андреев В.Н.**

*Лаборатория электрокатализа, ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4; e-mail: svd888@mail.ru*

Стабильная работа литий-воздушного аккумулятора (ЛВА) невозможна без защиты анода от взаимодействия с воздухом. Для защитного слоя на поверхности литиевой фольги синтезировали плёнку карбоната лития. Оптимизирована методика синтеза и тестирования ЛВА. Проведено сравнение эффективности работы ЛВА до и после нанесения на анод защитной плёнки.

Stable operation of a Li-air battery (LAB) is impossible without protecting the anode from interaction with air. A Li_2CO_3 film was synthesized on the surface of a Li foil as a protective layer. Methods of synthesis and testing of LAB was optimized. Comparison of the efficiency of the LAB before and after applying protective film on the anode was carried out.

Литий-ионные аккумуляторы не всегда могут соответствовать требованиям, предъявляемым к ним современной техникой. Поэтому продолжаются разработки и исследования материалов для новых аккумуляторов и первичных элементов. Одним из наиболее перспективных решений является литий-воздушный источник тока. Анод в такой системе должен иметь защитную мембрану, которая будет препятствовать взаимодействию лития с компонентами, входящими в состав воздуха: азот, углекислый газ, пары воды. В настоящее время имеется информация по созданию защитных покрытий на основе карбоната (Li_2CO_3) [1] и фторида лития (LiF) [2].

Для синтеза защитной плёнки была использована методика, представленная в работе [1]. В процессе исследования потребовалась модификация процесса синтеза. С этой целью был разработан новый состав электролита, который включал ДМСО, ТГМ (тетраглим), ионную жидкость (ИЖ) - 1-бутил-3-метилимидазол бис(трифторметилсульфонил) имида и соль лития, и обеспечивал смачиваемость разделительного сепаратора. Положительный электрод включал газодиффузионный слой, на который наносили активный материал MoS_2 + XC-72 (15мас.%) в смеси со связующим. Синтез защитного покрытия литиевого анода осуществляли в

ячейке типа Swagelok в режиме циклирования в области потенциалов 2,0 – 4,5 В в атмосфере углекислого газа в указанном электролите.

Тестирование защитного покрытия проводили методом циклирования в атмосфере кислорода при плотности тока 200 mA/cm^2 и диапазоне потенциалов 2,0 – 4,5 В. В качестве критерия оценки эффективности защищенного анода было выбрано максимальное количество циклов заряда-разряда аккумулятора. Результаты циклирования при использовании анодов с защитной плёнкой и без неё показали, что слой карбоната лития на поверхности анода продлевает срок работы литиевого источника тока (рис. 1). Число циклов увеличивается в 3,6 (20 циклов) и в 4,3 (12 циклов) раза больше по сравнению с литием без защитного слоя.

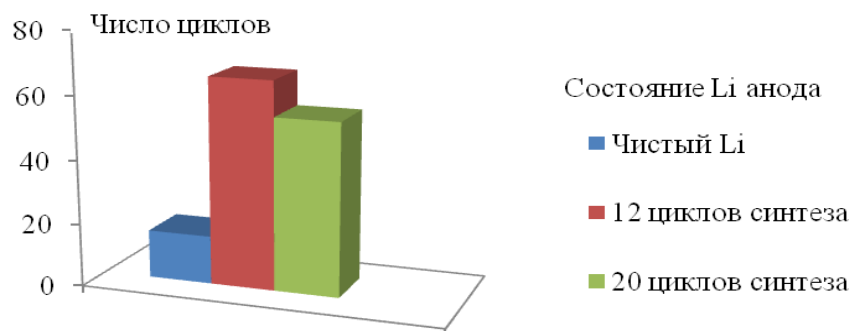


Рис. 1. Результаты циклирования в кислороде при использовании анодов с защитной плёнкой, полученной при различных параметрах синтеза.

Также оценивали влияние окружающего воздуха на состояние анода с защитной плёнкой. За изменением поверхности наблюдали при помощи фотокамеры. Осмотр в течение часа (рис. 2) показал, что защищенный анод быстрее покрывается слоем карбоната лития в отличие от чистого лития. При последующем наблюдении была отмечена деформация электрода, которая приводила к отслоению и разрушению поверхностного слоя (в). Подобные явления могут иметь место в литий-воздушных источниках тока при высыхании электролита.

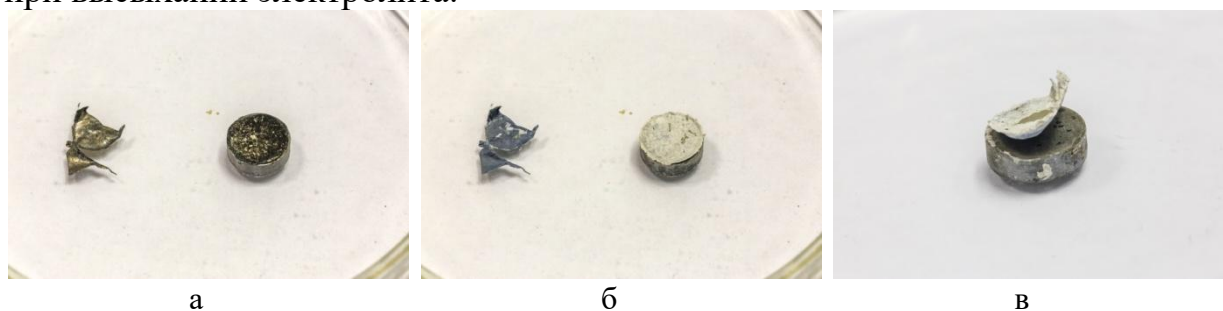


Рис. 2. Внешний вид чистого лития и анода с защитным слоем после синтеза (а), после их нахождения на воздухе в течение часа (б) и деформация анода после 3,5 часов на воздухе (в).

Проведённые исследования показали необходимость интенсификации процесса циклирования. Для этого было решено увеличить скорость циклирования путём повышения плотности тока до 500 mA/cm^2 , при этом продолжительность времени цикла уменьшалась с 5 до 2 часов. Новые

параметры эксперимента были применены на макетах Swagelok с использованием литиевой фольги без защитного слоя в рабочих газах: чистый кислород (7 ppm H_2O), технический кислород (70 ppm H_2O) и атмосферный воздух. Полученные результаты сопоставлены с характеристиками, определенными при использовании литиевого анода с защитной плёнкой. Кроме того, было рассмотрено влияние состава электролита: без добавления и с добавлением ИЖ. Результаты циклирования в техническом кислороде показали увеличение продолжительности работы ЛВА (рис.3) в 1,65 раза в присутствии ИЖ. Добавки ИЖ необходимы для улучшения растворимости CO_2 в электролите [1], что важно для синтеза защитной плёнки карбоната лития. В исследуемой системе CO_2 может образовываться при деградации электролита и катодного материала в процессе работы аккумулятора.

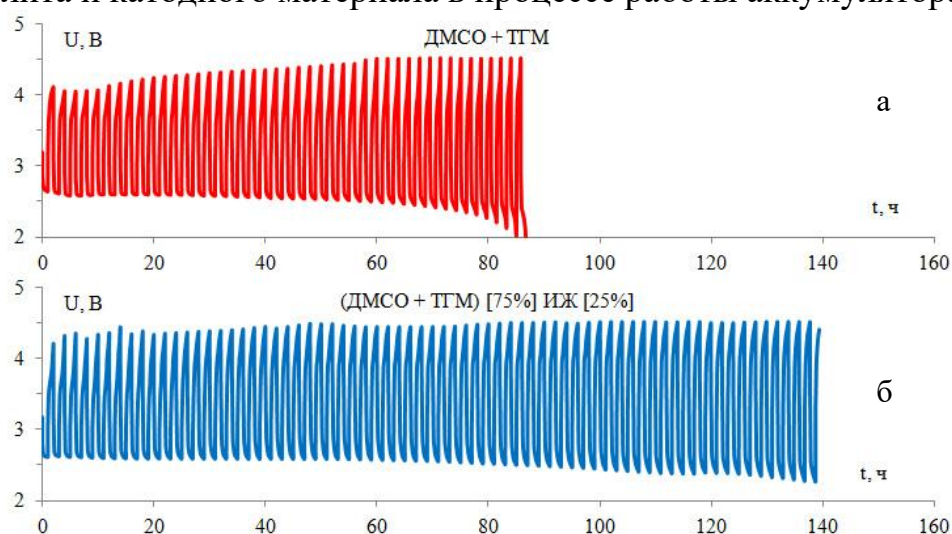


Рис. 3. Результаты циклирования ячейки с литиевым анодом в атмосфере технического кислорода. Плотность тока равна 500 mA/cm^2 гр, время цикла – 2 часа. В качестве электролита использовали смесь ДМСО + ТГМ (а) и ДМСО + ТГМ + ИЖ (б).

Таким образом, показана эффективность защитного слоя на аноде в процессе работы ЛВА. Наблюдения на воздухе показали изменения, происходящие на аноде после модифицирования, которые могут иметь место в аккумуляторе при высыхании электролита. Вследствие улучшения методик возникла необходимость в изучении влияния внесённых изменений на работу ЛВА при разном составе электролита и замене кислорода на воздух. Исследования будут продолжены с целью оптимизации условий синтеза защитной плёнки и её эффективности при испытаниях на воздухе.

Литература

1. Mohammad Asadi, Baharak Sayahpour, Pedram Abbasi, Anh T. Ngo, Klas Karis A lithium–oxygen battery with a long cycle life in an air-like atmosphere // *Nature*. 2018. Vol. 555. P. 502–506.
2. Yingying Lu, Zhengyuan Tu, Lynden A. Archer Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes // *Nature Materials*. 2014. Vol. 13. P. 961–969.

УДК 544.6.076.324.1

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ДИОКСИДЕ СВИНЦА

Гончарова Л.А., Капустин Е.С., Кузнецов В.В., Филатова Е.А.

*125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9; РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail:
ludkins2011@yandex.ru*

Электрохимическое окисление органических загрязнений является одним из эффективных методов очистки сточных вод. В данной работе было исследовано поведение оксидносвинцовых анодов в процессе окисления метилового спирта. Оценены эффективность извлечения и частный порядок реакции окисления.

Electrochemical oxidation of organic pollutants is one of the effective methods of wastewater treatment. In this work, the behavior of lead-oxide anodes in the oxidation of methanol was investigated. The removal efficiency and the particular order of the oxidation reaction are estimated.

Известно, что любое электрохимическое производство – это многостадийный процесс, который осуществляется с целью получения готового изделия или, чаще всего, покрытия. В то же время каждый этап такого производства является весьма ресурсозатратным с точки зрения водопотребления. Вода, используемая на этапах промывки и непосредственно при нанесении покрытия, должна отвечать жестким требованиям (ГОСТ 9.314-90). Способы очистки, применяемые на практике, весьма разнообразны, а выбор того или иного комплекса мер зависит главным образом от того, будет ли обработанная вода в дальнейшем использоваться в цикле производства или нет.

В данной статье речь пойдет об обезвреживании сточных вод электрохимическим способом. Этот метод применяется для окисления органических загрязнений до менее токсичных соединений, в лучшем случае – до CO_2 .

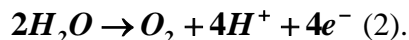
В работе использовались лабораторные образцы, изготовленные по методике, ранее успешно применённой [1]. Сначала пластинки из пористого титана травили в концентрированной плавиковой кислоте в течение 2-3 секунд при комнатной температуре. Затем промытые дистиллированной водой заготовки дважды покрывали при помощи кисти гексахлориридиевой кислотой и запекали при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность термообработки – 15 мин. Далее на полученные образцы с подслоями IrO_2 электрохимически наносили оксидносвинцовое покрытие. Использованный электролит имел в составе $0,1\text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $0,2\text{ M HNO}_3$.

Электрохимическая ячейка состояла из двух медных пластинок в качестве катодов и титановой заготовки в качестве анода.

Основная реакция, происходящая на аноде, –

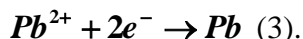


параллельно шла реакция с выделением пузырьков газа:



Уравнения (1) и (2) не описывают полностью все процессы, происходящие при электроосаждении. Более подробный механизм приведен в [2].

На катоде было заметно изменение цвета поверхности:



Пленку β - PbO_2 осаждали в течение 10 мин при плотности тока 50 мА/см². Полученные электроды имели площадь рабочей поверхности 6 см².

Циклическая вольтамперограмма, снятая в растворе серной кислоты, показана на рисунке 1. Измерения проводились в трёхэлектродной ячейке, электрод сравнения – обратимый водородный электрод, вспомогательный – платиновая пластинка, измерительный прибор – потенциостат IPC-Pro MF. Форма кривой указывает на окисление кислорода непосредственно на поверхности электрода, при этом восстановление и десорбция кислорода происходит не по обратному механизму, через две стадии.

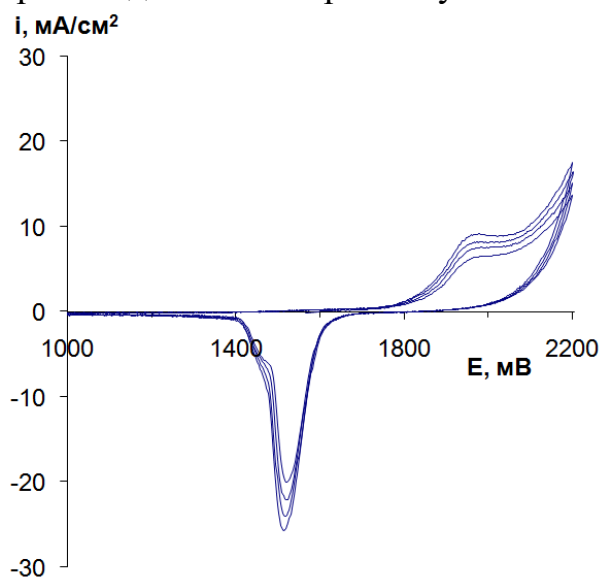
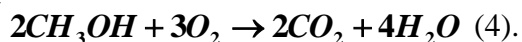


Рис. 1. ЦВА в 0,5 М H_2SO_4 , скорость развертки 10 мВ/с

Окислительную способность оксидных электродов оценивали в реакции окисления водного раствора метанола, в качестве фонового электролита – сульфат натрия 15 г/л. Концентрация метанола – 6,67 г/л, рассчитанная при условии ХПК, равном 10000 мгО₂/л, при полном окислении метанола по реакции:



Электрохимическая деструкция метанола проводилась в стеклянной ячейке при непрерывном перемешивании, начальный объем раствора – 50 мл, продолжительность электролиза – 5 ч, плотность тока – 0,15 А/см². Изменение концентрации метанола оценивали методом газожидкостной хроматографии. На рисунке 2 представлены результаты исследований.

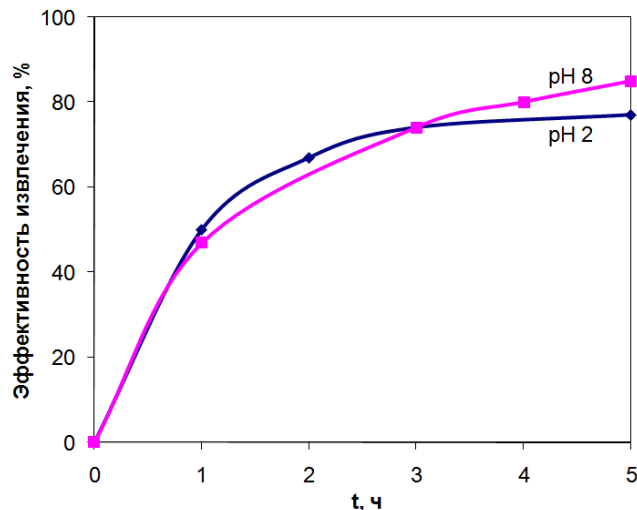


Рис. 2. Эффективность извлечения метанола в зависимости от времени электролиза

Эффективность извлечения (ЭИ) выражена через изменение концентрации метанола во времени (уравнение 5):

$$\text{ЭИ} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (5),$$

где C_0 – начальная концентрация метанола, C_t – концентрация метанола в определенный момент времени.

По истечении пяти часов электролиза концентрация метанола составила 1,53 г/л и 1,00 г/л при pH 2 и 7 соответственно. Также был вычислен порядок реакции по метанолу: при pH 2 – 1,4, при pH 8 – 0,8. Дробные значения порядка реакции говорят о протекании нескольких параллельных реакций в ходе окисления. Выход по току (ВТ), вычисленный по формуле 6, составили 18,5% и 25,3% при pH 2 и 7.

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% \quad (6),$$

где $m_{\text{практ}}$ – масса окисленного метанола, $m_{\text{теор}}$ – масса метанола, которая по закону Фарадея должна окислиться за 5 часов.

Стоит отметить, что в дальнейшем планируется более подробное исследование кинетики протекающих реакций.

Литература

1. Капустин Е.С., Назаров И.С., Кладити С.Ю., Кузнецов В.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Том 29, № 1. С. 70-72.
2. Yijing Xia, Qizhou Dai, Jianmeng Chen // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2015. Vol. 744. P. 117-125.

УДК 544.6.076.324.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ¹****Гончарова Л.А., Исаев М.К., Колесников А.В.**

125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20; РХТУ им. Д.И. Менделеева;
e-mail: ludkins2011@yandex.ru

В данной работе изучено влияние примесей оксидов редкоземельных элементов, а также органических добавок на свойства оксидных рутениево-титановых анодов. Сняты электрохимические характеристики, оценено влияние н-бутанола на морфологию поверхности образцов. Приведены результаты коррозионных испытаний.

The influence of impurities of rare earth oxides and organic additives on the properties of $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ -anodes is studied. The electrochemical characteristics were measured and the effect of n-butanol on the surface morphology of the samples was evaluated. The results of corrosion tests are presented.

Исследователи всего мира озадачены проблемой поиска анодных материалов, обладающих высокой электрокаталитической активностью и при этом низкой стоимостью. В настоящее время в процессах очистки сточных вод и получения хлора чаще всего используются оксидные рутениево-титановые аноды (ОРТА), имеющие достаточно высокую стоимость из-за наличия в составе драгоценного металла – рутения [1]. Данная работа направлена на изучение свойств электродов с меньшим содержанием диоксида рутения, достигаемым за счет добавления оксидов редкоземельных элементов.

Лабораторные образцы были изготовлены по методике, успешно примененной в нашей работе [2] и более ранних. Отличие состоит в том, что в кроющий раствор были введены три различные смеси солей редкоземельных элементов:

1. Модельная лигатура (МЛ) – Ce^{4+} , La^{3+} , Nd^{3+} .
2. Иттриевые земли (ИЗ) – Dy^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} и др.
3. Цериевые земли (ЦЗ) – Ce^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} и др.

На предварительно подготовленные титановые пластинки кистью наносили кроющие растворы, содержащие соли титана, рутения и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58317X0068.

редкоземельных элементов. Эти заготовки запекали при температуре 350°C, финишный слой – при 450°C. У готовых электродов ограничивали рабочую поверхность с помощью лака до 2 см².

Для исследования образцов были использованы следующие методы: сканирующая электронная микроскопия, вольтамперометрия, ускоренные коррозионные испытания.

Микрофотографии электродов представлены на рисунке 1. Изображения выполнены с помощью прибора JEOL JSM 1610LV (сканирующий электронный микроскоп с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy), расположенного в ЦКП им. Д. И. Менделеева. Можно заметить, что при добавлении бутанола в кроющий раствор трещины в поверхности увеличиваются: становятся глубже и шире (сравните рис. 1в и 1г). Для электродов 17RuO₂·17МЛ·65TiO₂ (рис. 1б) наблюдается образование множества игольчатых кристаллов и уменьшение величины трещин. На поверхности электродов 17RuO₂·17ИЗ·65TiO₂ (рис. 1а) различимы небольшие светлые включения, в некоторых случаях образующие образования в виде «облачков».

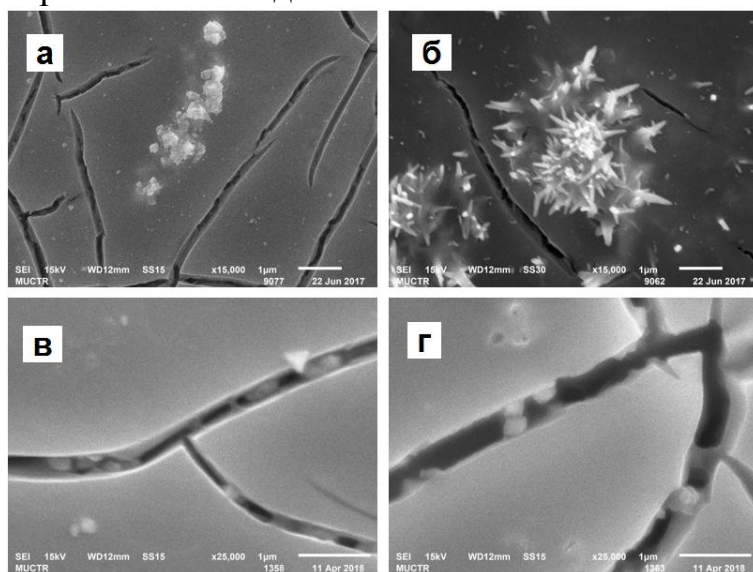


Рис. 1. СЭМ-изображения полученных образцов:
(а) 17RuO₂·17ИЗ·65TiO₂; (б) 17RuO₂·17МЛ·65TiO₂;
(в) 17RuO₂·17ЦЗ·65TiO₂; (г) 17RuO₂·17ЦЗ·65TiO₂+BuOH

Далее были проведены электрохимические измерения. Результаты электрохимических испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Бестоковый потенциал и плотность тока в растворах электролитов

	17RuO ₂ ·17МЛ		17RuO ₂ ·17ИЗ		17RuO ₂ ·17ЦЗ		17RuO ₂ ·17ЦЗ+ BuOH	
	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaCl	Na ₂ SO ₄
E _{t=0} , мВ	1003	882	818	753	912	599	658	711
E _{t=10} , мВ	1223	909	1026	730	838	590	618	682
i _{1,4В} , 2 мА/см	5,5	1,3	4,5	0,8	1,1	0,8	10	1,1

Условия эксперимента: концентрация солей – 1 М, pH_0 – 6, TiO_2 – 65 %мол., площадь рабочей поверхности 2 см²

Оказалось, что образцы с РЗЭ обладают недостаточной активностью в реакциях выделения хлора и кислорода. Как видно из таблицы, внесение н-бутанола в состав кроющего раствора привело к положительному эффекту – плотности тока заметно выше по сравнению с другими образцами.

В таблицу 2 включены данные, полученные в результате ускоренных коррозионных испытаний. Концентрации элементов в отработанных растворах определяли масс-спектрометром индуктивно-связанной плазмы XSeriesII ICP-MS (ЦКП им. Д. И. Менделеева).

Таблица 2. Величина коррозии в мкг/см² после 6 ч испытаний

Элемент и его Ar	В NaCl		В Na ₂ SO ₄	
	17RuO ₂ ·17ЦЗ· 65TiO ₂	17RuO ₂ ·17ЦЗ· 65TiO ₂ +BuOH	17RuO ₂ ·17ЦЗ· 65TiO ₂	17RuO ₂ ·17ЦЗ· 65TiO ₂ +BuOH
47Ti	-	0,3589	0,3587	0,1151
101Ru	0,0101	0,0134	0,1296	0,0103
139La	0,0890	0,0520	0,4579	-
140Ce	-	-	-	-
146Nd	-	-	0,1727	-

Условия эксперимента: концентрация солей 1 М, время электролиза 6 ч, плотность тока 10 мА/см² в хлориде и 2 мА/см² в сульфате натрия

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что аноды на основе РЗЭ с бутанолом и без в ускоренных коррозионных испытаниях показали меньшее растворение рутения, чем ранее изученные образцы с оловом [2].

Литература

1. Производство прочих основных неорганических химических веществ. Справочник по наилучшим доступным технологиям. Бюро НДТ. М., 2017.
2. Новиков В.Т., Колесников А.В., Исаев М.К., Гончарова Л.А. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. т. 26, № 2. С. 50-56.

УДК 544.653.23

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ¹

Гордеева Е.О.¹, Росляков И.В.^{1,2}, Напольский К.С.^{1,2}

¹ Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени
М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

² Химический факультет Московского государственного университета имени
М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
e-mail: elenagordeeva_fnm@mail.ru

В данной работе показано, что необходимыми условиями для получения упорядоченной пористой структуры анодного оксида алюминия являются: 1) высокое значение коэффициента объемного расширения металла при окислении (свыше 1,4); 2) кинетический или диффузионный режим роста пленки.

Here, we show that the formation of the long-range ordered porous structure occurs only if 1) the volumetric expansion factor of material is higher than 1.4; 2) anodization rate is limited by the kinetics of (electro)chemical processes at the pore bases or by diffusion of chemical species in pores.

Анодный оксид алюминия (АОА) – пористый материал, структуру которого можно представить в виде системы непересекающихся цилиндрических каналов нанометрового размера, располагающихся по нормали к подложке. В узких интервалах условий анодного окисления наблюдается самопроизвольное упорядочение каналов в плоскости образца в двумерный гексагональный массив. Отсутствие модели, позволяющей предсказывать условия самоупорядочения для произвольного электролита, затрудняет получение АОА с упорядоченной структурой и заданными расстоянием между пора́ми (D_{int}), диаметром пор и пористостью. Данное обстоятельство значительно ограничивает практическое использование АОА, в частности, в качестве мембран для газоразделения и жидкостной фильтрации, а также матриц для получения одномерных наноструктур.

Целью настоящей работы является поиск закономерностей формирования АОА в порообразующих электролитах для разработки воспроизводимого способа формирования упорядоченных пористых структур в широком интервале условий анодного окисления.

В первой части работы с помощью гравиметрии и растровой электронной микроскопии (РЭМ) проведено экспериментальное определение эффективности формирования АОА (доли окисленных атомов металла, формирующих оксидную пленку – ε) и коэффициента объемного расширения материала (ξ) при анодировании алюминия. Установлено увеличение указанных параметров с ростом напряжения во всех исследованных условиях

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект № 18-33-01241.

эксперимента. Зависимости степени упорядочения пористой структуры, а также параметров ϵ и ξ от напряжения имеют два максимума. В области малых напряжений упорядочение пор с заметной скоростью наблюдается при $\xi > 1,4$ (соответствует диапазону $\epsilon = 60\text{--}70\%$). При больших напряжениях соотношение объемов пористой пленки и окисленного алюминия может достигать 2,8 (ϵ лежит в интервале 80–90%).

Во второй части работы методом линейной вольтамперометрии (ЛВА) изучена природа лимитирующей стадии анодного окисления алюминия на примере 0,3 М раствора щавелевой кислоты. При малых напряжениях ($U \sim 40\text{--}50$ В) скорость анодного окисления ограничивается кинетикой процессов у основания пор (режим I) и не зависит от толщины пористой оксидной пленки. Увеличение напряжения анодирования приводит к резкому росту плотности тока (j) с последующим максимумом и выходом на стационарное значение при $U \sim 110\text{--}130$ В. Данное поведение зависимости $j(U)$ свидетельствует, что при высоких напряжениях и плотностях тока скорость анодного окисления ограничивается массопереносом в каналах АОА (режим II). Согласно данным РЭМ анодирование в обоих указанных режимах характеризуется планарным фронтом роста оксидной пленки, что является необходимым условием для формирования пористой структуры с малым количеством ветвящихся каналов. Оксидные пленки, выращенные в смешанном режиме, обладают разупорядоченной пористой структурой из-за различной скорости роста прямых и разветвленных в верхней части каналов.

Данный подход и найденные закономерности были использованы для поиска условий формирования упорядоченных пористых структур в растворах серной и селеновой кислот:

- Для 0,3 М серной кислоты в дополнении к известным условиям упорядочения ($U = 25$ В, $D_{\text{int}} = 65$ нм – режим I) показано формирование гексагональной упаковки каналов в диапазоне напряжений от 40 до 60 В с $D_{\text{int}} = 75 \div 110$ нм (режим II).

- Для 2 М серной кислоты показана возможность формирования упорядоченных пористых структур с $D_{\text{int}} = 50 \div 60$ нм в диапазоне напряжений от 20 до 22 В (режим I), а также с $D_{\text{int}} = 70 \div 110$ нм в диапазоне напряжений от 40 до 60 В (режим II).

- Для 0,3 М селеновой кислоты упорядочение системы пор наблюдается при напряжениях около 50 В, $D_{\text{int}} \sim 105$ нм (режим I), а также в диапазоне напряжений от 60 до 100 В, $D_{\text{int}} = 115 \div 170$ нм (режим II).

Таким образом, для упорядочения пористой структуры анодного оксида алюминия необходимо одновременное выполнение следующих условий: 1) коэффициент объемного расширения материала превышает 1,4, что соответствует эффективности формирования пористых пленок $\epsilon > 60\%$; 2) скорость роста оксидной пленки ограничивается кинетикой процессов у основания пор или диффузией реагентов/продуктов в каналах оксидной пленки. Каждое из вышеперечисленных условий является необходимым, но не достаточным для самоорганизации пористой структуры АОА. Следует отметить, что предложенный в работе подход, основанный на данных ЛВА, открывает возможность целенаправленного выбора условий анодирования для формирования упорядоченных пористых структур в произвольном электролите.

УДК 577.352.24

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМФИПАТИЧЕСКИХ ПЕПТИДОВ ОБЛЕГЧАЕТ ОБРАЗОВАНИЕ МЕМБРАННЫХ ПОР

Кондрашов О.В.^{1,2}, Галимзянов Т.Р.¹, Батищев О.В.^{1,2}, Акимов С.А.¹

¹ Лаборатория биоэлектрoхимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: academicoleg@yandex.ru

² Московский физико-технический институт, 141700 Московская область,
г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9

В рамках теории упругих деформаций было показано, что липидная мембрана индуцирует взаимодействие амфипатических пептидов. Доказано, что это взаимодействие хорошо описывается в рамках одномерного приближения. Показано, что наличие пептидов способствует образованию мембранных пор.

In the framework of elastic deformations theory, it has been shown that the membrane induces the amphipathic peptides interactions. It was proved that such interactions may be well described in 1D approximation. It was shown that peptides contribute to formation of pores in the membrane.

Проблема резистентности к антибиотикам, согласно данным Всемирной организации здравоохранения, является одной из наиболее серьезных угроз для здоровья человечества, продовольственной безопасности и развития всего мира. Все больше инфекционных заболеваний становится труднее лечить; растут смертность, сроки госпитализации и медицинские расходы. Возможным решением проблемы является создание антибиотиков новых типов, в частности пептидных. Перспективными кандидатами на эту роль считаются амфипатические пептиды, которые способствуют образованию пор в мембранах бактерий. Однако детали механизма стимуляции образования пор в мембранах при участии амфипатических пептидов до сих пор остаются неизвестными.

В настоящей работе мы рассматриваем взаимодействие двух амфипатических пептидов, адсорбированных на поверхности липидной мембраны. Предполагается, что вблизи пептидов возникают упругие деформации мембраны. При сближении деформации перекрываются, что обуславливает взаимодействие пептидов. В рамках теории упругости жидких кристаллов, адаптированной к липидным мембранам, мы рассчитали профиль энергии взаимодействия в зависимости от взаимного расположения пептидов, а также их длины. Было показано, что в физиологически значимой области параметров, взаимодействие пептидов хорошо описывается в рамках одномерного приближения, аналогичного подходу Дерягина. Рассмотрена начальная стадия формирования мембранной поры (гидрофобного дефекта) при наличии и отсутствии пептидов. Вычисленные энергии пор в обоих случаях позволяют утверждать, что наличие амфипатических пептидов облегчает образование пор, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

УДК 544.651

ОСОБЕННОСТИ ЦИКЛИРУЕМОСТИ НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ¹

Кузьмина А.А.¹, Кулова Т.Л.¹, Стенина И.А.² Новикова С.А.²

¹ *Лаборатория Процессов в химических источниках тока
ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: nyurka_92@mail.ru*

² *ИОНХ РАН 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31*

Целью этой работы было изучение циклируемости натрий-ионного аккумулятора на основе системы NVP / NTO в диапазоне температур +20 - -45 °С. Обнаружено, что при низких температурах работа аккумулятора ограничивается функционированием отрицательного электрода на основе титаната натрия, который остается активным при температурах не ниже -35 °С.

The aim of this work was to study the performance of a sodium-ion battery based on the NVP/NTO system in the temperature range from +20 to -45 °C. The performance of sodium-ion battery at low temperatures was found to be limited by the functioning of the negative electrode based on sodium titanate, which remains active at temperatures not less than -35 °C.

Одним из кандидатов следующего поколения вторичных источников тока является натрий-ионный аккумулятор. Не смотря на меньшую удельную энергию и мощность по сравнению с литий-ионными аккумуляторами (ЛИА), натрий-ионные аккумуляторы (НИА) будут характеризоваться меньшей стоимостью запасаемой энергии, что делает их конкурентоспособными по отношению к ЛИА. В настоящее время разработаны различные функциональные материалы НИА, способные работать в широком токовом диапазоне, однако вопрос об их функционировании при различных температурах (особенно пониженных) остается открытым. Данная работа содержит результаты исследования положительного и отрицательного материалов для натрий-ионного аккумулятора при отрицательных температурах, а также аккумулятора в целом на основе этих функциональных материалов.

В качестве материала положительного электрода был выбран композит ванадофосфата натрия с углеродом ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$), который получали с помощью модифицированного метода Печини. В качестве материала отрицательного электрода был выбран композит титаната

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-13-00024).

натрия с углеродом ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$), синтез которого проводили золь-гель методом. Электрохимическое тестирование проводили в гальваностатическом режиме. Для проведения низкотемпературных испытаний использовали камеру тепла-холода КХТ(–65+165).

При исследовании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (NVP/C) и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ (NTO/C) вспомогательный электрод и электрод сравнения изготавливали из металлического натрия, накатанного на подложку из нержавеющей стали. В качестве электролита использовали 1 М NaClO_4 в смеси пропиленкаронат-диметоксиэтан (1:1). Зарядно-разрядные кривые NVP/C и NTO/C представлены на рис. 1.

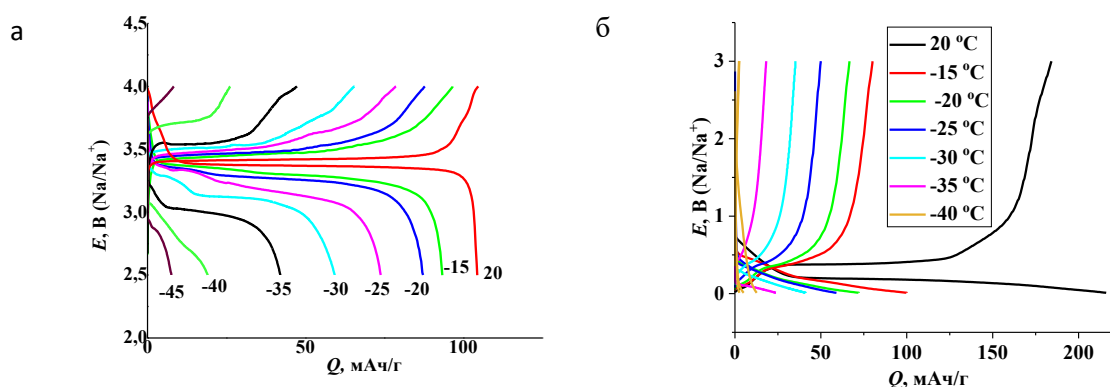


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые при различных температурах для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ (а) и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (б). Рабочие температуры указаны на рисунке.

Температура замерзания электролита состава 1М NaClO_4 в смеси ПК-ЭК (1:1) составляет около -80°C . Это означает, что обратимое внедрение натрия в материалы положительного и отрицательного электродов при отрицательных температурах не должно лимитироваться миграцией ионов в электролите. Анализ зарядно-разрядных кривых, представленных на рис. 1а показывает, что понижение температуры приводит к снижению обратимой емкости NVP/C и NTO/C, при этом было установлено, что NVP/C способен работать при температурах до -45°C , в то время как NTO/C остается работоспособным при температуре до -35°C . Снижение рабочей температуры приводит к изменению формы зарядно-разрядных кривых и увеличению поляризации. Четкие зарядные и разрядные плато, соответствующие двухфазному механизму внедрения-экстракции натрия, трансформируются в наклонные площадки. Для NVP/C при температурах -25 - -30°C регистрируются две зарядно-разрядные площадки (вместо одной).

Макет натрий-ионного аккумулятора содержал положительный электрод (NVP/C), отрицательный электрод (NTO/C) и натриевый электрод сравнения.

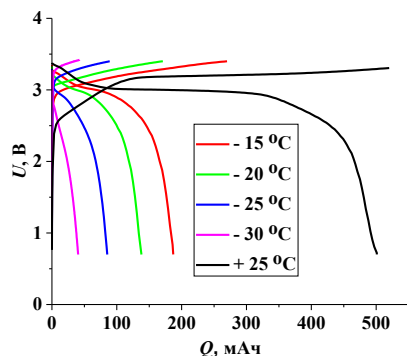


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые при различных температурах аккумулятора на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ и $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$.

Данные по тестированию натрий-ионного аккумулятора на основе NVP/C и NTO/C свидетельствуют о том, что температурная зависимость обратимой емкости аккумулятора более сильная, чем для отдельных электродов (Рис. 2). В частности, аккумулятор оставался работоспособным при температуре до $-30\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как электроды, протестированные в отдельных ячейках, работали при более низких температурах.

Установлено, что температурная зависимость разрядной емкости натрий-ионного аккумулятора определяется температурной зависимостью разрядной емкости титаната натрия (рис. 3).

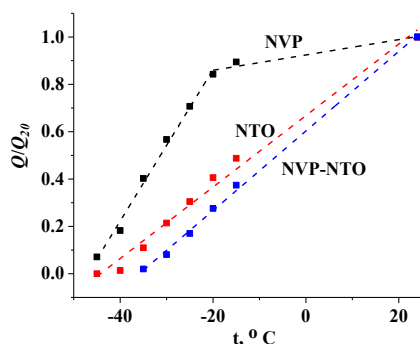


Рис. 3. Температурные зависимости относительной емкости NVP/C, NTO/C и натрий-ионного аккумулятора

энергии активации диффузии натрия ограничивает работу титаната натрия при низких температурах.

Для выяснения причин столь сильного различия в электрохимическом поведении NTO/C и NVP/C при отрицательных температурах были зарегистрированы кривые включения этих электродов при температурах $+20$, -15 , -25 , -35 , $-45\text{ }^\circ\text{C}$. Вычисленные значения энергии активации диффузии натрия для титаната натрия и ванадофосфата натрия составляли 42 и 70 кДж/моль, соответственно. Повышенная величина

УДК 577.32

АМИЛОИДНЫЕ НАНОФИБРИЛЛЫ¹**Кузьмина Н.В.**

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5; e-mail: kuzmina-natasha@inbox.ru*

Исследованы морфологические особенности и физико-химические свойства амилоидных фибрилл на основе модельных белков бактериального и вирусного происхождения (σ^{70} -субъединицы РНК-полимеразы *E. coli* и белка ядерного экспорта NEP вируса гриппа А) в зависимости от ионной силы.

By this study we investigated the morphological features and physico-chemical properties of amyloid fibrils obtained on the basis of model proteins of bacterial and viral origin (σ -70 subunit of *E. coli* RNA polymerase and the protein of nuclear export of the influenza A virus NEP) depending on the ionic strength.

Амилоидные фибриллы образуются при нарушении нормального процесса фолдинга белков и представляют собой самоорганизованные на наноуровне высокоупорядоченные структуры. В связи с выдающимися механическими свойствами амилоидных фибрилл предлагаются различные направления их использования в бионанотехнологиях: создание на их основе наноструктурированных пленок с высокой прочностью; использование амилоидных фибрилл в качестве ориентирующей матрицы для органических солнечных элементов; применение в адресной доставке лекарств и многое другое [1].

Несмотря на общее сходство зрелых амилоидов (фибрилярная морфология и кросс- β -структура), им присущ высокий полиморфизм на разных уровнях структурной организации: для амилоидного белка А β (1–40) было продемонстрировано одновременное сосуществование двенадцати различных фибриллярных структур с индивидуальной формой, толщиной и спиральностью [2].

При исследовании белка ядерного экспорта NEP вируса гриппа А методом атомно-силовой микроскопии были обнаружены амилоидоподобные “жгуты” (рис.1, а), а для σ^{70} -субъединицы РНК-полимеразы *E. coli* удалось наблюдать спиральную структуру фибрилл с левой закруткой спирали (рис.1, б). Средняя длина витка спирали, согласно гауссовой аппроксимации, составила (20 ± 5) нм.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-34-00623.

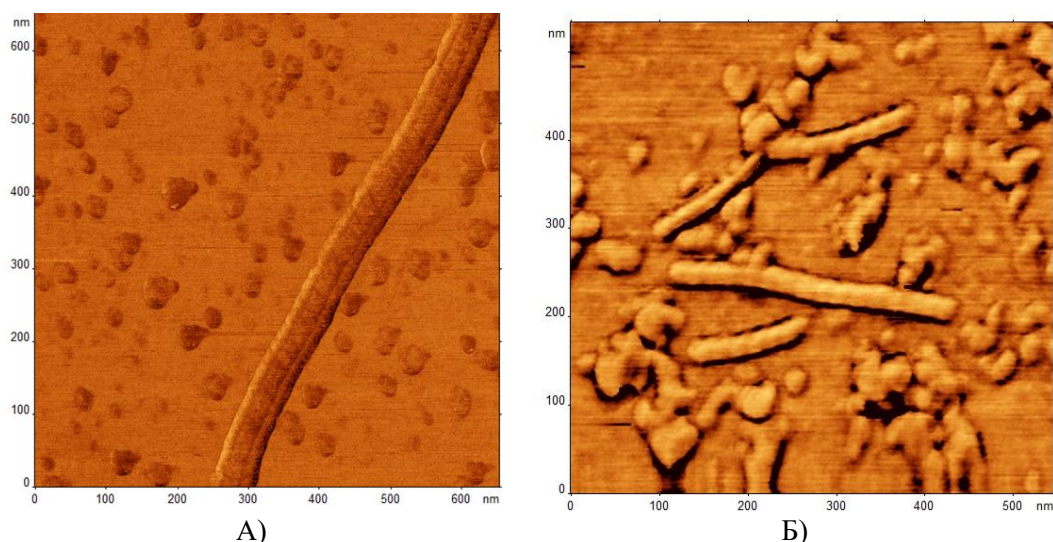


Рис. 1. АСМ-изображения: А) белка ядерного экспорта NEP вируса гриппа А; Б) $\sigma 70$ -субъединицы РНК-полимеразы *E. COLI*.

Исследование интенсивности амилоидной агрегации в зависимости от ионной силы раствора белка показало, что, при критически низком содержании электролита NaCl способность к агрегации $\sigma 70$ -субъединицы оказалась практически нулевой, что можно объяснить электростатическим отталкиванием мономеров белка (суммарно имеющего отрицательный заряд в нейтральном pH). При умеренном содержании соли (концентрация NaCl 20-40 mM) электростатическое отталкивание уменьшается вследствие Дебаевской экранировки, и становится возможным близкий контакт мономеров белка, что приводит к увеличению вероятности агрегации, поэтому наблюдался значительный рост интенсивности амилоидной агрегации. При дальнейшем увеличении ионной силы преобладает переход $\sigma 70$ -субъединицы в компактное состояние, поэтому наблюдалось понижение способности белка к агрегации при 100-200 mM NaCl [3].

Литература

1. T.P.J. Knowles, T.W. Oppenheim, A.K. Buell, D.Y. Chirgadze, M.E. Welland. Nanostructured films from hierarchical self-assembly of amyloidogenic proteins // Nat. Nanotechnol., - 2010, - Vol. 5, - P. 204–207.
2. J. Meinhardt, C. Sachse, P. Hortschansky, N. Grigorieff, M. Faendrich. A beta (1-40) Fibril Polymorphism Implies Diverse Interaction Patterns in Amyloid Fibrils // J. Mol. Biol., - 2009, - Vol. 386, - P. 869–877.
3. O.N. Koroleva, E.V. Dubrovin, Yu.A. Khodak, N.V. Kuzmina, I.V. Yaminsky. The model of amyloid aggregation of Escherichia coli RNA polymerase $\sigma 70$ subunit based on AFM data in vitro assays. Cell Biochemistry and Biophysics, 2013, 66(3):623-36.

УДК 544.636/.638

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПЛЁНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА¹

Леонтьев А.П., Напольский К.С.

*МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1;
e-mail: Leontyev@inorg.chem.msu.ru*

Плёнки анодного оксида алюминия широко применяются в современной науке и технике. Их пористая структура во многом определяется строением барьерного слоя на границе алюминий/электролит, эффективным методом изучения которого является спектроскопия электрохимического импеданса.

Anodic alumina films are widely used in modern science and technology. Their porous structure depends mainly on the morphology of barrier layer at the interface aluminium/electrolyte, which can be effectively studied by electrochemical impedance spectrometry.

Пористый анодный оксид алюминия (АОА) широко применяется в науке и технике. Несмотря на почти вековую историю исследования данного материала, механизм его формирования до сих пор является объектом многочисленных споров. В частности, методами электронной микроскопии показано наличие внутреннего (чистого слоя оксида алюминия) и внешнего (загрязнённого примесями) слоев, однако причина «двухслойной» структуры стенок пор остаётся загадкой. Считается, что поры формируются в результате образования оксида на интерфейсе металл/оксид и его растворения на интерфейсе оксид/электролит. Следовательно, структура стенок пор определяется строением барьерного слоя оксида алюминия. Однако, существует также гипотеза, что барьерного слоя в процессе анодирования алюминия вовсе не существует [1]. Поэтому для уточнения механизма образования пор необходимо использование *in situ* методов аттестации интерфейса металл/оксид/электролит. Одним из возможных методов исследования свойств барьерного слоя АОА является высоковольтная спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ). Для корректной интерпретации *in situ* спектров ЭИ необходимо определить электронные свойства АОА при потенциале разомкнутой цепи. Целью работы стала интерпретация спектров электрохимического импеданса пористых плёнок анодного оксида алюминия, измеренных при потенциале разомкнутой цепи.

В работе были получены две серии пористых плёнок АОА: 1) в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В и 2) в 0,3 М серной кислоте при 25 В. Плёнки из

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-01241.

разных серий обладают барьерным слоем различной толщины, что позволяет выделить его вклад в спектрах ЭИ. Для определения зависимости электронных свойств АОА от толщины пористого слоя, были получены плёнки толщиной от 0,7 до 70 мкм.

Спектры ЭИ были измерены при потенциале разомкнутой цепи с помощью потенциостата Solartron 1287 совмещенного с анализатором частот Solartron 1255В. Характерный для пористых плёнок АОА спектр адмиттанса приведён на рисунке 1. Экспериментальный спектр хорошо описывается, если в качестве эквивалентной схемы использовать последовательно подключённые резистор и конденсатор. В реальной системе резистору соответствует сопротивление раствора, а конденсатору – барьерный слой оксида алюминия, разделяющий пористую часть АОА и металлическую подложку.

Плёнку АОА можно представить, как плоский конденсатор на поверхности алюминия, что позволяет, зная диэлектрическую проницаемость АОА ($\epsilon = 8,5$ [2]), оценить толщину конденсатора. Рассчитанные таким образом значения приведены в таблице 1. Заметим, что полученные значения практически не зависят от толщины пористого слоя и хорошо согласуются с литературными данными. Следовательно, интерпретируя спектры ЭИ, мы получаем информацию о морфологии барьерного слоя, сформировавшегося на поверхности алюминия.

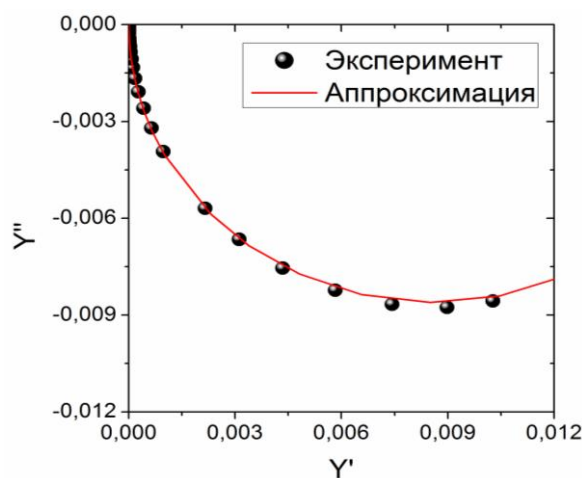


Рис. 1. Экспериментальный спектр адмиттанса пористой плёнки анодного оксида алюминия, полученной при 20 °С в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении 40 В, и его аппроксимация спектром адмиттанса последовательно подключенных резистора и конденсатора

Табл. 1. Толщина барьерного слоя, рассчитанная по формуле плоского конденсатора, для пористых плёнок, полученных в различных условиях.

Толщина	Условия получения АОА	
	0,3 М H_2SO_4 ; 25 В	0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 40 В
0,7 мкм	$25,6 \pm 0,6$ нм	$42,1 \pm 0,8$ нм
7 мкм	$24,0 \pm 0,7$ нм	$42,4 \pm 0,6$ нм
70 мкм	$24,5 \pm 0,6$ нм	$41,3 \pm 0,3$ нм

Литература

1. Pashchanka M., Schneider J.J. // Journal of Materials Chemistry. 2011. 21. 18761.
2. Sulka G. D., Moshchalkov V., Borghs G., Celis J.-P. // Journal of Applied Electrochemistry. 2007. 37. 789.

УДК 66.087.4

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ СУЛЬФАТ-ИОНОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ¹

Маслянникова Д.В., Колесников А.В.

*Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов,
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20; e-mail: dar_m_95@mail.ru*

Проводилось электрофлотационное извлечение сульфата бария из сточных вод. Данный метод является перспективным методом очистки от сульфат-ионов. Исследовалось влияние коагулянтов и различных добавок на эффективность процесса. Было установлено, что процесс электрофлотационного извлечения сульфата бария в присутствии коагулянтов и ПАВ проходит достаточно эффективно, степень извлечения при оптимальных условиях доходит до 98%.

Electroflotation extraction of barium sulfate from wastewater was carried out. This method is a promising method of purification from sulfate ions. The effect of coagulants and various additives on the efficiency of the process was studied. It was found that the process of electroflotation extraction of barium sulfate in the presence of coagulants and surfactants is quite effective, the recovery rate reaches 98% under optimal conditions.

Одним из источников загрязнений сточных вод являются гальванохимические производства, стоки которых содержат в большом количестве ионы сульфатов, хлоридов, фосфатов. Например, после кислотного травления в процессе анодирования алюминия концентрация сульфат-ионов в сточных водах может достигать 1 г/л.

В последнее время российские химические заводы часто сталкиваются с трудностями в очистке сточных вод от сульфат-ионов (ПДК сульфатов в воде водоемов хозяйственно-питьевого назначения составляет 500 мг/л). Некоторые предприятия используют для очистки от таких примесей различные методы, в том числе и метод седиментации. В таком случае в сток добавляется какой-либо реагент для получения нерастворимого сульфата, после чего его направляют в отстойник для осаждения. Но данный метод не всегда эффективен ввиду остаточной растворимости многих сульфатов (сульфаты кальция, магния). С другой стороны, сульфат бария, например, имеет низкий показатель остаточной растворимости (2,45 мг/л [1]), поэтому

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., проекта № RFMEFI57417X0169.

является удобным с точки зрения очистки сточной воды, однако осаждение чистого сульфата бария в отстойниках происходит довольно медленно (больше часа). Поэтому оказалось необходимым прибегнуть к другим способам выделения сульфата бария из сточных вод.

Существуют другие методы извлечения дисперсной фазы, а именно: фильтрация, флотация, электрофлотация [2]. При больших концентрациях сульфата бария (в районе 1 г/л) может применяться метод седиментации, однако для малых концентраций (менее 1 г/л) возможно использования метода электрофлотации, который получил развитие в последние 10 лет.

В процессе электрофлотации при электролитическом разложении воды образуются на катоде и аноде газовые пузырьки, которые, всплывая в объеме воды, взаимодействуют с частицами дисперсной и эмульгированной фаз. В результате происходит их взаимная коагуляция, обусловленная уменьшением поверхностной энергии между флотируемой частицей и газовым пузырьком на границе раздела фаз жидкость–газ. Плотность образовавшихся флотокомплексов меньше плотности воды, что обуславливает их всплывание на поверхность воды с образованием пенного слоя [3].

Чистый сульфат бария методом электрофлотации не извлекается, однако с введением в систему коагулянтов процесс начинает идти.

Из рисунка 1 видно, что с повышением концентрации сульфата бария лучше всего работает система с ионами меди и катионным ПАВ при pH=10.

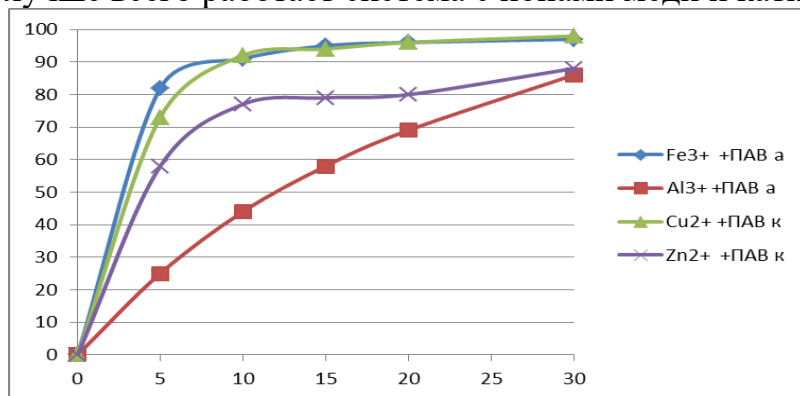


Рис. 1. Кинетика ЭФ процесса извлечения BaSO₄ с различными коагулянтами в присутствии ПАВ
Условия эксперимента: C(BaSO₄) = 0,2 г/л, C(коагулянта) = 10 мг/л, C(ПАВ) = 5 мг/л, V(р-ра) = 500 мл, ПАВ а – NaDBS, ПАВ к – СептаПАВ, C(электролита) = 0,5 г/л.

совместно с анионным ПАВ при pH=7, а также ионов меди с катионным ПАВ при pH=10.

Литература

1. Лурье Ю.Ю.. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. 456 с.
2. Колесников В. А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов// Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51, № 4. С. 361–375.
3. Колесников В. А., Ильин В. И., Капустин Ю. И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий // М.: Химия. 2007. 304 с.

Таким образом, установлено, что чистый сульфат бария в процессе электрофлотации не извлекается. Добавление в систему различных коагулянтов и ПАВ оказывают положительное влияние на извлечение дисперсной фазы. Наилучшие результаты показало введение ионов железа (III) и алюминия

УДК 554.653.2/3

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО
ЭЛЕКТРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ В Li^+
СОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ДМСО¹**

**Панченко Н.В.¹, Богдановская В.А.¹, Радина М.В.¹, Кузов А.В.¹,
Новиков В.Т.², Андреев В.Н.¹**

¹Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва. Ленинский пр. 31, корп.4;
e-mail: nadv.09@yandex.ru.

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,
125047, Москва, ул. Миусская пл., д.9.

Исследовано влияние каталитических систем: PtCo/УНТ, MoS₂/УНТ и PtMoS₂ на эффективность кислородной реакции в электролите на основе ДМСО, содержащего катионы лития.

The influence of catalytic systems: PtCo/CNT, MoS₂/CNT and PtMoS₂ on the efficiency of the oxygen reaction in an electrolyte based on DMSO containing lithium cations.

Развитие Li-O₂ источников тока (ИТ) с апротонным электролитом во многом зависит от успешного выбора всех компонентов системы, и важнейшим из них является положительный электрод, поскольку на нём протекают обе составляющие кислородной реакции – восстановление кислорода с образованием твёрдофазного продукта пероксида лития (Li₂O₂) и выделение кислорода через разложение Li₂O₂, который неэлектропроводен и нерастворим в апротонных растворителях.

Для успешной реализации этой реакции необходима разработка положительного электрода, обладающего бифункциональными свойствами: ускорение реакции образования Li₂O₂, и его разложение с выделением кислорода и отличающегося высокой коррозионной стабильностью. С этой точки зрения, перспективными носителями каталитических систем являются углеродные нанотрубки (УНТ). Ключевую роль в осуществлении этой реакции играет растворитель. Устойчивость ДМСО к промежуточным продуктам в процессе образования Li₂O₂, и инертность по отношению к литиевому аноду обеспечивают стабильное циклирование Li-O₂ аккумулятора [1, 2].

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ № 16-03-00378 А.

В настоящей работе исследовали УНТ, предварительно обработанные в растворе 1 М NaOH (УНТ_{NaOH}), а также допированные азотом (УНТ-N) с содержанием азота на поверхности 1.18 ат. %.

УНТ и MoS₂ рассматривали как непосредственный активный компонент для положительного электрода, и как носитель для различных каталитических систем: PtCo/УНТ_{NaOH}, PtCo/УНТ-N, и PtMoS₂. Электрохимические измерения проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Оценку активности исследуемых материалов в кислородной реакции проводили по поляризационным кривым, записанным ($v = 5$ мВ/с) в насыщенном кислородом электролите ДМСО + 0.25 М LiClO₄ (рис. 1). По поляризационным кривым были рассчитаны величины суммарных катодных и анодных зарядов ($\sum Q_K$, $\sum Q_A$ [мКл/см²]) и определены потенциалы полуволны реакции восстановления кислорода. Степень обратимости кислородной реакции оценивали по отношению ($\sum Q_A / \sum Q_K$, %).

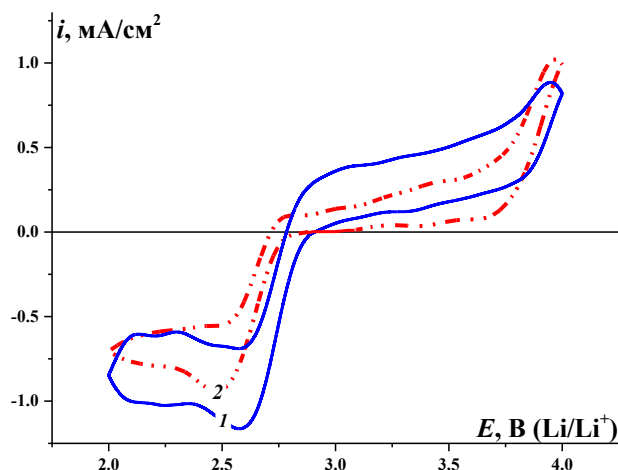


Рис. 2. Поляризационные кривые, записанные для активных материалов: 1- PtCo/УНТ-N, 2- PtMoS₂.

Коррозионные испытания на исследуемых образцах проводили путем циклирования потенциала в интервале 2.0 - 4.0 В при скорости наложения потенциала 0.05 и 0.10 В/с в атмосфере аргона. Показано, что независимо от обработки поверхности, УНТ и синтезированные на них катализаторы сохраняют коррозионную устойчивость в течение 500 циклов. Суммарная величина Q на ЦВА практически не изменяется. При тестировании катализатора PtMoS₂ отмечено снижение $\sum Q$ на 30% только после первых 100 циклов. Согласно результатам, полученным на основании поляризационных кривых (таблица), модифицирование УНТ азотом и/или металлической фазой практически во всех случаях способствует получению более высоких величин катодного заряда. Возрастает также величина $\sum Q_A$, а наибольшее её значение наблюдаются при совместном модифицировании азотом и металлами и на материале PtMoS₂. Наиболее высокая степень обратимости ($\sum Q_A / \sum Q_K$) достигается на системах PtMoS₂ и PtCo/УНТ-N (рис. 2). При этом, по активности материалов в катодной реакции, согласно $E_{1/2}$, исследованные материалы располагаются в ряд: PtCo/УНТ_{NaOH} > PtCo/УНТ-N ≥ УНТ-N ≥ УНТ_{NaOH} > PtMoS₂. Система PtCo/ УНТ_{NaOH} характеризуется также наиболее высокой величиной Q на разрядной кривой и низкой обратимостью кислородной реакции. Однако нельзя утверждать, что

Коррозионные испытания на исследуемых образцах проводили путем циклирования потенциала в интервале 2.0 - 4.0 В при скорости наложения потенциала 0.05 и 0.10 В/с в атмосфере аргона. Показано, что независимо от обработки поверхности, УНТ и синтезированные на них катализаторы сохраняют коррозионную устойчивость в течение 500 циклов. Суммарная величина Q на ЦВА практически

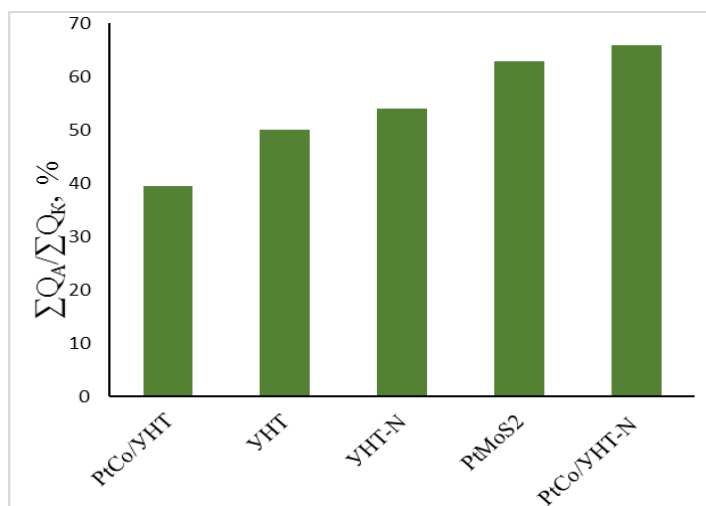


Рис. 2. Обратимость кислородной реакции на различных активных системах.

данные явления взаимосвязаны, поскольку в случае других систем, подобной корреляции не наблюдается. Вероятно, характер влияния исследуемого материала на кислородную реакцию определяется его структурными особенностями, поэтому возникают сложности при сопоставлении полученных результатов.

Таблица. Коррозионное поведение и электрохимические параметры исследуемых активных материалов.

Материал	Атмосфера Ar				Атмосфера O ₂			
	Количество циклов				$\sum Q_K$	$\sum Q_A$	$\sum Q_A/\sum Q_K$, %	$E_{1/2}$, В (Li/Li ⁺)
	1	100	250	500				
	$\sum Q$, мКл/см ²				мКл/см ²			
УНТ _{NaOH}	15.0	14.70	14.70	14.68	184.0	92.0	50.0	2.70
УНТ-N	33.80	34.40	34.06	34.23	199.12	107.50	54.0	2.73
PtCo/УНТ _{NaOH}	23.30	23.10	22.50	22.10	279.95	110.93	39.6	2.78
PtCo/УНТ-N	35.25	35.15	35.27	35.11	234.91	155.90	66.3	2.75
PtMoS ₂	30.30	21.21	20.15	20.0	229.82	142.11	63.0	2.66

В результате проведённых исследований на примере пяти активных материалов было показано, что подход к оптимизации положительного электрода, основанный на его модифицировании различными коррозионностойкими и активными компонентами, способствует накоплению достаточно большого количества пероксида лития, а также достижению более высокой степени обратимости кислородной реакции благодаря лучшему разложению Li_2O_2 . Коррозионная стойкость материалов позволяет использовать их длительное время в качестве положительного электрода, что улучшает эффективность системы в целом. С точки зрения эффективности материала положительного электрода в кислородной реакции среди исследуемых систем наиболее перспективными являются PtMoS_2 и PtCo/УНТ-N , так как они обладают наилучшими бифункциональными свойствами в рассматриваемом процессе.

Литература

1. Mohammad Asadil, Baharak Sayahpour¹, Pedram Abbasi¹, Anh T. Ngo, Klas Karis, Jacob R. Jokisaari, Cong Liu, Badri Narayanan, Marc Gerard, Poya Yasaei, Xuan Hu, Arijita Mukherjee, Kah Chun Lau, Rajeev S. Assary, Fatemeh Khalili-Araghi, Robert F. Klie, Larry A. Curtiss & Amin Salehi-Khojin. Nature. Vol. 555, 2018.
2. Zhangquan Peng, Stefan A. Freunberger, Yuhui Chen, Peter G. Bruce. A Reversible and Higher-Rate Li-O₂ Battery. Science, Vol. 337, 2012.

УДК 544

МЕМБРАННЫЕ КОМПОНЕНТЫ, ИНДУЦИРУЮЩИЕ КРИВИЗНУ, НАКАПЛИВАЮТСЯ НА ГРАНИЦЕ ЛИПИДНЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ ДОМЕНОВ

Пинигин К.В.¹, Галимзянов Т.Р.¹, Акимов С.А.¹

¹ Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: pkv4@yandex.ru

Показано, что мембранные включения, индуцирующие кривизну, накапливаются на границе упорядоченных доменов в липидных мембранах, образуя симметричную кольцевую структуру. Подобная самоорганизация может играть важную роль в различных клеточных процессах.

We have shown that curvature-inducing membrane components accumulate at the boundary of ordered domains in lipid membranes, creating symmetric circular structure. Such self-organization may play important role in various cell processes.

Клеточные мембраны являются латерально неоднородными из-за образования доменов, называемых рафтами. Липиды в этих доменах находятся в жидко-упорядоченном состоянии, тогда как окружающая мембрана — в жидко-неупорядоченном. Существенная часть мембранных белков располагается преимущественно в рафтах, и жидко-упорядоченное окружение является важным для их нормального функционирования. Исследование рафтов *in vivo* затруднено из-за их небольшого (не разрешимого для оптических микроскопов) размера и, возможно, короткого времени жизни. Устойчивые рафты микронного размера могут быть получены в модельных липидных мембранах, липидный состав которых близок к составу клеточных мембран. Домены возникают в результате фазового разделения из-за уменьшения температуры и используются в качестве модели клеточных рафтов. Модельные домены обычно бислойны. Они более жёсткие (имеют большие модули упругости) чем окружающая мембрана, и их толщина больше толщины окружающей мембраны. Недавно, нами было показано, что сопряжение монослойных доменов в бислой может проходить по двум механизмам. Большая изгибная жёсткость упорядоченных монослоёв препятствует флуктуациям формы мембраны в упорядоченных областях. Сопряжение упорядоченных монослойных доменов в бислойный рафт является выгодным, поскольку приводит к максимизации площади, доступной для тепловых флуктуаций. Помимо этого, для компенсации скачка толщины липидного бислоя на

границе доменов возникают деформации. Минимальная энергия этих деформаций возникает при относительном сдвиге границ монослойных доменов на 2-4 нм. Особая структура этих деформаций приводит к тому, что различные мембранные включения, индуцирующие кривизну, стремятся расположиться в переходной зоне между границами двух монослойных упорядоченных доменов. Так как из-за линейного натяжения границы домены имеют круглую форму, то мембранные включения, преимущественно располагаясь на границе доменов, образуют симметричную кольцевую структуру. Мы полагаем, что такая самоорганизация может иметь важные функции. Например, подобные структуры, состоящие из белков слияния, могут способствовать слиянию вирусов, имеющих внешнюю липидную оболочку, с клеточной мембраной.

УДК 544.653.2/.3

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ И ИСПЫТАНИЯ БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА БЕЗ МЕМБРАНЫ С КАТОДОМ НА ОСНОВЕ ЛАККАЗЫ

**Сударев Г.М.¹, Богдановская В.А.¹, Василенко В.А.², Корчагин О.В.¹,
Радина М.В.¹, Филимонов В.Я.¹, Осина М.А.³**

¹ Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4; e-mail: SudarevGM@yandex.ru

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

³ ФГБОУ ВО «НИУ МЭИ»,
111250, Москва, Красноказарменная, д. 14

Предложена конструкция ячейки биотопливного элемента (БТЭ) глюкоза-кислород без мембраны. Характеристики БТЭ определены при использовании на катоде фермента лакказы, иммобилизованной на углеродных нанотрубках (УНТ), а на аноде – Au/XC–72 при разных концентрациях глюкозы в растворе электролита.

The design of a membrane-less biofuel cell (BFC) glucose-oxygen is proposed. The characteristics of BFC were determined when using the enzyme laccase immobilized on carbon nanotubes (CNTs) at the cathode and Au/XC–72 at the anode at different glucose concentration in the electrolyte solution.

Возрастающий интерес к технологии БТЭ объясняется возможностью их использования в качестве одной из составляющих «зелёной» энергетики, а также широким спектром возможного топлива (в основном, органического происхождения). В качестве топлива часто используют раствор глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) или этиловый спирт (C_2H_5OH). В работах [1, 2] уже проводили исследования как биотопливных [1], так и твёрдополимерных топливных элементов [2] в специально разработанных ячейках, отдельные конструкционные элементы которых были созданы с использованием технологии 3-D печати, при этом авторам удалось снизить стоимость ячейки.

Конструкция разработанной нами ячейки представлена на рис. 1. Трёхмерные модели стяжных плит (1) были спроектированы в системе автоматизированного проектирования Autodesk AutoCAD 2017 и распечатаны из акрилонитрилбутадиенстирола (АБС) на трёхмерном принтере Picaso Designer методом послойного наплавления. В стяжных плитах предусмотрены патрубки с отверстиями для циркуляции электролита и подачи и отвода кислорода. В качестве материала токосъёмных пластин (3) был выбран терморасширенный графит (ТРГ).

Для наилучшей герметизации ячейки и фиксации электродов были применены тефлоновые (2) и силиконовые (4) прокладки. В центре ячейки находится электродная камера (6), с двух сторон которой устанавливаются электроды (5) без разделительной мембраны.

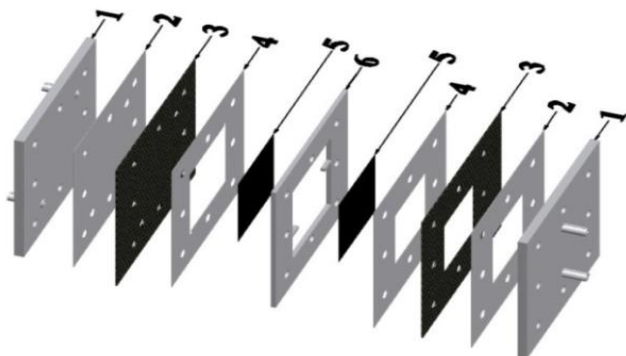


Рис. 1. Схема ячейки биотопливного элемента:

1 – стяжные плиты; 2 – силиконовые прокладки; 3 – токосъёмные пластины; 4 – тефлоновые прокладки; 5 – электроды; 6 – электродная камера.

Электрохимические характеристики БТЭ без мембраны с ацетатно-фосфатным буферным раствором (АФБ) представлены на рис. 2.

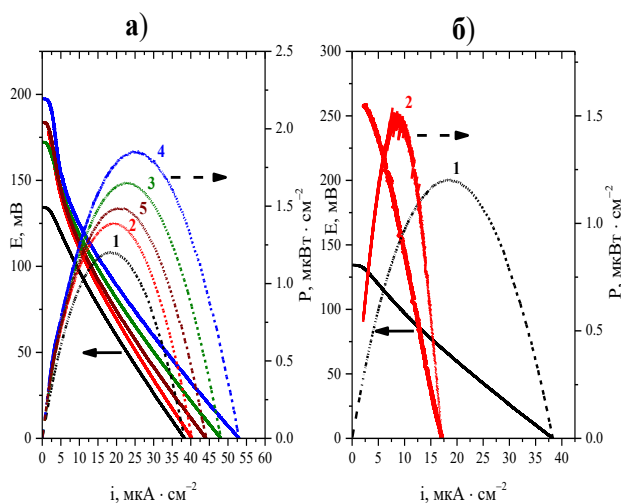


Рис. 2. Разрядные и удельные мощностные характеристики ячейки БТЭ с электродами 25 см^2 на ГДС без мембраны.

Катод: УНТ, $0.46 \text{ мг}_{\text{УНТ}} \cdot \text{см}^{-2}$, $\text{Nf/C} = 0.6$.

Анод: 19 % Au/XC-72 , $0.46 \text{ мг}_{\text{Au}} \cdot \text{см}^{-2}$, $\text{Nf/C} = 0.6$.

Электролит: 0.3 М АФБ, $\text{pH} = 4.5$, 25°C , $0.3 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$:

а – разная концентрация $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ в растворе электролита:

1 – $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 2 – $0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 3 – $0.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 4 – $0.35 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; 5 – $0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$;

б – разный состав катода: 1 – УНТ; 2 – УНТ + лакказы.

Результаты исследований каталитических систем представлены в табл. Измерения проводили в фосфатно-ацетатном буферном растворе при $\text{pH} = 4.5$. Электроды площадью 25 см^2 помещали в общую камеру без разделительной мембраны. Ранее было показано [3], что оптимальные условия для функционирования катода при использовании фермента лакказы, иммобилизованной на углеродном носителе (УН), является буферный раствор при $\text{pH} = 4.5$. На электроде устанавливается потенциал, близкий к равновесному кислородному потенциалу. Выбор материала анода обусловлен тем, что при $\text{pH} = 4.5$ (оптимально для лакказы) катализатор 20 масс. % Au/XC-72 , как было показано нами в модельных условиях, проявляет более высокую активность по сравнению с платиной в реакции окисления глюкозы.

Таблица. Характеристики БТЭ глюкоза-кислород с электродами с загрузкой материала g. Без мембраны, при циркуляции буферного раствора, содержащего глюкозу с концентрацией с ($pH = 4.5$) и продувке кислорода.

Активный материал анода//катода	$g, \text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$	$c, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	НРЦ, мВ	$P_{\text{max}}, \text{мкВт} \cdot \text{см}^{-2} / \text{мкВт}_{(\text{габаритная})}$
19 % Au/XC–72//УНТ	0.43/0.46	0.2	134	1.205/30.1
		0.25	182	1.393/34.8
		0.3	172	1.654/41.4
		0.35	197	1.866/46.7
		0.4	184	1.491/37.3
19 % Au/XC–72//УНТ + лакказы	0.43/0.46	0.2	260	1.608/40.2

Из полученных данных видно, что для системы 19 % Au/XC–72//УНТ с увеличением концентрации $C_6H_{12}O_6$ в растворе электролита возрастает значение напряжения разомкнутой цепи (НРЦ), а также значения удельной мощности P_{max} . НРЦ возрастает практически в два раза при использовании на катоде фермента лакказы по сравнению с БТЭ с катодом без фермента. Полученные данные согласуются с литературными данными в БТЭ без мембраны, где величина P_{max} составляет $1.57 \text{ мкВт} \cdot \text{см}^{-2}$ [4]. Работа будет продолжена с целью оптимизации условий испытаний БТЭ и использовании на аноде и катоде новых биокаталитических систем.

Литература

1. M. Mohammadifar, J. Zhang, I. Yazgan, O. Sadik, S. Choi. Power-on-paper: Origami-inspired fabrication of 3-D microbial fuel cells // *Renewable Energy* 118 (2018), 695–700.
2. Y. Sanath K. De Silva, Mohamed J. M. A. Rasul, Peter Hugh Middleton, Mohan Lal Kolhe. PEM FC Single Cell Based on a 3-D Printed Plastic Housing and Experimental Validation with the Mathematical Model // *Energy Procedia* 144 (2018), 63–74.
3. В.А. Богдановская, И.Н. Аркадьева, М.А. Осина. Биоэлектрокаталитическое восстановление кислорода лакказой, иммобилизованной на различных углеродных носителях // *Электрохимия*, 2017, том 53, №12, с. 1506–1516.
4. Paolo Bollella, Giovanni Fusco, Daniela Stevar, Lo Gorton, Roland Ludwig, Su Ma, Harry Boer, Anu Koivula, Cristina Tortolini, Gabriele Favero, Riccarda Antiochia. A Glucose/Oxygen Enzymatic Fuel Cell based on Gold Nanoparticles modified Graphene Screen-Printed Electrode. Proof-of-Concept in Human Saliva // *Sensors and Actuators B* 256 (2018), 921–930.

УДК 544.653

MoS₂ и Pt/MoS₂ – КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОГО АККУМУЛЯТОРА**Трипачев О.В., Радина М.В., Богдановская В.А.**

¹Лаборатория электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп.4, tochem@rambler.ru

В составе активного слоя положительного электрода литий-кислородного аккумулятора были исследованы нанокатализаторы MoS₂ и Pt/MoS₂. Установлено, что модифицирование сульфида молибдена платиной способствует росту характеристик аккумулятора.

MoS₂ and Pt / MoS₂ nanocatalysts were investigated in the active layer of the positive electrode of the lithium-oxygen battery. It is established that the modification of molybdenum sulfide with platinum leads to an increase in of battery characteristics.

Перспективные каталитически активные материалы для положительного электрода литий-кислородного аккумулятора (ЛКА) должны обладать оптимальным сочетанием полезных свойств. Они должны быть электропроводными, иметь развитую пористую структуру с преобладанием мезопор, высокую стабильность и каталитическую активность в отношении кислородной реакции. Углеродные материалы и катализаторы различного состава на их основе широко используются в качестве материалов для положительного электрода Li-O₂ аккумулятора. Однако, положительный эффект от активных металлов – катализаторов кислородной реакции сопровождается ускорением побочных реакций, таких как деградация углеродного носителя с образованием карбонатов, в результате чего циклируемость ЛКА не только не повышается, но и снижается [1]. В связи с этим целесообразно использовать в качестве носителя более устойчивые соединения - оксиды, сульфиды и другие системы.

С этой целью был использован сульфид молибдена, а также MoS₂ на который наносили моноплатиновый катализатор 30мас. %Pt/MoS₂ и исследовано их поведение в составе активного слоя положительного электрода ЛКА. Измерения проводили в макете ЛКА типа Swagelok с электролитом на основе тетраглима (ТГМ) и соли лития LiClO₄. Сульфид молибдена обладает низкой проводимостью, поэтому для ее повышения к MoS₂ необходимо добавлять некоторое количество сажи либо углеродных нанотрубок (УНТ). Проведена оптимизация состава смеси MoS₂-сажа XC72 с целью определения состава активного слоя с оптимальными характеристиками. На рис. 1 представлены разрядно-зарядные кривые для катализаторов 95%MoS₂-5%XC72 и 85%MoS₂-15%XC72. Как видно, увеличение массовой доли сажи в составе каталитической смеси приводит к возрастанию разрядной емкости и

снижению перенапряжения на разряде и заряде. Увеличение массовой доли сажи > 20мас.% вызывает некоторое снижение разрядной емкости (табл.1), что связано, вероятно, с транспортными ограничениями при увеличении толщины катода за счет сажи. Оптимальное количество сажи, а также УНТ, составляет 15мас.%.

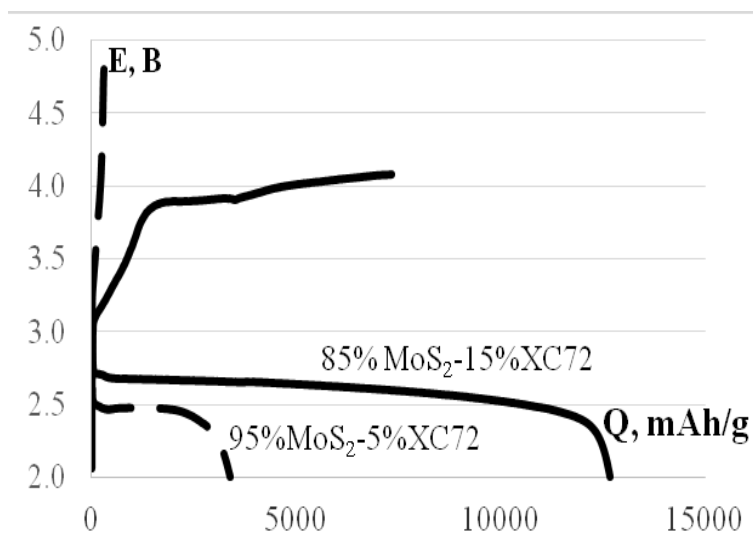


Рис.1. Зарядно-разрядные характеристики ЛКА с 1М LiClO₄/ТГМ.

Табл.1 Зависимость удельной емкости ЛКА от состава активного слоя положительного электрода (1 М LiClO₄/TEGDME)

Материал катода	Разрядная емкость, мАч/г(MoS ₂ +XC72(УНТ))
95%MoS ₂ +5%XC72	3389
85%MoS ₂ +15%XC72	12676
70%MoS ₂ +30%XC72	10593
50%MoS ₂ +50%XC72	10304
85%MoS ₂ +15%УНТ	14245
85%MoS ₂ /Pt +15%УНТ	16000

Дальнейшую оптимизацию каталитической системы проводили путем замены добавки сажи на добавку УНТ, а также модифицирования MoS₂ платиной (табл.). При разряде на максимальную глубину (до 2,0 В) и последующем заряде такой нанокатализатор характеризуется улучшенными характеристиками (рис. 2). Для него характерно небольшое возрастание удельной емкости при разряде, при одновременном снижении перенапряжения. При заряде ЛКА явно выраженный каталитический эффект наблюдается при использовании на положительном электроде активного слоя с каталитической системой: 30Pt/MoS₂ +15% УНТ NaOH.

Влияние платины проявляется, кроме того, в существенном снижении перенапряжения при заряде на глубину порядка 3-4 А*ч/г. В этой области снижение перенапряжения достигает величины порядка 0.3-0.7 В, в зависимости от степени глубины заряда (рис.2).

Оценку каталитических свойств разработанных каталитических систем проводили путем циклирования ЛКА при плотности тока 500 мА/г(MoS_2 +УНТ) и глубине циклирования 500 мАч/г. Разница в перенапряжении заряда для $30\text{Pt}/\text{MoS}_2$ и для MoS_2 +УНТ, равная 0.15 В видимо, является важным показателем, который напрямую влияет на циклируемость элемента. Элемент с платиносодержащим катализатором на катоде показал как более низкие величины перенапряжений, так и значительно большее время работы до момента

начала падения разрядной емкости (рис. 3).

Таким образом, выявлено, что модифицирование сульфида молибдена платиной способствует стабилизации работы ЛКА за счет снижения перенапряжения заряда. Высокая химическая стабильность MoS_2 , делает этот материал перспективным носителем для катализаторов положительного электрода ЛКА.

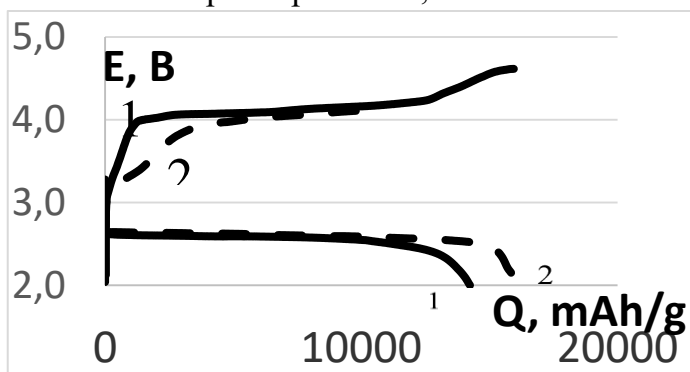


Рис.2. Разрядно-зарядные кривые для ЛКА с положительным электродом состава MoS_2 +15%УНТ_{NaOH}(1) и $30\text{Pt}/\text{MoS}_2$ +15%УНТ_{NaOH}(2)

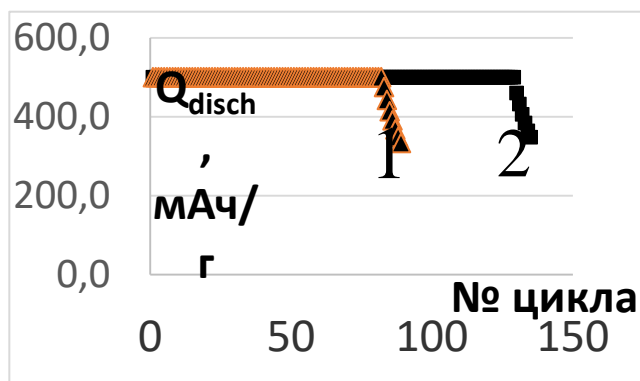


Рис.3. Зависимость удельной разрядной емкости для положительных электродов различного состава от количества циклов (1 – MoS_2 +15%УНТ_{NaOH}, 2 – $30\text{Pt}/\text{MoS}_2$ + 15%УНТ_{NaOH})

Литература

1. R. A. Wong, Ch. Yang, A. Dutta, M. O, M. Hong, M. L. Thomas, K.Yamanaka, T. Ohta, K. Waki, and H. R. Byon. Critically Examining the Role of Nanocatalysts in Li-O₂ Batteries: Viability towards Suppression of Recharge Overpotential, Rechargeability and Cyclability // ACS Energy Lett. 10.1021/acsenenergylett.8b00054.

577.352.27

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МОНОСЛОЕВ DMPS ПРИ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ
РЕФЛЕКТОМЕТРИИ**

**Хомич Д.А., Нестеренко А.М.¹, Молотковский Р.Ю.², Волков Ю.А.³,
Тихонов А.М.⁴, Ермаков Ю.А.²**

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Биологический факультет, каф. Биофизики;
e-mail: siferosu@gmail.com*

¹*НИИ ФХБ им. А.Н.Белозерского МГУ*

²*ИФХЭ РАН, лаборатория биоэлектрохимии*

³*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН*

⁴*Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН*

Молекулярная структура липидов формирующих моно- и бислои сложна в изучении. Одними из наиболее эффективных методов являются рентгеновская рефлектометрия и молекулярная динамика. Совместное использование способно частично устранить недостатки каждого из методов и позволяет получить новые, более точные результаты

The molecular structures of lipids that forming mono- and bilayers are difficult to study. The most effective methods are X-ray reflectometry and molecular dynamics. Disadvantages of each approach can be eliminated by using them simultaneously. This makes it possible to obtain more accurate results.

Молекулы фосфолипидов, оказываясь на границе раздела фаз, формируют двумерную пленку - ленгмюровский монослой. В процессе латерального сжатия происходит кластеризация липидов, формирование сплошного монослоя и последующий фазовый переход монослоя из состояния двумерной жидкости в жидкокристаллическую фазу. В данном исследовании были сконструированы и проанализированы монослои димиристоилфосфатидилсерина (DMPS) на поверхности водного раствора электролита (~100 mM KCL), для чего были использованы теоретический метод молекулярной динамики (МД) и экспериментальный метод рентгеновской рефлектометрии (РР). Метод МД активно используется для моделирования липидных монослоев в аналогичных исследованиях, однако для получения наиболее точных данных требуется параллельное использование методов прямых наблюдений структурных параметров. МД расчеты проводилась в полноатомном силовом поле CHARMM36, с использованием программного пакета GROMACS. В экспериментах и расчетах были использованы системы с фиксированной площадью на

липид, точки были выбраны по диаграмме сжатия, полученной на монослойной установке.

Экспериментальные измерения кривых методом РР были выполнены на модифицированном лабораторном дифрактометре, энергия излучения составляла 8048,05 эВ. Анализ экспериментальных данных был проведен путем одновременного использования двух подходов: классического, модельного, и модельно-независимого (свободного). Анализ кривых отражения в модельном подходе проводился в предположении, что монослой содержит два суб-слоя, что позволило восстановить профиль электронной плотности монослоя. Этот профиль хорошо согласуется с профилем, полученным в MD. Кроме того, MD демонстрирует, что один суб-слой соответствует области липидных хвостов, а второй соответствует полярной области, содержащей связанные молекулы воды. MD визуализация системы демонстрирует переход липидной фазы в кристаллическое состояние в результате упорядочения жирнокислотных хвостов, тогда как толщина полярной области DMPS остается практически неизменной. Суммарная толщина монослоя увеличилась с 20 ± 3 до $28 \pm 2 \text{ \AA}^2$ в жидком и твердом состояниях соответственно. При этом процессе гидратация полярных групп уменьшается как минимум в два раза. При анализе данных MD выяснилось, что толщина монослоя в жидкой фазе составляет около 25 \AA^2 в твердой - 30 \AA^2 . Зависимость полного потенциала системы от площади на липид, полученная из MD, также качественно совпала с аналогичной зависимостью, полученной методом ЛМ. Хорошее согласие между данными метода МД, РР и ЛМ позволяет нам сопоставлять изменения потенциала с определенными молекулярными структурами.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ «ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

1. НАПРАВЛЕННАЯ ПРЕДОРГАНИЗАЦИЯ КРАУН-ГЕМИЦИАНИНОВЫХ ХРОМОИОНОФОРОВ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ДЛЯ УСИЛЕНИЯ СЕНСОРНОГО ОТКЛИКА
Александрова А.В., Шокуров А.В., Арсланов В.В., Селектор С.Л. 6
2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК PbS И PCBM
Александров А.Е., Тамеев А.Р. 8
3. КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛЕНА
Барсамян Р.Т., Цебрикова Г.С., Илюхин А.Б., Соловьев В.П., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Кудряшова З.А., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. 10
4. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИЯ ПРОТИЯ НА НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ
Вораксо И.А., Кудинова Е.С., Боева О.А. 13
5. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА НА ТЕМПЛАТНЫХ СЛОЯХ ОКСИДА ГРАФЕНА
Гусарова Е.А., Звягина А.И., Аверин А.А., Калинина М.А., Ширяев А.А. 16
6. ЭПОКСИАМИННЫЕ ПЛЕНКИ, КОВАЛЕНТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ САЛИЦИЛАТОМ ОЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА
Жаворонок Е.С., Седишев И.П., Косакович Е.О., Сенчихин И.Н. 19
7. МЕЗО-МЕЗО-СВЯЗАННЫЙ ДИМЕР ПОРФИРИНАТА ЦИНКА: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Жигилева Е.А., Енакиева Ю.Ю., А.Г. Бессмертных-Лемён, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе. 21
8. 2,5-ДИАМИНО-5,5-ДИФОСФОНОВАЛЕРИАНОВАЯ КИСЛОТА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ ОСТЕОТРОПНОГО РАДИОФАРМПРЕПАРАТА 188Re
Жогин Е.А., Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Рагулин В.В., Герман К.Э., Малышева А.О., Клементьева О.Е., Кодина Г.Е., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. 24
9. СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИФИЛЬНОГО СПИРОНАФТОКСАЗИНА В РАСТВОРАХ И НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

<i>Ивахненко А.А., Волошин Н.А., Арсланов В.В., Райтман О.А.</i>	27
10. КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНОГО СПИРОПИРАНА	
<i>Ивахненко Д.А., Любимов А.В., Любимова Г.В., Зайченко Н.Л., Арсланов В.В., Райтман О.А.</i>	29
11. СЛОИ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИ-3,4- ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА С ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
<i>Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Тамеев А.Р., Некрасов А.А.</i>	31
12. 1,7-ДИАМИНО-4-ОКСАГЕПТАН-1,1,7,7-ТЕТРАФОСФОНОВАЯ КИСЛОТА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ ^{153}Sm и ^{68}Ga	
<i>Караваев И.А., Цебрикова Г.С., Соловьев В.П., Рагулин В.В., Кодина Г.Е., Кудряшова З.А., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.</i>	33
13. МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ГАЗОВ МЕТАНА И ВОДОРОДА	
<i>Князева М.К., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю.</i>	36
14. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ β -АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ И ХЛОРИНОВ	
<i>Кожемякин Г.Л., Замилацков И.А., Эрзина Д.Р., Фролова В.В., Трапезникова А.П., Лонина Н.Н., Цивадзе А.Ю.</i>	39
15. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ МЕЗО- ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ РТУТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	
<i>Королева Е.О., Ермакова Е.В., Бессмертных-Лемен А.Г., Арсланов В.В.</i>	42
16. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ФОТОХРОМИЗМ И ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА 1',3'-ДИГИДРО-3',3'-ДИМЕТИЛ-6-НИТРО-1'-ОКТАДЕЦИЛ-[1-БЕНЗОПИРАН-2,2'- ИНДОЛ]-8-МЕТИЛ ПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА	
<i>Коряко Н.Е., Любимов А.В., Любимова Г.В., Зайченко Н.Л., Арсланов В.В., Райтман О.А.</i>	44
17. ПРЯМОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО РЕАЛИЗАЦИИ РЕДОКС-ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ БИСФТАЛОЦИАНИНАТОВ ЕВРОПИЯ	
<i>Кудинова Д.С., Шокуров А.В., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Арсланов В.В., Селектор С.Л.</i>	46
18. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СЕНСОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ- ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ КАРБОКСИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАТОВ ЦИНКА	
<i>Кутенина А.П., Звягина А.И., Райтман О.А., Арсланов В.В., Калинина М.А.</i>	48
19. ПОЛЕВАЯ ДИФУЗИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТА CELIV	
<i>Малов В.В., Хан М.Д., Никитенко В.Р., Тамеев А.Р.</i>	50
20. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЗАРЯЖЕННЫХ МИКРОГЕЛЯХ	
<i>Молотилин Т.Ю., Силкина Е.Ф., Виноградова О.И.</i>	53

21. ГИБРИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОРФИРИНОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ <i>Нугманова А.Г., Мешков И.Н., Калинина М.А.</i>	55
22. СИНТЕЗ Li СЕЛЕКТИВНЫХ ХРОМОФОРНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛПОДАНДОВ <i>Рогачева Ю.И., Иванова И.С., Пятова Е.Н., Цебрикова Г.С., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю.</i>	58
23. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ОБОЛОЧЕК НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ <i>Салаватов Н.А.</i>	61
24. ТРАНСПОРТ ИОНОВ В ГИДРОФОБНЫХ МИКРО – И НАНОКАНАЛАХ <i>Силкина Е.Ф., Виноградова О.И.</i>	64
25. СТРУКТУРА И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) С 10-(ДИЭТОКСИФОСФОРИЛ)-5,15-(ДИАРИЛ) ПОРФИРИНАМИ <i>Синельщикова А.А., Волостных М.В., Коновалов М.А., Григорьев М.С., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю., Бессмертных-Лемен А.Г.</i>	66
26. ГИБРИДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА ПОРФИРИНАТА ЦИНКА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО В СЛОИСТОМ ТЕМПЛАТЕ ГИДРОКСОХЛОРИДА ЕВРОПИЯ <i>Соколов М.Р., Енакиева Ю.Ю., Звягина А.И., Ширяев А.А., Аверин А.А., Япрынцев А.Д., Баранчиков А.Е., Калинина М.А.</i>	69
27. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХИТОЗАНА <i>Уродкова Е.К., Урюпина О.Я., Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н.</i>	71
28. ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА В СРЕДЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ <i>Хасанова Р.Р., Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н.</i>	74
29. ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ, СТРОЕНИЕ И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СЛОЕВ ИЗ ПРИВИТЫХ К АКТИВНОМУ УГЛЮ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПВХ <i>Шабанов М.П.</i>	76
30. НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН ДЛЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ <i>Шабатин А.В., Харитонова Т.В.</i>	79
31. БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ МОНОСЛОЯМИ ДОНОРА НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА И АКЦЕПТОРНЫХ ФЛУОРОФОРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА <i>Шепелева И.И., Шокуров А.В., Коновалова Н.В., Арсланов В.В., Панченко П.А., Селектор С.Л.</i>	82
32. СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ С ТИОЭФИРНЫМИ ЯКОРНЫМИ ГРУППАМИ	

<i>Ягодин А.В., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю.</i>	84
33. НАНОАЛМАЗЫ КАК НОСИТЕЛИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ <i>Яковлев Р.Ю., Валueva А.В., Гаращенко Б.Л., Иванова М.К., Бабеня Ю.С., Корсакова В.А., Мингалев П.Г., Кулакова И.И., Родина Е.В., Селезнев Н.Г., Лисичкин Г.В.</i>	87
34. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОНЬЮГАТОВ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ С ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ <i>Р.Ю.Яковлев, П.Г.Мингалев, А.С.Соломатин, Б.Л.Гаращенко, М.К.Иванова, Ю.С.Бабеня, В.А.Корсакова, И.И.Кулакова, Н.Г.Селезнев, Г.В.Лисичкин</i>	90
35. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ <i>Торопченoва Е.С., Яковлев Р.Ю., Гаращенко Б.Л., Иванова М.К., Бабеня Ю.С., Догадкин Н.Н., Колотов В.П.</i>	93

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

36. ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЛЁНКАХ ЖЕЛАТИНЫ ПРИ РАЗЛИЧНОМ КОНФОРМАЦИОННОМ СОСТОЯНИИ МОЛЕКУЛ <i>Акимов Е.В., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.</i>	98
37. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ <i>Акимова А.А., Ломовской В.А., Баленко П.В.</i>	101
38. МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ФТОРПОЛИМЕРОВ <i>Булатников Д. А., Ягудин Л. Д.</i>	104
39. МЕТОДЫ МАЛДИ/ПАЛДИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЬНЫХ И МЕДНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ <i>Доржинов А.Ю., Пыцкий И.С.</i>	106
40. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ КОМПОНЕНТОВ И ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИТОВ <i>Котова О.А., Малкин А.И., Попов Д.А.</i>	108
41. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ НА ОГНЕСТОЙКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА <i>Кривенченко Д.С.</i>	111
42. ПРЕДСКАЗАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ ДЛЯ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ	

<i>Матюшин Д.Д.</i>	114
43. ИЗОМЕРНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТРИАЗОЛОВ КАК НОВЫЕ ТОКСИЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ТРАНСФОРМАЦИИ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА	
<i>Милюшкин А.Л.</i>	116
44. УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И НАПРАВЛЕНИЙ РАСПАДА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ АМИНОКИСЛОТ С МЕДЬЮ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЕМ	
<i>Пыцкий И.С., Кузнецова Е.С., Буряк А.К.</i>	118
45. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОрБЕНТАХ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ	
<i>Матюшин Д.Д., Милюшкин А.Л., Буряк А.К.</i>	119
46. СТРУКТУРА, МОрФОЛОГИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «Ti-2B»	
<i>Рязанцева А.А., Малкин А.И., Ключев В.А., Савенко В.И., Ширяев А.А.</i>	121
47. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИОННОГО ПОНИЖЕНИЯ ПРОЧНОСТИ СИЛОКСАНОВОЙ СВЯЗИ В СИЛИКАТАХ	
<i>Флягина И.С., Малкин А.И., Долин С.П.</i>	124
48. ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ГАЛОГЕН-ИОНОВ МЕТОДОМ ПАЛДИ-МС	
<i>Чиварзин М.Е., Пыцкий И.С.</i>	127
49. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЖИДКИХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ ПРИ НИЗКИХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	
<i>Чулкова Е.В.</i>	129
50. РЕЛАКСАЦИОННАЯ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЕ НА СПЕКТРАХ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА	
<i>Шатохина С.А., Ломовской В.А.</i>	132

СЕКЦИЯ

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

51. ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ЗАЩИТНУЮ СПОСОБНОСТЬ 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА НА МЕДИ	
<i>Архипушкин И.А.</i>	137
52. ПЕРСПЕКТИВЫ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ КОМПОЗИЦИЯМИ, НА ОСНОВЕ ОРГАНОСИЛАНОВ С БЕНЗОТРИАЗОЛОМ	
<i>Гладких Н.А., Петрунин М.А., Малеева М.А., Макарычев Ю.Б.</i>	138

53. АДсорбция ДЕПОКОЛИНА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ И ИНГИБИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ <i>Графов О.Ю., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И.</i>	141
54. ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВАХ Re-Ni <i>Жуликов В.В., Гамбург Ю.Д., Кузнецов В.В., Баталов Р.С.</i>	144
55. ЗАЩИТНЫЕ БЕСХРОМАТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ 1424 <i>Корякин А.С., Олейник С.В., Кузенков Ю.А.</i>	146
56. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАЗОЛА ПРИ КАМЕРНОЙ ПАССИВАЦИИ МЕДИ <i>Лучкин А.Ю., Гончарова О.А.</i>	148
57. ВЛИЯНИЕ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ <i>Наркевич Е.Н., Поляков Н.А.</i>	150
58. ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МГ90 В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ <i>Огородникова В.А., Кузнецов Ю.И., Чиркунов А.А.</i>	152
59. СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ АД31 ТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ, СТЕАРИНОВОЙ И ОКТАДЕЦИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТАМИ <i>Семилетов А.М.</i>	154
60. О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Cr-W-P <i>Кузнецов В.В., Тележкина А.В., Душик В.В., Рыбкина Т.В.</i>	157
61. ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ Ni-Re-P И ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <i>Хмелева К.М., Крутских В.М., Жуликов В.В., Алиев А.Д.</i>	160
62. ДВУХСТАДИЙНАЯ ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ РАСТВОРАМИ ИНГИБИТОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ <i>Чугунов Д.О., Чиркунов А.А.</i>	162

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

63. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ Ag-Pd: ВЛИЯНИЕ СЕРЕБРА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЯ <i>Абрамчук Н. В., Соловов Р. Д.</i>	167
--	-----

64. ГЕОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УРАНА В ПРОЦЕССЕ БИОРЕМЕДИАЦИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД С НИТРАТНЫМ ЗАГРЯЗНИЕМ ВБЛИЗИ ШЛАМОХРАНИЛИЩ	
<i>Алдабаев Р.А., Сафонов А.В., Богуславский А.Е., Болдырев К.А.</i>	169
65. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР	
<i>Басиев А.А., Басиев А.Г., Быков Г.Л., Селиверстов А.Ф.</i>	172
66. ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ	
<i>Волков М.А., Герман К.Э., Кузнецов В.В.</i>	175
67. СОРБЦИЯ ТЕХНЕЦИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗАХ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ	
<i>Гаращенко Б.Л., Яковлев Р.Ю., Корсакова В.А., Герман К.Э.</i>	178
68. СОРБЦИЯ ПЕРТЕХНЕТАТ-АНИОНА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ	
<i>Гаращенко Б.Л., Яковлев Р.Ю., Иванова М.К., Бабеня Ю.С., Корсакова В.А., Герман К.Э., Калмыков С.Н., Колотов В.П., Мясоедов Б.Ф.</i>	181
69. ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ «30% ТБФ – ИЗОПАР-М»	
<i>Дживанова З.В., Кадыко М.И., Белова Е.В.</i>	184
70. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АЗОТНОКИСЛОГО РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО МОНОЭТАНОЛАМИН	
<i>Емельянов А.С.</i>	186
71. ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ	
<i>Ершов В. А., Абхалимов Е. В., Ершов Б. Г.</i>	189
72. СОРБЦИОННЫЕ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БАРЬЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>Жаркова В.О., Ершова Я.Ю.</i>	192
73. СОРБЦИЯ РАДИОЦЕЗИЯ ИЗ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ АЭС НА МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СОРБЕНТАХ	
<i>Зеленин П.Г., Милютин В.В.</i>	195
74. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛ, НАСЫЩЕННЫХ НИТРАТОМ ТОРИЯ	
<i>Калистратова В.В., Родин А.В., Милютин В.В.</i>	198
75. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ДОННЫХ ОСАДКОВ ВОДОЕМА В-17 ПО «Маяк»	
<i>Кангина О.А., Рожкова А.К.</i>	201
76. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	
<i>Каптаков В.О., Милютин В.В.</i>	203
77. ВЛИЯНИЕ ФОСФАТОВ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТА	

<i>Коневник Ю.В., Захарова Е.В.</i>	206
78. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СКАНДИЯ С B15K5 В ПРИСУТСТВИИ ТРИХЛОРАЦЕТАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	
<i>Краснова О.Г., Левина А.В., Костикова Г.В., Григорьев М.С., Цивадзе А.Ю.</i>	209
79. ВЛИЯНИЕ pH НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕРЕБРА ВОДОРОДОМ	
<i>Крашакова А.С., Соловов Р.Д.</i>	213
80. ВЛИЯНИЕ ЦЕОЛИТА НА СВОЙСТВА МАГНИЙ-КАЛИЙ-ФОСФАТНОГО КОМПАУНДА	
<i>Куликова С.А., Белова К.Ю., Жилкина А.В., Тюпина Е.А., Винокуров С.Е.</i>	215
81. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ	
<i>Макаров А.В., Андрющенко Н.Д.</i>	218
82. ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ТОДГА ИЗ КРАСНЫХ ШЛАМОВ	
<i>Мальцева И.Е., Наумова А.А., Костикова Г.В.</i>	221
83. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ 68Ga С ТЕТРАФОСФОНАТАМИ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОСТЕОТРОПНЫХ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ	
<i>Ларенков А.А., Митрофанов Ю.А., Марук А.Я., Кодина Г.Е., Рагулин В.В., Цебрикова Г.С., Баулин В.Е.</i>	224
84. ПОВЕДЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ UPD ₃ , URU ₃ , URN ₃ В ГАЗООБРАЗНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ	
<i>Неволин Ю.М., Кулюхин С.А., Калмыков С.Н.</i>	227
85. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ N,N,N',N' – ТЕТРАОКТИЛДИАМИДАДИГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ	
<i>Никитина Ю.В., Емельянов А.С., Скворцов И.В., Белова Е.В.</i>	229
86. ПЕРРЕНАТЫ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПУРИНОВОГО РЯДА	
<i>Новиков А.П., Григорьев М.С., Сафонов А.В., Герман К.Э., Хрусталева В.Н.</i>	231
87. ПОЛУЧЕНИЕ, СОСТАВ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОВ УРАНА И ЦЕРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ДЕНИТРАЦИИ ИХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	
<i>Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Пилюшенко К.С., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Винокуров С.Е., Мясоєдов Б.Ф., Двоеглазов К.Н.</i>	234
88. МИКРОБНЫЕ БИОПЛЕНКИ НА ПОРОДАХ ВЕРХНИХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НИТРАТ-ИОНАМИ И РАДИОНУКЛИДАМИ	
<i>Попова Н.М., Сафонов А.В.</i>	235
89. ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ СИЛИКАГЕЛЕВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГЕНЕРАТОРА 44Ti/44Sc МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
<i>Ларенков А.А., Синенко И.Л., Арефьева Е.С., Макичян А.Г.</i>	238

90. РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИАМИДОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ВО ФТОРИРОВАННЫХ РАЗБАВИТЕЛЯХ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

Скворцов И.В., Белова Е.В., Кадыко М.И. 240

91. ВЛИЯНИЕ МОЛИБДЕНА И ЦИРКОНИЯ НА СТРУКТУРУ И ГИДРОЛИТИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ АЛЮМОЖЕЛЕЗОФОСФАТНОГО СТЕКЛА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Фролова А.В., Данилов С.С., Кононкова Н.Н., Громяк И.Н., Тюпина Е.А., Винокуров С.Е. 242

СЕКЦИЯ «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

92. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ (ОУ) В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И ПАВ

Милюткина А.Д., Давыдкова Т.В., Колесников А.В. 247

93. СИНТЕЗ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА ЛИТИЯ ДЛЯ АНОДА ЛИТИЙ-ВОЗДУШНОГО АККУМУЛЯТОРА

Долгополов С.В., Корчагин О.В., Трипачёв О.В., Богдановская В.А, Андреев В.Н. . . 250

94. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ДИОКСИДЕ СВИНЦА

Гончарова Л.А., Капустин Е.С., Кузнецов В.В., Филатова Е.А. 253

95. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Гончарова Л.А., Исаев М.К., Колесников А.В. 256

96. АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УПОРЯДОЧЕННОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. 259

97. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМФИПАТИЧЕСКИХ ПЕПТИДОВ ОБЛЕГЧАЕТ ОБРАЗОВАНИЕ МЕМБРАННЫХ ПОР

Кондрашов О.В., Галимзянов Т.Р., Батищев О.В., Акимов С.А. 261

98. ОСОБЕННОСТИ ЦИКЛИРУЕМОСТИ НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Кузьмина А.А., Кулова Т.Л., Стенина И.А., Новикова С.А. 262

99. АМИЛОИДНЫЕ НАНОФИБРИЛЛЫ

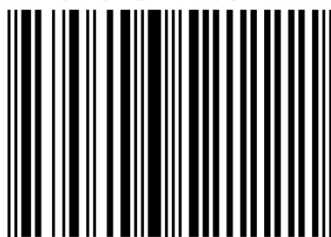
Кузьмина Н.В. 265

100. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПЛЁНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

<i>Леонтьев А.П., Напольский К.С.</i>	267
101. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ СУЛЬФАТ-ИОНОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ	
<i>Маслянникова Д.В., Колесников А.В.</i>	269
102. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОРОДНОЙ РЕАКЦИИ В Li+ СОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ДМСО	
<i>Панченко Н.В., Богдановская В.А., Радина М.В., Кузов А.В., Новиков В.Т., Андреев В.Н.</i>	271
103. МЕМБРАННЫЕ КОМПОНЕНТЫ, ИНДУЦИРУЮЩИЕ КРИВИЗНУ, НАКАПЛИВАЮТСЯ НА ГРАНИЦЕ ЛИПИДНЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ ДОМЕНОВ	
<i>Пинигин К.В., Галимзянов Т.Р., Акимов С.А.</i>	274
104. РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ И ИСПЫТАНИЯ БИОТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА БЕЗ МЕМБРАНЫ С КАТОДОМ НА ОСНОВЕ ЛАККАЗЫ	
<i>Сударев Г.М., Богдановская В.А., Василенко В.А., Корчагин О.В., Радина М.В., Филимонов В.Я., Осина М.А.</i>	276
105. MoS ₂ и Pt/MoS ₂ – КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-КИСЛОРОДНОГО АККУМУЛЯТОРА	
<i>Трипачев О.В., Радина М.В., Богдановская В.А.</i>	279
106. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МОНОСЛОЕВ DMPS ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ	
<i>Хомич Д.А., Нестеренко А.М., Молотковский Р.Ю., Волков Ю.А., Тихонов А.М., Ермаков Ю.А.</i>	282

ФИЗИКОХИМИЯ – 2018: XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 4-6 декабря, 2018. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2018. – 297с. ISBN 978-5-4465-2111-1

ISBN 978-5-4465-2111-1



9 785446 521111 >

Подписано в печать 01.12.2018

Формат 60х84

Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 11,0. Тираж 100 экз.

Заказ № 37

Отпечатано в Федеральном
государственном бюджетном учреждении науки
Институте физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук