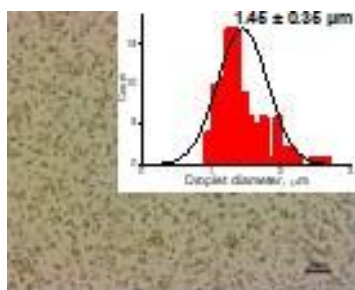


**1. Впервые получены и охарактеризованы стабильные эмульсии сырой нефти в воде, стабилизированные нанокристаллами целлюлозы (НКЦ) с частично ацилированной поверхностью.**

Установлено, что формирование устойчивых во времени эмульсий - стабилизированных сферических микрокапель нефти в воде с размерами в диапазоне 1.3-3.0  $\mu\text{m}$ . происходит при концентрации целлюлозы 7  $\text{мг}/\text{см}^3$ . С увеличением массовой доли НКЦ в системе происходит уменьшение размеров капель эмульсии, за счет формирования более плотных 2D-структур. Полученные эмульсии Пикеринга типа «нефть в воде» представляют собой не-Ньютоновские жидкости с псевдопластичными свойствами. Добавка электролита существенно повышает вязкость эмульсий в области низких значений сдвиговых воздействий. Представленный тип эмульсий способствует более эффективному окислению нефти в аэробных условиях. Разработанный способ позволяет применять его для ликвидации нефтеразливов на различных водных поверхностях.

а)



б)



Рисунок

а) Микрофотография капель эмульсии в системе нефть/вода в присутствии электролита, по данным оптической микроскопии.

б) Эмульсия нефти на водной поверхности, пораженная микроскопическими грибами

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар),

Лаборатория химии растительных полимеров, зав. лаб. к.х.н. Удоратина Е.В.

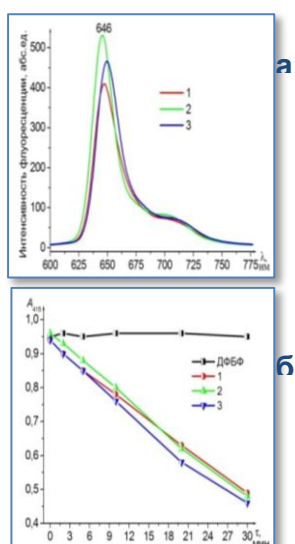
Лаборатория ультрадисперсных систем, зав. лаб. к.х.н. Ситников П.А.

Исполнители: с.н.с., к.х.н. Торлопов М.А., м.н.с. Лёгкий Ф.В., в.н.с., к.х.н. Ситников П.А., в.н.с., к.х.н. Удоратина Е.В. (совместно с Институтом биологии ФИЦ Коми НЦ)

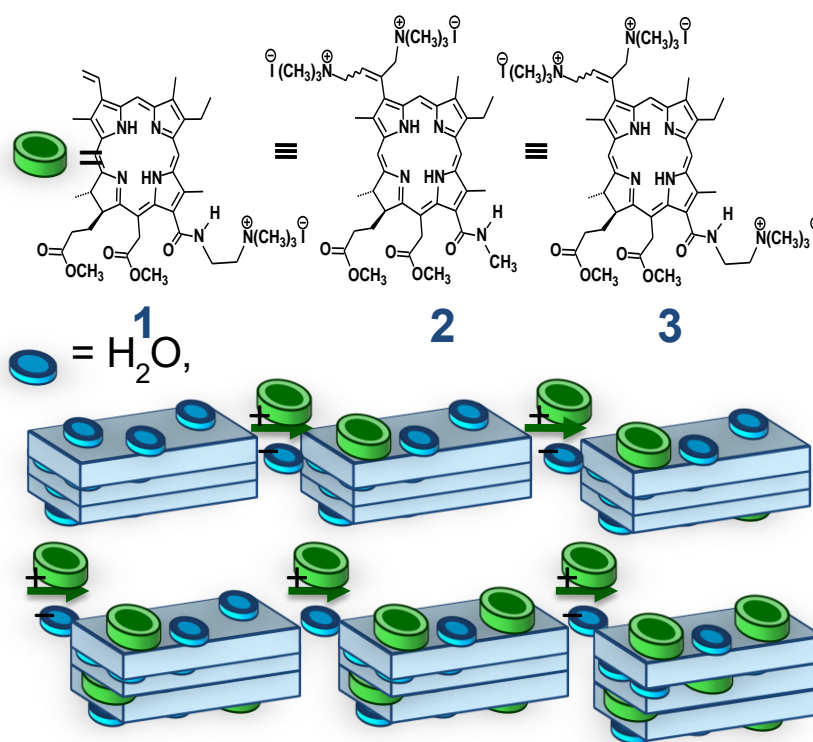
**2. Впервые получены слоистые силикаты магния, модифицированные моно-, ди- и трикатионными производными хлорина  $e_6$ . Модификация неорганической матрицы проведена с учетом установленной зависимости стабильности коллоидных частиц, образуемых катионными производными хлорина  $e_6$  от концентрации. Показано наличие фотохимической активности для слоистых силикатов магния, модифицированных катионными производными хлорина  $e_6$  в отношении модельных восстановителей 1,3-дифенилизобензофурана, селективно окисляющегося синглетным кислородом, и 1,2-фенилендиамина, окисляющегося пероксидом водорода. Фотохимическая активность моно-, ди- и трикатионных производных хлорина  $e_6$  в составе модифицированного слоистого силиката магния сопоставима, а оптимальное значение достигается при содержании производных хлорина  $e_6$  4 – 8  $\mu\text{моль}$  на 1 г силиката.**

Установлена зависимость стабильности коллоидных частиц, образуемых катионными производными хлорина  $e_6$  с различным количеством заряженных групп на периферии макроцикла (с одной катионной группой – хлорин  $e_6$  13(1)-N-(2-N''N''N''-триметиламмониетил)одид)амид-15(2),17(3)-диметиловый эфир, с двумя катионными группами – хлорин  $e_6$  (1),3(2)-бис-(N,N,N-триметиламинометилюдид)-хлорин  $e_6$  13(1)-N-метиламид-15(2),17(3)-диметиловый эфир и с тремя катионными группами – хлорин  $e_6$  3(1),3(2)-бис-(N,N,N-триметиламинометилюдид)-хлорин  $e_6$  13(1)-N'-(2-N'',N'',N''-триметиламмониетил)одид)амид-15(2),17(3)-диметиловый эфир) от количества заряженных групп в молекуле производного хлорина  $e_6$ .

Показано, что во всех случаях образующиеся коллоидные частицы, имеют положительный заряд и их стабильность уменьшается с уменьшением концентрации хлорина. Установлено, что концентрация, при которой начинается коллоидообразование, определяется количеством катионных групп в молекуле, причем, чем больше катионных групп, тем, выше эта концентрация. Образованию устойчивых коллоидных частиц способствует наличие удаленной от макроцикла катионной группы. Найденные закономерности могут быть использованы для модификации неорганических матриц.



Спектры флуоресценции (а) и кинетические кривые окисления 1,3-дифенилизобензофурана (ДФБФ) (б) для слоистого силиката магния, модифицированного производными хлорина  $e_6$  (1), (2) и (3) ( $C_{Xl} = 1 \text{ мкМ}$ ).



Методом термообработки с использованием разбавленных водных растворов моно-, ди- и трикатионных производных хлорина  $e_6$  получены органомодифицированные силикаты магния, в которых, согласно результатам комплекса физико-химических методов исследования, неассоциированные моно-, ди- и трикатионы производных хлорина  $e_6$  располагаются как на поверхности, так и в межслоевом пространстве частиц силиката магния.

Модифицированные катионными производными хлорина  $e_6$  силикаты магния проявляют фотохимическую активность в отношении модельных восстановителей – 1,3-дифенилизобензофурана, селективно окисляющегося синглетным кислородом, и 1,2-фенилендиамина, окисляющегося пероксидом водорода.

Установлено, что фотохимическая активность моно-, ди- и трикатионных производных хлорина  $e_6$  в составе органомодифицированного слоистого силиката магния сопоставима,

а оптимальное значение фотохимической активности достигается при содержании производных хлорина  $e_6$  на уровне 4 – 8 мкмоль на 1 г силиката.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар),

Лаборатория химии керамического материаловедения зав. лаб. д.х.н. Рябков Ю.И.

лаборатория органического синтеза и химии природных соединений, зав. лаб., чл.-корр. РАН, д.х.н. Кучин А.В.

Исполнители: н.с. к.х.н. Лоухина И.В., с.н.с. д.х.н. Белых Д.В.

**3. Получена нанокристаллическая керамика на основе оксида циркония, стабилизированного оксидами церия и иттрия, усиленная слоистыми частицами гексаалюмината лантана и нановолокнами оксида алюминия. Исследовано влияние количества стабилизирующих добавок, прекурсоров и видов армирующих нановолокон оксида алюминия на фазообразование и микроструктуру полученного керамического композита.**

Получен наноструктурированный керамический композиционный материал на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами церия и иттрия, наполненного слоистыми субмикрочастицами гексаалюмината лантана, модифицированного оксидом иттрия, и усиленный нановолокнами оксида алюминия. Стабилизирующие добавки и нановолокна оксида алюминия способствуют образованию тетрагональной полиморфной модификации оксида циркония ( $c(t)\text{-ZrO}_2$ ) в композите, полученном по керамической технологии.

Установлено, что введение алюмооксидных нановолокон, полученных электровзрывом и обладающих избыточной поверхностной энергией, приводит к снижению энергии активации полиморфного высокотемпературного перехода  $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow c(t)\text{-ZrO}_2$  на 400 кДж/моль. Кроме того, они позволяют сохранить наноструктурированность элементов керамического композита в кристаллическом состоянии после термообработки (увеличение степени кристалличности композита с 90 до 100% по данным рентгеноструктурного анализа).

Алюмооксидные нановолокна, полученные с использованием золь-гель состояния из органо-неорганического гибрида, по данным рентгеноструктурного анализа, способствуют уменьшению размера кристаллитов  $c(t)\text{-ZrO}_2$  с 41 до 7 нм.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар),

Лаборатория химии керамического материаловедения зав. лаб. д.х.н. Рябков Ю.И.

лаборатория ультрадисперсных соединений, зав. лаб., к.х.н. Ситников П.А.

Исполнители: с.н.с. к.х.н. Бугаева А.Ю., к.г.-м.н., н.с. Назарова Л.Ю., к.х.н., с.н.с.

Зайнуллин Г.Г., к.х.н., н.с. Лоухина И.В.

**4. Разработаны новые multifункциональные полупроводниковые наночастицы на основе диоксида титана и фенольных молекул. Установлено, что модификация наночастиц  $\text{TiO}_2$  фенольными молекулами сужает ширину запрещенной зоны с 3.1 эВ до 2.9 эВ при использовании галловой и кофейной кислот и до 2.6 эВ при использовании куркумина для непрямого перехода. Установлено наличие антиоксидантной активности у гибридных частиц; индекс антиоксидантной активности позволяет отнести полученные наносистемы к очень сильным антиоксидантам.**

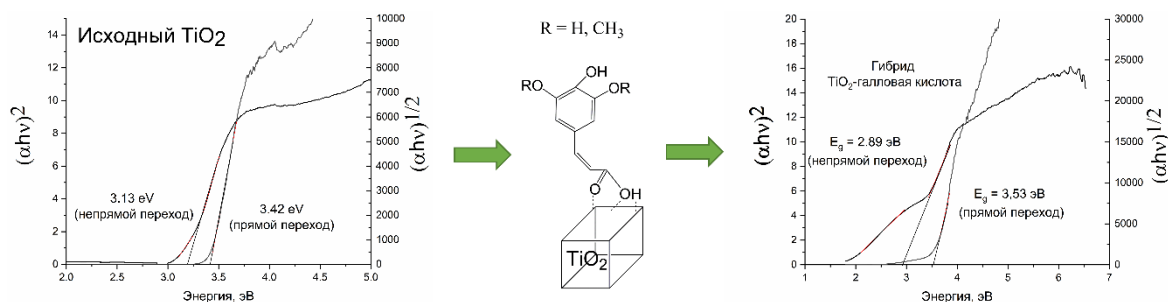


Рисунок – Кривые Тауца исходного диоксида титана, показывающие сужение ширины запрещенной зоны для непрямых переходов, после его модификации фенольными молекулами

Полученные гибридные органо-неорганические системы представляют из себя агрегативно-устойчивые гидрозоли. Органические молекулы оказывают фотосенсибилизирующий эффект на диоксид титана, сдвигая область поглощения света из ультрафиолетовой, характерную для исходных частиц, в видимую часть спектра. Комплексом физико-химических методов анализа установлен механизм взаимодействия наночастиц с молекулами-сенситизаторами. В результате взаимодействия компонентов формируется межфазный комплекс переноса заряда. Определена ширина запрещенной зоны исходных и модифицированных наночастиц для прямых и непрямых электронных переходов. Отмечено сужение ширины запрещенной зоны для непрямых переходов; ширина запрещенной зоны для прямых переходов оставалась неизменной.

Показано, что модифицированные наночастицы проявляют высокую антирадикальную активность в тестах со стабильным хромоген-радикалом. Рассчитанный индекс антиоксидантной активности позволяет отнести полученные наносистемы к очень сильным антиоксидантам. Данная активность обусловлена наличием фенольных молекул, имеющих гидроксильные, метоксильные и карбоксильные группы, на поверхности наночастиц и сохранением их структуры после синтеза гибридных органо-неорганических частиц.

Полученные гибридные системы перспективны для применения в солнечной энергетике, фотокатализе, доставки биологически-активных веществ в живые организмы, создания антибактериальных, фото- и солнцезащитных покрытий.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар),  
 лаборатория ультрадисперсных соединений, зав. лаб., к.х.н. Ситников П.А.  
 Исполнители: с.н.с., к.х.н. Мартаков И. С., в.н.с., к.х.н. Ситников П. А.

**5. Проведено комплексное исследование влияния природы аниона и поверхностно активного вещества, а также соотношения концентраций катионов алюминия и железа (III) на свойства полученных в гидротермальных условиях порошков. В общем случае показано, что удельная поверхность и сорбционная (по отношению к анионным формам хрома) емкость порошков, состоящих одновременно из алюмо- и железоксидных фаз, выше, чем для однофазных продуктов.**

Гидротермальным методом получены композиционные порошкообразные материалы на основе оксидов алюминия и железа (III). Удельная поверхность конечных

оксидных порошков увеличивается с увеличением размера и заряда аниона (в ряду  $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ ). В хлоридных и нитратных системах удельная поверхность порошков, полученных в присутствии катионного ПАВ (СТАВ), выше, чем в присутствии анионного (SDS), что связано с более длинной углеводородной цепочкой СТАВ. В сульфатных системах наблюдается обратная ситуация, вероятно связанная со специфическим взаимодействием сульфат-содержащей поверхности частиц с сульфатной группой SDS. В общем случае удельная поверхность и сорбционная емкость порошков, состоящих одновременно из алюмо- и железооксидных фаз, выше, чем для однофазных продуктов. Добавка катионного ПАВ (СТАВ) приводит в целом к улучшению адсорбционных характеристик по отношению к  $\text{Cr(VI)}$  вследствие возможного образования на поверхности частиц ионных пар  $\text{CrO}_4^{2-} \cdots \text{CrO}_4^{2-}$ . Для получения наиболее эффективного адсорбционно-активного порошка для извлечения соединений  $\text{Cr(VI)}$  в гидротермальных условиях (9.43 мг/г) предпочтительно использование сульфатных прекурсоров в мольном соотношении катионов 1:1 и СТАВ в качестве ПАВ.

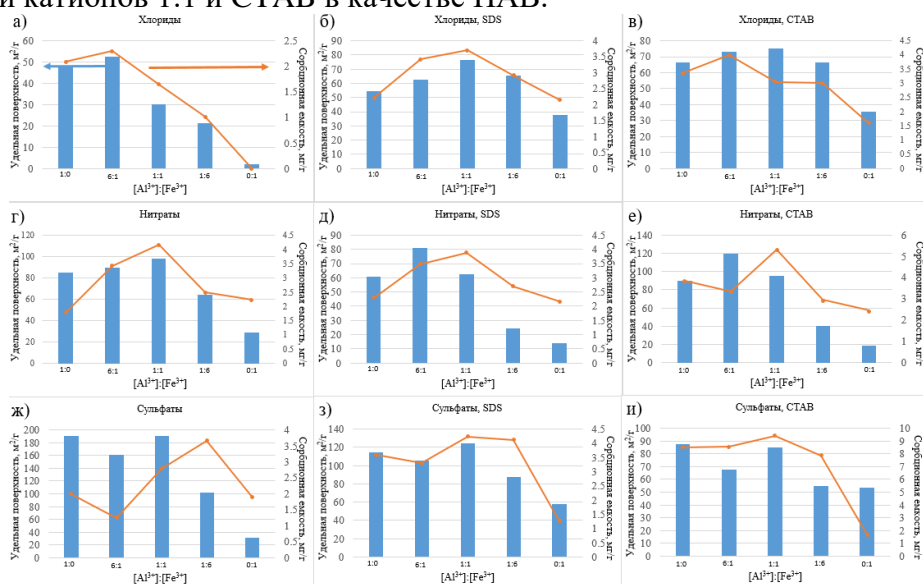


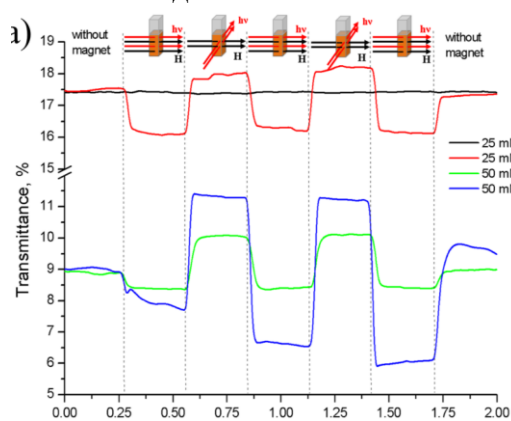
Рисунок Изменение удельной поверхности и сорбционной емкости образцов, полученных гидротермальной обработкой растворов солей с различным соотношением  $[\text{Al}^{3+}]/[\text{Fe}^{3+}]$

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар),  
 лаборатория ультрадисперсных соединений, зав. лаб., к.х.н. Ситников П.А.  
 Исполнитель – с.н.с., к.х.н. В.И. Михайлов

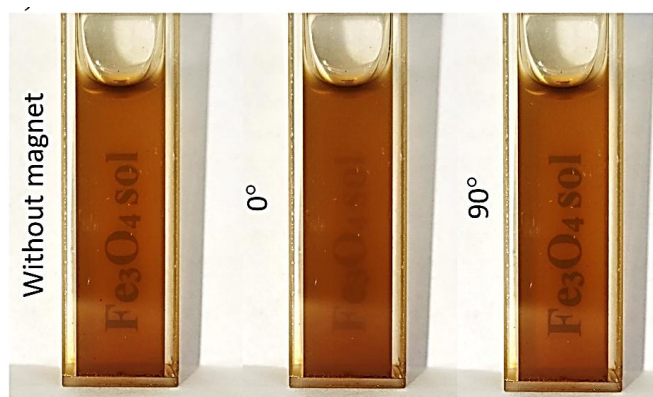
**6. Впервые проведено сравнение агрегативной устойчивости гидрозолей магнетита с нативной и функционализированной лимонной кислотой поверхностью. Модификация поверхности наночастиц позволила получить агрегативно устойчивый в широких диапазонах pH и концентраций электролита золь, демонстрирующий в присутствии KCl перестраиваемое от направления магнитного поля оптическое пропускание, перспективное для разработки магнитно-настраиваемых фотонных устройств и чувствительных оптических магнитных датчиков.**

Путем соосаждения с последующей промывкой и ультразвуковой обработкой получены устойчивые золи магнетита с нативной и функционализированной лимонной кислотой поверхностью, имеющие разноименный в водной среде поверхностный заряд. Установлено, что модифицированный золь  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  является агрегативно устойчивым в более широком диапазоне pH ( $> 4$ ) и концентраций электролита (порог быстрой

коагуляции – 0.1 М), чем немодифицированный (рН < 6, порог быстрой коагуляции – 0.025 М). Расчеты энергии парного взаимодействия наночастиц с использованием теории ДЛФО показали, что стерические силы отталкивания в присутствии цитратных групп являются важным фактором, способствующим повышению агрегативной устойчивости золя. Модифицированный золь  $Fe_3O_4$  в присутствии 0,025-0,075 М КСl демонстрирует перестраиваемое оптическое пропускание в зависимости от направления магнитного поля, связанное с самоорганизацией частиц в периодические цепочки вдоль направления поля, когда магнитно-индуцированное диполь-дипольное притяжение уравнивается межчастичным отталкиванием. Этот магнитооптический эффект перспективен для разработки магнитно-настраиваемых фотонных устройств и чувствительных оптических магнитных датчиков.



а)



б)

Рисунок (а) Зависимость коэффициента пропускания модифицированного золя  $Fe_3O_4$  от положения постоянного магнита при различных концентрациях электролита и расстояниях до магнита. (б) Фото модифицированного золя  $Fe_3O_4$  при различных направлениях магнитного поля.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар),  
 лаборатория ультрадисперсных соединений, зав. лаб., к.х.н. Ситников П.А.  
 Исполнитель – с.н.с., к.х.н. В.И. Михайлов