

Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева

Российский союз химиков

Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева

XI

КОНКУРС

ПРОЕКТОВ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

(Тезисы докладов)

Москва, 24 октября 2017 г.



**Посвящается
85-летию со дня рождения
академика РАН Павла Джибраеловича САРКИСОВА**

в рамках



23–26.10.2017

Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр»

20-я международная выставка
химической промышленности
и науки

ХИМИЯ

Организатор: АО «Экспоцентр»
При поддержке:

- Министерства промышленности и торговли РФ
- Российского Союза химиков
- ОАО «НИИТЭХИМ»
- Российского химического общества им. Д.И. Менделеева
- Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
- РХТУ им. Д.И. Менделеева

Под патронатом ТПП РФ

Иновации и современные материалы

НЕФТЕГАЗОХИМИЯ

Хим-Лаб-Аналит

Химмаш. Насосы

Индустрия пластмасс

Зеленая химия

COR RUS Салон защиты от коррозии «Коррус»

www.chemistry-expo.ru

Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Российский союз химиков

XI КОНКУРС ПРОЕКТОВ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

24 октября 2017 г.

Тезисы докладов

*Посвящается 85-летию со дня рождения
академика РАН П.Д. Саркисова*

Москва
2017

УДК 378:66
ББК 24:35
К64

Конкурс проектов молодых ученых: тезисы докладов. – М.:
К64 РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 180 с.
ISBN 978-5-7237-1555-4

Сборник материалов составлен на основе тезисов докладов участников Конкурса. Тезисы докладов опубликованы в соответствии с оригиналами, полученными Оргкомитетом Конкурса и не подвергались научному и литературному редактированию.

УДК 378:66
ББК 24:35

ISBN 978-5-7237-1555-4

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева
2017

© Российское химическое общество
им. Д. И. Менделеева 2017

Павел Джибраелович Саркисов

- инициатор Конкурса проектов молодых ученых



- ✓ Президент Российского химического общества им. Д.И. Менделеева (1998-2012 гг.).
- ✓ Ректор (1985-2005) и Президент (2006-2012 гг.) Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.
- ✓ Академик РАН.
- ✓ Руководитель научной школы «Физикохимия и технология стекла и стеклокристаллических материалов»
- ✓ Лауреат Государственной премии РФ, премий Президента и Правительства РФ в области образования, науки и техники.
- ✓ Кавалер орденов Трудового Красного Знамени, Дружбы и ордена «За заслуги перед Отечеством» IV степени.

Павел Джибраелович Саркисов – известный в России и за рубежом ученый в области физической химии и технологии силикатных и тугоплавких материалов. Им разработаны фундаментальные основы нового научного направления в области вторичных продуктов различных производств, сформулированы основные принципы и закономерности направленной кристаллизации стеклообразных и стеклокристаллических материалов с заданными свойствами, функциональных стеклокристаллических композиционных материалов.

Многие годы П.Д. Саркисов возглавлял Учебно-методическое объединение вузов России по образованию в области химической технологии и биотехнологии, внес огромный вклад в совершенствование подготовки кадров для химической, нефтехимической и смежных отраслей промышленности.

Павел Джибраелович стремился сделать процесс обучения в вузе «творческим, интересным и полноценным, заинтересовать студента самим процессом обучения так, чтобы полученные знания были необходимы ему в активной деятельности, как на предприятиях, так и в научно-исследовательских институтах». П.Д. Саркисов был инициатором создания «Школы молодых», в которую вошли перспективные молодые ученые Менделеевского университета.

Развивая идею продвижения молодых ученых и внедрения результатов их исследований в промышленность, Павел Джибраелович предложил организовать *Конкурс проектов молодых ученых* в рамках выставки химической промышленности «Химия». При поддержке Российского союза химиков, Российского химического общества им. Д.И. Менделеева и ЦВК «Экспоцентр» первый конкурс был проведен в рамках Международной выставки «Химия-2007», воплотив тем самым идею единства химической промышленности и науки. С тех пор конкурс проводится ежегодно, объединяя молодых ученых из ведущих химико-технологических, технических университетов России и стран СНГ.

В 2017 г. XI Конкурс проектов молодых ученых посвящен 85-летию со дня рождения академика Павла Джибраеловича Саркисова.



С.В. Голубков, профессор,
вице-президент РСХ и РХО
им. Д.И. Менделеева



А.Г. Мажуга, профессор,
и.о. ректора РХТУ
им. Д.И. Менделеева



И.А. Новаков, академик РАН,
президент ВолГТУ

В 2017 году **Конкурс проектов молодых ученых** проводится в 11 раз. За годы проведения Конкурс значительно расширил состав и географию участников, собрав молодых исследователей из ведущих технических и технологических университетов России, Белоруссии, Казахстана.

В этом году на Конкурс было подано 83 заявки из 32 организаций, включая классические, федеральные, технические университеты, институты Российской академии наук.

Традиционно Конкурс проводится в рамках научной и деловой программы международной выставки «Химия». Выставка «Химия» способствует изучению положительного мирового опыта в сфере химической технологии. Участники и посетители выставки – специалисты научной и производственной сферы, руководители химической и других отраслей, представители бизнеса, молодые исследователи – получают уникальную возможность для обсуждения современного состояния и перспектив развития отечественной и мировой химии. Конкурс проектов молодых ученых позволяет стать участниками этого процесса.

Тематика проектов определена организаторами конкурса как представляющая практический интерес для предприятий и организаций химического комплекса в целях достижения мирового уровня в технологиях и исследованиях. В своих проектах конкурсанты рассматривают как фундаментальные, так и прикладные задачи: создание композиционных материалов, разработку ресурсо- и энергоэффективных технологий, разработку технологий и материалов медицинского назначения, химических и биотехнологических методов утилизации и переработки отходов, очистки сточных вод и др. Молодым ученым представляется возможность проявить себя на международном промышленно-научном форуме, представить специалистам и руководителям химической отрасли, бизнес-сообществу свои идеи, проекты, которые могут послужить реконструкции химического комплекса России.

Жюри конкурса представляют ректоры, ученые ведущих химических и технических университетов России. Это обеспечит необходимую экспертную оценку проектов.

Всем участникам конкурса желаем успехов в защите своих научных работ, постоянного интереса к познанию и развитию нашей химической науки.

Сопредседатели жюри конкурса:

Голубков С.В.

Мажуга А.Г.

Новаков И.А.

Оглавление

Волгоградский государственный технический университет

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАТА НА ЕГО ОЗОНОСТОЙКОСТЬ

Е. С. Бочкарёв*, Б. А. Буравов, С. В. Медников, О. О. Тужиков..... 12

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА АДАМАНТАНОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ, СПОСОБНЫХ ПРОЯВЛЯТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНУЮ АНТИДИАБЕТИЧЕСКУЮ, АНТИВИРУСНУЮ И ПРОТИВОРАКОВУЮ АКТИВНОСТЬ

М. А. Наход*, Б. С. Орлинсон, Е. А. Потаёнок, Е. Н. Савельев..... 14

НЕПРЕРЫВНЫЙ СИНТЕЗ АЛКИЛАМИНОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ АМИНИРОВАНИЕМ НИТРИЛОВ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫЕ ПОДЛОЖКИ

А. О. Панов* 16

КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТРУДНОГОРЮЧЕГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

А. А. Захарченко*, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков 18

Ивановский государственный химико-технологический университет

СВЯЗЫВАНИЕ ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТА ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ ГИДРАЗИДАМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH

М. Н. Завалишин* 20

КАТИОННЫЙ СЕНСИБИЛИЗАТОР ДЛЯ АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, БИОТЕСТИРОВАНИЕ

Н. В. Кукушкина*¹, Д. Б. Березин¹, А. В. Кустов² 22

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ АКАРИЦИДНО-РЕПЕЛЛЕНТНОЙ ОТДЕЛКИ

А. А. Липина*, О. И. Одинцова..... 24

МОДИФИКАЦИЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИМИ МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ

А. К. Морохина, Г. Н. Беспалова*, О. И. Койфман, Т. А. Агеева, А. Н. Ларин..... 26

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY НА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ И СВОЙСТВА В РАСТВОРАХ И ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

С. Д. Усольцев 28

ЖИДКОФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

А. А. Филиппова*, А. С. Вашурин..... 30

Казанский национальный исследовательский технологический университет

СВЕТОКОНВЕРТИРУЮЩИЕ ПЛЁНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

М. Е. Карякин*, А. Т. Закарьяева, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов 32

Казанский федеральный университет

ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И БИОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ *IN VIVO* ИННОВАЦИОННЫХ ГЛИКОКОНЬЮГАТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ ЦЕЛЕВЫХ ТКАНЕЙ И ОРГАНОВ

Р. Р. Сибгатуллина*, Л. З. Латыпова, А. Р. Курбангалиева, К. Танака..... 34

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПСЕВДОБИНАРНЫХ ИМС R_2T_{17} ($R - Sm, Ho, Er; T - Fe, Al$), ГИДРИДОВ И НИТРИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

С. В. Веселова^{1,*}, В. Н. Вербецкий¹, А. Г. Савченко², И. В. Щетинин² 36

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛИГАНДСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА

М. Н. Голосная, Н. А. Никитина..... 38

СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЛИПОСОМАЛЬНЫЕ КОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С МАЛОЙ БИОДОСТУПНОСТЬЮ И БИОСОВМЕСТИМОСТЬЮ

И. М. Ле-Дейген*, Е.В.Кудряшова 40

ОЛИГОМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СУЛЬФОБУТИЛОВОГО ЭФИРА- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ФТОРХИНОЛОНОВ

А. А. Скуредина, И. М. Ле-Дейген, Е. В. Кудряшова..... 42

Московский государственный университет пищевых производств

МОДИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ СОПОЛИМЕРАМИ

И. С. Тверитникова*, И. А. Кириш** 44

Московский политехнический университет

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОССТАНОВИТЕЛЯ

Е. Б. Годунов*, И. А. Кузнецова..... 46

НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТЕХНОЛОГИИ ФИЛЬТРАЦИИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ

Ю. А. Коледенкова, М. Г. Беренгартен 48

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ

А. А. Ежова*, И. А. Грицкова 50

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ С УЛУЧШЕННЫМИ БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

А.И. Ермилова^{1,2*}, О.Б. Ушакова¹, Е.В. Калугина² 52

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ПРОИЗВОДСТВА ЦИКЛОГЕКСАНОНА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

М. А. Маевский, А. К. Фролкова..... 54

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2 - НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

О. И. Тимаева*, И. И. Пашкин, Г. М. Кузьмичева, И. П. Чихачева..... 56

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КОМПЛЕКСА ПАРААМИНОСАЛИЦИЛАТА ОЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА С ГИДРОКСИПРОПИЛ- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

В. С. Тюкова*, И. П. Седешев, С. А. Кедик 58

Новосибирский государственный университет	
ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ПУТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ	
В. Е. Федорова	60
Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина	
СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ДИГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ 9-АКРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	
В. В. Мелешенкова*, Д. Н. Кузнецов	62
Российский университет дружбы народов	
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧАСТИЦ СЕЛЕНА НА МОРФОЛОГИЮ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК	
В. В. Кузьменко*, И. Е. Станишевская, Я. М. Станишевский, Або Луай Кура	64
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ИММУНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	
В. В. Панченко*, А. М. Стойнова, Я. М. Станишевский, П. В. Маков.....	66
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева	
ПЕРСПЕКТИВНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ БОРА	
П. И. Иванов*.....	68
РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОБИОТИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ И ИНГРЕДИЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЗЕРНОВЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ	
Н. Ю. Хромова*, Б. А. Кареткин, И. В. Шакир, В. И. Панфилов	70
ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕВЫХ ФОСФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТИЛЛАКТАТА ДО АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	
Д. О. Чернышев, В. С. Дубровский, Е. В. Варламова*, Ю. П. Сучков, Д. В. Староверов.....	72
НОВЫЕ РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ АНТИСТРЕССОВОГО ДЕЙСТВИЯ	
А. В. Калистратова*, Л. В. Коваленко, М. С. Ощепков.....	74
ПРОЦЕССЫ БЕСХРОМАТНОЙ ПАССИВАЦИИ ЦИНКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ	
Е. А. Желудкова, А. А. Абрашов, Н. С. Григорян, Т. А. Ваграмян.....	76
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)	
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ УПРАВЛЕНИЯ ЖИДКИМИ РАДИОАКТИВНЫМИ СРЕДАМИ НА АЭС С ВВЭР	
В. А. Винницкий*, А. С. Чугунов, А. Ф. Нечаев.....	78
ВЛИЯНИЯ ГРАФЕНСОДЕРЖАЩЕЙ СУСПЕНЗИИ В КАЧЕСТВЕ ПОДСЛОЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОНОГО АККУМУЛЯТОРА	
*И. С. Ежов ¹ , Е. В. Мазин ² , А. М. Румянцев ³	80
ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ХИТОЗАНА В ОТНОШЕНИИ ПАРАЦЕТАМОЛА, МИДОКАЛМА И ЦИФРАНА	
А. Д. Беяева*, Г. Г. Няникова.....	82

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПОГЛОТИТЕЛЬ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С РАЗВИТОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ	
А. С.Зотов*	84
РАЗРАБОТКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПУЛЬСАЦИОННОГО АППАРАТА ПРОТОЧНОГО ТИПА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И МАССООБМЕНА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ	
М. П. Васильев*, Р. Ш. Абиев	86
Санкт-Петербургский горный университет	
РАЗРАБОТКА ПАКЕТА ПРИСАДОК И БИОДОБАВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЧИСТЫХ МАРКОВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА	
А. М. Еремеева*, Н. К. Кондрашева	88
Санкт-Петербургский государственный университет	
ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ В АССОЦИАТАХ НИТРОЗОГУАНИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С ДОНОРАМИ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ	
З. М. Бикбаева*, Д. М. Иванов, Н. А. Бокач, В. Ю. Кукушкин	90
КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ НО- И НН-НУКЛЕОФИЛОВ К НИТРИЛИЕВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА	
В. К. Бурьянова	92
ВЛИЯНИЕ СЛАБЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)	
А. С. Михердов*, М. А. Кинжалов, А. С. Новиков, В. П. Боярский	94
СОВМЕЩЕННОЕ ФАЗОВОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ, ОБРАЗОВАННОЙ КОМПОНЕНТАМИ БИОТОПЛИВА	
А. А. Садаева*, М. А. Тойкка	96
Сибирский федеральный университет	
СОРБЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ (II,IV) И ЖЕЛЕЗА (III) НА АНИОНИТЕ PUROLITE S985 ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ	
Е. В. Дуба*, И. И. Косолапов, О. Н. Кононова	98
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ВЫХОД И СВОЙСТВА АНИЗОТРОПНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА	
Т. В. Трофимова*, С. В. Сайкова, Д. И. Сайкова	100
Тверской государственный технический университет	
МАГНИТНО-ОТДЕЛЯЕМЫЙ RU-СОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ИНУЛИНА	
Е. А. Раткевич, О. В. Манаенков, В. Г. Матвеева, М. Г. Сульман	102
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛКОВЫХ ИНГИБИТОРОВ МИКРОБНЫХ И ПАНКРЕАТИЧЕСКИХ АМИЛАЗ	
В. А. Сильченко	104
ОКИСЛЕНИЕ 4-ХЛОРФЕНОЛА ГЕТЕРОГЕННЫМ БИОКАТАЛИЗАТОРОМ	
П. Ю. Стадольникова*	106
Тверской государственный университет	
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША	
М. Е. Маркова	108

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНО- (Pd) И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Au-Pd) КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ	
Н. А. Немыгина	110
ИССЛЕДОВАНИЕ МОНО- (Pd) И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Au-Pd) КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ	
Н. А. Немыгина	112
Тольяттинский государственный университет	
АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ	
В. С. Белик, С. В. Афанасьев	114
ГЕЛЕВЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ОТ ОТЛОЖЕНИЙ	
Т. П. Кузнецова, С. В. Афанасьев	116
Национальный исследовательский Томский государственный университет	
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ БИОЭТАНОЛА	
М. В. Грабченко*	118
Национальный исследовательский Томский политехнический университет	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕПАРИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	
Д. А. Вишенкова	120
КОМБИНАЦИЯ ПЛАЗМОН-АКТИВНЫХ ПЛЕНОК БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП КАК ПУТЬ К СОЗДАНИЮ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ	
О. А. Гусельникова	122
ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОРОНАРНЫХ СТЕНТОВ	
Е. В. Ефимова*, Л. А. Леонова.....	124
СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТУРАЛЬНОГО E162 И СИНТЕТИЧЕСКОГО E122 КРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ФЛУОРИМЕТРИИ	
А.А. Николаева.....	126
ТЕСТ-СИСТЕМА ДЛЯ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ ИММУННОГО ОТВЕТА ПАЦИЕНТА НА БИОМАТЕРИАЛЫ	
К. С. Станкевич ^{1,2*} , В. Л. Кудрявцева ¹ , А. Гудима ² , В. Б. Рябов ^{2,3} , В. А. Катаева ¹ , В. Д. Филимонов ¹ , Ю. Г. Кжышковска ^{2,3} , С. И. Твердохлебов ¹	128
Уральский федеральный университет	
ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ МАГНИТНОМ ПОЛЕ	
А. С. Мизёв*, С. А. Вшивков.....	130
СОЗДАНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ЧЕРНОВОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА	
А. С. Саркисова*, А. О. Шибитко, А. В. Абрамов.....	132
Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОСТИЖЕНИЙ ХИМИИ В РЕШЕНИИ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ СОВРЕМЕННОЙ БИОЛОГИИ	

О. С. Кубик.....	134
СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ТИОМОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРИОФИЛЛАНОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	
Ю. В. Гырдымова, Д. В. Судариков, С. А. Рубцова, А. В. Кучин.....	136
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СИЛИЦИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ТАНТАЛА И ЦИРКОНИЯ ГАЗОМ SiO	
И. М. Беляев, П. В. Истомина, Е. И. Истомина	138
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН Российской академии наук	
УСКОРЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ	
А. А. Васильев*, М. Н. Ефимов, Г. П. Карпачева.....	139
ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ – МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ	
Е. А. Грушевенко*, И. Л. Борисов	141
НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕМБРАННЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ БИОСПИРТОВ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ	
А. А. Козлова*, М. Г. Шалыгин.....	143
МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ CO ₂ /CH ₄ и N ₂ /CH ₄	
Р. Ю. Никифоров* ¹ , А. А. Жаров ² , Н. А. Белов ¹	145
ПОРИСТЫЕ ПОЛОВОЛОКОННЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В МЕМБРАННЫХ ГАЗОЖИДКОСТНЫХ КОНТАКТОРАХ	
А. А. Овчарова ¹ *, В. П. Василевский ¹ , И. Л. Борисов ¹ , С. Д. Баженов ¹ , А. В. Волков ¹ , А. В. Бильдюкевич ² , В. В. Волков ¹	147
Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук	
СИНТЕЗ ТЕРМОСТОЙКИХ КАРДОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПОКРЫТИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВЕТОВОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ	
Б. А. Байминов* ¹ , Д. А. Сапожников ¹ , Н. А., Попова ¹ , Д. Д. Алексеева ¹ , С. Л. Семёнов ² , А. Ф. Косолапов ² , Я. С. Выгодский ¹	149
СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ГЕТЕРОСЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ	
А. С. Головешкин*, Н. Д. Лененко, А. А. Корлюков, А. С. Голубь.....	151
РАЗРАБОТКА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ И ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА	
М. А. Захарко*, П. А. Панченко, О. А. Федорова.....	153
РАЗРАБОТКА КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ	
А. Д. Зубенко*, Б. В. Егорова, О. А. Федорова.....	155
СИНТЕЗ, СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛИНОВ-2	
П. С. Протопопова, К. А. Кочетков	157

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

ТОНКИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЁНКИ СОСТАВА 90 мол. % TiO_2 -10 мол. % ZrO_2 , ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ INK-JET ПЕЧАТИ, ДЕТЕКТИРУЮЩИЕ КИСЛОРОД

А.С. Мокрушин^{1*}, Е.П. Симоненко¹, Н.П. Симоненко¹, В.А. Воронов², В.П. Ким², С.В. Ткачев^{1,2}, С.П. Губин^{1,2}, В.Г. Севастьянов¹, Н.Т. Кузнецов¹ 159

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
СПИРООКСИНДОЛЫ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ

А. Н. Измestьев*, Г. А. Газиева..... 161

Институт физики твёрдого тела Российской академии наук

ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТГЦ ВОЛНОВОДЫ НА ОСНОВЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ САПФИРА

Г. М. Катыба..... 163

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

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОРРОЗИОННЫЙ МОНИТОРИНГ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ, ОСНОВАННЫЙ НА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОБРАБОТКЕ КОРРОЗИОННЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Н. А. Гладких*, М. А. Петрунин, М. А. Малеева, А. И. Маршаков..... 165

ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ АДсорбЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЗАДАЧ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА

И. Е. Меньщиков*, А. А. Фомкин..... 167

НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА УОТТСА С ПИРИДИНКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Е. Н. Наркевич*, Н. А. Поляков..... 169

СРАВНЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ С РАЗБАВИТЕЛЯМИ Ф-3 И ФС-13 ДЛЯ UNEX-ПРОЦЕССА

Никитина Ю.В.*^{1,2}, Кадыко М. И.¹, Белова Е.В.¹ 171

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА ДИСТИЛЛЯЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Ю. С. Белозеров 173

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ SIF_4 В $SICL_4$ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. Ермаков*, П. Г. Сенников, О. Ю. Трошин..... 175

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

М. И. Иким*, Л. И. Трахтенберг, В. Ф. Громов, Г. Н. Герасимов, Т. В. Бельшева, Е. Ю. Спиридонова 177

Федеральный исследовательский центр вирусологии и микробиологии

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОТИВОВИРУСНОГО ДЕЙСТВИЯ ФОСФОНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ВИРУСА АФРИКАНСКОЙ ЧУМЫ СВИНЕЙ

М. В. Шкаликова*, М. М. Зубаиров, А. С. Малоголовкин** 179

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАТА
НА ЕГО ОЗОНОСТОЙКОСТЬ**

Е. С. Бочкарёв*, Б. А. Буравов, С. В. Медников, О. О. Тужиков

*ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград,
Россия*

*E-mail: w_tovn@mail.ru

Озоностойкость – один из показателей вулканизованных эластомеров, позволяющий предсказать его долговечность с учетом механизмов разрушения.

Исследование проводилось на двух типах каучуков общего назначения, отличающихся структурой полимерной цепи: СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15. Влияние типа сшивок вулканизатов на озоностойкость оценивали на эластомерных композициях, полученных с использованием различного типа вулканизирующих агентов, позволяющих получить моносульфидную (Тиурам Д), полисульфидную (Сера + сульфенамид Ц) вулканизационные сетки, а так же бессерную структуру вулканизата, полученную с использованием перекисных систем (F-40 Пероксимон). Для нивелирования влияния типа наполнителя использовали инертную к действию озона и не участвующую в процессах структурирования белую сажу. Химизм процессов образования вулканизационных сеток рассмотрен авторами [1-2].

Для обеспечения равных условий вулканизации проводили реометрические исследования резиновых смесей с целью определения оптимальных условий вулканизации. При анализе физико-механических свойств, было выявлено что наличие в вулканизате преимущественно полисульфидных сшивок различной сульфидности позволяет образцу диссипировать энергию, действующую на образец, задействовав большее количество связей, при этом увеличиваются такие параметры, как прочность при разрыве, относительное удлинение и эластичность. Наличие в структуре вулканизата только С-С сшивок приводит к понижению данных параметров.

Озоностойкость полученных вулканизатов исследовали с применением методики «ТОМ», суть которой и преимущества представлены в работах [3, 4]. В используемой методике базовым показателем озоностойкости принимают показатель «время до начала разрушения» измеряемый в секундах. Вторым показателем, характеризующим озоностойкость эластомерных материалов, является «скорость разрушения» в основном периоде.

Полученные результаты свидетельствуют, что наилучшими показателями озоностойкости исследуемых образцов обладают резины на основе СКИ-3 полученные тиурамной вулканизацией. Указанные вулканизаты обладают наибольшими значениями времени до начала разрушения и меньшими скоростями разрушения в

основном периоде. Это полностью согласуется с литературными данными по формированию структуры вулканизата в присутствии тиурама, в результате чего в нем формируется пониженное количество реакционных двойных связей [1, 2]. Вулканизация СКИ-3 в присутствии серных вулканизирующих систем приводит к формированию полисульфидных сшивок, которые имеют близкую с двойными связями реакционную способность по отношению к озону. Перекисная вулканизация СКИ-3 фактически не сказывается на непределенности получаемых вулканизатов, что и подтверждено проведенными испытаниями, показывающими худшие показатели озоностойкости.

Озоностойкость резин на основе СКМС-30-АРКМ-15 имеют худшие характеристики по сравнению с образцами на основе СКИ-3, и имеют обратную тенденцию (по сравнению с резинами на основе СКИ-3) в зависимости от используемой вулканизирующей группы, что, вероятно, свидетельствует о преобладающем вкладе структуры самого каучука на озоностойкость вулканизата. В случае стирольного каучука наилучшими показателями обладают вулканизаты, полученные в присутствии перекисной вулканизирующей группы.

Литература

1. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров / Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнева В. А., 2-ое изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – С. 376
2. Ф. Гофманн, Вулканизация и вулканизирующие агенты / пер. с нем. Вольф А. Н. и др., под ред. проф. Поддубного И. Я. – Л.: Химия, 1966. – С. 462
3. «ТОМ-3000» - автоматизированный испытательный комплекс для определения озоностойкости резин/Тужиков О.О., Ольшанский О.В., Медников С.В., Байерляен Р., Байерляен Х./ Каучук и резина. 2009. № 2. С. 35-38.
4. К вопросу о стандартных критериях озоностойкости вулканизатов/О. О. Тужиков, С. В. Медников/Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 7. С. 57-63.

THE EFFECT OF MECHANISM OF VULCANIZATE STRUCTURE FORMATION ON ITS OZONE RESISTANCE

Abstract

Research of the type of cross-linking of vulcanizates on ozone resistant is evaluated at a rubber compositions, using various types of vulcanizing agents that make it possible to obtain a monosulfide (TMTD), a polysulphide (Sulphur + CBS) vulcanization net, as well as a non-sulfuric vulcanizate structure obtained using peroxide Systems (F-40 Peroximone).

Key words: rubber, ozone resistant, vulcanizing agents, cross-linking.

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ АМИНОВ И ИХ
ПРОИЗВОДНЫХ, СПОСОБНЫХ ПРОЯВЛЯТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНУЮ
АНТИДИАБЕТИЧЕСКУЮ, АНТИВИРУСНУЮ И ПРОТИВОРАКОВУЮ
АКТИВНОСТЬ**

М. А. Наход*, Б. С. Орлинсон, Е. А. Потаёноква, Е. Н. Савельев

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград,
Россия

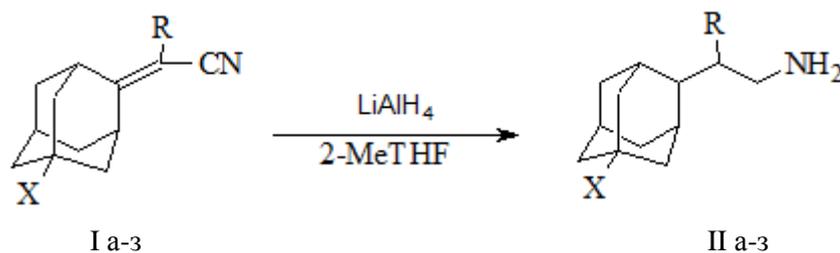
*E-mail: w_marika_w@mail.ru

Аминопроизводные адамантана проявляют различные виды фармакологической активности [1]. Так, было показано, что соединения, содержащие громоздкие липофильные группы, например, адамантилсодержащие амиды, проявляют себя как вещества, снижающие риск развития сахарного диабета 2 типа (СД 2 типа), сердечно-сосудистых заболеваний, инсульта и некоторых видов рака [2]. В то же время 2-адамантил-производные демонстрируют высокий уровень ингибирования 11 β -HSD1 в печени и умеренный в жировых клетках и клетках мозга [3].

Из литературных данных известно, что восстановление адамантансодержащих непредельных нитрилов алюмогидридом лития в одну стадию в эфирных растворителях приводит либо к восстановлению только нитрильной группы, либо к образованию сложно разделяемой реакционной смеси [4, 5].

Нами был разработан способ синтеза адамантансодержащих аминов, путем восстановления адамантансодержащих непредельных нитрилов алюмогидридом лития в 2-метилтетрагидрофуране (2-МеТНФ), позволяющий получать данные соединения в одну стадию с приемлемыми выходами и чистотой.

Синтез проводили по следующей схеме:



где а: R = H, X = H; б: R = CH₃, X = H; в: R = C₂H₅, X = H; г: R = C₃H₇, X = H; д: R = C₆H₅, X = H; е: R = H, X = OH; ж: R = CH₃, X = OH; з: R = C₂H₅, X = OH

Выбор 2-МеТНФ в качестве растворителя объясняется более высокой растворимостью алюмогидрида лития в 2-МеТНФ по сравнению с тетрагидрофураном,

что должно приводить к увеличению скорости процесса восстановления. Некоторые параметры процесса восстановления соединений Ia-з приведены в таблице.

Таблица 1. Некоторые параметры проведения процесса восстановления непредельных адамантансодержащих нитрилов

Соединение I	Продолжительность синтеза, час.	Мольное соотношение нитрил: алюмогидрид лития	Выход соед. II, %
а	8	1:2	86
б	8	1:2	90
в	10	1:2.2	91
г	16	1:2.2	78
д	40	1:2.5	60
е	12	1:2.2	70
ж	16	1:2.2	72
з	20	1:2.2	68

Таким образом, разработан удобный и эффективный способ восстановления непредельных нитрилов, позволяющий получать целевые соединения в одну стадию с приемлемым выходом и чистотой.

Литература

1. И. С. Морозов, В. И. Петров, С. А. Сергеева // Фармакология адамантанов.- Волгоград: Волгоградская мед. Академия, 2001. С. 195.
2. Ruiz Juan Lorenzo Catena, Inhibitor compounds of 11-beta-hydroxysteroid dehydrogenase type 1. Patent. EP no.2439202A1, 2012.
3. Su X., Vicker N., Trusselle M., Halem H., Culler M.D., Potter B.V.L. // Mol. Cell. Endocrinology. 2009. Vol. 301. N 1–2. P. 169. DOI: 10.1016/j.mce.2008.08.006
4. Попов Ю. В., Мохов В. М., Танкабеян Н. А., Узиков Э. Ю. // Известия ВолгГТУ. 2011. №2(75). С. 29.
5. Skomorokhov, M.Yu., Leonova, M.V., Shiryaev, A.K., Klimochkin, Yu.N. // Russian Journal of Organic Chemistry. 2003. Vol. 39. Issue 9. P. 1360.

FEATURES OF SYNTHESIS ADAMANTANE-CONTAINING AMINES AND THEIR DERIVATIVES, WHICH IS ABLE TO SHOW POTENTIAL ANTIDIABETICHESKOE, ANTIVIRAL AND ANTITUMOR ACTIVITY

Abstract

Has been developed a convenient and efficient method of recovering unsaturated nitriles, which allows obtaining the target compound in one step with reasonable yield and purity.

Key words: adamantane-containing amines.

УДК 547-304.7+542.973

**НЕПРЕРЫВНЫЙ СИНТЕЗ АЛКИЛАМИНОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ И
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ АМИНИРОВАНИЕМ НИТРИЛОВ В
ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА
РАЗЛИЧНЫЕ ПОДЛОЖКИ**

А. О. Панов*

*ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград,
Россия*

E-mail: sanchez-91@bk.ru

Каталитическое гидрирование нитрилов является одним из способов получения аминов различного строения применяемых в фармакологической, текстильной, сельскохозяйственной промышленности и производстве пластических масс. Существующие методы, как правило, основаны на применении Ni- или Co-катализаторов под давлением в автоклаве, либо катализаторов на основе благородных металлов [1]. Зачастую, процесс гидрирования сопровождается дезактивацией катализатора [2], а также различными побочными реакциями [1, 3], поэтому разработка новых доступных катализаторов, обеспечивающих получение целевых продуктов с высокими выходами, является актуальным вопросом.

С целью разработки нового способа получения аминов различного строения, был изучен процесс гидрирования нитрилов при катализе никелевыми катализаторами, получаемыми методом химического восстановления ионов никеля. Установлено, что при температурах 120-260°C и атмосферном давлении водорода в газовой фазе или системе газ-жидкость-твердый катализатор процесс протекает с высокой конверсией и образованием диалкил- и триалкиламинов. Найдено, что соотношение продуктов реакции зависит от температуры и строения субстрата.

Из литературы [1] известно, что целенаправленное введение в реакционную смесь аминов другого строения может приводить к образованию несимметричных аминов. С целью получения несимметричных аминов, был изучен процесс восстановительного аминирования нитрилов в условиях процесса гидрирования нитрилов. Было установлено, что образование несимметричных вторичных или третичных аминов протекает с выходом продуктов 40-80% при высокой конверсии нитрилов [4].

Таким образом, на основе полученных результатов разработан непрерывный способ получения симметричных вторичных и третичных аминов в проточном реакторе гидрированием нитрилов в присутствии газообразного водорода в качестве

восстановителя, не требующий использования дорогостоящих катализаторов и жестких условий реакции. Показано также, что при введении в реакционную смесь аминов возможно получение несимметричных вторичных или третичных аминов.

Литература

1. The reductive amination of aldehydes and ketones and the hydrogenation of nitriles: mechanistic aspects and selectivity control / S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer // *Adv. Synth. Catal.* 2002, V. 344, N. 10. p. 1037–1057
2. Effect of supports on the activity of nickel catalysts in acetonitrile hydrogenation / A. C. Gluhoi, P. Marginean, U. Stanescu // *Applied Catalysis A: General*, 2005, V. 294, p. 208–214.
3. Selective production of benzylamine via gas phase hydrogenation of benzonitrile over supported Pd catalysts / Y. Hao, M. Li, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane // *Catalysis Letters*. 2016, V. 146, N. 1. p. 109 – 116.
4. Газофазное гидрирование карбонитрилов в присутствии никелевого катализатора, нанесённого на подложку / Ю.В. Попов, С.Е. Латышова, А.О. Панов, М.Ю. Плетнева // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов.* - Волгоград, 2017. – № 4 (199). – С. 38-43.
5. Пат. 2622296 Российская Федерация, МПК C07C 209/48; B82B 3/00. Способ N-алкилирования циклических аминов / Ю.В. Попов, В.М. Мохов, С.Е. Латышова, А.О. Панов, П.М. Ширханян; ВолгГТУ. – 2017.

ALKYLAMINE SYNTHESIS BY REDUCTION AND REDUCTIVE AMINATION OF NITRILES OVER SUPPORTED NICKEL CATALYSTS

Abstract

Hydrogenation of nitriles catalyzed by supported nickel catalysts using the plug-flow reactor in the gas phase under the atmospheric hydrogen pressure has been carried out to obtain symmetric secondary or tertiary amines. It has been found that in the presence of amines the reductive amination of nitriles takes place, allowing to synthesize asymmetric secondary and tertiary amines with high yields.

Keywords: amines, nitriles, reduction, reductive amination, nickel catalyst.

КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТРУДНОГОРЮЧЕГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

А. А. Захарченко*, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград,
Россия

*E-mail: aliona.ryzhkina@mail.ru

Пожарная опасность полимерных материалов существенно ограничивает их использование в строительстве и машиностроении. Наряду с экологичностью, они должны обладать необходимым запасом прочности, стойкости к циклическим, вибрационным и температурным воздействиям.

Целью данной работы является разработка двухупаковочной пенополиуретановой (ППУ) композиции для термозумоизоляции моторного отсека автотранспорта.

Базовым компонентом разработанных рецептур является отечественный продукт фосполиол-II (ФП-II) – олигомер, содержащий 13 % атомов фосфора и 8,5 % гидроксильных групп. Для достижения необходимых показателей и рентабельности ППУ совместно с ФП-II использовали олигопропиленоксиды различной молекулярной массы.

Кажущуюся плотность разработанных ППУ в зависимости от соотношения компонентов находится в пределах 170 - 250 кг/м³. Исследование физико-механических характеристик показало, что прочность при 10 % сжатии прямо пропорциональна содержанию фосполиола и составляет величины порядка 0,5 – 1,1 МПа. После термостатирования образцов при 100 °С в течение 360 ч этот показатель остался практически неизменным.

Противопожарные характеристики исследовались посредством определения кислородного индекса (КИ) и группы горючести, а термические свойства - дериватографическим методом. Отметим, что исходный состав ППУ без антипирирующих добавок имеет КИ 18 об % и относится к высокогорючим материалам. На дериватограмме первая ступень термодеструкции фиксируется при 230 °С. При введении 15 и 20 масс. ч. ФП-II значение КИ составляет 23 и 25 об %, соответственно. В последнем случае ППУ характеризуется категорией ПВ-0. Выявлено, что максимальная дозировка ФП-II, при которой обеспечивается приемлемый уровень физико-механических показателей, составляет 47 %. Такой материал обладает КИ 27,5 об. %.

На основании данных ИК – спектроскопии предположено участие фосфорсодержащих блоков ППУ в термодеструктивных процессах на второй ступени, о чем свидетельствует поглощение в области 980-1018 см⁻¹. Все исследованные образцы имели прочный коксовый остаток. Дополнительная модификация реакционной массы 10 и 20 масс. ч. борной кислоты позволила увеличить значение кислородного индекса до 29,5 и 30 об. %, соответственно. Однако в присутствии 20 масс. ч. Н₃ВО₃ ППУ характеризуется уменьшением прочности коксового остатка.

Наилучшие результаты (КИ = 32 об. %) достигнуты для образцов ППУ на основе комбинации фосполиол II + хлорпарафин ХП-66 Т, с использованием которой разработана рецептура двухупаковочной пенополиуретановой композиции, рекомендованная в качестве трудногорючей термошумоизоляции для автотранспорта.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6.

Литература

1. Правила ЕЭК ООН N 118 Единообразные предписания, касающиеся характеристик горения материалов, используемых в конструкции внутренних элементов механических транспортных средств определенных категорий [электронный ресурс] – Правила ЕЭК ООН от 06.04.2004 №118 – точка доступа – <http://docs.cntd.ru/document/1200106694>.
2. Композиции для получения жесткого пенополиуретана: Пат 1162824 А1 Российская Федерация: МПК С08G 18/14 / Ю.Л. Есипов, Е.Ф. Мурашов, В.Г. Попов, В.П. Якин – 3305519/23; заявл. 15.05.1981; опубл. 23.06.1985 Бюл. № 23.
3. Inherently flame-retardant flexible bio-based polyurethane sealant with phosphorus and nitrogen-containing polyurethane prepolymer / H. Ding, C. Xia, J. Wang, C. Wang, F. Chu// Journal of Materials Science. – 2016. – С.5008-5018.

THE COMPOSITIONS FOR FLAME-PROOF POLYURETHANE FOAM PRODUCTION

Abstract

The studies developed new polyurethane-forming composition with low flammability for sound and thermal isolation of engine. Density, compression strength, oxygen index, flammability group and temperature of the stage of thermal oxidation were determined for the obtained samples.

Key words: polyurethane foam, thermal isolation, low flammability, phosphorus-containing oligomers.

**СВЯЗЫВАНИЕ ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТА ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ
ГИДРАЗИДАМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH**

М. Н. Завалишин*

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
г. Иваново, Россия*

*E-mail: zavalishin00@list.ru

Цель настоящей работы - исследование влияния pH среды на устойчивость и кинетику образования оснований Шиффа пиридоксаль-5-фосфата с гидразидами азотсодержащих гетероциклов, обладающих потенциально ценными биологическими свойствами, а также поиск оптимальных условий для их целенаправленного синтеза. Один из подходов к уничтожению патологических клеток предполагает искусственное нарушение их метаболизма путем связывания в комплекс тех или иных коферментов или ферментов. Одним из коферментов-мишеней может быть пиридоксаль-5-фосфат, который играет важнейшую роль в жизнедеятельности разнообразных организмов [1].

Константы устойчивости и скорости образования и гидролиза оснований Шиффа пиридоксаль-5-фосфата с пиридин-4- карбогидразидом (изониазидом), 2-(3,5-диметил-1Н-пиразол-4-ил)ацетогидразидом и 3-метил-1Н-пиразол-5-карбогидразидом при различных значениях pH были определены спектрофотометрическим методом (Таблица 1)

Таблица 1. Константы устойчивости и скорости образования и гидролиза оснований Шиффа пиридоксаль-5-фосфата с изониазидом, 2-(3,5-диметил-1Н-пиразол-4-ил)ацетогидразидом и 3-метил-1Н-пиразол-5-карбогидразидом при различных pH.

Реагент	pH	6,66	7,02	7,44
изониазид	lg K _r	4,61±0,19	4,72±0,22	4,21±0,14
	k ₁ , л/моль·мин	49,44±0,83	30,31±0,72	28,39±0,88
	k ₂ , 1/мин	$1,23 \cdot 10^{-3} \pm 4,0 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-4} \pm 3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-3} \pm 5,0 \cdot 10^{-4}$
2-(3,5-диметил-1Н-пиразол-4-ил)ацетогидразид	lg K _r	4,62±0,14	4,81±0,10	5,13±0,12
	k ₁ , л/моль·мин	17,06±0,24	22,24±1,52	29,66±2,35
	k ₂ , 1/мин	$4,3 \cdot 10^{-4} \pm 1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4} \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$
3-метил-1Н-пиразол-5-карбогидразид	lg K _r	5,11±0,16	5,10±0,13	5,79±0,18
	k ₁ , л/моль·мин	44,67±1,24	18,25±0,16	19,78±0,57
	k ₂ , 1/мин	$3,8 \cdot 10^{-4} \pm 1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4} \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5} \pm 2 \cdot 10^{-5}$

Устойчивость оснований Шиффа заметно изменяется даже при небольшом увеличении кислотности среды [2, 3]. Так при переходе от раствора с рН 7,44 к среде с рН 7,02 значение термодинамической константы реакции образования имида с изониазидом возрастает на 0,5 лог. ед. (табл. 1). Состоянию физиологической нормы соответствует определенный диапазон рН клеточной жидкости – от 7.37 до 7.44. В некоторых патологических тканях значение водородного показателя может снижаться (в частности, в ряде опухолей). Для оснований Шиффа пиридоксаль-5-фосфата с изониазидом характерно заметное изменение устойчивости и скорости образования при малом изменении кислотности среды (от 7.44 до 6.66, табл. 1). Данный факт можно использовать в дальнейшем для разработки новых подходов к борьбе с патологическими клетками.

Литература

1. McCormick, D.B. Biochemistry of coenzymes (в книге: Encyclopedia of Molecular Biology and Molecular Medicine под ред. R.A. Meyers) // D.B. McCormick. – Weinheim: VCH, 1996. – Т. 1. – Р. 396-406.
2. Гамов, Г.А., Завалишин М.Н., Усачева Т.Р., Шарнин В.А. Влияние кислотности среды на термодинамику и кинетику реакции между пиридоксаль-5- фосфатом и изониазидом в водном растворе // Журнал физической химии, 2017, Т. 91, №5, С. 843-849
3. Гамов Г.А., Александрыйский В.А., Завалишин М.Н., Хохлова А.Ю., Шарнин В.А. Основания Шиффа пиридоксаль-5-фосфата и гидразидов некоторых пиразолов: устойчивость, кинетика реакции образования и синтез // Журнал общей химии, 2017, Т. 87, №6, С. 940-945.

BINDING OF PYRIDOXAL-5-PHOSPHATE BY HETEROAROMATIC HYDROSIDES AT VARIOUS VALUES OF PH

Abstract The stability constants, rates of formation and hydrolysis of hydrazones of pyridoxal-5-phosphate with isoniazid, 2- (3, 5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)acetohydrazide and 3-methyl-1H-pyrazole-5-carbohydrazide at various pH values were determined by the spectrophotometric method. Among all the studied hydrazides, isoniazid is found to be the most suitable one for PLP binding, which could be potentially used for cancer treatment.

Key words: Schiff base, pyridoxal-5-phosphate, isoniazid, 2- (3, 5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)acetohydrazide, 3-methyl-1H-pyrazole-5-carbohydrazide, stability.

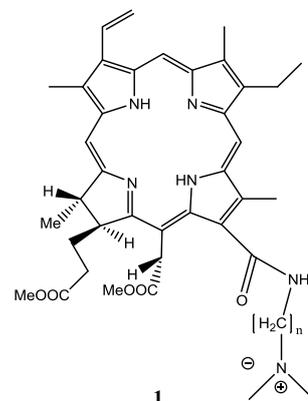
КАТИОННЫЙ СЕНСИБИЛИЗАТОР ДЛЯ АНТИМИКРОБНОЙ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, БИОТЕСТИРОВАНИЕ

Н. В. Кукушкина*¹, Д. Б. Березин¹, А. В. Кустов²

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Иваново, Россия; ²Институт химии растворов им. Крестова Российской академии
наук, Иваново, Россия

*E-mail: nataliakukushkina05.1998@mail.ru

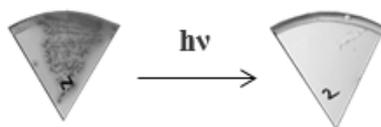
Антибактериальная фотодинамическая терапия (АФДТ) - перспективный метод лечения бактериальных инфекций, резистентных к антибиотикам. Её принцип основан на применении светочувствительных веществ-фотосенсибилизаторов (ФС) и видимого света определенной длины волны. Эффективными антимикробными препаратами являются ФС, имеющие одну или более катионных групп. Поэтому нами был проведен ряд исследований



синтезированного ранее [1] катионного хлорина 1, которые позволили установить его соответствие требованиям, предъявляемым к ФС для антимикробной ФДТ [2]. В ходе работы были обнаружены:

- умеренная фотостабильность в водном растворе, а также термическая устойчивость соед. 1 в твердой фазе в инертной атмосфере до температуры 195°C;
- генерация соед. 1 синглетного кислорода в среде растворителей различной природы (1-ОсОН, Ру) с высокими квантовыми выходами [3];
- спектральное проявление ассоциации соед. 1 ($C_{\text{ФС}} = 10^{-5}$ м/л) в системе «EtOH – H₂O» при содержании воды более 60 об. % и полное разрушение ассоциированных форм при добавке неионогенных ПАВ (ТВИН 80) в мольном соотношении 1:35;
- высокая гидрофильность ФС, о чем свидетельствуют низкие значения его коэффициента распределения $P = 8.6 \pm 0.2$ (298К) в системе «1-ОсОН – фосфатный буфер» [3];
- удельная электропроводность растворов ФС в воде и диметилформамиде, характерная для слабых электролитов [4];
- слабый цитотоксический эффект в отношении клеток крови [5] и выраженное антибактериальное действие в отношении музейных и нозокомиальных штаммов грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов, в том числе

обладающих высокой резистентностью к антибактериальным препаратам



(Рис. 1.) [3];

Рис. 1. Результат скринингового микробиологического исследования соед. 1.

Эксперимент *in vivo* по дезактивации ожоговой инфекции, смоделированной у лабораторных животных, показал, что число колониеобразующих единиц *E. Coli* и *Pseudomonas Aeruginosa* в ране под действием АФДТ соед. 1 снижается по сравнению с исходным (10^7 КОЕ) - от двух порядков до полного уничтожения микроорганизмов [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 15-13-00096). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Литература

1. О.И. Гущина, Е.А. Ларкина, А.Ф. Миронов // *Macroheterocycles*. 2014. V. 7(4). P. 414–416.
2. Н. В. Кукушкина, В. В. Макаров//Тезисы студ. научн. конф. «Дни науки», Иваново, 2017, С. 23.
3. A.V. Kustov, D.V. Belykh, N.L. Smirnova, et. al. // *Dyes and pigments*. 2017 (*in press*).
4. А.Е. Лихонина, Л.Э. Шмуклер, А.В. Кустов, И.С. Худяева, Д.В. Белых, Ф.К. Моршнева, Н.В. Кукушкина, Д.Б. Березин // Тезисы V Международн конф. «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». Туапсе, 2017. С. 35.
5. В.В. Криштоп, О.А. Пахрова, А.В. Кустов и др. // *Усп. соврем. естеств.* 2017. № 3. С. 20-29.
6. А.В. Кустов, Т.В. Кудаярова, Е.В. Гарасько, Д.В. Белых, И.С. Худяева, С.О. Кручин, В.В. Макаров, Н.В. Кукушкина, И.К. Томилова, Д.Б. Березин // Тезисы XI Междунар. школы-конф/ молодых ученых по химии порфиринов, Иваново, 2017. С. 68.

CATIONIC PHOTOSENSITIZER FOR ANTIMICROBIAL PHOTODYNAMIC THERAPY: SYNTHESIS, PROPERTIES, BIOTESTING

Abstract

Monocationic derivative of chlorin e6 was suggested as a photosensitizer for antimicrobial photodynamic therapy, its thermo- and photostability, quantum yield of singlet oxygen, distribution coefficients, as well as cytotoxicity and photocytotoxicity of comp. 1 in relation to Gram-positive and Gram-negative pathogens *in vitro* and *in vivo* are measured.

Key words: antimicrobial photodynamic therapy, chlorin photosensitizers, bacterial infection.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ АКАРИЦИДНО-РЕПЕЛЛЕНТНОЙ ОТДЕЛКИ

А.А. Липина*, О.И. Одинцова

*ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
г. Иваново, Россия*

*E-mail: prohorova.a94@yandex.ru

В настоящее время органы здравоохранения обеспокоены высоким уровнем поражения жителей природно-очаговыми вирусными заболеваниями вызванными укусами кровососущих насекомых (энцефалит, боррелиоз, малярия и др.). Напряженная инфекционная ситуация связана с изменившимся поведением и условиями проживания людей, а так же низким уровнем организации эпидемиологического надзора [1].

Одним из наиболее простых и доступных способов защиты человека от клещей, мошки, комаров и пр. являются разнообразные текстильные изделия со специальными биоцидными и репеллентными свойствами. Однако, при их использовании велика вероятность возникновения у людей аллергических реакций. Кроме того, в процессе эксплуатации таких изделий эффективность защиты довольно быстро снижается.

Решением проблемы может стать создание безопасных для человека «интеллектуальных» текстильных материалов с пролонгированным высвобождением акарицидно-репеллентных веществ (АРВ). Значимым подходом для их создания служит метод капсулирования на основе наноэмульсий, когда активное вещество заключается в полиэлектролитную оболочку и прочно закрепляется на материале [2].

В качестве АРВ для исследования был выбран альфациперметрин – синтетический перитроид отечественного производства. Этот препарат малотоксичен и активнее импортного аналога – перметрина.

В процессе создания препарата для акарицидно-репеллентной отделки и разработки технологии производства тканей с заданными свойствами оценены изменение состояния ядра микрокапсул и их полиэлектролитной оболочки и определен способ прочного закрепления микрокапсул на материалах. На основе проведенных исследований установлены факторы, позволяющие целенаправленно регулировать миграционную способность акарицидно-репеллентных веществ и длительность проявления защитного действия [3].

Преимуществами нового способа, являются осуществление процесса в водной среде без применения органических растворителей, что позволяет улучшить экологическую обстановку и использовать классическое аппаратное оформление.

По результатам исследований были созданы костюмы со вставками, из ткани с нанесенными микрокапсулированными АРВ. Использование микрокапсул препятствует непосредственному контакту репеллента с кожей человека, исключая аллергические реакции, сохраняя при этом убойное действие в отношении кровососущих насекомых.

Проведены полевые испытания защитной эффективности костюмов, определено остаточное количество альфациперметрина на текстильном материале в процессе эксплуатации. Остаточное содержание репеллента составляет 81-83%. Разработанная технология внедряется на предприятиях ООО «Объединение «Специальный текстиль» г. Шуя.

Литература

1. Разуваев, А.В. Бицидная отделка текстильных материалов // Рынок легкой промышленности. - 2009. - № 64. - С. 22-25.
2. Soares, S.F., Borges, L. M. Repellent activity of plant-derived compounds against *Amblyomma cajennense* (Acari: Ixodidae) // Journal of Veterinary Parasitology. - 2010. – Vol.167, № 1. - P. 67-73.
3. Одинцова, О.И., Прохорова, А.А., Владимирцева, Е.Л., Петрова, Л.С. Использование метода микроэмульсионного капсулирования для придания текстильным материалам акарицидных свойств // Известия высших учебных заведений. Технология Текстильной промышленности. – 2017. - № 1. - С. 332-336.

PROMISING TECHNOLOGIES OF ACARICIDAL-REPELLENT FINISHING

Abstract

The optimal concentration ratio of the polyelectrolytes for creation of encapsulated product containing in its composition acaricide-repellent substance (ARV) was determined. The ability of acaricide immobilization agents on cellulosic textile materials by forming an opposite electrostatic layers of polyelectrolytes was investigated.

Key words: alfatsipermetrin, synthetic polyelectrolyte, acaricidal finishing, cellulosic textile materials.

исследования показали, что содержание гель-фракции в покрытиях, полученных из модифицированных порфиринами композиций и отверждённых при температуре 160 и 180°C, выше, чем в покрытиях на основе немодифицированного лака КЧ-0125.

Табл. 1. Влияние металлопорфиринов на процесс отверждения электроосаждённых покрытий

Режимы отверждения		Содержание G-фракции (%) в покрытиях на основе:				
Температура, °С	Время, мин	КЧ-0125 без модификатора	КЧ-0125 + NiTPP	КЧ-0125 + NiPhiP	КЧ-0125 + NiPh «а»	КЧ-0125 + NiPh «б»
180	30	81,2	92,9	95,6	98,2	96,7
160	30	75,6	92,3	79,8	88,9	81,5

Возрастание величины гель-фракции покрытий указывает на углубление процессов структурирования электроосаждённых плёнок. Поэтому использование указанных металлопорфиринов в качестве катализирующих агентов в водных композициях для электроосаждения позволяет варьировать температурой или продолжительностью структурирования электроосаждённых пленок, а, следовательно, и снижать энергоёмкость их производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204.

Литература

1. Кузьмичев В.И., Абрамян Р.К., Чагин М.П. Водорастворимые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе. – М., Химия, 1986, 152 с.
2. Беспалова Г.Н., Ларин А.Н. Коллоидно-химическая модификация водоразбавляемых пленкообразователей. //Известия вузов. Химия и химическая технология. Вып. 7. Т. 51. 2008. С. 50-52.
3. Койфман О. И., Агеева Т. А. Порфиринопolyмеры. – М.: Издательство физико-математической литературы, 2006. – 194 с.

MODIFICATION OF PAINT MATERIALS FOR ELECTRODEPOSITION BY NICKEL-CONTAINING METALLOPORPHYRINS

Abstract

Modification of water-thinnable compositions for electrodeposition on the base of lacquer KCh-0125 insoluble in water metalloporphyrins are investigated. Comparative results of determining the amount of gel-fractions of coatings cured at different temperatures are presented.

Key words: water-thinnable paint materials, electrodeposition, modification, metalloporphyrins.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY НА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ И СВОЙСТВА В РАСТВОРАХ И ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

С. Д. Усольцев

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
г. Иваново, Россия

E-mail: sergeyusoltsev@yahoo.com

Борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY) – группа люминофоров, захватывающая внимание учёных по всему миру как высокоперспективная структурная база для решения фундаментальных и прикладных задач. Причина тому – уникальное сочетание простоты синтетической процедуры введения различных фрагментов с устойчивостью к фотохимической деструкции, высоким квантовым выходом флуоресценции, коэффициентом молярной экстинкции и узкими полосами в электронных спектрах. В отличие от других люминофоров, BODIPY, за счёт высокой подвижности π -электронной системы, проявляют высокую чувствительность флуоресценции к микропараметрам окружения (динамической вязкости, полярности, pH и т.д.), и именно поэтому являются эффективными платформами для получения широкого ряда материалов для визуализации параметров среды в растворах, биологических системах и как активные компоненты твердофазных сенсоров [1].

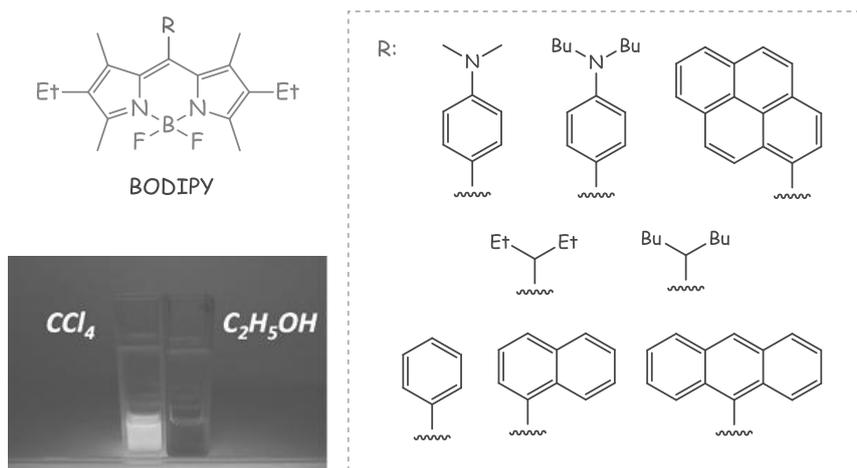


Рис. 1. Структуры изученных соединений и сенсорные свойства раствора.

Из набора ранее полученных соединений с ароматическими и протяжёнными алифатическими фрагментами (Рис. 1) методом Ленгмюра-Шеффера изготовлены тонкоплёночные материалы с различным числом слоёв (нанесение из хлороформа, бидистиллированная деионизованная вода в качестве субфазы, 1-30 переносов).

Морфология и спектральные свойства плёнок оценены методами атомно-силовой микроскопии, флуоресцентной микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии поглощения и флуоресценции. На основе представлений о поведении BODIPY в растворе и кристаллическом состоянии произведено моделирование структуры перенесённого слоя в полученном материале.

Доказана монослоевая упаковка, показано уменьшение шероховатости поверхности и усиление агрегации (в частности, образование возбуждённых димеров) при увеличении числа переносов [2]. В докладе также обсуждаются данные о взаимосвязи между структурой соединений и их поведением в тонких плёнках и растворе - на основании полученных данных показано, что характеристики слоя зависят не только от геометрических параметров молекул, но также определяются характером взаимодействий, возникающих в пределах ближайшего окружения. Полученные данные свидетельствуют о целесообразности применения предорганизации (введения в молекулу группировок, влияющих на характер межмолекулярных взаимодействий) для контроля структуры конечного материала в случае люминофоров семейства BODIPY.

Представленные в докладе исследования поддержаны грантом РФФИ (16-03-01028), а также грантом Президента РФ для молодых ученых кандидатов наук (МК-8835.2016.3).

Литература

1. Bañuelos J., BODIPY Dye, the Most Versatile Fluorophore Ever? // Chem. Rec. 2016, 16, 335–348
2. Marfin Yu. S., Usoltsev S. D., Kazak A.V., Smirnova A. I., Rumyantsev E. V., Molchanov E. E., Kuznetsov V. V., Chumakov A. S., Synthesis and spectral properties of preorganized BODIPYs in solutions and Langmuir-Schaeffer films // Appl. Surf. Sci. 2017.

INFLUENCE OF BODIPY DERIVATIVES MOLECULAR STRUCTURE TO SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION AND PROPERTIES IN THIN FILMS

Abstract

Eight bodipy derivatives were studied in Langmuir-Schaeffer thin films and solutions; all of the dyes retained their fluorescent properties and demonstrated monolayer packing on a glass substrate. AFM, XRD, optical/fluorescent microscopy, floating layer GISAXS, BAM, Electronic spectroscopy, and layer formation isotherms data was obtained and to be presented.

Key words: BODIPY, boron-dipyrrin, Langmuir-Schaeffer technology, fluorescence.

фталоцианинов с металлами способны к самоструктурированию в жидкой и твердых фазах [2]. Это свойство определяет существование агрегатов за счет ковалентных и нековалентных взаимодействий, например, агрегатов Н-, J-, Т-типа (рис. 1) [3]. При формировании жидкофазных систем на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений установление механизмов влияния сольватного окружения открывает путь к созданию материалов с заданными свойствами. В настоящей работе установлено влияние сольватирующей способности среды на формирование ассоциированных структур комплексов широкого ряда фталоцианинов, выявлена взаимосвязь между сольватирующей способностью среды и спектральными характеристиками, предложен новый метод оценки сольватирующей способности бинарных растворителей. Установлено, что в универсально сольватирующих фталоцианин растворителях преимущественно формируются стопчатые ассоциаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (161.2017.3)

Литература

1. В.В. Егоров, М.В. Алфимов Теория J-полосы: от экситона Френкеля к переносу заряда // Успехи физических наук. - 2007. - Т. 177. - No 10. - с. 1033–1081.
2. A.I. Zvyagina, A.A. Shiryayev, et al. Layer-by-layer Assembly of Porphyrin-Based Metal-Organic Frameworks on Solids Decorated with Graphene Oxide // New J. Chem. -2017. - V. 41. - P.948-957
3. V.B. Sheinin, O.I. Koifman, et al. Supramolecular Principles of Self-Assembly of Porphyrin Nanotubes. 1. Models of SWPNTs Based on 5,10,15,20-Tetrakis(4'-sulfophenyl)porphine Zwitter-Ion // Macroheterocycles. - 2014. - V. 7. - No 3. - P. 209-217.

LIQUID PHASE SYSTEMS AND MATERIALS BASED ON SUBSTITUTED METAL PHTHALOCYANINES

Abstract

Solvation effect on formation of dimeric sulfonated cobalt phthalocyanine derivatives was studied. Size of terminal fragment and the distance between the ionogenic group and the macrocycle were found to play a major role upon formation of the aimed molecular structures. Stability of H-type associates decreases upon prolongation of peripheral substituent as a part of phthalocyanine macrocycle. Simultaneously, stability of associates formed due to donor-acceptor interaction (J- and T- aggregates), which are able to be stabilized by hydrogen bonds on macromolecule periphery, increases.

Key words: materials, phthalocyanines, structuring, liquid-phase system.

СВЕТОКОНВЕРТИРУЮЩИЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

М. Е. Карякин*, А. Т. Закарьяева, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический
университет», г. Казань, Россия

E-mail: belgesto@list.ru

Лантаноидосодержащие материалы обладают рядом уникальных свойств. В первую очередь это монохроматическая люминесценция и возможность получать практически любой цвет излучения от синего до ближнего ИК путем варьирования иона лантаноида. Благодаря этому, соединения лантаноидов нашли широкое применение в различных областях науки и техники, особенно в таких инновационных областях как молекулярная электроника и фотоника. Однако их основными недостатками, препятствующим более широкому использованию являются низкая фото и термостабильность и кристаллизуемость, затрудняющая получение пленочных материалов

В работе получены анизометричные аналоги известных координационных соединений лантаноидов [1,2]. Преимуществом данных комплексов по сравнению с зарубежными аналогами является доказанная авторами фото- и термостабильность, отсутствие кристаллизации, хорошая растворимость в органических растворителях и низкая температура плавления. Такие соединения, за счет особенностей структуры, при напылении из растворов и при плавлении способны образовывать оптически прозрачные пленки (светопропускание 99%), что позволяет их использовать в качестве фотостабильных оптических сред.

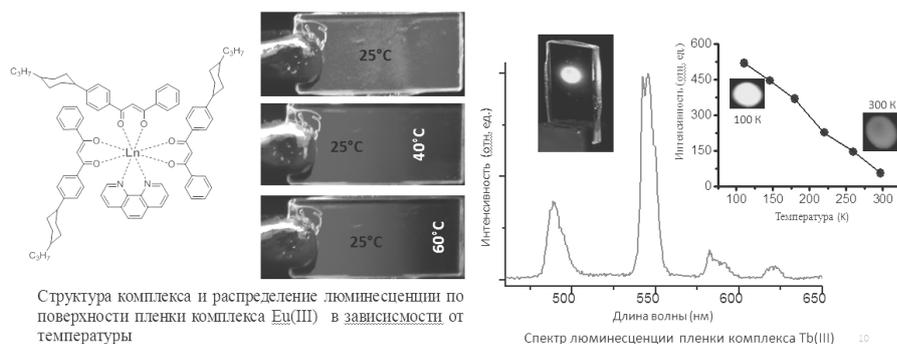


Рис. 1. Люминесцентная визуализация распределения температуры

Авторами были экспериментально протестированы пленки комплексов Eu(III) и Tb(III) в качестве многоцветных широкодиапазонных люминесцентных термосенсоров. Такие сенсоры широко востребованы в областях космической, авиационной, автомобильной техники, для контролирования распределения температурного рельефа по поверхности различных объектов. Сенсор может работать как в диапазоне 25-60°C так и при низких температурах 100-300 К.

Были созданы лабораторные прототипы принципиально новых люминесцентных сенсоров УФ излучения, работающие на эффекте повышения яркости люминесценции под действием УФ света. Такие сенсоры могут быть использованы для мониторинга защитных свойств озонового слоя Земли. Все применяемые в настоящее время известные мировые аналоги являются одноразовыми и работают на эффекте тушения люминесценции при постепенном разрушении сенсора под действием УФ света. Преимущество разрабатываемого прототипа заключается в многоцветном действии и уникальной способности «помнить» измеренное значение на протяжении нескольких месяцев.

Литература

1. Knyazev A.A. et al. Influence of Eu(III) complexes structural anisotropy on luminescence of doped conjugated polymer blends // *Inorganic Chemistry* – 2017. – Vol. 56, № 11. – P. 6067 – 6075.
2. Knyazev A.A. et al. Influence of Lewis Bases on the Mesogenic and Luminescent Properties of Homogeneous Films of Europium(III) Tris(- diketonate) Adducts // *European Journal of Inorganic Chemistry* – 2017. – Vol. 2017, № 3. – P. 639 – 645.

LIGHT CONVERTING FILM MATERIALS ON THE BASE OF MESOGENIC LANTHANIDE COMPOUNDS

Abstract

The anisometric analogues of the known lanthanide compounds were obtained. The films of Eu (III) and Tb (III) complexes were experimentally tested as reusable wide-range luminescent thermosensors. Laboratory prototypes of principally new fluorescent UV sensors were developed, which work on the effect of increasing the of luminescence brightness under the action of UV light.

Key words: luminescence, lanthanide complexes, films, thermosensors, UV sensors.

ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И БИОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ *IN VIVO* ИННОВАЦИОННЫХ ГЛИКОКОНЬЮГАТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ ЦЕЛЕВЫХ ТКАНЕЙ И ОРГАНОВ

Р. Р. Сибгатуллина*, Л. З. Латыпова, А. Р. Курбангалиева, К. Танака

Лаборатория биофункциональной химии, Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

*E-mail: ReRSibgatullina@kpfu.ru

Аспарагин-связанные гликаны (*N*-гликаны) и их гликоконъюгаты участвуют в связывании различных биорегуляторов на поверхности клеток, в транспорте и циркуляции макромолекул, играют важную роль в таких явлениях, как иммунный ответ, адгезия клеток и опосредованная рецепторами сигнальная трансдукция [1]. Данная работа посвящена дизайну, разработке метода синтеза и изучению биоповедения *in vivo* структурно-организованных гетерогенных *N*-гликокластеров на основе альбумина.

С целью получения гетерогенных структурно-организованных гликоконъюгатов нами был осуществлен дизайн и пятистадийный синтез органического азида, содержащего две активированные карбоксильные функции, что позволило объединить две молекулы различных *N*-гликанов в одном структурном фрагменте (рис. 1).

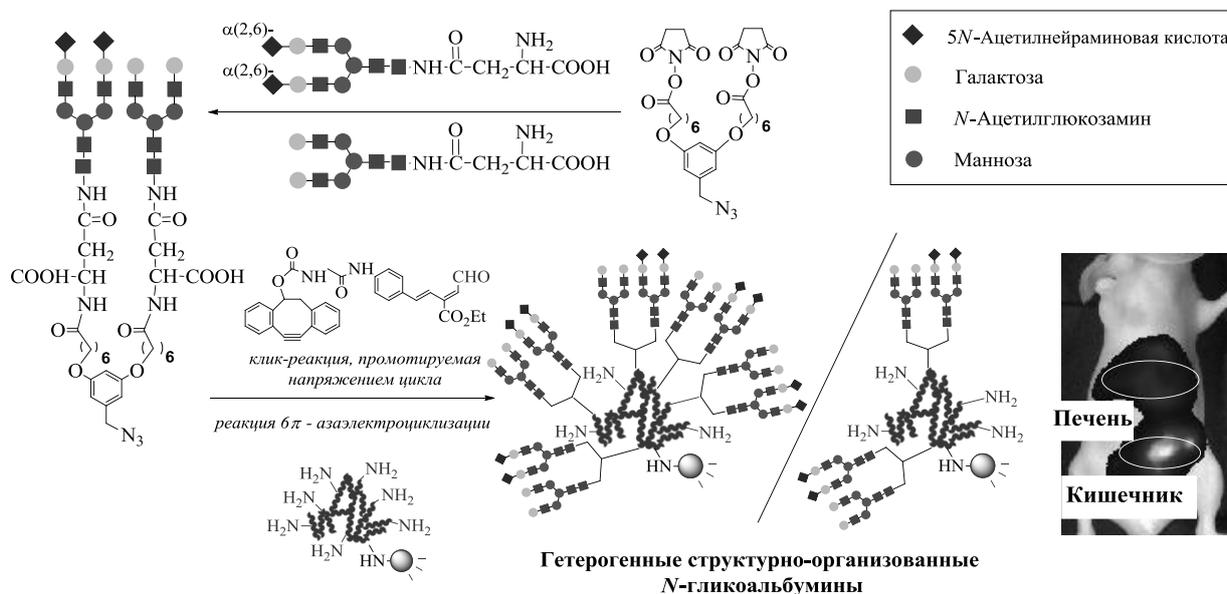


Рис. 1. Синтез гетерогенных структурно-организованных гликоальбуминов

Далее была проведена иммобилизация выделенных гетерогенных гликан-азидов на поверхность флуоресцентного альбумина с использованием стратегии двух

последовательных клик-реакций. Использование данного подхода позволило получить целевые гетерогенные структурно-организованные *N*-гликоальбумины, содержащие в общей сложности 10 или 4 молекулы двух различных гликанов с фиксированным расположением их друг относительно друга (рис. 1) [2].

Данные неинвазивной флуоресцентной микроскопии показали, что биораспределение новых гетерогенных гликоконъюгатов не является простым сочетанием свойств отдельных гликанов входящих в состав кластера. Исследования показали, что структура, число молекул гликанов на альбумине и их пространственное расположение играют важную роль в кинетике распределения гликоконъюгатов *in vivo*, а именно кластеры направляются в принципиально различные органы, либо выводятся из организма различными путями, что может быть использовано в области создания новых диагностических агентов с повышенной селективностью и точностью [2].

Литература

1. Kamerling, J. P., Boons G.-J., Lee Y. C., Suzuki A., Taniguchi N., Voragen A. G. J. Comprehensive glycoscience (from chemistry to systems biology). – Elsevier, 2007. – pp. 3600.
2. Latypova, L. Sibgatullina R., Ogura A., Fujiki K., Khabibrakhmanova A., Tahara T., Nozaki S., Urano S., Tsubokura K., Onoe H., Watanabe Y., Kurbangalieva A., Tanaka K. Sequential double “clicks” toward structurally well-defined heterogeneous *N*-glycoclusters: the importance of cluster heterogeneity on pattern recognition *in vivo* // Adv. Sci. – 2017. – V. 4, № 2. – 1600394.

DESIGN, SYNTHESIS AND *IN VIVO* BIODISTRIBUTION OF INNOVATIVE GLYCOCONJUGATES FOR SELECTIVE RECOGNITION OF TARGET TISSUES AND ORGANS

Abstract

Within the framework of this project, we have developed method for the synthesis of structurally well-defined heterogeneous *N*-glycoconjugates on albumin. Two different *N*-glycans were initially united in a single azide-terminated compound that was then immobilized onto albumin *via* a double click procedure. Noninvasive imaging data revealed that structure, number of glycan molecules and their spatial arrangement on albumin play an important role in the excretion pathway and organ-selective accumulation of clusters *in vivo*. It can be used in the field of creating new diagnostic agents with increased selectivity and accuracy.

Key words: *N*-glycoalbumins, *in vivo* biodistribution, pattern recognition.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

УДК 669.85/86:537.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПСЕВДОБИНАРНЫХ ИМС R_2T_{17} (R – SM, NO, ER; T - FE, AL), ГИДРИДОВ И НИТРИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

С. В. Веселова^{1,*}, В. Н. Вербецкий¹, А. Г. Савченко², И. В. Щетинин²

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва,

Россия

*E-mail: sv_veselova@mail.ru

Известно, интерметаллические соединения R_2Fe_{17} благодаря самому высокому содержанию железа среди всех бинарных соединений РЗМ-Fe обладают максимальным значением намагниченности насыщения. Тем не менее, они являются малоперспективными материалами для производства постоянных магнитов по причине низкой температуры Кюри и магнитокристаллической анизотропии типа легкая плоскость [1]. Однако открытие соединений $Nd_2Fe_{14}B$, $Sm_2Fe_{17}N_x(C_y)$ показало, что магнитные свойства интерметаллидов R_2Fe_{17} могут быть кардинально трансформированы за счет введения в кристаллическую решетку легких атомов внедрения. Так, внедрение в структуру металлической подрешетки Sm_2Fe_{17} атомов N, C привело не только к увеличению температуры Кюри, но и к переориентации оси легкого намагничивания [2, 3]. В настоящее время очень актуальны исследования в области синтеза новых магнитных материалов на основе двойных интерметаллических соединений Sm-Fe с помощью введения в кристаллическую решетку исходного соединения атомов замещения/внедрения с целью найти наиболее эффективные магниты, чем вышеупомянутые.

Настоящее исследование построено по принципу «синтез соединений $Sm_2(Fe, Al)_{17}$ и $(Sm, No/Er)_2Fe_{17}$ - проведение реакций взаимодействия отожженных образцов с водородом и азотом - изучение магнитных свойств исходных материалов, гидридов и нитридов на их основе». Образцы приготовлены дуговой и индукционной плавками навесок высокочистых металлов в атмосфере аргона. В работе исследованы химический состав, микроструктура, определен состав фаз литых и отожженных ($T=1000-1050^\circ C$) соединений методами рентгенофлуоресцентного анализа и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа. Нитриды были синтезированы по технологии гидридного диспергирования. Фазовый состав синтезированных образцов проводился методом рентгенофазового анализа

порошка. Проведена механообработка нитридов с целью улучшения основных магнитных характеристик за счет уменьшения размера частиц (экспериментально подтверждено). Магнитные измерения проведены на вибромагнетометре VSM-250 и установке PPMS. Установлено, гидрирование и азотирование исходных сплавов способствовали модификации магнитных свойств фазы 2:17 по причине изменения электронной структуры, что, прежде всего, связано с объемным эффектом (увеличение атомного объема, расстояний Fe-Fe и R-Fe), усилением магнетизма подрешетки железа и химическим эффектом при введении атомов внедрения или замещения. В целом эффект частичного замещения атомов Sm или Fe в $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ приводит к увеличению объема элементарной ячейки, а внедрение атомов H, N способствует дополнительному увеличению констант решетки. Однако количество поглощенного водорода/азота, $\Delta V/V_0$, σ_s , H_c исходных соединений, гидридов и нитридов понижаются с увеличением концентрации R или Al. Полученные результаты имеют существенно дополняющий характер к литературным данным, а в отношении соединений на базе (Sm, Ho)-Fe они являются абсолютно новыми.

Литература

1. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и сплавов. – М.: МГУ, 1989. - 248 с.
2. Sun H., Coey J.M.D., Otami Y., Hurley D.P.F. Magnetic properties of new series of rare-earth iron nitrides: $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ ($y = 2,6$) // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1990. – Vol. 2. – P. 6465-6470.
3. Isnard O., Miraglia S., Fruchart D. Interstitial insertion in R_2Fe_{17} , volume effects and their correlation with the magnetic properties // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 1995. -V. 140-144. - P. 981-982.

INVESTIGATION OF PSEUDO-BINARY INTERMETALLIC COMPOUNDS R_2T_{17} (R - Sm, Ho, Er; T - Fe, Al), HYDRIDES AND NITRIDES BASED ON THEM AS POTENTIAL MATERIALS FOR PERMANENT MAGNETS

Abstract

The aim of this research is to investigate the combining effects to the structural and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ by substituting samarium atoms with Ho or Er, iron – with Al and interstitial atoms H or N simultaneously in order to find more promising candidates for permanent-magnets applications than the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{X}_z$ ($X = \text{C}$ and N).

Key words: ternary alloys, introduction/substituting of atoms, crystal structure, XRD analysis, SEM, magnetic measurements.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛИГАНДСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА

М. Н. Голосная, Н. А. Никитина

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

E-mail: mashagolosnaya@gmail.com, nnikitina1719@gmail.com

Нанокластеры золота, стабилизированные органическими лигандами (Au_nX_m), являются актуальными объектами исследования благодаря необычным структурным характеристикам и физико-химическим свойствам, таким как люминесценция, каталитическая и биохимическая активность [1], обеспечивающим значительный потенциал их использования в нанохимии и нанотехнологии. Активное применение подобных нанообъектов сдерживается отсутствием информации о структуре и свойствах, получение которой на атомном уровне представляется сложной задачей. Решение проблемы возможно с применением методов квантовой химии и высокоэффективных суперкомпьютерных вычислений. Цель работы заключается в установлении строения, свойств, механизма образования некоторых кластеров Au_nX_m ($X=SR$ или PR_3 ; $m=16$ или 2), а также в исследовании их реакционной способности на примере модельной реакции окисления CO. Особое внимание уделено исследованию влияния природы лиганда на строение, свойства и механизм каталитической реакции.

Скалярно-релятивистским методом DFT/PBE рассчитана структура нанокластеров $Au_{20}(XCH_3)_{16}$ ($X=S, Se, Te$) и $[Au_4(dpmp)_2X_2]^{2+}$ ($dpmp$ – бис(дифенилфосфинометил)фенилфосфин) ($X=C\equiv CC_6H_5, -CH_3, -SCH_3, -F, -Cl, -Br, -I$). Метод выбран на основе тестирования, в ходе которого были рассмотрены различные функционалы и базисные наборы. Были проанализированы свойства кластеров, характеризующие их стабильность (энергия отрыва лиганда, разница энергий между высшими занятыми и низшими свободными молекулярными орбиталями, потенциал ионизации, сродство к электрону). Показано, что тип лиганда слабо влияет на структуру, но определяет электронные свойства кластеров. Наибольшая стабильность как для $[Au_4(dpmp)_2X_2]^{2+}$, так и для $Au_{20}(XCH_3)_{16}$ характерна при стабилизации тиолатными лигандами ($X=SCH_3$) [2,3].

При моделировании окисления CO на $[Au_4(dpmp)_2(C\equiv CC_6H_5)_2]^{2+}$ рассмотрен путь с сохранением лигандной оболочки (ligand-on) и с частичным удалением одного из $dpmp$ лиганда (ligand-off), что может быть реализовано при термической обработке нанесенных катализаторов. В первом случае обнаружен эффект со-адсорбции CO и O₂.

Активным центром является связь Au-P, вероятно, благодаря донорному влиянию фосфорных групп. Окисление CO по пути ligand-off имеет меньшие энергии активации (0,12 эВ), по сравнению с ligand-on механизмом (0,5 эВ).

Проведено исследование взаимодействия $\text{Au}_{20}(\text{SCH}_3)_{16}$ и его фрагментов с O_2 . Образование окисленных комплексов $\text{Au}_{20}(\text{SCH}_3)_{16}\text{O}_2$ возможно лишь посредством предварительной фотоактивации кислорода. Диссоциация кислорода на скрепочных фрагментах оболочки кластера проходит в две стадии через образование нестабильного промежуточного соединения, в котором один атом кислорода связывается с золотом, а второй атом кислорода встраивается по связи Au-S с формированием устойчивого продукта $(\text{Au-O-SR})_x$.

Таким образом, показано, что $[\text{Au}_4(\text{dmp})_2\text{X}_2]^{2+}$ и $\text{Au}_{20}(\text{XCH}_3)_{16}$ являются перспективными катализаторами окисления CO, причем роль лигандов заключается как в пространственной защите Au_n , так и в создании центров с избыточной электронной плотностью.

Работа поддержана грантом РФФИ 17-03-00962 и реализована с привлечением ресурсов суперкомпьютера МГУ.

Литература

1. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. Индивидуальные кластеры золота, стабилизированные лигандами: строение, синтез, применение // Успехи химии. – 2015. Т.11. – С. 1114–1144.
2. Голосная М.Н., Пичугина Д.А., Олейниченко А.В., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое исследование влияния лиганда на строение и свойства кластеров золота // Журнал физической химии. – 2017. Т. 91, № 2. – С. 349–353.
3. Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическая оценка влияния лиганда на свойства и строение стабилизированных кластеров золота // Журнал физической химии. – 2017. Т. 91, №8. – С. 1364–1369.

STRUCTURE AND PROPERTIES LIGATED GOLD CLUSTERS

Abstract

Catalytic activity of ligated gold clusters in oxidation reactions was studied using relativistic DFT/PBE. The role of the ligand nature, cluster preactivation and structure reconstruction of the clusters are evaluated. The $[\text{Au}_4(\text{dmp})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2]^{2+}$ and $\text{Au}_{20}(\text{XCH}_3)_{16}$ has demonstrated potential as an effective catalysts for low temperature ambient CO oxidation.

Key words: gold clusters, phosphine ligands, thiolate ligands, DFT, catalysis.

СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ЛИПОСОМАЛЬНЫЕ КОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ С МАЛОЙ БИОДОСТУПНОСТЬЮ И БИОСОВМЕСТИМОСТЬЮ

И. М. Ле-Дейген*, Е.В.Кудряшова

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

E-mail: i.m.deygen@gmail.com

Значительное число лекарственных препаратов, применяемых в терапии социально-значимых заболеваний, обладают малой биодоступностью и биосовместимостью. Среди таких препаратов доксорубицин (для лечения широкого спектра онкологических заболеваний), моксифлоксацин (антибиотик класса фторхинолонов, применяется в терапии туберкулёза), рапамицин (иммуносупрессор, применяется для предотвращения реакции "трансплантат против хозяина"). Одним из подходов, позволяющих решить данную проблему, является заключение активной молекулы в липосомальный наноконтейнер. Однако актуальной проблемой на сегодняшний день является вопрос стабильности липосом [1]. При этом желательно, чтобы контейнер также был способен распознавать клетки-мишени, т.е. обладал эффектом активного нацеливания [2]. Перспективным представляется использование биосовместимых полимеров, которые способны образовывать комплексы с липосомами за счет нековалентных взаимодействий.

В данной работе предложено использовать производные хитозана различной молекулярной массы, которые способны образовывать многоточечные комплексы с липосомами. Для придания контейнеру требуемых свойств (активное нацеливание, стабилизация) предлагается модифицировать хитозан по аминогруппе остатками полиэтиленгликоля или адресными метками (на примере фолиевой кислоты). Целью работы является разработка стабилизированной липосомальной формы доксорубицина, моксифлоксацина и рапамцина и изучение их физико-химических свойств и цитостатической активности.

Был проведен синтез и характеристика производных хитозана (ММ 5кДа, 15 кДа и 90кДа), модифицированных остатками полиэтиленгликоля (ММ 5 кДа) или фолиевой кислоты с разными степенями модификации (от 5% до 25%). Определение степени модификации проводили методом ИК-спектроскопии Фурье и методом титрования аминогрупп тринитробензолсульфо кислотой. Результаты описаны в работах [3, 4]. Получены липосомальные формы доксорубицина, рапамицина и моксифлоксацина. Для загрузки доксорубицина и моксифлоксацина в анионные липосомы, содержащие 80% дипальмитоилфосфатидилхолина и 20% кардиолипина, применялся метод активной загрузки с помощью градиента сульфата аммония, для загрузки рапамицина предложен оригинальный метод УЗ-обработки. Получены и охарактеризованы комплексы липосом

с производными хитозана: определены сайты связывания, размеры, дзета-потенциалы, стабильность и константы взаимодействия с полимерами комплексом методов (ИК-спектроскопия, ВЭЖХ, динамическое светорассеяние, метод анализа траектории наночастиц). Определено влияние степени модификации хитозана на процесс высвобождения карго из липосом: увеличение степени модификации и молекулярной массы полимера приводит к существенному замедлению высвобождения в кислых средах и к длительной блокаде высвобождения в нейтральных средах. Изучена цитотоксичность комплексов: использование ПЭГ-хитозана не приводит к уменьшению цитотоксического эффекта, в то время как использование конъюгата хитозана с фолиевой кислотой обеспечивает повышение цитотоксичности по отношению к клеточным линиям с оверэкспрессией фолатных рецепторов (Caco2 и MCF7).

Таким образом, в работе предложена платформа для создания новых лекарственных форм социально-значимых препаратов и продемонстрирована возможность управления физико-химическими свойствами системы путем подбора производного хитозана.

Литература

1. Ulrich, A.S. Biophysical Aspects of Using Liposomes as Delivery Vehicles // Bioscience Reports. – 2002. – Vol. 22, № 2. – P. 129–150.
2. Perche, F.; Torchillin, V. Recent Trends in Multifunctional Liposomal Nanocarriers for Enhanced Tumor Targeting // Journal of Drug Delivery. – 2013. – Article ID 705265.
3. Deygen, I.M.; Kudryashova, E.V. New versatile approach for analysis of PEG content in conjugates and complexes with biomacromolecules based on FTIR spectroscopy // Colloids and Surfaces B. - 2016. - Vol. 114. - P. 36-43.
4. Deygen, I.M.; Seidl, C.; Koelmel, D.K.; Bednarek, C.; Heissler, S.; Kudryashova, E.V.; Braese, S.; Schepers, U. Novel Prodrug of Doxorubicin Modified by Stearoylspermine Encapsulated into PEG-Chitosan-Stabilized Liposomes // Langmuir. - 2016. - Vol. 32, №42. - P. 10861-10869.

STABILIZED LIPOSOMAL CONTAINERS FOR DELIVERY OF DRUGS WITH POOR BIOAVAILABILITY

Abstract

In the present research we suggest novel platform for poor bioavailable drugs based on the complex of liposomes and chitosan conjugates. We have demonstrated that for doxorubicin, moxifloxacin and sirolimus this approach allows receiving new drug formulations with improved biopharmaceutical properties e.g. sustained drug release, high cytotoxicity and stability.

Key words: chitosan, liposomes, drug delivery.

ОЛИГОМЕРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СУЛЬФОБУТИЛОВОГО ЭФИРА- β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ФТОРХИНОЛОНОВ

А. А. Скуредина, И. М. Ле-Дейген, Е. В. Кудряшова

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

E-mail: anna.skuredina@yandex.ru, i.m.deygen@gmail.com,

helena.koudriachova@hotmail.com

По данным Всемирной организации здравоохранения, туберкулез по-прежнему остается одной из причин смерти в мире. Фторхинолоны успешно используются для лечения опасной бактериальной инфекции. Моксифлоксацин является одним из наиболее эффективных препаратов против бактерии *Mycobacterium tuberculosis*. Лечение туберкулеза представляет собой комплексную длительную терапию, сопровождающуюся рядом побочных эффектов и низкой эффективностью препаратов. Поэтому перспективным направлением является получение оптимальной высокоэффективной рецептуры противобактериального препарата моксифлоксацина (МФ) с улучшенными биофармацевтическими характеристиками для перорального и/или интраназального введения.

β -циклодекстрины широко используются в фармацевтических отраслях благодаря их способности повышать растворимость и биодоступность различных гидрофобных биологически активных молекул. В настоящей работе по созданию системы доставки лекарственного средства для МФ с длительным временем циркуляции в кровотоке (до нескольких дней) и с регулируемой кинетикой высвобождения лекарств мы предлагаем использовать наночастицы на основе олигомерных производных β -циклодекстрина.

Эти наночастицы образуются путем инкапсуляции молекул МФ в порых олигомеров сульфобутилового эфира- β -циклодекстрина (СБЕ-ЦД). Носитель получают путем ковалентного «сшивания» мономеров и образованием 3D-структуры, стабилизированной биоразлагаемыми ковалентными связями. Полученные частицы, содержащие по 4-8 молекул СБЕ-ЦД, согласно результатам НТА имеют размеры около 200 нм. Предполагается, что по сравнению с простым комплексом с мономером предлагаемая система будет иметь такие преимущества, как более низкая константа диссоциации комплексов и способность обеспечивать постепенное высвобождение лекарственной способности.

В работе подобраны условия синтеза трех олигомеров с разным исходным содержанием: сшивающий агент : мономер. Также изучены структурные и физико-химические свойства «сшитых» олигомерных наночастиц СБЕ-ЦД; и их комплексообразующая способность с МФ методами НТА, УФ-спектроскопии, флуоресценции и ИК-спектроскопии. Установлено равновесным диализом, что

образование «сшитых» наночастиц значительно замедляет кинетику высвобождения МФ по сравнению с комплексами МФ с мономерным СБЕ-ЦД. Полученные результаты открывают перспективы создания эффективной системы доставки моксифлоксацина с улучшенными биофармацевтическими характеристиками.

Литература

1. Le-Deygen I.M., Skuredina A.A., Kudryashova E.V. Drug Delivery Systems for Fluoroquinolones: New Prospects in Tuberculosis Treatment // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, V 43, № 5, P. 487-501
2. Le-Deygen I.M., Skuredina A.A., Uporov, I.V., Kudryashova E.V. Thermodynamics and molecular insight in guest–host complexes of fluoroquinolones with β -cyclodextrin derivatives, as revealed by ATR-FTIR spectroscopy and molecular modeling experiments // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, P. 1-12.
3. Скуредина А.А., Ле-Дейген И.М., Упоров И.В., Кудряшова Е.В. Исследование физико-химических свойств и структуры комплекса моксифлоксацина с метил- β -циклодекстрином // *Коллоидный журнал*, Т 43, №5, С. 637 – 635.

OLIGOMER NANOPARTICLES OF SULFOBUTYL ETHER- β -CYCLODEXTRIN AS PERSPECTIVE DRUG DELIVERY SYSTEMS OF FLOUROQUINOLONES

Abstract

According to the World Health Organization, tuberculosis is still one of the leading causes of death in the world. Moxifloxacin (MF) is one of the most effective drugs against the bacteria *Mycobacterium tuberculosis*. Treatment of tuberculosis is long and complex, accompanied by a number of side effects and low efficiency of the drugs. In the present work to create the drug-delivery system for MF with prolonged circulation time in the bloodstream (up to several days) and with adjustable drug release kinetics we propose to obtain containing oligomer nanoparticles on the base of sulfobutyl- β -cyclodextrin (SBECD) that is approved by FDA. These nanoparticles containing 4-8 molecules of SBECD, are able to provide the gradual release of the drug and desorption-resorption ability regulated by pH. The structure and physico-chemical properties of «cross-linked» particles of oligomeric SBECD with different polymerization degrees were studied and their ability of forming «host-guest» complexes with MF were investigated using NTA, UV-spectroscopy, fluorescence and IR-spectroscopy. Obtained results show the great perspectives of the oligomer nanoparticles to be used as drug delivery systems with prolonged release features.

Key words: oligomer nanoparticles, *Mycobacterium tuberculosis*, drug delivery systems.

МОДИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ СОПОЛИМЕРАМИ

И. С. Тверитникова*, И. А. Кирш**

*ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств»,
г. Москва, Россия*

**E-mail: iza-1995@bk.ru, irina-kirsh@yandex.ru

С точки зрения экологии одной из важнейшей проблемы на сегодняшний день является вторичная переработка и утилизация упаковочных комбинированных и многослойных материалов. Ассортимент многослойных упаковочных материалов с каждым годом расширяется, вследствие развития технологий с длительным сроком хранения продуктов, что приводит к приросту смешанных полимерных отходов на свалках и полигонах. В состав слоев комбинированных и многослойных пленок и изделий могут входить различные полимеры: полиэтилен, полистирол, полипропилен, полиэтилентерефталат, полиамид и различные сополимеры. Для разделения полимерных отходов существуют разные способы (флотационный, оптический), которые в случае многослойных полимерных систем являются малоэффективными [1]. При переработке отходов, содержащих разные по химической природе полимеры, образуются композиционные материалы с низкими эксплуатационными свойствами. Это связано с тем, что в большинстве случаев многокомпонентная система имеет низкое межфазное взаимодействие. Для увеличения технологической совместимости используют различные приемы, связанные механохимическими процессами [2, 3]. На сегодняшний день большое влияние уделяется исследованиям в области модификации полимерных смесей путем введения агентов совместимости и реакционно-способных добавок [4]. В связи с этим целью данной работы явилось исследование влияния сополимера на структуру и свойства полиолефиновых композиций в процессе многократной экструзии.

В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15803-020 (ПТР = 2 г/10 мин), полипропилен (ПП) марки 21030 (ПТР = 4 г/10 мин), сополимер этилена с пропиленом (50:50) марки PP8300G (ПТР = 3 г/10 мин). На основе полимеров были получены композиции в различном соотношении компонентов на одношнековом лабораторном экструдере в трех циклической переработке. Содержание сополимера в композициях варьировалась от 0 до 10%.

При исследовании полимерных композиций использовали стандартные методы испытаний: метод капиллярной вискозиметрии (ГОСТ 11645-73); определение физико-механических свойств композиций (ГОСТ 14236-81); пикнометрический метод (ГОСТ 31992-2012); структурно-морфологические характеристики полимеров и композиций определяли методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе марки «JSMU3» (Japan).

Проведенные исследования композиций на основе ПЭ и ПП в соотношении

70%:30% показали, что с увеличением содержания сополимера в смеси приводит к уменьшению разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве. В смеси из ПЭ:ПП (30%:70%) количество сополимера не влияет на физико-механические свойства композиций. Это связано с тем, что определяющим фактором в этом случае является дисперсионная среда, а введение сополимера от 3 до 10% изменяет реологические свойства полимерных композиций.

С увеличением кратности переработки в большинстве случаев происходит уменьшение деформационно-прочностных характеристик, что связано с деструкционными процессами при многократной экструзии композиций. При исследовании полиолефиновых композиций при содержании 3% сополимера этилена с пропиленом выявлено увеличение разрушающего напряжения от кратности переработки смеси. Это связано с изменением надмолекулярной структуры композиций при введении сополимера, что проявляется в равномерном распределении дисперсионной фазы в полимерной матрице.

В работе проведен комплекс исследовательских работ по введению сополимера во вторичное сырье на основе ПЭ и ПП в различном соотношении компонентов. Выявлено увеличение интервала технологической совместимости смесей при введении модификатора.

Литература

1. Пищулин, И. Рециклинг сложных пленок / И. Пищулин // Пластикс. – 2013. - №7 (125). – С. 38-44.
2. Кирш, И.А. Влияние ультразвука на термомеханические свойства полимеров различной химической природы и смесей из несовместимых полимеров / И.А. Кирш, Т.И. Чалых, А.Е. Чалых, А.Д. Алиев, Д.А. Помогова // Вестник Казанского университета. – 2015. – т. 18. – вып. 17. – С. 126-130.
3. Кирш, И.А. Изучение влияния ультразвуковой обработки на реологические свойства полимеров при их многократной переработке / И.А. Кирш, Т.И. Чалых, В.В. Ананьев, Д.А. Согрина, Д.А. Помогова // Пластические массы. – 2014. - №11-12. – С. 45-48.
4. Кирш, И.А. Регулирование физико-механических свойств вторичного полиэтилентерефталата путем химической и физической модификации / И.А. Кирш, Т.И.Чалых, В.В.Ананьев, Г.Е.Заиков // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. - т.18. - вып.7. - С.79-82.

MODIFICATION OF SECONDARY POLYOLEFIN COMPOSITIONS OF COPOLYMERS

Abstract

The article is devoted to the study of the influence of the copolymer on the structure and properties of polyolefin compositions in the process of multiple extrusion.

Key words: polymer, mixed polymer waste, copolymer, deformation and strength characteristics.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА СЕРНОКИСЛОТНОГО
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ВОССТАНОВИТЕЛЯ**

Е. Б. Годунов*, И. А. Кузнецова

ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет», г. Москва, Россия

*E-mail: gen22@mail.ru

Из литературных исследований установлено [1], что MnO_2 в разбавленных растворах серной кислоты не растворяется, а растворяется только в концентрированных растворах (что экономически и технологически не целесообразно использовать). Для использования разбавленных растворов серной кислоты целесообразно применять восстановители (в работе выбран органический восстановитель – этандиовая кислота – $H_2C_2O_4$).

Процесс растворения MnO_2 изучали в сернокислых растворах $H_2C_2O_4$ в диапазоне влияющих факторов ($0,01 \leq C(H_2C_2O_4) \leq 0,8$ н.; $293 \leq T \leq 353$ К; $\omega \approx 700$ мин⁻¹). Концентрация серной кислоты (H_2SO_4) во всех опытах постоянна – 0,2 н.

Полученные экспериментальные данные представляли в координатах доля растворенного оксида (α) – время (τ , мин.). Расчет кинетических параметров процесса растворения проводили путем анализа полученных данных в пакете MathCad 11.0 для расчета скорости процесса растворения (W , мин⁻¹) по уравнению кинетики гетерогенной реакции [2] (уравнение обратимой реакции первого порядка):

$$\alpha = \alpha_{\infty}(1 - \exp(-W\tau)), \quad (1)$$

где α – доля растворенного оксида, доли от ед.; α_{∞} – равновесная доля ионов Mn^{2+} в растворе при максимальном растворении оксида.

По полученным экспериментальным данным рассчитаны значения скорости процесса растворения (W) MnO_2 в зависимости от концентрации добавок $H_2C_2O_4$. Из зависимости $\lg W - \lg C(H_2C_2O_4)$ (рис. 1) предложена кинетическая модель процесса растворения: $\lg W = 0.56 + 0.7 \cdot \lg C(C_2H_2O_4)$, где порядок реакции по оксалат-ионам – 0,7.

С целью оценить характер кинетических или диффузионных затруднений, возникающих в процессе растворения MnO_2 , исследования проводили в температурном интервале 293...353 К. Расчет энергии активации (E_a) проводили по уравнению Аррениуса [2]. На основе полученных экспериментальных данных из анализа зависимости $\lg W - 1/T$ рассчитана энергия активации $E_a = 80 \pm 2$ кДж/моль.

Из полученных нами экспериментальных данных следует, что кинетическая модель процесса растворения MnO_2 с учетом влияния температуры имеет вид:

$$W = W^0 \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \frac{[HC_2O_4^-]}{[HC_2O_4^-] + K_2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

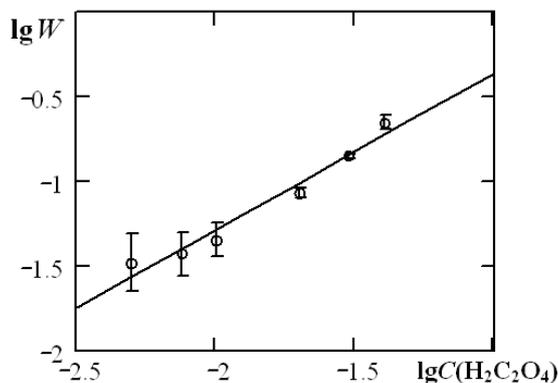


Рис. 1. Зависимость $\lg W - \lg C(H_2C_2O_4)$ при растворении MnO_2 .

Получена кинетическая модель, позволяющая рассчитывать скорость процесса растворения при одновременном присутствии этих параметров. Процесс растворения оксида протекает в кинетическом режиме. Наиболее вероятной лимитирующей стадией является диффузия ионов к поверхности оксида.

Литература

1. Godunov E.B., Izotov A.D., Gorichev I.G. Reactions of manganese oxides with sulfuric acid solutions studied by kinetic and electrochemical methods // *Inorganic Materials*. – 2017. – V. 53. – N 8. – P. 831–837.
2. Изотов А.Д., Горичев И. Г., Панкратов Д. В. Вероятностные и фрактальные принципы вывода уравнений кинетики гетерогенных процессов растворения оксидов // *Неорган. материалы*. – 2010. – Т. 46. – № 6. – С. 738–744.
3. Артамонова И.В., Горичев И.Г. Влияние процессов растворения карбонатов на электрохимическое и коррозионное поведение сталей / И.В. Артамонова, И.Г. Горичев. – М.: Наука, 2014. – 127 с.

IMPROVEMENT OF THE METHOD OF SULFURIC ACID LEACHING OF MANGANESE OXIDE USING A RESTORER

Abstract

The process of the effect of ethanedioic acid additives on the kinetics of dissolution of manganese (IV) oxide in sulfuric solutions was studied by kinetic methods. The modes of interaction are established.

Key words: sulfuric acid, ethanedioic acid, manganese oxide, kinetics of dissolution.

НЕТКАНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТЕХНОЛОГИИ ФИЛЬТРАЦИИ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ

Ю. А. Коледенкова, М. Г. Беренгартен

ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет», г. Москва, Россия

*E-mail: koledenkova@inbox.ru, berengarten@mail.ru

Проанализированы существующие нетканые материалы для использования при ликвидации нефтяных разливов. Существующие технологии фильтрации нефтесодержащих стоков обладают рядом существенных недостатков, таких как: малый ресурс сорбции, необходимость в частых регенерациях, ухудшение свойств сорбции после каждой регенерации, деформация и истирание загрузок, необходимость во вспомогательных условиях для эксплуатации (здание, отопление, автоматизация), ведущих к удорожанию системы в целом [1].

Одним из перспективных направлений является фильтрация на нетканых материалах, обладающих высокими сорбционными и коалесцентными свойствами, улучшающимися после каждой регенерации, высокой устойчивостью к температурным режимам, высокой физической устойчивостью к истиранию и деформации. В качестве объекта для подробного изучения выбран фильтрующий материал-сорбент «МЕГАСОРБ» на основе полипропиленовых волокон [2]. Сорбент представляет собой нетканый, волокнистый материал, выполненный в виде полотна, сформированного в единую, объемную гофрированную структуру из скрепленных между собой гидрофобных полимерных волокон.

Для испытаний нетканого материала «МЕГАСОРБ» был приготовлен модельный раствор нефтепродуктов по ГОСТ Р 51871-2002 из смеси бензола, изооктана и гексадекана в соотношении 25 : 37,5 : 37,5 (по массе). Исходное содержание нефтепродуктов составляло 12,38 мг/л.

Экспериментальная установка представляет собой емкость исходного раствора, установленную выше уровня фильтра для обеспечения самотечного режима фильтрации, корпус фильтра с фильтрующим материалом, позволяющий добавлять или убирать слои материала и емкость фильтрата. Время фильтрации фиксировалось на секундомер.

В табл.1 приведены результаты испытаний нетканого материала «МЕГАСОРБ», которые показали высокую эффективность очистки (до 98,62%), а также увеличение эффективности очистки с увеличением объема пропущенной воды. Массовая

концентрация нефтепродуктов определена согласно ПНД Ф 14.1:2.5–95 «Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИК-спектрометрии».

Таблица 1. Результаты испытания нетканого материала «МЕГАСОРБ»

Объем пропущенной воды, л	Концентрация нефтепродуктов в очищенной воде, мг/л	Эффективность очистки, %	Масса поглощенных нефтепродуктов, мг	Сорбционная емкость, мг нп/г сорбента
5	1,73	86,0	53,25	27,73
10	1,39	88,8	108,2	56,35
20	0,20	98,4	230,0	119,79
40	0,45	96,4	498,6	244,06
80	0,17	98,62	957,0	498,44

По итогам эксперимента был разработан быстросменный патронный фильтр, фильтрующий элемент которого выполнен на базе нетканых материалов.

Литература

1. Седлухо Ю. П. и др. Коалесценция: явления и методы реализации в технологии очистки сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения, 2002. №1. - С.57 - 68
2. Лакина Т.А.; Дегтярев В.А. сорбирующий материал для сбора нефти и нефтепродуктов, способ его получения. Патент РФ № 2166362, 2001

NON-WOVEN MATERIALS FOR OILY WASTE WATER

Abstract

It was analyzed the existing non-wovens materials for use in oil spill response. One of the promising directions is the filtering non-woven materials with high sorption and coalescence properties. The results of the study of filter material-sorbent "MEGASORB" on the basis of polypropylene fibers are given.

Key words: non-woven materials, filtration, sorption, elastic sorbents.

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий

УДК 541.64:547(538.141+1'128)

**КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ
СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ**

А. А. Ежова*, И. А. Грицкова

ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких химических технологий, г. Москва, Россия

*E-mail: anyakaa@yandex.ru

Синтез устойчивых полимерных суспензий с узким распределением по размерам является одним из актуальных направлений полимерной химии. Монодисперсные полимерные микросферы, содержащиеся в полимерных суспензиях, применяют в различных областях науки и техники: в качестве калибровочных эталонов в электронной и оптической микроскопии, светорассеивании, при счете аэрозольных частиц и малоугловой рефракции рентгеновских лучей, для определения размеров пор фильтров и биологических мембран, в качестве модельных коллоидных систем для изучения их реологии, стабильности, седиментации и т.д. [1].

Известные на сегодняшний день способы получения устойчивых монодисперсных полимерных микросфер являются технологически сложными, многостадийными, дорогостоящими и трудно воспроизводимыми [2, 3].

Простым и доступным способом получения монодисперсных полимерных микросфер, является гетерофазная полимеризация малорастворимых в воде мономеров в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ. В таких системах высокая агрегативная устойчивость функциональных полимерных микросфер обеспечивается за счет формирования прочного межфазного адсорбционного слоя на поверхности частиц с начальных стадий полимеризации за счет диффузии к границе раздела фаз нерастворимых в воде и несовместимых с полимером ПАВ в результате фазового распада в объеме частиц. В качестве таких ПАВ используют олигодиметилсилоксаны линейного и гребнеобразного строения, содержащие функциональные группы различной природы (карбоксильные, эпоксидные, аминогруппы) [4].

Использование олигодиметилсилоксанов различного строения с концевыми функциональными группами позволило получить устойчивые полистирольные

микросферы с узким распределением частиц по размерам ($D_w/D_n=1,01\div 1,06$) с диаметрами в интервале от 0,4 мкм до 1,0 мкм (рис.1).

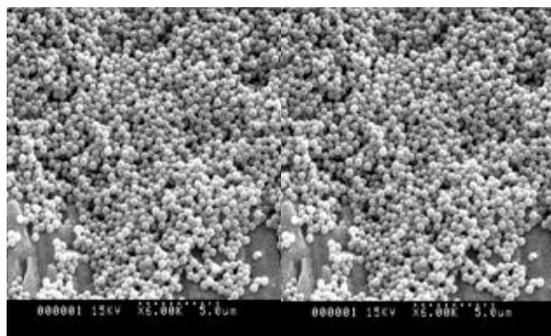


Рис. 1 Микрофотографии полученных полистирольных микросфер

Кроме того, в результате проведенных исследований синтезированы концентрированные полимерные суспензии с содержанием полимера ~33 %об. при концентрации кремнийорганического ПАВ менее 1мас.%, что на порядок меньше используемых водорастворимых ПАВ, что является экономически привлекательным, в том числе и для промышленности.

Литература

1. Грицкова И.А. и др. / Полимерные микросферы в диагностике // М. - 2004 г.
2. Пат. RU 2381235 С1 (Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН (ИБС РАН)) 05.09.2008.
3. Пат. RU 2459834 С1 (Общество с ограниченной ответственностью «Пента-91») 27.08.2012.
4. Shragin D.I. et al / Novel Approach to Synthesis of Monodisperse Polymeric Microspheres: Heterophase Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate in Presence of Water-Insoluble Functional PDMSs //Silicon. - 2015. - V. 7. - №2. - P. 217-227.

SILICON-ORGANIC COMPOUNDS AS STABILIZERS OF POLYMERIC SUSPENSIONS

Abstract

The work is dedicated to the synthesis of stable polymeric microspheres with a narrow size distribution in the presence of organosilicon surfactants. The use of functional oligodimethylsiloxanes of various structures as stabilizers made it possible to synthesize stable polymeric microspheres in the range of diameters 0.4 to 1.0 μm .

Key words: heterophase polymerization, organosilicon compounds, polymeric microspheres.

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ С УЛУЧШЕННЫМИ БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ

А.И. Ермилова^{1,2*}, О.Б. Ушакова¹, Е.В. Калугина²

¹ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких
химических технологий, г. Москва, Россия

²ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», Москва, Россия

*E-mail: ermilovasandra@gmail.com

Полимерные трубы для использования в сетях горячего водоснабжения и отопления обладают целым рядом преимуществ по сравнению со стальными и полимерно-алюминиевыми трубами (например, длительный срок службы ввиду отсутствия коррозии, возможность производства гибких длинномерных отрезков большого диаметра). В настоящее время на рынке РФ представлен широкий ассортимент как отечественных, так и зарубежных полимерных труб различного диаметра и целевого назначения. Однако у трубопроводов из пластмасс, эксплуатирующихся при повышенных температурах, есть один существенный недостаток – увеличение газопроницаемости симбатно повышению температуры.

Решение этой проблемы может быть достигнуто путем применения многослойной конструкции трубы с нанесением барьерного слоя на основе смеси полиамида-6 (ПА-6) с малеинизированным полиэтиленом (МаПЭ), наполненным органомодифицированным монтмориллонитом (ОМТ) - ПА-6+МаПЭ+ОМТ.

Анализ эксплуатационных свойств ПА-6+МаПЭ+ОМТ показал, что качество разработанного полимерного композиционного материала значительно превосходит немодифицированную смесь ПА-6+МаПЭ. При этом отмечено улучшение физико-механических свойств, а также, что важно для тепловых труб, повышение деформационной теплостойкости.

Наиболее широко используемый в качестве барьерного материала сополимер этилена и винилового спирта (СЭВС) обладает высокими барьерными свойствами только при низких температурах, с увеличением температуры во влажной среде его барьерные свойства снижаются.

Введение в состав композита органоглины приводит к значительным изменениям морфологии материала, как в объеме, так и на поверхности. Проведённые исследования показали, что вследствие введения ОМТ в материале формируется более плотная регулярная структура (рис.1 а, б). Важно отметить, что дополнительным фактором,

приводящим к значительному увеличению барьерных свойств материала, является образование полукристаллических образований из ПА-6 (рис.1 в), формирующихся вокруг частиц ОМТ (т.н. «шиш-кебаб» структуры).

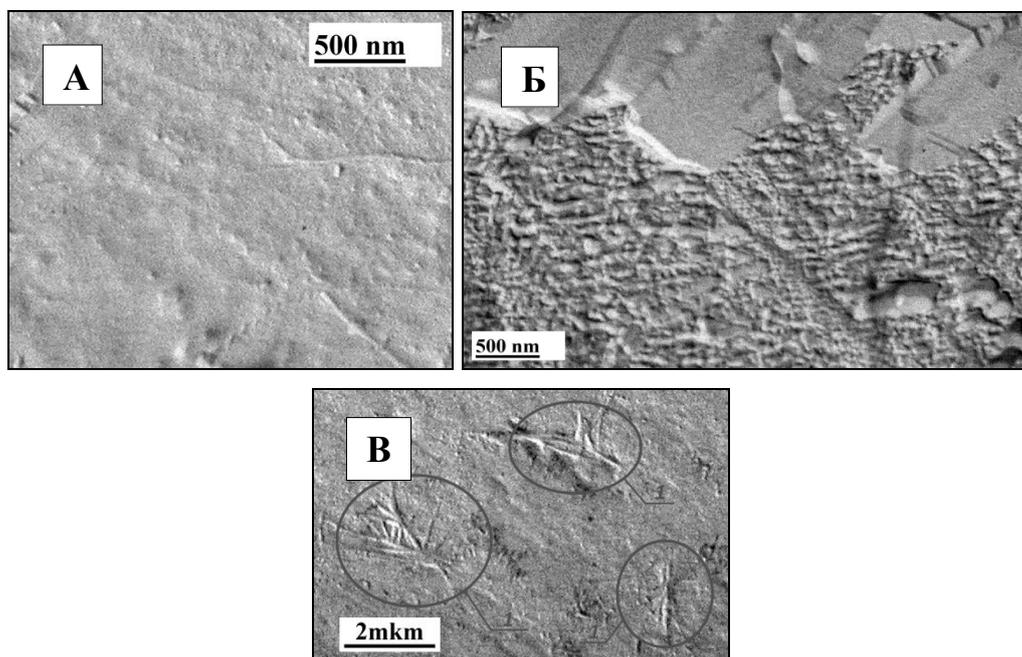


Рис.1. Микрофотографии скола образцов ПА-6+МаПЭ (А) и ПА-6+МаПЭ+ОМТ (Б, В) с напыленной угольной репликой

Испытания образцов труб РЕХа показали, что использование в качестве барьерного слоя полимерного композиционного материала на основе ПА-6+МаПЭ+ОМТ снижает проницаемость трубы по кислороду на 75%.

Согласно представленным результатам исследований высокие физико-механические и барьерные свойства, а также способность к эксплуатации при повышенных температурах позволяет рассматривать ПА-6+МаПЭ+ОМТ в качестве барьерного слоя для труб РЕХа, используемых в тепловых сетях.

POLYMER NANOCOMPOSITE MATERIAL WITH IMPROVED BARRIER PROPERTIES

Abstract

A study of the performance and gas barrier properties of polymeric composition based on montmorillonite organomodified (OMT) polyamide-6 for use as a barrier layer for polymer pipes of hot water.

Keywords: organomodified montmorillonite (OMT), permeability, polyamide-6.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ПРОИЗВОДСТВА ЦИКЛОГЕКСАНОНА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

М. А. Маевский, А. К. Фролкова

*ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких
химических технологий, г. Москва, Россия*

*E-mail: markhirurg@list.ru, frolkova@gmail.com

Циклогексанон является важным продуктом основного органического синтеза, на основе которого получают адипиновую кислоту, капролактамы, полиамиды нейлона-6 и нейлона-66 [1]. Несмотря на то, что промышленным методом получения данного соединения является окисление циклогексана (двухстадийный метод), в последнее время разрабатывается одностадийный метод (из циклогексена), характеризующийся более мягкими условиями проведения реакции, а также отсутствием побочных продуктов (циклогексанола) [2]. В литературе рассматривается несколько растворителей для проведения данной реакции: ацетонитрил, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА). Анализ возможности разделения реакционной смеси, содержащей ацетонитрил, выявил следующие недостатки: сложная фазовая диаграмма системы; потери катализатора; невозможность полного выделения целевого продукта.

Целью настоящей работы является оценка возможности разделения реакционных смесей производства циклогексанона в присутствии полярных растворителей: ДМСО, ДМФА и ДМАА. Методом исследования является математическое моделирование с применением современного программного продукта компании AspenTechnology.

На первом этапе исследованы фазовые равновесия (жидкость-пар, жидкость-жидкость) в четырехкомпонентных системах вода – циклогексен – циклогексанон – растворитель и выявлены термодинамические ограничения на процесс ректификационного разделения. Результаты показали (рисунок 1), что в случае систем с ДМСО и ДМАА диаграмма парожидкостного равновесия характеризуется более простой структурой (содержит два бинарных азеотропа, одну область дистилляции), что позволяет на одной из стадий отделить растворитель с каталитической системой и вернуть его на стадию химического превращения. Наличие широкой области двухфазного расслаивания (область затонирована на рисунке 1) позволяет разделить оставшуюся трехкомпонентную смесь с применением комплекса, основанного на сочетании ректификации и расслаивания.

В случае системы с ДМФА (диаграмма содержит три бинарных азеотропа, двухмерное сепаратрическое многообразие, две области дистилляции) такое разделение возможно для крайне ограниченной области составов исходной смеси. Кроме того температура кипения циклогексанона выше чем у ДМФА, и, следовательно, могут возникнуть проблемы с отделением каталитической системы от продукта.

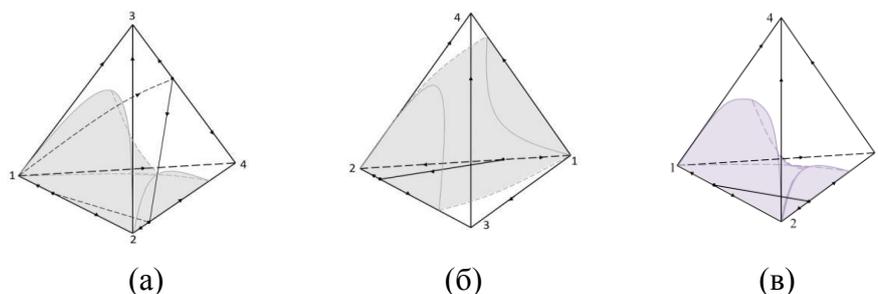


Рисунок 1. Структура фазовой диаграммы системы циклогексен (1) – вода (2) – циклогексанон (3) – растворитель (4): (а) – ДМФА; (б) – ДМСО; (в) - ДМАА

Альтернативным методом разделения реакционных смесей может быть автоэкстрактивная ректификация, в которой растворители являются разделяющими агентами. Расчет относительной летучести пар компонентов вода – циклогексанон и циклогексен – вода показал, что в присутствии всех растворителей возможно выделение воды и циклогексена из реакционной смеси, причем селективность ДМСО и ДМАА по сравнению с ДМФА выше в 1,5-2 раза.

Проведен синтез схем с применением двух специальных методов разделения: сочетание ректификации и расслаивания и автоэкстрактивной ректификации.

На основе полученных результатов предложено заменить ацетонитрил одним из двух растворителей: диметилсульфоксидом или диметилацетамидом. Структуры схем разделения, статические параметры работы ректификационных колонн, а также параметры уравнения NRTL, адекватно описывающие два типа равновесий, могут быть использованы в дальнейшем при разработке реакционного узла или всей технологической схемы процесса получения циклогексанона.

Литература

1. А.К. Фролова, М.А. Маевский, и др. Химическая технология, 2017, Т.18, №6, С. 242-253.
2. О.Н. Темкин, Л.Г. Брук, Е.А. Кацман, и др. Кинетика и катализ, 51, 5, 715-727 (2010).

EVALUATION OF POSSIBILITY OF MIXTURE FORMED IN THE PRODUCTION OF CYCLOHEXANONE IN THE PRESENCE OF VARIOUS SOLVENTS SEPARATION

Abstract

The process of obtaining cyclohexanone by oxidation of cyclohexene is being developed now. The search for solvents for this reaction is an important task. In present work the alternative solvents: dimethylsulfoxide, dimethylformamide, dimethylacetamide have been proposed. Phase diagram of system water – cyclohexene – cyclohexanone – solvent was studied and separation flowsheets were proposed.

Key words: cyclohexanone, cyclohexene, solvents, liquid-liquid and vapor-liquid equilibrium, phase diagram, separation.

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-N-
ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO₂ - НОВЫЕ
МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

О. И. Тимаева*, И. И. Пашкин, Г. М. Кузьмичева, И. П. Чихачева

*ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких
химических технологий, г. Москва, Россия*

*E-mail: gertrudejames@mail.ru

В последние годы научный и прикладной интерес вызывают композиционные гидрогели, где органическим компонентом является полимер, образующий непрерывный трехмерный каркас с молекулами воды в порах, а роль второй фазы выполняют объекты разной природы, благодаря которым гидрогели проявляют функциональные свойства. Особое внимание привлекают к себе композиционные гидрогели на основе поли-N-винилкапролактама (ПВК) - водорастворимого, нетоксичного, биосовместимого полимера - с включенными компонентами разной природы (например, с альгинатом кальция, включенными стволовыми клетками и т.д.), которые находят применение в биомедицинских областях [1].

Композиционные гидрогели, где в качестве компонента выступают неорганические наночастицы диоксида титана (НДТ), в перспективе могут представлять новые материалы медицинского назначения широкого действия, благодаря уникальному сочетанию функциональных свойств НДТ ((фото)каталитические, бактерицидные и др. свойства). Цель работы – получение и характеристика свойств нового композиционного гидрогеля НДТ/ПВК.

Композиционные гидрогели НДТ/ПВК получены золь-гель технологией в присутствии ПВК и сшивающего агента тетраэтоксисилана с добавлением 0.25 вес.% порошка НДТ (коммерческий образец Hombifine N со структурой нано-анатаза).

Гидрогель ПВК имеет пористую трехмерную структуру со средними размерами пор 1362 нм и «стенками» пор размером 242 нм. Структура композиционного гидрогеля НДТ/ПВК представлена порами с меньшими размерами (~300 нм), чем для гидрогеля ПВК. Пористость полученных гидрогелей ПВК и НДТ/ПВК обусловлена присутствием воды в процессе гелеобразования. Наночастицы НДТ в гидрогеле НДТ/ПВК имеют меньший размер кристаллитов (54(3) Å) по сравнению с размерами исходного Hombifine N (78(4) Å) и расположены на стенках пор гидрогеля с монодисперсным распределением (в первом приближении) в объеме НДТ/ПВК.

Присутствие НДТ в композиционном гидрогеле НДТ/ПВК увеличивает его способность к набуханию в воде по сравнению с гидрогелем ПВК, который набухает на 540% за 196 часов, а НДТ/ПВК - на 1007% за 498 часов до постоянного веса. Все полученные гидрогели ПВК и НДТ/ПВК характеризуются высокой жесткостью и не разрушаются в процессе набухания.

Для исследования барьерных свойств полученных гидрогелей ПВК и НДТ/ПВК проведен микробиологический тест в отношении микроорганизмов *Staphylococcus aureus* в Институте хирургии им. А.В. Вишневского по методике, представленной в [2]. Гидрогели ПВК и НДТ/ПВК с толщиной 5 мм имеют высокую резистентность к проникновению микроорганизмов: за время инкубации микроорганизмы не проникли сквозь толщу гидрогелей. По окончании инкубационного периода в течение 24 часов в анаэробных условиях (37°C) толщина гидрогелей уменьшилась из-за фазового перехода «клубок-глобула», т.е. при достижении этой температуры в ПВК начинают доминировать гидрофобные взаимодействия и гель «сжимается». При этом он «выдавливает» определенное количество воды, присутствующей в нем в результате синтеза.

Представленные свойства гидрогелей ПВК и НДТ/ПВК могут быть использованы при разработке материалов для биомедицинских применений: адресная доставка лекарств (набухание гидрогелей в растворах лекарственных веществ), раневые покрытия (барьерные свойства) и др.

Литература

1. Prabakaran, M., Grailer, J.J., Steeber, D.A., Gong, S. Stimuli-responsive chitosan-graft poly(N-vinylcaprolactam) as promising material for controlled hydrophobic drug delivery // *Macromolecular Bioscience*. – 2008. – Vol. 8. – P. 843–851.
2. Tomic, S.L., Micic, M.M., Dobic, S.N., Filipovic, J.M., Suljovrujic, E.H. Smart poly(2-hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid) hydrogels for biomedical application // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2010. – Vol. 79. – P. 643-649.

NEW COMPOSITE HYDROGELS BASED ON POLY(N-VINYLCAPROLACTAM) WITH NANOPARTICLES TiO₂

Abstract

For the first time poly(N-vinylcaprolactam) (PVCL) and nano-titania/PVCL hydrogels have been obtained. Swelling and barrier properties of received hydrogels were investigated.

Key words: hydrogels, poly(N-vinylamides), nano-titania, biomedical application.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КОМПЛЕКСА
ПАРААМИНОСАЛИЦИЛАТА ОЛИГОГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА С
ГИДРОКСИПРОПИЛ- В –ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ**

В. С. Тюкова*, И. П. Седишев, С. А. Кедик

*ФГБОУ ВО «Московский технологический университет», Институт тонких
химических технологий, г. Москва, Россия, ЗАО «Институт фармацевтических
технологий», г. Москва, Россия*

*E-mail: sk-vika@yandex.ru

Коллективом авторов [1] были получены салициловые производные олигогексаметиленгуанидина, которые могут быть использованы в качестве биоцидных средств. Продукты охарактеризованы по степени замещения, содержанию хлора, а также по растворимости в воде. Проведены предварительные биологические исследования, которые показали активность соли парааминосалицилата олигогексаметиленгуанидина (ПАСК ОГМГ) в отношении *Mycobacterium smegmatis* [2]. Также получен клатратный комплекс ПАСК ОГМГ с гидроксипропил-β-циклодекстрином (ГПβЦД) методом сорастворения [3], который позволяет увеличить растворимость в воде соли ПАСК ОГМГ и тем самым расширяется возможная область применения продукта.

В данной работе представлены результаты исследования фазового состояния полученного продукта клатратного комплекса ПАСК ОГМГ с ГПβЦД методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В качестве образцов сравнения исследовали исходные компоненты натриевую соль ПАСК, ОГМГ гидрохлорид, ГПβЦД, а также физическую смесь соли ПАСК ОГМГ с ГПβЦД, полученную в том же мольном соотношении, что и клатратный комплекс.

Термограммы ДСК регистрировали в диапазоне температур от 50 до 330 °С на дифференциальном сканирующем калориметре “DSC204 F1 Phoenix” фирмы “NETZSCH” (Германия) в потоке аргона со скоростью нагрева 10 °С/мин. На рис. 1. представлены термограммы ДСК исходных компонентов натриевой соли ПАСК, ОГМГ гидрохлорида, ГП-β-ЦД. На рис. 2. представлены термограммы ДСК продуктов.

На терм. 1 наблюдается узкий эндотермический пик, при температуре 153 °С, характеризующий плавление ПАСК-Na, а также эффекты при температуре выше 180 °С, которые вероятно соответствуют декарбоксилированию ПАСК. На терм. 2 в области 70 °С наблюдается ступень стеклования характерная для ОГМГ-HCl. На термограмме 3 в области 240 °С наблюдается ступень стеклования характерная для ГПβЦД. На терм. 4. наблюдается эндотермический пик при температуре 250 °С, характеризующий термодеструкцию вещества, которая следует за ступенью стеклования при температуре 225 °С. На терм. 5. соответствующей соли ПАСК-ОГМГ наблюдается две ступени стеклования при температуре 70 °С и при 228 °С, а также эндотермический пик, характеризующий термодеструкцию вещества. На терм. 6. смеси

компонентов соли ПАСК-ОГМГ и ГПβЦД наблюдается как ступень стеклования соли ПАСК-ОГМГ при температуре 70°C, так и ступень стеклования ГПβЦД при температуре 240°C.

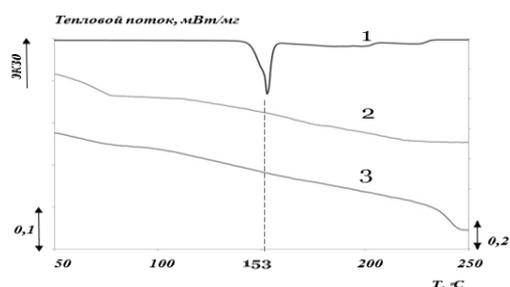


Рис. 1. Термограммы ДСК исходных компонентов: 1-ПАСК-Na, 2-ОГМГ-НСl, 3-ГПβЦД

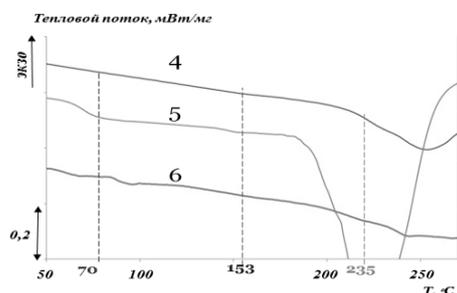


Рис. 2. Термограммы ДСК продуктов: 4-клатратный комплекс ПАСК-ОГМГ с ГПβЦД, 5-ПАСК-ОГМГ, 6-физическая смесь ПАСК-ОГМГ с ГПβЦД

Можно сделать вывод, что в результате химической модификации натриевой соли ПАСК с образованием соли ПАСК-ОГМГ происходит изменение фазового состояния с кристаллического, характерного для ПАСК, на аморфное. Кроме того, стоит отметить, что термическая стабильность клатратного комплекса ПАСК-ОГМГ с ГПβЦД значительно выше, чем для ПАСК-ОГМГ.

Литература

1. Кедик С.А., Седишев И. П., Рудакова Е. С. Технология получения салициловых производных олигогексаметиленгуанидина и исследование параметра растворимости. М.: Издательство «Олимп», 2016. С.512-517.
2. Кедик С. А., Исайкина П. М., Аскретков А. Д., Седишев И.П., Панов А.В. и Рудакова Е.С. Получение комплексов олигогексаметиленгуанидина с пара-аминосалициловой кислотой и изучение их свойств. Бутлеровские сообщения 2016. Т.46.№6. С.63-67.
3. Рудакова Е.С., Тюкова В.С., Третьяк Д.А., Аскретков А.Д., Исайкина П. М., Седишев И.П., Панов А.В., Кедик С.А. Получение комплекса парааминосалицилата олигогексаметиленгуанидина с 2-гидроксипропил-β-циклодекстрином. Тезисы докладов Юбилейных научных чтений, посвященных 120-летию со дня рождения проф. Н.А. Преображенского, 2016. С.95-96.

THE ESTABLISHMENT PHASE STATE OF THE COMPLEX PARAAMINOSALICYLIC OLIGOGIDROAMNIONA WITH HYDROXYPROPYL - B -CYCLODEXTRIN

Abstract

This paper presents the results of a study of the phase state of the product obtained clathrate complex PASK OGMG with HPβCD by differential scanning calorimetry (DSC). As examples of comparison examined the original components of the sodium salt of PASK, OHMG hydrochloride, HPβCD and physical mixture of salt PASK OGMG with HPβCD obtained in the same molar proportion as clathrate complex.

Key words: differential scanning calorimetry, paraaminosalicylic oligogidroamniona, hydroxypropyl - β -cyclodextrin.

**ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ПУТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА И
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ-ЦИРКОНИЯ**

В. Е. Федорова

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
г. Новосибирск, Россия*

*E-mail: lerynchik1995@mail.ru

Синтез-газ может использоваться в качестве как источника водорода для топливных элементов, так и как сырья для синтеза ценных химических продуктов. Процесс углекислотной конверсии метана (УКМ):



привлекает значительное внимание благодаря возможности получения синтез-газа с отношением H_2/CO близким к единице, который является благоприятным сырьем для производства в том числе жидких углеводородов в синтезе Фишера-Тропша [1].

Актуальность данной работы обусловлена тем, что процесс является одним из способов одновременной утилизации метана и CO_2 , являющихся так называемыми парниковыми газами [2]. Как известно, дешёвые никель-содержащие катализаторы обладают высокой активностью в реакции УКМ, но быстро дезактивируются из-за закоксовывания. Нанесение Ni на оксидную матрицу с высокой подвижностью кислорода, такой, как сложный оксид CeZrO_2 со структурой флюорита, способствует газификации предшественников кокса и обеспечивает высокую дисперсность металлического Ni, увеличивая стабильность и активность катализатора [3]. Новизна настоящего проекта связана, в том числе, и со способом приготовления таких катализаторов в сверхкритических спиртах в непрерывном режиме, в результате чего образуются катализаторы высокой степени однородности. Синтез в сверхкритических спиртах включает в себя легкость масштабирования процесса, тем самым являясь крайне привлекательной технологией получения наноматериалов с контролируемыми свойствами. Целью данного проекта является приготовление и изучение каталитических свойств наноматериалов на основе Ni-содержащих оксидов церий-циркония, полученных в среде сверхкритического изопропанола, в реакции УКМ.

Приготовленные катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов, включая РФА, ПЭМ, РФЭС. Была подробно изучена реакция

УКМ на катализаторе 5% Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ в установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре 500 - 800°C и времени контакта от 5 до 15 мс. Были получены данные о конверсиях CO₂ и CH₄, выходах H₂ и CO в зависимости от температуры, времени контакта и состава исходной реакционной смеси. Рассчитанные порядки реакции по метану и по CO₂ составили 1 и 0, видимая энергия активации - около 110 кДж/моль. Кроме того, была изучена стабильность работы катализатора в реакции УКМ в течение 40 часов при времени контакта 10 мс и температуры 700°C (рисунок 1).

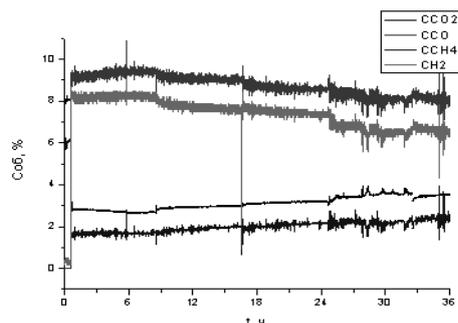


Рис. 1. Стабильность катализатора 5 вес.% Ni/ Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ в реакции УКМ. Условия: $\tau=10$ мс, $T=700^\circ\text{C}$.

В дальнейшем планируется детальное исследование механизма УКМ и оптимизация состава и структуры катализаторов данного типа.

Литература

1. Y.H. Hu, Ruckenstein E CO₂ reforming of CH₄//Adv. Catalysis.-2004.-N.48.-P. 297.
2. Bradford M.C.J., Vannice M.A.//Catalysis Review.—Science Engineering.-1999.-N.41(1)-P.1–42.
3. Sadykov V.A, Kuznetsova T.G, Alikina G.M, et. al. //Catalysis Today. 2004. V.93-95. P.45-53.

PRODUCTION OF SYNTHESIS GAS BY METHANE DRY REFORMING USING NICKEL-CONTAINING CATALYSTS BASED ON CERIA-ZIRCONIA

Abstract

Kinetic studies of the Ni-based oxide in the methane dry reforming reaction over Ni-based ceria-zirconia were performed. The catalyst was prepared in supercritical iso-propanol and characterized by means of XRD, TEM, XPS. The detailed kinetic experiments including stability tests were conducted and reaction order and activation energy were measured.

Key words: syngas, methane dry reforming, nickel, ceria-zirconia.

СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ДИГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ 9-АКРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

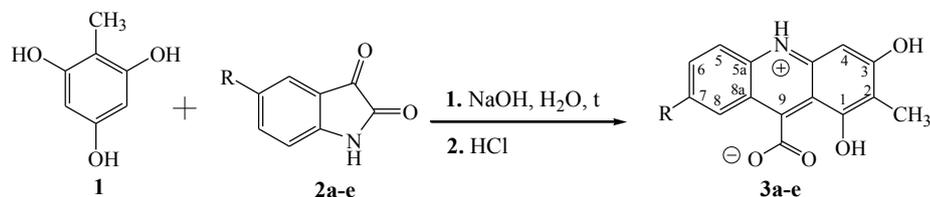
В. В. Мелешенкова*, Д. Н. Кузнецов

ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина», г. Москва, Россия

*E-mail: occd@mail.ru

Разработка технологической схемы получения 2,4,6-тригидрокситолуола (метилфлороглуцин, МФГ) из демилитаризованного 2,4,6-тринитротолуола, извлекаемого из снятых с вооружения боеприпасов (Лаб. №18 ИОХ РАН), позволила в разы снизить его стоимость и сделала доступным реагентом для синтеза коммерчески привлекательных карбо- и гетероциклических соединений [1,2].

В настоящей работе впервые приведены результаты исследования синтеза 1,3-дигидроксиакридин-9-карбоновых кислот, реакцией Пфитцингера с использованием в качестве субстрата МФГ. Взаимодействие МФГ **1** с рядом функциональнoзамещенных изатинов **2a-e** проводили при кипячении в присутствии водного раствора гидроксида натрия в течение 4 часов, выход целевых продуктов существующих в виде цвиттер-ионов составил 25-97 %.

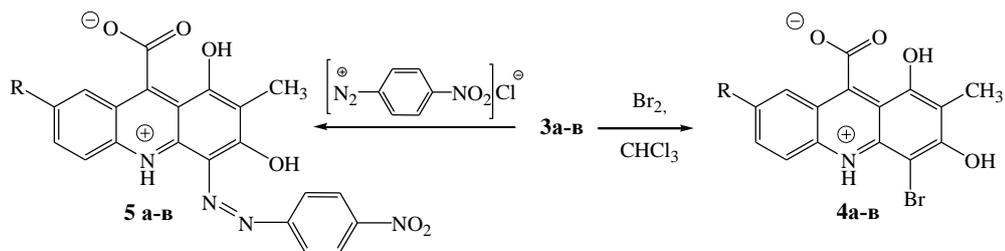


Где: **2,3a** R = H; **6** R = Br; **в** R = CH₃; **г** R = Cl; **д** R = I; **е** R = F; **2ж** R = NO₂; **3ж** R = OH

В ходе исследования было показано, что кипячение 5-нитроизатина **2ж** и МФГ **1** в водном растворе гидроксида натрия в течение 4 часов вследствие протекания побочной реакции нуклеофильного замещения приводит к получению 1,3,7-тригидрокси-2-метилакридин-9-карбоновая кислота **3ж**.

С целью изучения синтетического потенциала, неописанных ранее 1,3-дигидрокси-2-метилакридин-9-карбоновых кислот, нами были исследованы реакции электрофильного замещения: реакции бромирования и азосочетания.

Реакцию бромирования проводили прибавлением к суспензии соединений **3a-в** в хлороформе порциями Br₂ и далее реакционную массу кипятили до прекращения выделения паров HBr. Выход продуктов бромирования **4a-в** составил 64-84%.



Где: **3,4,5 а** R = H; **б** R = Br; **в** R = CH₃

Реакция азосочетания соединений **3а-в** протекает в водно-щелочной среде в течение 3 часов с последующим подкислением реакционной массы водным раствором соляной кислоты до pH 6-7. Выход продуктов азосочетания составил 50-60%.

Структуры всех синтезированных неописанных ранее 13 соединений охарактеризованы данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР (включая ее двумерные гетероядерные методики {¹H-¹³C} НМВС), ИК и УФ-vis – спектроскопии, масс-спектрометрии.

Анализ ЭСП синтезированных соединений позволил выявить характер и уровень влияния заместителей на положение, и интенсивность характеристических полос поглощения. Результаты компьютерного скрининга биофизических характеристик, биологической активности и острой токсичности полученных соединений позволяют сделать вывод о перспективности изучения синтезированных продуктов в качестве химико-фармацевтических препаратов или в схемах фрагментарно-ориентированного дизайна перспективных лекарственных средств.

Литература

1. Пат. РФ 2292329. Способ получения 2,4,6-тригидрокситолуола / Шевелев С.А., Шахнес А.Х, Воробьев С.С. № 2005131590/04; заявл. 12.10.2005; опубл. 27.01.2007
2. Bobylev S.S., Kobrakov K.I., Kuznetsov D.N., Ruchkina A.G., Fakhrutdinov A.N. // Russ. J. Org. Chem. 2015, 51, 1603

SYNTHESIS, CHEMICAL AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF SOME NEW DIHYDROXY DERIVATIVES OF ACRIDINE-9-CARBOXYLIC ACIDS

Abstract

The data on the synthesis, structure and chemical properties new 1,3-dihydroxyacridine-9-carboxylic acids obtained by the Pfitzinger reaction from methylphloroglucinol are presented. The potential pharmacokinetic properties of synthesized compounds have been determined by computer simulation methods.

Key words: methylphloroglucinol, Pfitzinger reaction, 1,3-dihydroxyacridine-9-carboxylic acids.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧАСТИЦ СЕЛЕНА НА МОРФОЛОГИЮ
МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК**

В. В. Кузьменко*, И. Е. Станишевская, Я. М. Станишевский, Або Луай Кура
ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов», Институт Биохимический
Технологии и Нанотехнологии, г. Москва, Россия

*E-mail: kuzmenko.valeria@gmail.com

Особенностью нано- и микроразмерных носителей является уникальная проникающая способность через клеточные мембраны. Также размером частиц определяется характер взаимодействия с белками, ДНК и РНК. Селен – микроэлемент организма, входящий в состав глутатионпероксидазы. Селенопротеины вызывают клеточный апоптоз в клетках и ингибируют ангиогенез. Эти эффекты использовали в химиотерапии на ранней стадии канцерогенеза [1]. Доза и форма селена являются определяющими факторами его биологической активности и токсичности. Описано влияние частиц селена некоторые культуры [2], и данное исследование направлено на изучение эффектов, вызываемых у мезенхимальных стволовых клетках (МСК). Выявлено, что некоторые частицы способны вызывать ошибки в делении МСК, которые могут стать причиной возникновения опухолевых заболеваний.

Коллоидные частицы селена получали методом восстановления аскорбиновой кислотой селенистой кислоты. Размер оценивали методом кросс-корреляции фотонов. Культуры МСК были выделены из плаценты ферментативным методом. Суспензию частиц в концентрациях 0,005 мг/мл и 0,01 мг/мл добавляли в культуральную среду. Изменения морфологии наблюдали с помощью светового микроскопа. Размеры полученных частиц селена лежали в диапазоне около 6000 нм, при дополнительной стадии центрифугирования от 700 нм до 1200 нм, со стадией фильтрования от 500 нм до 1000 нм.

Частицы селена в группах 500-1000 нм и 700-1200 нм, вызывали схожие эффекты: замедленную пролиферацию клеток, уменьшение численности клеток, единичный апоптоз (рис.1.).

В культуре с частицами 500-1000 нм обнаруживались крупные конгломераты частиц с белками МСК. Группы клеток, подвергшиеся экспозиции с частицами селена более 6000 нм, некротизировали в течение получаса. Таким образом, в результате работы было доказано, что с увеличением концентрации частиц селена МСК учащаются встречаемость морфологических изменений: дифференцировка клеток, апоптоз клеток.

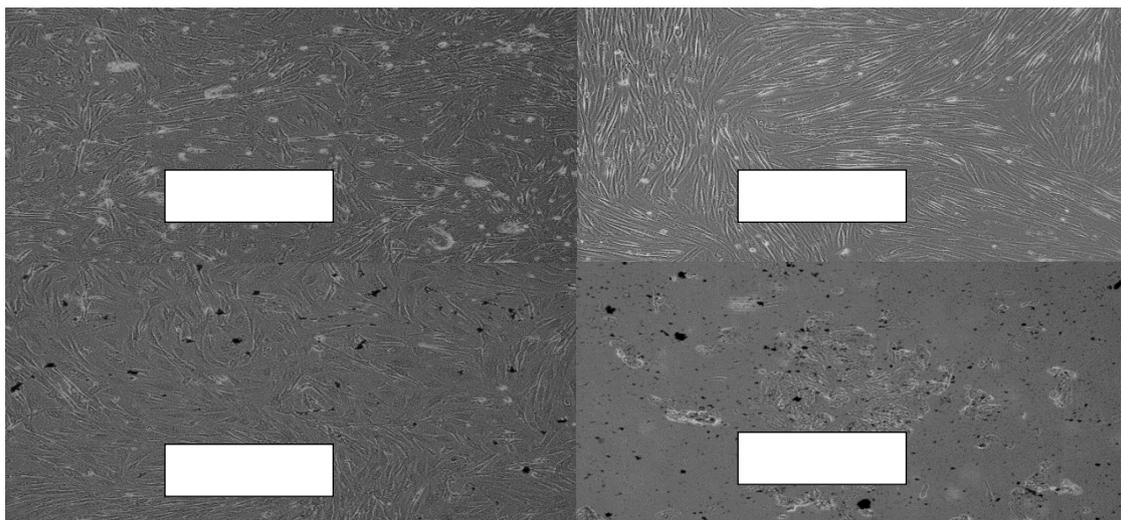


Рис.1. Культура клеток контрольная, с частицами селена размерами 500-1000 нм и 700-1200 нм 4-ый день пассирования, 6000 нм – 30 мин экспозиции.

В ходе исследований установлено, что частицы селена с минимальным размером 500 нм и в минимальной дозе 0,005 мг/мл вызывают токсический эффект: снижение пролиферативной активности, единичны изменения в морфологии.

Литература

1. Zhao S. et al. Redox-responsive mesoporous selenium delivery of doxorubicin targets MCF-7 cells and synergistically enhances its anti-tumor activity// Acta Biomater. 2017. № 54. P. 294-306.
2. Cremonini E. et al. Biogenic selenium nanoparticles: characterization, antimicrobial activity and effects on human dendritic cells and fibroblasts// Microbial Biotechnology. 2016. V. 9. P. 758–771.
3. Xujie L. et al. Influence of Silver Nanoparticles on Osteogenic Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells/ J. Biomed. Nanotechnol. 2014, Vol. 10, No.7.P. 1277–1285.

DEVELOPING OF INFLUENCE OF SELENIUM PARTICLES ON THE MORPHOLOGY OF MESENCHYMAL STEM CELLS

Abstract

Promising way of delivering drugs to the target organ - conjugation particles with medicaments. Selenium - an element with antitumor activity in glutathione peroxidase, but the effect of selenium on health cell cultures is unclear. It found, that some particles are capable of causing errors in the division of mesenchymal stem cells (MSCs), which can cause tumor diseases. Selenium particles in the 500-1000 nm and 700-1200 nm groups caused similar effects in MSC culture: delayed cell proliferation, a decrease in the number of cells, and a single apoptosis. Cell groups exposed to selenium particles over 6000 nm were necroticized within half an hour.

Key words: selenium particles, mesenchymal stem cells.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ИММУНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В. В. Панченко,* А. М. Стойнова, Я. М. Станишевский, П. В.Маков

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

*E-mail: stoinova17@mail.ru

Функционализированные наночастицы золота с контролируемыми геометрическими и оптическими свойствами являются предметом интенсивных исследований и применений в биомедицине, включая геномику, иммунологические анализы, клиническую химию, лазерную фототерапию раковых клеток и опухолей, целенаправленную доставку лекарств, ДНК и антигенов, оптическое биоизображение и мониторинг клеток и тканей с использованием современных систем обнаружения [1]. Известно, что золото является инертным металлом, его активность проявляется в качестве катализатора в форме наночастицы [2].

В наших исследованиях наночастицы золота нашли широкое применение в иммунохроматографических анализах, используя там в качестве меток [3]. Исследованный образец мигрирует вдоль тест-полоски под действием капиллярных сил. Если образец содержит требуемое соединение то, когда образец проходит через поглощающее устройство, происходит связывание данного соединения с конкретными антителами, мечеными коллоидным золотом, сопровождающееся образованием комплекса антиген-антитело. Коллоидный препарат участвует в реакции конкурентного связывания с иммобилизованным в тестовой зоне антигеном (гаптен, конъюгированный с белковым носителем, обычно используется для иммобилизации при обнаружении соединений с низкой молекулярной массой). Если концентрация антигенов в образце выше порогового уровня, то конъюгат не имеет вакантных валентностей для взаимодействия в тестовой зоне; окрашенная полоса, соответствующая образованию комплекса, не наблюдается. Если образец не содержит требуемого соединения или его концентрация ниже порогового уровня, антиген, иммобилизованный в тестовой зоне полосы, реагирует с антителами на поверхности коллоидного золота, что приводит к образованию окрашенной полосы. По мере того, как фронт жидкости движется дальше, частицы золота с иммобилизованными антителами, которые не реагируют с антигеном в тестовой зоне полосы, связываются с антиспецифическими антителами в контрольной зоне тест-полоски. Появление окрашенной полосы в контрольной зоне свидетельствует о достоверности процедуры тестирования и диагностической активности компонентов

системы. Результат отрицательного тестирования, появление двух окрашенных полос (в зоне тестирования и контрольной зоне) указывает на то, что образец не содержит антигена или его концентрация ниже по сравнению с пороговым уровнем.

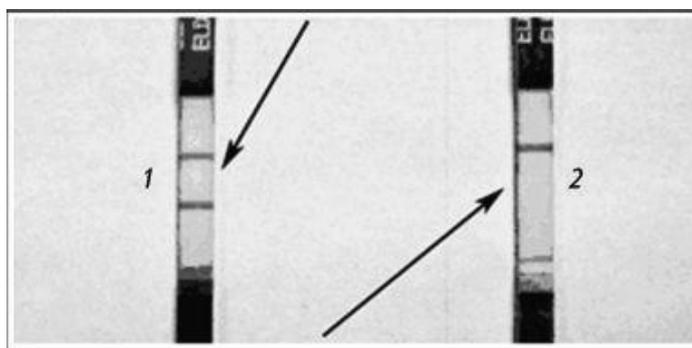


Рисунок 1. Положительный (1) и отрицательный (2) результаты иммунохроматографического анализа

Положительный результат теста, появление единственной окрашенной полосы в контрольной зоне свидетельствует о том, что концентрация антигена выше пороговой концентрации (рис.1).

Литература

1. L.A. Dykman and N.G. Khlebtsov, Gold Nanoparticles in Biology and Medicine: Recent Advances and Prospects; 2011 Apr-Jun; 3(2): 34–55.
2. Wang G., Stender A.S. Influence of gold nanorod geometry on optical response. *Analyst*. 2010; 135:215–221.
3. Liu X., Dai Q., Austin L. A one-step homogeneous immunoassay for cancer biomarker detection using gold nanoparticle probes coupled with dynamic light scattering. *Am. Chem. Soc.* 2008; 130:2780–2782.

APPLICATION OF GOLD NANOPARTICLES IN BIOLOGY AND MEDICINE

Abstract

Functional gold nanoparticles are actively used in various studies, such as, immunological assays, optical bioimages, clinical chemistry. We use the gold nanoparticles in immunochromatographic analyzes. This method is aimed at detecting markers of various dangerous diseases.

Key words: gold nanoparticles, immunoassay, immunochromatographic assay.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
УДК 621.039.3

**ПЕРСПЕКТИВНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ БОРА**

П. И. Иванов*

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени
Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия*

*E-mail: freman.doc@mail.ru

Стабильные изотопы бора и, в особенности, более легкий ^{10}B применяются в приборостроении, медицине, современной ядерной энергетике [1]. Имеющиеся промышленные технологии разделения изотопов бора основаны на методах ректификации и химического изотопного обмена в системах газ-жидкость, используют галогениды бора и, особенно, трифторид бора BF_3 и реализуются в массообменных аппаратах вертикального типа (колоннах). Это приводит к необходимости строительства дорогостоящих высотных производственных сооружений и большим затратам на охрану труда и экологическую безопасность производств. Исследование посвящено изучению химобменных систем «жидкость-жидкость» как основы перспективной технологии разделения изотопов бора, включающей использование массообменных аппаратов горизонтального типа (центробежных экстракторов) и борной кислоты H_3BO_3 в качестве основного компонента рабочей системы.

В работе изучено фазовое и изотопное равновесие в системах, когда в качестве водной фазы (В) использованы растворы борной кислоты различной концентрации, а в качестве основных компонентов органической фазы (О) – трибутилфосфат и триоктиламин, причем для указанных исследований специально разработаны необходимые аналитические методики [2, 3]. Основные результаты – значения однократного коэффициента разделения изотопов бора α – приведены в таблице 1 наряду со значениями α для промышленных технологий.

Измеренные значения однократного изотопного эффекта в исследованных системах указывают на их конкурентоспособность с промышленными технологиями, причем с возможными существенными экономическими преимуществами.

Таблица 1. Однократный изотопный эффект при разделении изотопов бора промышленными и исследуемым методом

Промышленная технология			
Наименование технологии	T, К	Однократный коэффициент разделения α	
Низкотемпературная ректификация BF_3	170	1,0085	
Химический изотопный обмен $\text{BF}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \cdot \text{BF}_3$	293	1,030	
	338	1,026	
Перспективная технология			
Экстракция в системе жидкость-жидкость	T, К	Соотношение объемов фаз О:В	Однократный коэффициент разделения α
Водный раствор H_3BO_3 – трибутилфосфат	293	5:1	$1,005_2 \pm 0,003_7$
		25:1	$1,006_7 \pm 0,003_5$
1:1		$1,025_0 \pm 0,005_0$	
Водный раствор H_3BO_3 с виноградной кислотой – триоктиламин в о-ксилоле			

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Литература

1. Рисованный В.Д., Захаров А.В., Ключков Е.П., Гусева Т.М. Бор в ядерной технике. – Димитровград: НИИАР, 2003. – 345 с.
2. Хорошилов А.В., Силакова Е.Л., Иванов П.И. Определение изотопного состава бора в борной кислоте методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, №. 6. – С. 56-58.
3. Иванов П.И., Хорошилов А.В., Гарипова Л.Х., Маковеева К.А. Контроль микросодержания бора в процессах химического изотопного обмена методом оптической спектроскопии // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, №. 6. – С. 86-88.

SEPARATION OF BORON ISOTOPES IN THE LIQUID - LIQUID SYSTEM

Abstract

It present the results of experimental values of single stage separation factor of stable boron isotopes ^{10}B and ^{11}B in the phase equilibrium condition in liquid-liquid system, the experimental results are compared with the separation factor of the actual industrial methods for separation of boron isotopes.

Key words: separation of isotopes, the isotopes of boron, isotope effect.

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОБИОТИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ И ИНГРЕДИЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЗЕРНОВЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ

Н. Ю. Хромова*, Б. А. Кареткин, И. В. Шакир, В. И. Панфилов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени

Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия

*E-mail: khromova-natalya@bk.ru

В настоящее время широкое распространение получили функциональные продукты, содержащие пробиотики. Использование для ферментационных процессов возобновляемого растительного сырья вместо более дорогостоящего животного позволяет снизить себестоимость продукции. Традиционно используемые в пищевых целях зерновые можно применять в качестве основного компонента питательных сред для получения продуктов с высоким содержанием бифидо- и лактобактерий.

Проведено исследование роста пробиотической культуры *Lactobacillus paracasei* в гидролизатах пшеничной, ржаной, гороховой и гречишной муки, обработанной амилолитическими и протеолитическими ферментными препаратами (ФП). Обосновано использование пшеничной муки для ферментации пробиотиков, при этом титр лактобактерий составлял до $3,5 \times 10^9$ КОЕ/мл [1]. На следующем этапе осуществили подбор протеолитического ФП. В результате глубинной гетерофазной ферментации в гидролизатах обойной пшеничной муки (обработка амилолитическим ФП Duozyme и протеолитическими ФП Protex 40E или Olexa) были получены биосуспензии с высокими содержанием культур *L. paracasei*, *L. salivarius*, *L. helveticus*, *L. rhamnosus*, а последняя образовывала помимо молочной уксусную кислоту (до 1,9 г/л), являющуюся дополнительным фактором антагонизма пробиотиков [2]. Высокая продуктивность штаммов *Bifidobacterium bifidum* №1 (до $4,7 \times 10^7$ КОЕ/мл) и *Bifidobacterium adolescentis* ATCC 15703 (4×10^7 КОЕ/мл) отмечена при культивировании в средах на основе ферментализатов пшеничной муки высшего сорта, обработанных ФП Панкреатин.

С использованием методологии факторного эксперимента определены оптимальные условия процесса предварительной ферментативной обработки обойной пшеничной муки ФП Protex 40E для культивирования *L. rhamnosus* (гидромодуль 5, концентрация ФП 2% от содержания белка в муке) и пшеничной муки высшего сорта ФП Панкреатин для культивирования *B. adolescentis* (гидромодуль 14,6, концентрация ФП 2 % от протеина муки). Экспериментально полученный титр бифидобактерий при оптимальных условиях

обработки составлял $3,6 \times 10^7$, а расчетный – $3,8 \times 10^7$ КОЕ/мл. Исследована кинетика роста бифидобактерий в гидролизате, полученном в оптимальных условиях (рис. 2).

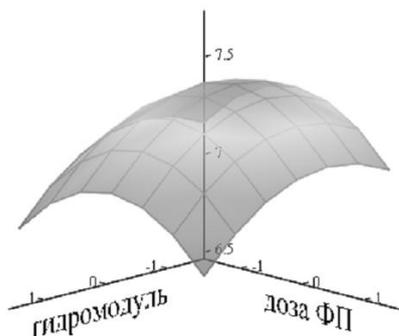


Рис. 1. Поверхность функции отклика $\log(\text{КОЕ/мл})$ бифидобактерий на 24 ч ферментации на гидролизатах муки от гидро модуля и дозы ФП

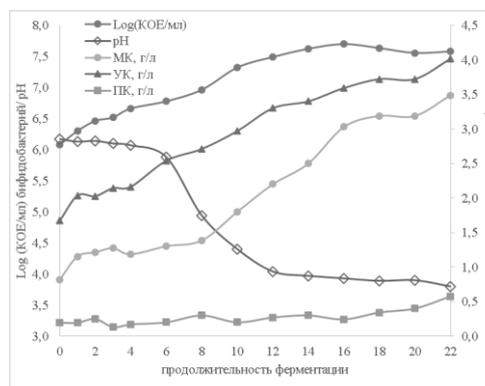


Рис. 2. Кривая роста бифидобактерий, закисления среды и образования кислот при ферментации на гидролизатах, полученных в оптимальных условиях

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 16-19-10469.

Литература

1. Khromova N.Yu., Panfilov V.I. at al. Enzymatic pretreatment of cereal raw materials for lactobacillus fermentation and lactic acid production // 16th SGEM GeoConference, 2016, Bulgaria, 2016, Book 6 /Vol. 1, pp. 539-546.
2. Karetkin B.A., Panfilov V.I., Panfilova E.V., Khromova N.Yu., Shakir I.V. Heterogeneous submerged fermentation of probiotic in media based on wheat meal and by-products of wheat starch production // 17th SGEM GeoConference, 2017, Bulgaria, 2017, Vol.17, Issue 61, pp. 711 – 718.

DEVELOPMENT OF BASIC TECHNOLOGIES FOR PROBIOTIC FUNCTIONAL PRODUCTS AND INGREDIENTS BASED ON CEREAL HYDROLYSATES

Abstract

The work covers the development of technology fundamentals probiotic functional products based on grain hydrolyzates with a high bifido- and lactobacilli content. The choice of wheat flour as a raw material was reasoned. Proteolytic enzyme preparations were selected. Pre-processing conditions of raw materials were optimized. *L. rhamnosus* and *B. adolescentis* fermentation cultures was studied.

Key words: enzymatic pretreatment, cereal raw materials, lactic acid bacteria, *Bifidobacterium*, functional food.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕВЫХ ФОСФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТИЛЛАКТАТА ДО АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Д. О. Чернышев, В. С. Дубровский, Е. В. Варламова*, Ю. П. Сучков, Д. В. Староверов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени

Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия

*E-mail: varlamova@yandex.ru

Акриловая кислота (АК) является важным нефтехимическим полупродуктом, производство которого неуклонно увеличивается. В виду этого, перспективным направлением является получение акриловой кислоты и её сложных эфиров на основе молочной кислоты, производимой микробиологическим способом из углеводного сырья. На текущий момент, основная проблема в осуществлении данного процесса является разработка эффективного катализатора для стадии дегидратации лактатного сырья.

Целью данного исследования было изучение каталитических свойств фосфатных смесевых катализаторов с добавлением кремний золя в процессе газофазной дегидратации метиллактата в акриловую кислоту.

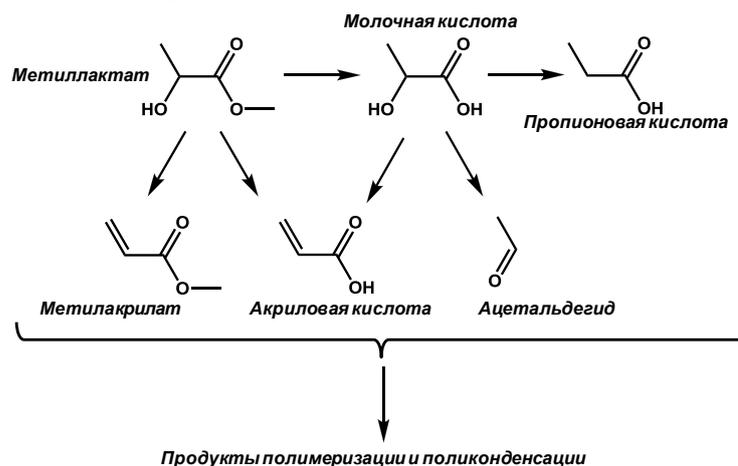


Рис. 1. Превращения метиллактата в процессе газофазной дегидратации

В предыдущих исследованиях [1,2] были изучены катализаторы на основе пирофосфата магния ($Mg_2P_2O_7$) и пирофосфата кальция ($Ca_2P_2O_7$). Основываясь на полученных результатах, в качестве катализатора были использованы смеси солей, состоящие из пирофосфатов кальция, магния и бария. В качестве структурообразователя был использован силикагель в количестве 20% масс. Катализаторы были получены по соответствующим реакциям осаждения, при взаимодействии пирофосфата натрия с соответствующими хлоридами, при определенном значении рН раствора с последующим высушиванием при перемешивании и прокаливании.

Исследование каталитических свойств полученных образцов осуществляли в реакторе со стационарным слоем катализатора насыпным объемом 7 см^3 (около 2-4г), при атмосферном давлении в токе азота (1200 ч^{-1}). Метиллактат подавали на вход реактора через испаритель в смеси с водой (20% масс). Сконденсированные продукты реакции собирали после охлаждаемой системы ловушек. Состав продуктов определяли

методом ГХ-МС. В ходе экспериментов наблюдалось образование широкой гаммы продуктов, часть из которых представлены на рис. 1.

Эффективность катализаторов оценивали величиной конверсии метиллактата ($X_{\text{МЛ}}$, % масс.) и селективности образования акриловой кислоты ($S_{\text{АК}}$, % масс.).

Таблица 1. Сравнение показателей эффективности катализаторов.

Образец	$X_{\text{МЛ}}$	$S_{\text{АК}}$
BaPP/MgPP/SiO ₂	94.5	50.8
CaPP/MgPP/SiO ₂	68.0	43.9
CaPP/BaPP/SiO ₂	30.6	21.3

Сравнивая между собой результаты, представленные в таблице №1, стоит отметить большую активность и избирательность каталитической системы на основе Mg₂P₂O₇ и Ba₂P₂O₇.

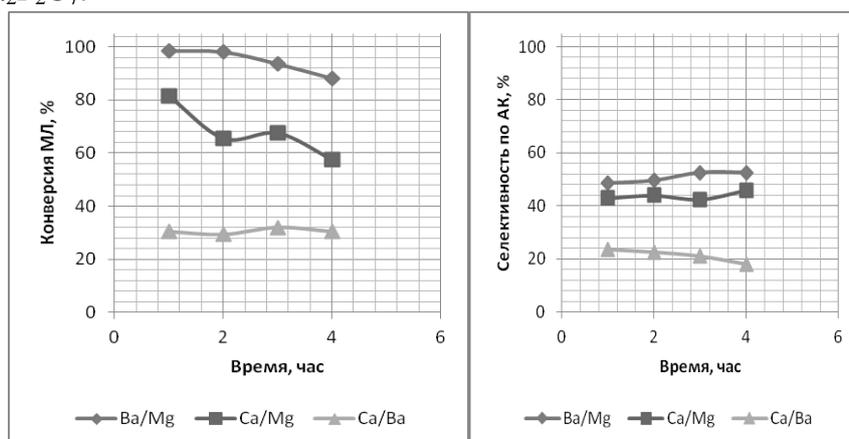


Рис. 2. Динамика показателей эффективности катализатора от времени реакции.

Динамика показателей эффективности, представленные на рис. 2, отражает что постепенную дезактивацию всех исследованных каталитических систем во времени реакции. Однако, каталитическая система Mg₂P₂O₇/Ba₂P₂O₇/SiO₂ показала наилучшую стабильность и следует более детально изучить свойства данного образца.

Литература

1. Д.О. Чернышев, А.В. Суслов, Е.В. Варламова, Ю.П. Сучков, Д.В. Староверов Влияние структуры кальций-фосфатных катализаторов на эффективность процесса дегидратации метиллактата, Успехи в химии и химической технологии. Том XXVIII. – 2014. №10(159).-С.29-31;
2. Д.О. Чернышев, Е.В. Варламова, Ю.П. Сучков, Д.В. Староверов, М.Г. Макаров, Влияние структуры магний-фосфатных катализаторов на эффективность процесса дегидратации метиллактата, Успехи в химии и химической технологии. Том XXVIII. – 2014. №10(159).-С.32-34;

STUDY OF THE MIXTURE PHOSPHATE CATALYSTS IN THE DEHYDRATION PROCESS OF METHYLLACTATE TO ACRYLIC ACID

Abstract

The purpose of this study was estimation the catalytic properties of mixture phosphate catalysts with the additional silica sol in gas-phase reaction of dehydration of methyl lactate to acrylic acid.

Key words: lactate acid, acrylic acid, dehydration, methyl lactate, pyrophosphates.

НОВЫЕ РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ АНТИСТРЕССОВОГО ДЕЙСТВИЯ

А. В. Калистратова*, Л. В. Коваленко, М. С. Ощепков

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени

Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия

*E-mail: la.kalistratova@inbox.ru

Для эффективного выращивания сельскохозяйственных культур в условиях рискованного земледелия, механизации обработки и сбора урожая, повышения его выхода и качества необходимо использование фитоактивных веществ. Особый интерес вызывают регуляторы роста на основе фитогормонов или их аналоги, в частности, синтетические аналоги цитокининов, повышающие избирательность и смягчающие фитотоксичность гербицидов [1]. На сегодняшний день известны цитокининовые регуляторы роста растений, относящиеся к карбаматам и мочевинам, такие как картолин, фенмедифам, EDU и картолин-2 [2] (Рис. 1). Для этих структур характерно наличие двух полярных групп, разделенных мостиком из атомов углерода.

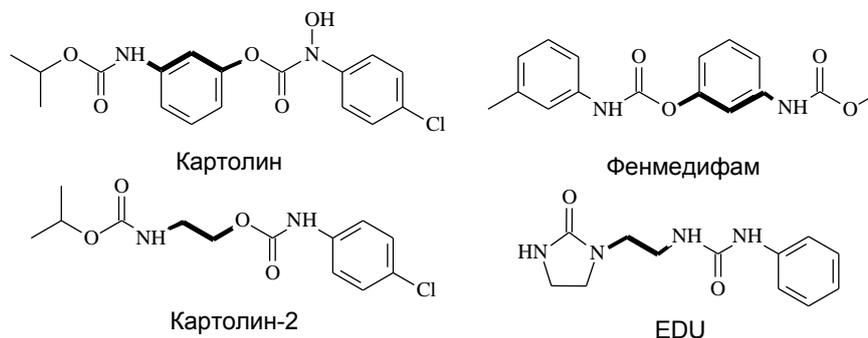


Рис. 1. Регуляторы роста растений с цитокининовой активностью

В связи с этим нами получен ряд новых бифункциональных соединений – аналогов картолина-2 (1-7, Рис. 2), и изучена их фитоактивность [3,4]. Результаты испытаний в тесте на рост каллуса табака показали, что синтезированные соединения значительно влияют на процессы обмена веществ в растительных клетках, стимулируя их рост на фоне подавления или стимуляции интенсивности метаболических процессов, связанных с дыханием. Также полученные соединения оказались активны в испытаниях на засухо- и морозоустойчивость яровой и озимой пшеницы. При этом их показатели существенно превосходили результаты испытаний для картолина-2, а по сравнению с контролем выживаемость растений увеличивалась от 10 до 40%.

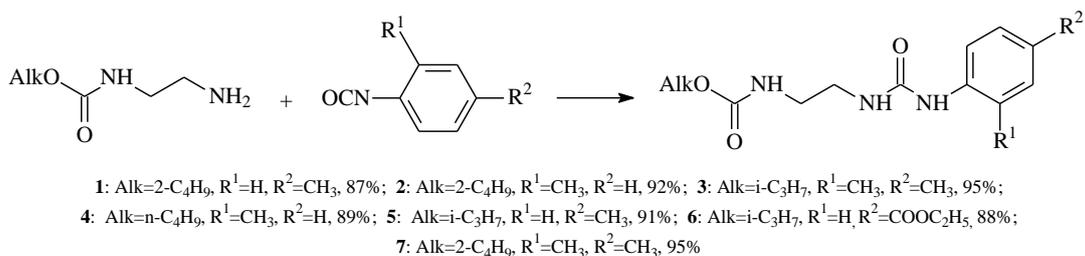


Рис.2. Схема синтеза новых регуляторов роста растений

Для соединения **5** также была исследована антидотная активность. Его использование на растениях обработанных такими гербицидами как 2,4-Д, пиклорам и глифосат приводило к 30-40% прибавке урожая по сравнению с растениями, обработанными только гербицидом.

Таким образом N-арил-N-(алкоксикарбамоил)мино-этилмочевины проявляют рострегуляторную активность в стрессовых условиях и защитное действие по отношению к гербицидам с гормональным и антиметаболическим механизмом действия. По результатам работы опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах из них две входят в перечень ВАК и получен патент. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-29-05785 офи_м.

Литература

1. Коваленко Л.В. и др. Получение новых соединений с цитокининовой активностью, в состав которых входят карбаматные и оксаматные функциональные группы, для создания комплексных препаратов для предпосевной обработки семян // Успехи в химии и хим. технологии - 2015. - Т. 29. - N 10. - С. 115 – 117
2. Yonova P. Design, synthesis and properties of synthetic cytokinins. recent advances on their application // Gen. Appl. Plant Physiol. 2010 vol. 36 (3–4)
3. Пат. 2016139334/04 РФ, МПК C07C 273/18, C07C 275/42, A01N 47/30. N-алкоксикарбониламиноэтил-N'-арилмочевины, проявляющие рост-регулирующую активность.

NEW ANTI-STRESS PLANT GROWTH REGULATORS

Abstract

New plant growth regulators were synthesized. Thus N-alkoxycarbonylaminoethyl-N'-arylureas showed efficient plant growth regulation activity which may provide plant resistance to unfavorable environmental conditions.

Key words: arylureas, cytokinin, plant growth regulation activity.

ПРОЦЕССЫ БЕСХРОМАТНОЙ ПАССИВАЦИИ ЦИНКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Е. А. Желудкова, А. А. Абрашов, Н. С. Григорян, Т. А. Ваграмян

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени

Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия

*E-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Известно, что для пассивации цинковых покрытий широко применяются растворы на основе соединений Cr (VI). Простота процесса, низкая стоимость и эффективная защита от коррозии цинковых покрытий обеспечили широкое применение хромирования в промышленности. Растворы хромирования весьма токсичны из-за входящих в их состав ионов Cr (VI). Использование соединений Cr (VI) в автомобилестроении и изделиях электротехники запрещено в Южной Корее, Китае и ограничено в странах ЕС и РФ [1]. ПДК соединений Cr (VI) в сточных водах промышленных предприятий 0,02-0,05 мг/л, что на порядок ниже, чем в странах ЕС 0,1-0,5 мг/л. Анализ научно технической литературы и патентных данных показал, что наиболее перспективными процессами бесхроматной пассивации цинка являются процессы нанесения конверсионных церий или кремнийсодержащих покрытий, разработке которых посвящена настоящая работа.

В процессе выполнения работы разработаны церийсодержащий раствор, содержащий в своем составе 12-25 г/л $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10-20 мл/л H_2O_2 , 0,5-1,5 г/л ПЭГ 1500, 100-500 мг/л сахарина и кремнийсодержащий раствор, содержащий 20-35 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 20-30 мл/л H_2O_2 , 0,2-0,5 г/л фосфорорганической добавки, 200-500 мг/л сахарина [2, 3]. Установлены рабочие параметры нанесения церий- и кремнийсодержащего покрытий. Преимуществом кремнийсодержащей технологии является возможность формирования покрытий хорошего качества при комнатной температуре.

Проведенные коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что хроматные покрытия немного превосходят церийсодержащие покрытия и заметно уступают кремнийсодержащим покрытиям по защитной способности.

Выявлено, что церий- и кремнийсодержащие покрытия выдерживают воздействие высоких температур без ухудшения характеристик. Показано, что состав кремнийсодержащего покрытия после термообработки практически не изменился. Следует отметить, что в поверхностном слое церийсодержащего покрытия изменяется

соотношение цинка и церия после термообработки. Также установлено, что часть церия частично восстанавливается до трехвалентного состояния.

Толщина церийсодержащих покрытий составляет 65 нм, а кремнийсодержащих 50 нм. Следует особо отметить, что толщина данных покрытий заметно меньше толщины хроматных слоев (200-1000 нм).

Проведены исследования химического состава образующихся покрытий. Обзорные РФЭ спектры и индивидуальный спектр церия позволили установить, что покрытие состоит из оксидов цинка и церия(VI). Установлено, что кремнийсодержащее покрытие состоит из кислорода, углерода, фосфора, цинка и кремния. Разработанные растворы позволяют формировать покрытия на цинке, полученном из разных типов электролита: щелочного, кислого, слабокислого.

Выявлено, что церийсодержащие покрытия, как и хроматные, обладают способностью к самозалечиванию.

Литература

1. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 “End-of-live-vehicles», Official Journal of the European Communities L269. С. 34-43.
2. Мешалкин В.П., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Григорян Н.С. и др. Разработка состава и изучение антикоррозионных свойств кремний-содержащих покрытий на оцинкованных поверхностях // ДАН. – 2017. – Т. 475. – № 5. – С. 1-4.
3. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Желудкова Е.А. и др. Пассивация цинковых покрытий в церийсодержащих растворах // ЖПХ. – 2015. – Т. 88. – № 10. – С. 1409-1413.

PROCESSES OF CROMIUM-FREE PASSIVATION ON ZINC-PLATED SURFACES

Abstract

This work deals with the development of technology for obtaining of protective cerium- and siliconcontaining conversion coatings on galvanized surfaces to replace of toxic chromate processes in the automotive and other branches of industry.

Key words: ceriumcontaining coatings, siliconcontaining coatings, corrosion protection, galvanized surface treatment, chromate-free passivation, conversion coatings.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

УДК 629.039.735

**ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ УПРАВЛЕНИЯ ЖИДКИМИ
РАДИОАКТИВНЫМИ СРЕДАМИ НА АЭС С ВВЭР**

В. А. Винницкий*, А. С. Чугунов, А. Ф. Нечаев

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: 074462@gmail.com

С целью сокращения темпов накопления радиоактивных концентратов на АЭС с ВВЭР в новых проектах атомных электростанций предложено использовать однократные загрузки фильтров на большинстве систем спецводоочистки – регенерации борной кислоты, бассейна выдержки ТВЭЛ, конденсата выпарного аппарата, продувочной воды парогенератора и системы очистки теплоносителя первого контура. Реализация этого подхода, очевидно, будет тем эффективнее, чем большей обменной емкостью обладают используемые ионообменные материалы.

Оценки показывают, что доля радионуклидов в фазе используемых в настоящее время ионитов не превышает 0.02 мас.%, определяемой в первую очередь их динамической обменной емкостью, реализуемой на извлечение из потоков преимущественно корректирующих компонентов, использование которых предусмотрено техрегламентом (ионы калия, аммония и моноэтаноламина, борная кислота). Поэтому использование ионитов с высокой обменной емкостью по целевым компонентам, чем у штатно используемых универсальных ионообменных смол, позволит повысить как время фильтроцикла установок спецводоочистки, так и удельное количество сорбированных радионуклидов, снижая затраты на захоронение единицы активности.

В рамках этого направления нами рассмотрены свойства слабодиссоциирующих ионитов на основе акрилатов как наиболее перспективных материалов для очистки жидких радиоактивных сред на АЭС. Так, для промышленных образцов карбоксильных ионитов этот показатель составляет ~ 4200 экв/м³, а для низкоосновных анионитов ~ 2750 экв/м³, что более чем в 2,5 раза выше обменной емкости универсальных сульфокатионитов и высокоосновных анионитов.

Известно, что при существующей схеме очистки щелочных потоков эффективная емкость сульфокатионитов преимущественно используется для сорбции

корректирующих добавок – ионов калия, аммония и моноэтаноламина – конкурирующих с радионуклидами за сорбционно-активные центры катионита. Установка предвключенного фильтра, загруженного карбоксильным катионитом в водородной форме, по нашим данным позволит значительно повысить эффективность работы сульфокислотных катионитов в процессах выделения из растворов критических радионуклидов (в первую очередь $^{134,137}\text{Cs}$) за счет деалкализации очищаемых потоков, что приведет снижению объема РАО, подлежащих захоронению [1, 2].

Также замена сильноосновного анионита типа АВ-17 на слабоосновный в системе регенерации борной кислоты позволила бы значительно снизить накопление «балластных» солей борной кислоты в фильтрующих загрузках, подлежащих захоронению. Последнее связано с тем, что слабодиссоциирующие аниониты в отличие от АВ-17 практически не сорбируют борную кислоту, но при этом эффективно поглощают анионы сильных кислот, включая коррозионно-активные хлорид-ионы [3].

В заключение отметим, что целенаправленное использование слабодиссоциирующих ионитов в системах спецводоочистки АЭС позволяет существенно снизить объем и оптимизировать состав радиоактивных концентратов без радикального изменения применяемых в настоящее время технологических схем.

Литература

1. Vinnitskii, V. A. Incentives and prerequisites for modernizing NPP radwaste management / V.A. Vinnitskii, A.F. Necheav, A.S. Chugunov, V.I. Pereguda, I.V. Ryzhov // Atomic Energy. – 2017. – Vol. 121, № 5. – P. 350–354.
2. Chugunov, A.S. Potential use of carboxyl ion-exchangers for operational optimization of special water purification systems in NPP with VVER / A.S. Chugunov, A.F. Nechaev // Atomic Energy. – 2015. – Vol. 118, № 4. – P. 285–289.
3. Пат. 2594420 РФ, МПК В 01 D 15/04, С 02 F 1/42, С 02 F 101/10, В 01 J 39/00, В 01 J 41/00, G 21 F 9/00. Способ очистки борсодержащего концентрата на АЭС.

OPTIMIZATION OF LIQUID RADWASTE MANAGEMENT TECHNOLOGY AT NPP WITH WWER

Abstract

In this paper discusses the use of weakly dissociating ion exchangers for the purification liquid radioactive environments as a promising ion-exchange material in the implementation of one-time use of ion exchange materials in the intermediate water purification filters for special water treatment plants of new generation nuclear power plants.

Key words: liquid radwaste, carboxyl cation exchanger, weakly basic anion exchanger.

**ВЛИЯНИЯ ГРАФЕНСОДЕРЖАЩЕЙ СУСПЕНЗИИ В КАЧЕСТВЕ ПОДСЛОЯ
НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО
ЭЛЕКТРОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА**

*И. С. Ежов¹, Е. В. Мазин², А. М. Румянцев³

*ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)», г. Санкт-Петербург, Россия*

² *ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург, Россия*

³ *Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: yezhov94@mail.ru

Сегодня литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются одними из наиболее популярных и хорошо зарекомендовавших себя электрохимических систем хранения и передачи энергии. Они нашли широкое применение во всевозможных портативных электронных устройствах, электромобилях, современных источниках бесперебойного питания. В связи с востребованностью альтернативной энергетики сегодня, от ЛИА требуется постоянное увеличение их мощностных, емкостных и ресурсных характеристик.

Один из способов улучшения электрических характеристик литий-ионного аккумулятора является модификация поверхности токосъема. Обычно для этих целей применяется сажа (SDX, Showa Denko) или углеродные нанотрубки (Tuball foil, OCSiAl). Благодаря нанесению тонкого углеродного слоя на поверхность токосъема (алюминиевой фольги), можно увеличить адгезию активного материала и уменьшить переходное сопротивление между активным материалом и поверхностью токосъема.

Объектом данного исследования являлся многослойный графен полученный из терморасширенного графита. Высокорасщепленный графит (ВРГ) с насыпной плотностью $1,3-1,8 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, частицы которого состоят лишь из 10-15 графеновых слоев, получен из интеркалированных соединений поли(фториддиуглерода) состава $\text{C}_2\text{F} \cdot x\text{R}$ (R - интеркалянт) и за счет выделения газообразных продуктов в результате термораспада фторграфитовой матрицы. Именно благодаря этому происходит более интенсивное расслаивание, и новый ВРГ характеризуется уширенным межплоскостным расстоянием (до 3.49 \AA) по сравнению с графитом и обычными РГ (3.35 \AA), высокой удельной поверхностью (до $380 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-3}$) и малым числом графеновых плоскостей - вплоть до одно- и двуслойных графеновых образований,- что позволяет рассматривать данный материал как многослойный графен. Полученный таким образом ВРГ может

быть легко диспергирован в воде с помощью додецилбензолсульфоната натрия или в органических растворителях, таких как N-МП, ДМФА, диметилацетамид, диэтиленгликоль и толуол. [1]

Для нанесения покрытия была предложена методика, аналогичная используемой компанией Showa Denko – нанесение материала совместно со связующим методом намазки. Данный метод при его использовании в промышленности позволяет использовать те же намазочные машины, что и при изготовлении электродов литий-ионных аккумуляторов. В качестве связующего было выбрано Solef 5130 (Solvay) как доступное и обладающее хорошими адгезионными свойствами.

В качестве активного материала при изготовлении электрода использовался смешанный оксид состава $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, предназначенный для аккумуляторов, эксплуатирующихся при небольших скоростях разряда.

Приведены результаты испытаний макетов аккумуляторов на разряд токами 0,5С и 4С. При токе разряда 0,5С наблюдается некоторое увеличение емкости, а при токе 4С помимо значительного увеличения емкости наблюдается очень существенное увеличение среднего разрядного напряжения (примерно на 100 мВ).

При ресурсных испытаниях наблюдается заметно меньшая деградация при циклировании, особенно первые 50-100 циклов. Причиной этого является замедленный рост переходного сопротивления между активным материалом и токосъемом (алюминиевой фольгой), обеспечиваемый подслоем углеродного материала.

Литература

1. Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Ким С.-Дж., Федоров В.Е. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию // Успехи химии. - 2011. - Т. 80. - №8. - С. 784 -804.

RESEARCH OF THE IMPARTED SUPERFICIAL FUNCTIONAL GROUPS INFLUENCE ON ELECTRET PROPERTIES OF POLYETHYLENE BY THE SPM METHODS

Abstract

In the thesis, the influence of graphene-containing suspension as a sub-layer on the electrical characteristics of a lithium-ion battery is considered. Rate capability and cycle life tests were carried out to determine the influence of graphene on power and cycle life.

Key words: graphene-containing suspension, electrical characteristics, lithium-ion battery.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ХИТОЗАНА В ОТНОШЕНИИ ПАРАЦЕТАМОЛА, МИДОКАЛМА И ЦИФРАНА

А. Д. Беляева*, Г. Г. Няникова

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: belyaeva_anu@mail.ru

В настоящее время остро стоит проблема токсикоза организма человека, вызванного избыточным приёмом лекарственных препаратов, например, по неосторожности или же намеренно – в случае суицида. Одним из эффективных способов детоксикации является сорбционный. Перспективным сорбентом является хитозан, ярко выраженные специфичные сорбционные свойства которого обусловлены наличием гидроксильных и аминогрупп. Хитозан нетоксичен, совместим с тканями млекопитающих, обладает высокой биологической активностью и значительными сорбционными свойствами в отношении тяжелых металлов, радионуклидов, пестицидов, синтетических красителей [1, 2].

Предметом наших исследований является изучение сорбционной активности хитозана крабового с молекулярной массой 83,7 кДа, степенью деацетилирования 79,7 % в отношении Парацетамола (ацетаминофена), Мидокалма (фамотидина) и Цифрана (ципрофлоксацина). Препараты выбирались на основании частоты их обнаружения в ходе химико-токсикологических экспертиз, а также на основании их химического строения и теоретической возможности связываться с хитозаном. Учитывались их фармакокинетические параметры.

Сорбцию проводили при pH=6,5, в стационарном режиме, при комнатной температуре.

Содержание лекарственных препаратов до и после сорбции хитозаном определяли методом ВЭЖХ с предварительным построением градуировочных графиков на приборе Agilent 1200 (AgilentTechnologies, США), колонка Zorbax SB - C18, 150 мм x 4.6 мм, 5 мкм, температура колонки (25 ± 1) °С, состав подвижной фазы: ортофосфорная кислота (конц.) : ацетонитрил : вода особо чистая = 2 : 400 : 600 (об/об/об), детектор спектрофотометрический, длина волны 237 нм. Исходная концентрация лекарственных препаратов составила 1 г/л.

Установлено, что с увеличением концентрации сорбента от 0,125 г/л до 1,0 г/л степень сорбции Парацетамола возросла с (82,73 ± 0,25) % до (99,04 ± 0,04) %, степень

сорбции Мидокалма возросла с $(0,67 \pm 0,03) \%$ до $(15,17 \pm 0,15) \%$, а степень сорбции Цифрана возросла с $(8,77 \pm 0,21) \%$ до $(37,43 \pm 0,12) \%$.

В аналогичных условиях определяли степень сорбции лекарственных препаратов в зависимости от их исходных концентраций: 0,125; 0,25; 0,5; 1,0; 1,25; 2,5; и 5,0 г/л. Концентрация хитозана составила 1 г/л.

Выявлено, что при увеличении концентрации лекарственного препарата от 0,125 г/л до 5,0 г/л степень сорбции Парацетамола уменьшилась с $(99,9 \pm 0,4) \%$ до $(76,3 \pm 0,3) \%$, степень Мидокалма уменьшилась с $(24,2 \pm 0,8) \%$ до $(5,0 \pm 0,1) \%$, а степень сорбции Цифрана уменьшилась с $(47,02 \pm 0,47) \%$ до $(6,10 \pm 0,02) \%$.

При изучении кинетики сорбции препаратов установлено, что равновесное состояние достигается через 1 час после начала сорбции.

Практически применение хитозана в качестве сорбента может быть реализовано в комплексе терапевтических мероприятий при ликвидации последствий отравления организма лекарственными препаратами, в частности, в качестве сорбента в таких процедурах, как энтеросорбция, гемосорбция, плазмаферез и др., а также для усиления сорбционных свойств других энтеросорбентов.

Литература

1. Области применения хитозана / Г. Г. Няникова [и др.] // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2007. – №27. – С.20-26.
2. Сорбционные свойства хитина и его производных / Л. Ф. Горовой [и др.] // Хитин и хитозан: получение, свойства и применение; под ред. К. Г. Скрябина. – М., 2002. – С. 214-243.

THE STUDY OF SORPTION PROPERTIES OF CHITOSAN FOR PARACETAMOL, MIDOCALM AND TSIFRAN

Abstract

In the current work the sorption properties of chitosan for Paracetamol (acetaminophen), Midocalm (famotidine) and Tsifran (ciprofloxacin) were studied using different concentrations of medical preparations. It was determined that chitosan shows bigger soption activity towards Paracetamol than towards Midocalm and Tsifran.

Key words: chitosan, sorption, Paracetamol, Midocalm, Tsifran, HPLC.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПОГЛОТИТЕЛЬ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С РАЗВИТОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

А. С.Зотов*

*ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)», г. Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: Alexandrzotov1990@yandex.ru

Химические поглотители данного типа предназначаются для очистки газов от диоксида углерода в медицине, топливной энергетике и средствах жизнеобеспечения.

На первом этапе работы проводилось модифицирование химического поглотителя известкового (ХПИ) добавками гидроксида лития. Растворимость в воде, стехиометрическая емкость и энтальпия образования карбоната лития значительно превосходят аналогичные параметры у гидроксида кальция. Установлено, что существует определенный максимум содержания модифицирующего компонента (25% масс.), превышение которого приводит к снижению прочности и адсорбционной емкости химического поглотителя (ХП). Получен ХП, величина динамической адсорбционной емкости которого более чем в 5 раз превосходит аналогичный параметр химического поглотителя известкового при условии низких начальной влажности и концентрации диоксида углерода. Также при помощи разработанного ХП впервые была показана возможность очистки газовых сред до предельно низких (0,0005% об.) конечных концентраций диоксида углерода, что обуславливает возможность его применения для глубокой очистки синтез-газа в топливной энергетике. Полученные на первом этапе результаты опубликованы в статьях [1, 2].

Полученные результаты использовались при выполнении контракта СПбГТИ(ТУ) с КБ МТ Рубин: «Разработка технологического процесса очистки водородсодержащего газа и утилизации отработавших продуктов окисления» №1135, 2012-2013 гг.

На следующем этапе работы планируется улучшить структурные и адсорбционные характеристики поглотителя путем введения в состав гранулированного известкового ХП высокопористой тонкодисперсной химически инертной добавки (цеолит, активированный уголь, силикагель).

Ожидается, что введение данной добавки приведет к увеличению удельной площади поверхности и объема пор получаемого материала, аккумулярованию излишка влаги из поверхностной пленки и повышению прочности и устойчивости к воде получаемого химического поглотителя. Данный эффект ожидается за счет специфических

химических и сорбционных взаимодействий между химическими компонентами поглотителя и высокопористой добавкой.

Литература

1. В.В.Самонин, В.В.Далидович, Е.А.Спиридонова, А.С.Зотов, М.Л.Подвязников. Получение и свойства смешанного щелочного химического поглотителя диоксида углерода. ЖПХ. 2015. Т. 88. Вып. 6 сс. 902 – 906;
2. В.В.Самонин, А.С.Зотов, Е.А.Спиридонова, М.Л.Подвязников / Влияние параметров газовой среды на эффективность работы химических поглотителей диоксида углерода // ЖПХ. 2017. Т. 90. Вып. 1, с.107 – 113.
3. Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Путин Б.В., Путин С.Б. Известковые поглотители нового поколения – М.: Издательский дом «Спектр», 2012. – 136 с.
4. Comporasion of different methods for enhancing CO₂ capture by CaO-based sorbents. Review/ Michalina Kotyczka-Moranska, Grzegorz Tomaszewicz, Grzegorz Ladjko/ Physicochemical problems of mineral processing / 48(1), 2012, 77-90
5. Кинетика карбонизации гидроксида лития и его моногидрата / Чжао Чжо, В. А. Чашин, А. В. Вишняков // Химическая технология. - 2007. - N 4. - С. 155-162. - Библиогр.: с. 162.

HIGH EFFICIENCY CHEMICAL CARBON DIOXIDE ABSORBENT WITH ADVANCED POROUS STRUCTURE

Abstract

The result and opportunity process of improvements of chemisorption material properties are demonstrated. The chemical and porous modifiers are used.

Key words: carbon dioxide, absorption, lithium hydroxide, calcium hydroxide.

**РАЗРАБОТКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПУЛЬСАЦИОННОГО
АППАРАТА ПРОТОЧНОГО ТИПА ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И МАССООБМЕНА В ГЕТЕРОГЕННЫХ СРЕДАХ**

М. П. Васильев*, Р. Ш. Абиев

*ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)», г. Санкт-Петербург, Россия*

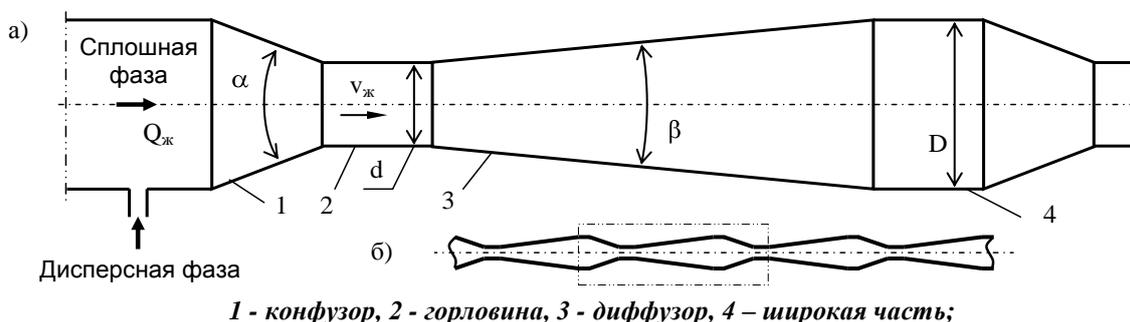
*E-mail: mxmvslv@gmail.com

Поиск оптимальных конструкций аппаратов и режимов их функционирования является одной из задач энерго- и ресурсосбережения, и играет ключевую роль для получения новых веществ и материалов. В ряде работ был предложен подход к решению проблемы рационального преобразования энергии для достижения необходимых физических эффектов – дискретно-импульсный метод ввода энергии. В гетерогенных средах, согласно данному методу, многократная интенсификация межфазного переноса может достигаться за счет трансформации энергии в непосредственной близости от границы раздела фаз [1]. При этом равномерность распределения касательных напряжений по поверхности частиц (капель, пузырей) дисперсной фазы обеспечивает равномерное распределение полей температур и концентраций, что, в конечном счете, ведет к увеличению выхода продукта и интенсификации тепло- и массопереноса.

Целью данной работы являлась разработка многофункционального энерго- и ресурсосберегающего аппарата для проведения процессов диспергирования газа и деагломерации наноразмерных твердых частиц в жидкости, одной жидкости в другой (эмульгирования) с сопутствующими тепло- и массообменными процессами.

В разработанном нами пульсационном аппарате проточного типа (ПАПТ) [2] благодаря особой форме продольного сечения (см. рис. 1) возбуждаются колебания скорости, ускорения, давления, а также возникают мощные сдвиговые поля. Комплекс этих факторов позволяет эффективно проводить процессы диспергирования, что подтверждено рядом экспериментальных и численных исследований на системах Ж–Г, Ж–Ж, Ж–Т. Наши исследования показали, что в ПАПТ при затратах энергии $\varepsilon = 1,1$ кВт/кг за ~ 1 секунду образуется эмульсия с $\delta_{\max} = 25$ мкм, такие же капли в традиционных аппаратах могут быть получены при $\varepsilon = 4,8$ кВт/кг, что практически в 4,4 раза выше [3], что говорит о более эффективном использовании введенной в аппарат энергии для задач диспергирования. В другом нашем исследовании [4] были

выявлены преимущества ПАПТ в деагломерации наноразмерных углеродных волокон в жидкости, по сравнению с другими аппаратами, включая УЗВ обработку.



1 - конфузор, 2 - горловина, 3 - диффузор, 4 – широкая часть;
а – геометрия одной из секций ПАПТ; б – разрез нескольких секций аппарата

Рис. 1. Схема пульсационного аппарата проточного типа

Благодаря исключительным показателям преобразования энергии, компактности, широкому спектру применения, а также высокой эффективности диспергирования и теплообмена аппарат будет востребован в химической, нефтехимической (обессоливание нефти, извлечение ароматических углеводородов), фармацевтической, пищевой (перемешивание пищевых красителей и ароматизаторов, разбавление концентрированных соков, сухого молока), косметической (смешивание компонентов паст, лосьонов, шампуней, мыл, моющих средств) и других отраслях промышленности.

Литература

1. Абиев Р.Ш. Пульсационные аппараты нового поколения – энерго- и ресурсосберегающее оборудование химических производств // Хим. пром. сегодня, 2008, №4. С. 46-54.
2. Патент РФ № 2264847. Б.И. 33, 2005. Абиев Р.Ш.
3. Abiev R.S., Vasilev M.P. Pulsating flow type apparatus: Energy dissipation rate and droplets dispersion // Chemical Engineering Research and Design. – 2016. – Т. 108. – С. 101-108.
4. Vasilev M.P., Abiev R.S. Dispersion of carbon nanotubes clusters in pulsating and vortex in-line apparatuses // Chemical Engineering Science. – 2017. – Т. 171. – С. 204-217.

DEVELOPMENT OF MULTIFUNCTIONAL PULSATING FLOW TYPE APPARATUS FOR DISPERSING AND MASS EXCHANGE PROCESSES INTENSIFICATION IN HETEROGENEOUS MEDIA

Abstract

A pulsating flow type apparatus based on the new energy saving methods for dispersing gas and deagglomeration of solid particles in liquid, emulsifying processes was developed.

Key words: pulsating flow type apparatus, energy saving, turbulent dissipation.

**РАЗРАБОТКА ПАКЕТА ПРИСАДОК И БИОДОБАВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЧИСТЫХ МАРОК ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

А. М. Еремеева*, Н. К. Кондрашева

*ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», г. Санкт-Петербург,
Россия*

*E-mail: eremeevaanzhelika@rambler.ru

Произошедшие за последние годы изменения требований к качеству и компонентному составу дизельных топлив обусловлены непрерывным ростом мирового парка автомобилей – основных потребителей этих топлив, реконструкцией двигателей и ужесточением как эксплуатационных, так и экологических требований к выбросам этими двигателями в атмосферу вредных веществ. По прогнозам общее количество легковых автомобилей будет увеличиваться при среднегодовом приросте в среднем около 10 % [1].

Альтернативным способом улучшения характеристик моторного топлива является введение присадок и добавок. Объем производства отечественных присадок и добавок к дизельному топливу с каждым годом существенно не изменяется, что приводит к росту зависимости российского производителя топлив от импортного поставщика и торможению процесса по улучшению экологических и эксплуатационных характеристик дизельных топлив.

Были разработаны и получены соединения, способные улучшать эксплуатационные и экологические свойства гидроочищенного дизельного топлива, а именно, уменьшать диаметр пятна износа топлива, повышать цетановое число, снижать вредные выбросы в атмосферу и др.

В качестве таковых соединений были использованы сложные эфиры, синтез которых осуществляли путем проведения реакции переэтерификации триглицеридов растительных (кукурузного, рыжикового, льняного) масел алифатическим спиртом в присутствии катализатора – концентрированной серной кислоты [2], реакции этерификации жирных кислот, а также соединения, полученные в результате гидрирования растительных масел.

В ходе исследования были синтезированы 8 видов биодобавок и 3 вида бифункциональных присадок, получены 23 образцов экологически чистого дизельного топлива и исследованы их физико-химические характеристики (таблица 1).

Таблица 1. Характеристики лучшего образца топлива

Свойство топлива	Образец 1
Смазывающая способность: СДПИ, мкм	170
Окислительная стабильность, г/м ³	6
Цетановое число	56
Содержание общей серы, мг/кг	10
Температура застывания, °С	-13

По полученным физико-химическим характеристикам был определен оптимальный состав экологически чистого моторного топлива для дизельных двигателей. Анализ результатов показывает, что оптимальным содержанием биодобавки в смеси с гидроочищенным (малосернистым) дизельным топливом является 5 % масс, диаметр пятна износа при этом снижается на 74,5 %, а по содержанию серы топливо удовлетворяет 3 виду по ГОСТ Р 52368.

Себестоимость биодобавки составит в среднем 38 руб./л, а себестоимость экологически чистого дизельного топлива уже будет составлять порядка 25 руб./л, что позволяет говорить о конкурентоспособности нового топлива на российском и зарубежных рынках.

Литература

1. Азев В.С., Лебедев С.Р., Митусова Т.Н., Емельянов В.Е.. Улучшение качества автомобильных бензинов и дизельных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1998. № 5. С. 5-8.
2. Еремеева А.М. Разработка и исследование экологически чистого дизельного топлива с присадками и биодобавками // Научно-методический электронный журнал «Концепт». 2016. Современные научные исследования. Выпуск 4. С. 1871-1875 URL: <http://e-koncept.ru/2016/86399.htm> .

DEVELOPMENT OF THE PACKAGE OF ADDITIVES AND BIOADDITIVES FOR OBTAINING ENVIRONMENTALLY FRIENDLY BRANCHES OF DIESEL FUEL

Abstract

The research related to the production of ecologically friendly diesel fuel by introducing a basic hydro treated fuel antiwear bioadditives prepared based on different raw materials. Studied the positive effects of the use of supplements to reduce the emission of exhaust gases into the atmosphere.

Key words: environmentally friendly diesel fuel, additives, lubricity, bioadditives.

**ГАЛОГЕННЫЕ СВЯЗИ В АССОЦИАТАХ НИТРОЗОГУАНИДИНОВЫХ
КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С ДОНОРАМИ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ**

З. М. Бикбаева*, Д. М. Иванов, Н. А. Бокач, В. Ю. Кукушкин

*ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Россия*

*E-mail: bicbaevazarina@yandex.ru

Галогенные связи – один из активно излучающихся в последние годы типов нековалентных взаимодействий. Они играют важную роль в медицинской химии и биохимии, поскольку образование галогенных связей является одним из ключевых процессов в метаболизме ряда иодсодержащих гормонов человека и искусственных галогенсодержащих фармакологических препаратов [1].

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны три нитрозогуанидиновых комплекса $[\text{Ni}\{\text{NH}=\text{C}(\text{NR}_2)\text{NN}(\text{O})\}_2]$ ($\text{R}_2 = \text{Me}_2, (\text{CH}_2)_5, \text{Me/Ph}$), в которых отрицательный заряд распределен по атомам кислорода и азота, которые являются потенциальными акцепторами галогенных связей, также эти атомы являются стерически доступными, так как находятся на периферии молекулы. Полиодполифторбензолы 1,2- $\text{I}_2\text{C}_6\text{F}_4$; 1,4- $\text{I}_2\text{C}_6\text{F}_4$; 1,3,5- $\text{I}_3\text{C}_6\text{F}_3$, тетрафторэтилен C_2I_4 и молекулярный йод I_2 являются акцепторами галогенных связей.

В докладе будут обсуждаться реакции сокристаллизации нитрозогуанидиновых комплексов никеля(II) с донорами галогенных связей на примере полифторполиодбензолов, тетрафторэтилена и молекулярного йода, идентификация продуктов сокристаллизации методом РСА. У двух продуктов сокристаллизации нитрозогуанидинового комплекса $[\text{Ni}\{\text{NH}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{NN}(\text{O})\}_2]$ с 1,3,5- $\text{I}_3\text{C}_6\text{F}_3$ и I_2 была обнаружена семикоординационная связь Ni–I. На рисунке 1 показаны несколько примеров, для диметильного производного нитрозогуанидинового комплекса, в первом случае, наблюдается образование бифуркатных связей, то есть образование нескольких связей одного атома с другим, I–O и I–N, также галогенной связи I–O и водородной связи с атомом фтора. Во втором случае, кроме бифуркатной связи, наблюдается необычный контакт с никелем, семикоординационная связь.

Рассматриваемые продукты сокристаллизации могут найти практически значимое применение. MOF, представляют собой координационные сети с органическими лигандами, содержащие потенциальные пустоты – поры. Данные структуры могут

применяться для адсорбции газов, являются перспективными катализаторами и могут использоваться в качестве газоселективных мембран. MOFs с металлоцентром Ni(II) известны [2], но в данных структурах присутствовали координационные связи. Данная работа может открыть путь к созданию аналогичных MOFs нового типа на основе координационных соединений Ni(II) с галогенными связями.

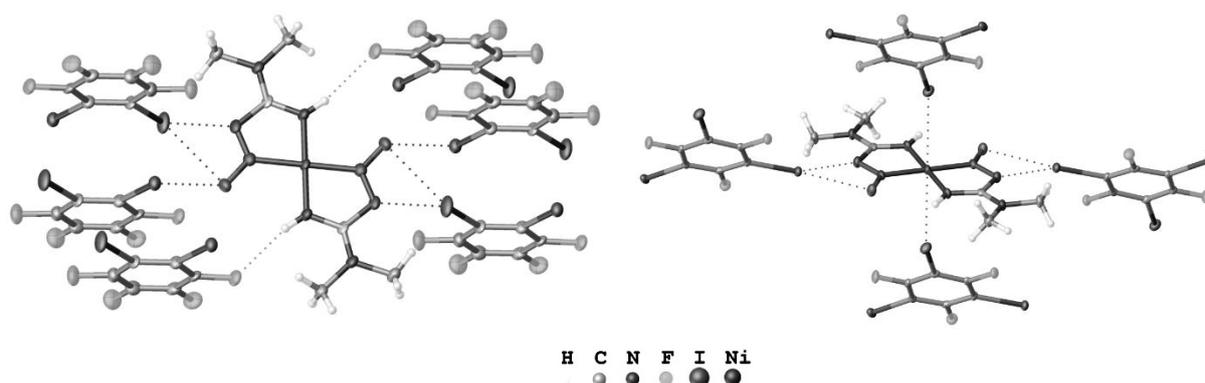


Рисунок 1. Примеры продуктов сокристаллизации: формула 1 (слева) и формула 2 (справа).

Коллектив авторов выражает благодарность ресурсному центру «Рентгенодифракционные методы исследования». Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00060-П.

Литература

1. Persch E., Dumele O., Diederich F. Molecular Recognition in Chemical and Biological Systems // *Angew. Chem.-Int. Edit.* – 2015 – V. 54, № 11 – p. 3290–3327.
2. Grancha T., Qu X., Julve M., Ferrando-Soria J., Armentano D., Pardo E. Rational Synthesis of Chiral Metal–Organic Frameworks from Preformed Rodlike Secondary Building Units // *Inorg. Chem.* DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b00681.

HALOGEN BONDS IN ASSOCIATES OF NITROSGUANIDINE COMPLEXES OF NICKEL (II) WITH DONORS OF HALOGEN BONDS

Abstract

We will discuss the reactions of co-crystallization and nitrosoguanidine complexes of nickel (II) with halogen bond donors for the example of polyfluoropoly polybenzenes, tetrafluoroethylene and molecular iodine, identification of the products of co-crystallization by the X-ray diffraction method in the report.

Key words: halogen bond, nickel(II), nitrosoguanidine, coordination compounds.

**КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ НО- И
HN-НУКЛЕОФИЛОВ К НИТРИЛИЕВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ КЛОЗО-
ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА**

В. К. Бурьянова

*ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет, Институт Химии,
Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: leriatina@ya.ru

В последние 15 лет борные кластеры привлекают достаточно много внимания, в основном, вследствие того, что эти соединения кажутся наиболее привлекательными препаратами для нейтрон-захватной терапии раковых заболеваний: кластер обеспечит высокое содержание атомов бора, а органический фрагмент может отвечать за селективную доставку молекулы избирательно в больные раковые клетки [1]. Существует несколько основных типов, на которые можно подразделить методы функционализации *клозо*-декаборатных кластеров. Наиболее перспективный из них – это получение нитрилиевых производных, поскольку связанные с кластером нитрилы являются мощными электрофильными агентами, вступающими в мягких условиях и с высокими выходами в серию реакций с HC-, HN- и HO-нуклеофилами, а также в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с нитронами и азидами.

В рамках нашего исследования проведено изучение кинетики реакции нуклеофильного присоединения к группе $C\equiv N$ *клозо*-декабората и получен ряд нуклеофильности для HO [2, 3] и HN-нуклеофилов, включающий в себя такие типы соединений как: гидроксигуанидин, амидоксимы, кетоксимы, гидразины, ароматические гидразоны.

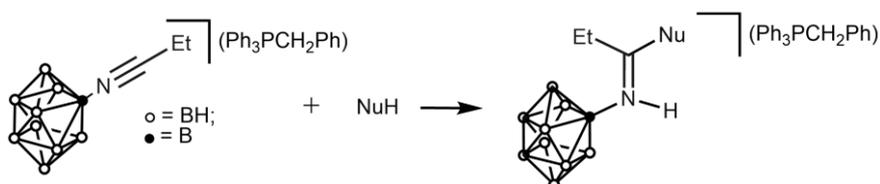


Рис. 1. Общая схема исследуемой реакции нуклеофильного присоединения.

В результате данного исследования был обнаружен новый способ преобразования *клозо*-декаборатного кластера с помощью ранее неопищенного присоединения разных типов HO- и HN-нуклеофилов к связи $C\equiv N$, активированной борным кластером. На

основании кинетических данных были рассчитаны константы скорости и активационные параметры исследуемых реакций присоединения. Было установлено, что реакция нуклеофильного присоединения HO-нуклеофилов к нитрилиево-к closodeкаборатному кластеру имеет первый порядок по нуклеофилу, в то время как реакция присоединения HN-нуклеофилов имеет второй порядок по нуклеофилу.

Литература

1. Hawthorne, M.F. and Maderna, A., *Applications of Radiolabeled Boron Clusters to the Diagnosis and Treatment of Cancer*. Chem. Rev., 1999. 99(12): p. 3421–3434.
2. Bolotin, D.S., et al., *Nucleophilic addition of aromatic amide oximes to [2-B₁₀H₉NCC₂H₅]⁻ anion*. Russian Journal of General Chemistry, 2017. 87(1): p. 37–43.
3. Bolotin, D.S., et al., *Nucleophilicity of Oximes Based upon Addition to a Nitrilium closodecaborate Cluster*. Organometallics, 2016. 35(20): p. 3612–3623.

KINETIC STUDY OF ADDITION REACTIONS OF HO- AND HN-NUCLEOPHILES TO NITRILIUM DERIVATIVES OF CLOSO-DECABORATE CLUSTER

Abstract

In the past 15 years, polyhedral borane clusters have been a subject of significant attention, particularly, due to their potential application in pharmacology, where they are generally used in 10B neutron capture anticancer therapy. Several types of reactions leading to functionalization of closodecaborate clusters are known. One of the types is substitution of hydride by functional group, for example, by RCN. Linkage of the RCN group to the closodecaborate cluster facilitates addition of wide range of HO-, HN-, and HC-nucleophiles to the C atom of the RCN. In this research, we conducted a systematic mechanistic study of addition reactions of HN- and HO-nucleophiles to CN triple bond in the closodecaborate cluster including kinetic measurements. Based upon the kinetic data, rate constants of the addition reactions have been determined. The reaction of addition of HN-nucleophile is second-order in the nucleophile and reaction of addition of HO-nucleophile first-order in the nucleophile.

Key words: closodecaborate cluster, nitrilium derivatives, nucleophilic addition, amidrazones, hydrazines, hydrazones.

**ВЛИЯНИЕ СЛАБЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)**

А. С. Михердов*, М. А. Кинжалов, А. С. Новиков, В. П. Боярский

*ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Россия*

*E-mail: asm93@yandex.ru

Координация изоцианидов к металлуцентру приводит к сильному изменению их реакционной способности, открывая возможность присоединения к тройной связи CN достаточно слабых N-нуклеофилов, которые в обычных условиях в реакцию с изоцианидами не вступают. Например, данным методом можно получить диаминокарбеновые комплексы палладия(II), которые зарекомендовали себя как эффективные катализаторы различных органических трансформаций.

Варьирование типа нуклеофила позволяет в широком диапазоне менять структуру и свойства получающихся диаминокарбеновых комплексов.[1] В частности, в структуру нуклеофилов можно вводить различные доноры или акцепторы слабых взаимодействий, тем самым меняя строение и реакционную способность конечных карбеновых комплексов.

В последнее время нековалентные взаимодействия привлекают все больше внимания, благодаря их повсеместному использованию в самых различных областях, таких как биохимия, дизайн лекарств, химия полимеров, кристаллохимический дизайн, супрамолекулярная химия и т.д. Одним из видов таких взаимодействий являются халькогенные связи. Явление халькогенных связей основано на взаимодействии локальной области атома халькогена (S, Se, Te), имеющей положительный потенциал, с донорами электронной плотности. На данный момент хорошо изучена способность халькогенных связей контролировать структуру и супрамолекулярную ассоциацию органических соединений, в то время как влияние на реакционную способность описано лишь в нескольких работах.[2] К тому же, в литературе почти нет примеров влияния халькогенных связей на структуру и свойства металлорганических соединений.

Нами было изучено влияние халькогенных связей с серой на структуру и реакционную способность карбеновых комплексов палладия(II), образованных металлопромотируемым присоединением к изоцианидным лигандам такого типа нуклеофилов, как 2-аминотиазолы, обладающих донором халькогенной связи (S) [3].

Варьирование природы заместителей при изоциандных лигандах и в азольных фрагментах приводит к образованию комплексов различной структуры, в которых реализуются различные типы слабых взаимодействий (Схема 1).

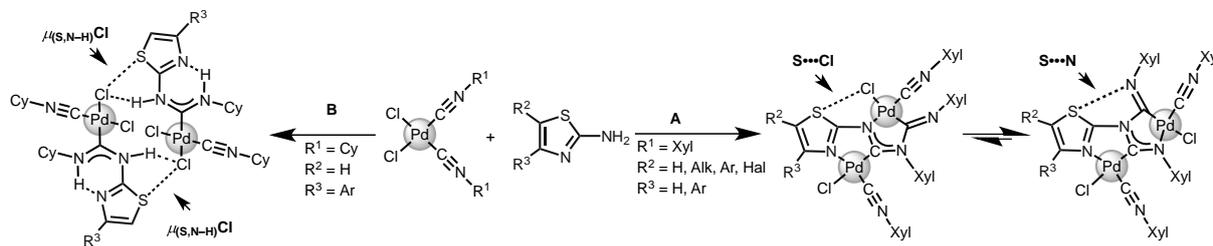


Схема 1. Взаимодействие изоцианидных комплексов Pd^{II} с 2-аминотиазолами.

В дальнейшем, подобные особенности строения и реакционной способности комплексов с донорами нековалентных взаимодействий можно применять для дизайна катализаторов различных органических трансформаций. Работа выполнена при поддержке РНФ (14-43-00017П).

Литература

1. V.P. Boyarskiy, N. A. Bokach, K. V. Luzyanin, V. Yu. Kukushkin. Metal-Mediated and Metal-Catalyzed Reactions of Isocyanides // *Chemical Reviews* – 2015. – 115 – P. 2698–2779
2. K. T. Mahmudov, M. N. Kopylovich, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro. Chalcogen bonding in synthesis, catalysis and design of materials // *Dalton Transactions* – 2017. – 46 – P. 10121–10138
3. A. S. Mikherdov, M. A. Kinzhalov, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy, I. A. Boyarskaya, D. V. Dar'in, G. L. Starova, V. Yu. Kukushkin. Difference in energy between two distinct types of chalcogen bonds drives regioisomerization of binuclear (diaminocarbene)Pd^{II} complexes // *Journal of the American Chemical Society* – 2016. – 138 – P. 14129–14137.

EFFECT OF WEAK INTERACTIONS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF DIAMINOCARBENE Pd (II) COMPLEXES

Abstract

The reactions of palladium(II) isocyanide complexes with various thiazol-2-amines were studied. Depending on the structure of reagents the reaction gives different types of products displaying different types of non-covalent interactions.

Key words: diaminocarbene complexes, Pd, weak interactions, halcogen bonding.

СОВМЕЩЕННОЕ ФАЗОВОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ, ОБРАЗОВАННОЙ КОМПОНЕНТАМИ БИОТОПЛИВА

А. А. Садаева*, М. А. Тойкка

*ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,
Россия*

*E-mail: a.sadaeva@2011.spbu.ru

Несмотря на огромное разнообразие видов топлива, основными источниками энергии в настоящее время являются нефть, природный газ и уголь. Одной из важнейших проблем, с которой столкнулась мировая цивилизация сегодня, является проблема загрязнения окружающей среды продуктами нефтехимии. Биотопливо является экологически чистым, возобновляемым и недорогим альтернативным источником энергии. Оно представляет собой смесь метиловых или этиловых эфиров жирных кислот природного, реже синтетического происхождения. Из-за ограниченности экспериментальных данных о физико-химических и термодинамических свойствах сложных эфиров возникают сложности в совершенствовании процессов получения биотоплива. Этот вопрос особенно важен в силу того, что термодинамические и кинетические параметры являются основой любого химико-технологического процесса [1-3]. Особый интерес представляет изучение совмещенных реакционно-массообменных процессов, которые позволяют одновременно проводить химический синтез биотоплива и последующее разделение веществ, очистку конечного продукта. Данные процессы рассматриваются как основа энерго- и ресурсосберегающих экологически чистых химических технологий.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию растворимости, совмещенного фазового и химического равновесия в многокомпонентных жидкофазных системах, образованных компонентами биотоплива. В качестве объекта исследования была выбрана модельная система, включающая в себя основной компонент биотоплива – этиловый спирт, а именно, пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода. Исследования проводились при политермических условиях, при температурах 20, 30 и 40 °С. Выбор нескольких температур дает возможность представить изменение диаграмм состояния расслаивающейся системы при изменении внешних условий.

Для изучения растворимости в расслаивающейся системе был применен изотермический метод титрования. Объединение полученных результатов о растворимости позволило получить полное представление о поверхности расслаивания в концентрационном тетраэдре. При сравнении бинодальных поверхностей для 20, 30 и 40 °С заметно, что область расслаивания уменьшается с ростом температуры.

Химическое равновесие было изучено двумя различными методами: классическим газохроматографическим методом и относительно новым для этой темы – методом ядерного магнитного резонанса. На основе полученных экспериментальных

данных были построены поверхности химического равновесия в концентрационном тетраэдре.

Впервые было обнаружено и изучено пересечение бинадальной поверхности и поверхности химического равновесия для системы пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода. Анализ полученных составов равновесия жидкость-жидкость после установления химического равновесия проводился хроматографическим методом анализа. Были построены пересечения этих поверхностей при 20, 30 и 40°C (Рисунок 1). При переходе от 20°C к 40°C область гетерогенности химически равновесных составов уменьшается. Таким образом, поверхности химического равновесия принадлежит не только гомогенная, но и гетерогенная область составов.

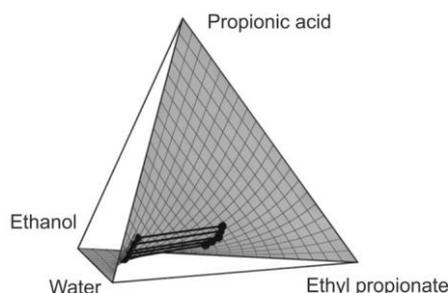


Рисунок 1. Поверхность химического равновесия системы пропионовая кислота – этиловый спирт – этилпропионат – вода при 40 °С. Серая поверхность – поверхность химического равновесия; ●—● – ноды равновесия жидкость-жидкость

Благодарности: Тойкка М.А. благодарит РНФ за финансовую поддержку (17-73-10290).

Литература

1. M. L. Savaliya, B. D. Dhorajiya, and B. Z. Dholakiya. “Current Trends in Separation and Purification of Fatty Acid Methyl Ester” *Sep. Purif. Rev.*, vol. 44, pp. 28–40, Sep. 2014.
2. E. F. Aransiola, T. V. Ojumu, O. O. Oyekola, T. F. Madzimbamuto, and D. I. O. Ikhu-Omoregbe. “A review of current technology for biodiesel production: State of the art,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 61, pp. 276–297, Feb. 2014.
3. A. K. Frolkova and V. M. Raeva. “Bioethanol dehydration: State of the art” *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 44, no. 4, pp. 545–556, Aug. 2010.

SIMULTANEOUS PHASE AND CHEMICAL EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM, FORMED BY BIOFUEL COMPONENTS

Abstract

The research is devoted to the complex experimental research of physical and chemical properties of multicomponent liquid-phase systems, namely the study of solubility, liquid-liquid equilibrium, chemical equilibrium, and the combined chemical and phase equilibrium. The experiments were studied at 20, 30 and 40 0C and atmospheric pressure. The system with the synthesis reaction of ethyl propionate is chosen as an object of research.

Key words: biofuel, chemical and phase equilibrium, chemical technology.

**СОРБЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ (II,IV) И ЖЕЛЕЗА (III) НА АНИОНИТЕ
PUROLITE S985 ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ**

Е. В. Дуба*, И. И. Косолапов, О. Н. Кононова

ФГАОУ ВПО Сибирский Федеральный университет, г. Красноярск, Россия

*E-mail: eduba@yandex.ru

Металлы платиновой группы (МПГ) обладают уникальными физическими и химическими свойствами и выполняют важную роль в разных отраслях промышленности [1]. При переработке первичных и вторичных сырьевых источников ионам платины при ее извлечении из технологических растворов сопутствует ряд ионов цветных металлов и железа (III). Поскольку основным способом вскрытия источников благородных металлов является гидрохлорирование [1], необходимо извлекать платину и железо (III) из солянокислых или хлоридных растворов, а также отделять их друг от друга.

Среди различных методов разделения платины и железа особой эффективностью характеризуются сорбционные методы с применением органических ионитов ввиду их высокой обменной емкости, простоты использования и экологической безопасности, что позволяет осуществлять концентрирование МПГ даже в следовых количествах и в присутствии ряда сопутствующих ионов [1 – 2].

Совместное сорбционное концентрирование и разделение платины (II, IV) и железа (III) было проведено нами в статических и динамических условиях. Среди исследованных нами сорбентов был выбран селективный анионит Purolite S985 комплексообразующего типа с полиаминными группами. Сорбцию исследуемых компонентов осуществляли из растворов H_2PtCl_6 и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ с концентрациями 0,25 и 0,89 ммоль/л по платине и железу соответственно. Кислотность среды составила 4 моль/л HCl. Установлено, что Pt (II, IV) извлекается на уровне ~50%, а Fe (III) – 98%. Для установления механизма сорбции были сняты Раман-спектры ионита Purolite S985 в исходной хлоридной форме и после насыщения хлоридными комплексами Pt (II, IV) и Fe (III). Выявлено, что хлоридные комплексы платины извлекаются по смешанному механизму (анионный обмен и комплексообразование в фазе сорбента), а хлоридные комплексы железа (III) – по анионообменному механизму.

Исследована кинетика сорбционного концентрирования ионов платины (II, IV) и железа (III) при совместном присутствии в свежеприготовленных хлоридных

растворах. Рассчитанные основные кинетические параметры – время полуобмена и коэффициенты диффузии – свидетельствуют об отличных кинетических свойствах изучаемого ионита (Pt: $t_{1/2}=180$ с, $D_s= 8,8 \cdot 10^{-8}$ см²/с, Fe: $t_{1/2}=60$ с, $D_s= 26,4 \cdot 10^{-8}$ см²/с).

После совместного извлечения благородных металлов было проведено элюирование железа, а затем платины при помощи 0.001 и 2 М HCl соответственно. Выявлено, что степень десорбции железа (III) составила около 99%, платины – на уровне 93%. После десорбции ионит готов к повторному использованию, поскольку в результате ее сорбент снова переводится в хлоридную форму, а платину при этом можно применять в виде раствора или металла (после проведения электролиза полученного раствора).

Таким образом, анионит комплексообразующего типа Purolite S985 может быть рекомендован к применению в производственных схемах для селективного извлечения и последующего разделения платины (II, IV) и железа (III) из солянокислых и хлоридных растворов.

Литература

1. Золотов, Ю.А. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей. М.: Едиториал УРСС. 2003. 592 с.
2. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 711 с.

SIMULTANEOUS PHASE AND CHEMICAL EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM, FORMED BY BIOFUEL COMPONENTS

Abstract

The present work is focused on ion exchange isolation and subsequent separation of platinum (II, IV) and iron (III) from acidic chloride solutions on anion exchanger Purolite S985. It was found that after elution by means of 0.001 M HCl iron (III) was removed on the level of ~99%. Then platinum (II, IV) was eluted by 2 M HCl on the level of ~93%. As a result, platinum and iron can be separated. That is why the chelating anion exchanger Purolite S985 can be recommended for use in technological schemes for sorption and separation of platinum and iron at their simultaneous presence in acidic chloride solutions.

Key words: platinum (II, IV), iron (III), sorption, separation, chloride solutions.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ВЫХОД И СВОЙСТВА АНИЗОТРОПНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Т. В. Трофимова*, С. В. Сайкова, Д. И. Сайкова

ФГАОУ ВПО Сибирский Федеральный университет, г. Красноярск, Россия

*E-mail: [ttv91@mail.ru](mailto:tvt91@mail.ru)

С начала 2000-х годов наночастицы (НЧ) золота, обладающие анизотропными оптическими свойствами, привлекают повышенное внимание учёных из-за перестраиваемых плазмонных свойств, которые делают их идеальными кандидатами для широкого круга применения: в солнечной энергетике, фотовольтаике, для создания химических сенсоров и др. [1]. Первым успешным примером анизотропной плазмонной наноструктуры, синтезированной методом мокрой химии, были золотые наностержни (nanorods), кроме того оптической анизотропией обладают нанопризмы, плоские частицы, бипирамиды [2].

Наибольший интерес представляет применение наночастиц золота с оптической анизотропией в медицине, где с их помощью предлагается осуществлять терапию онкологических больных. Однако для этого необходимо, чтобы максимум поверхностного плазмонного резонанса (ППР) таких частиц находился в так называемом «биологическом окне». Первое окно расположено в интервале длин волн 700-980 нм, а второе – 1000-1400 нм [3]. Анизотропные НЧ золота вследствие своего несферического строения имеют два максимума поглощения: около 520 нм и в интервале 700-900 нм в зависимости от соотношения их геометрических параметров. Форма и соотношение длины и ширины наностержней являются основными факторами, которые определяют их каталитическую, оптическую, поверхностную активность и фототермические свойства, поэтому контроль над этими свойствами является одной из самых важных и сложных задач.

Синтезу анизотропных наночастиц золота посвящено большое количество работ, однако существует проблема воспроизводимости предложенных методик синтеза. Целью данной работы является изучение влияния различных факторов на синтез анизотропных наночастиц золота, а также поиск оптимальных условий их синтеза.

Для синтеза наночастиц золота, обладающих анизотропией оптических свойств было использовано два подхода (двухступенчатый метод зародышевого роста и одноступенчатый беззародышевый способ), приводящие к получению частиц различной морфологии (бипирамиды и наностержни).

Поиск оптимальных условий синтеза нанобипирамид золота проводили с использованием метода математического планирования и обработки результатов ДФЭ

2⁷⁻⁴. Изучено влияние различных факторов (температура, время, концентрация и объем реагентов) на синтез нанокристаллитов золота бипирамидальной формы с помощью метода зародышевого роста, который осуществлялся в две стадии: формирование сферических наночастиц золота размером менее 2 нм – «зародышей», их рост в контролируемых условиях под действием слабого восстановителя (аскорбиновой кислоты) и стабилизатора (ЦТАБ). Путём анализа полученной математической модели выявлены оптимальные условия синтеза наночастиц. Установлено, что формируются бипирамидальные НЧ золота с острыми вершинами размером 76x24±5 нм с положением максимума ППР при 870 нм.

С помощью одноступенчатого метода беззародышевого роста, заключающегося в росте частиц за счет восстановления ионов [AuCl₄]⁻ аскорбиновой кислотой в присутствии ЦТАБ и ионов Ag⁺, получены наностержни золота. Установлено, что с ростом концентрации Ag⁺ в растворе увеличивается осевое соотношение частиц (3 ÷ 4,8) и второй максимум ППР смещается в длинноволновую область (730 ÷ 850 нм). По данным просвечивающей электронной микроскопии, полученные частицы имеют размеры 23±1 x 7±0,2 нм (1 образец), 20±2,5 x 5±0,5 нм (2 образец) и 29±1,5 x 6±0,1 нм (3 образец).

Литература

1. Scarabelli, L. A «tips and tricks» practical guide to the synthesis of gold nanorods // J. Phys. Chem. Lett. - 2015. - №6. - P. 4270–4279.
2. Lee, J.-H. Bipyramid-templated synthesis of monodisperse anisotropic gold nanocrystals // Nature Communications. - 2015. - №6. - P. 71-85.
3. Jaque, D. Nanoparticles for photothermal therapies // Nanoscale. - 2014. - №6. P. - 94.

SIMULTANEOUS PHASE AND CHEMICAL EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM, FORMED BY BIOFUEL COMPONENTS

Abstract

The work is devoted to the selection of optimal conditions for the synthesis of anisotropic gold nanoparticles, which can be used in solar energy, catalysis, chemical sensors and in medicine. We found optimal conditions to form the bipyramid of gold with size about 76x24 ± 5 nm and long-wave maximum of the localized surface plasmon resonance (LSPR) at 870 nm. Also we optimized a technique to obtain gold nanorods with different axial ratio and the position of the wavelength maximum of the LSPR in the range of 730÷850 nm. The obtained nanorods have dimensions about 23±1 x 7±0,2 nm, 20±2,5 x 5±0,5 nm, 29±1,5 x 6±0,1 nm, confirmed by transmission electron microscopy.

Key words: gold nanorods, gold bipyramid, hydrosols, synthesis.

Тверской государственный технический университет

УДК 544.478, 661.728.02, 661.725.822, 661.725.823

**МАГНИТНО-ОТДЕЛЯЕМЫЙ RU-СОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ
ПРОЦЕССА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ИНУЛИНА**

Е. А. Раткевич, О. В. Манаенков, В. Г. Матвеева, М. Г. Сульман

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь, Россия

E-mail: soloha26@yandex.ru

Создание современных каталитических систем является актуальной задачей катализа. Катализаторы, обладающие магнитными свойствами, представляют особый интерес в связи с возможностью их отделения от реакционной массы внешним магнитным полем и являются перспективной альтернативой традиционным катализаторам.

Инулин – полисахарид, получаемый из растительной биомассы и являющийся перспективным источником сырья для химической промышленности. Один из возможных вариантов конверсии инулина – это гидролитическое гидрирование с получением маннита [1].

В работе приводятся результаты исследования Ru-содержащего катализатора на основе магнитных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ применительно к процессу гидролитического гидрирования инулина. Синтез катализатора состоял из трёх этапов: получение магнитных наночастиц оксида железа в мезопорах оксида кремния, импрегнация полученных наночастиц рутением, восстановление полученного катализатора.

Эксперименты проводили в стальном реакторе высокого давления PARR 4843 объемом 50 см³. В типичном эксперименте в реактор загружали 0,30 г инулина, 0,07 г катализатора (5 % Ru $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$) и 30 мл дистиллированной воды. После завершения опыта катализатор отделяли от реакционной массы с помощью неодимового магнита. Анализ жидкой фазы проводился с помощью жидкостного хроматографа Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014, оснащённого рефрактометрическим детектором [2].

Оптимальные условия процесса гидролитического гидрирования: температура 150 °С, парциальное давление водорода 60 бар, длительность процесса 45 минут. В данных условиях конверсия инулина составила 100 %, выход маннита - 44,3 %.

На рис. 1 и 2 представлены результаты исследования зависимости селективности по манниту (1), сорбиту (2), глицеролу (3) и пропиленгликолю (4) от времени и температуры процесса соответственно (0.1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 0.3 г инулина; 0.07 г катализатора Ru- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 5 % Ru; 30 мл H₂O; P (H₂) 60 бар).

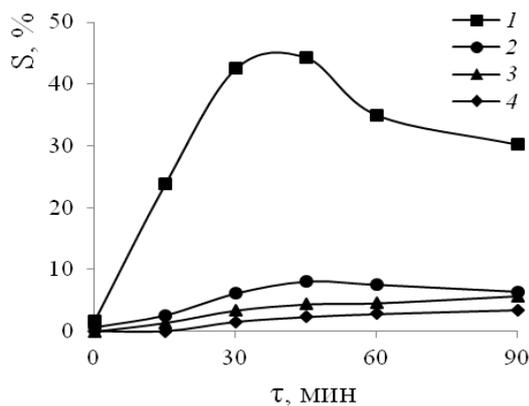


Рис. 1 Зависимость селективности от времени процесса

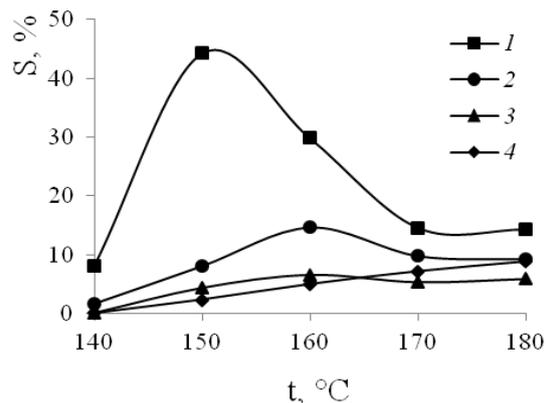


Рис. 2 Зависимость селективности по от температуры процесса

Исследованный катализатор показал высокую активность и стабильность при пятикратном использовании. В ходе исследования была показана также принципиальная возможность и перспективность использования магнитноотделяемых катализаторов в процессах переработки биомассы в сырьё для химического синтеза.

Литература

1. Heinen A.W., Peters J.A., H. van Bekkum. The combined hydrolysis and hydrogenation of inulin catalyzed by bifunctional Ru/C // Carbohydrate Research. 2001. 330 P. 381-390.
2. Manaenkov O.V., Mann J.J., Kislitza O.V., Losovyj Ya., Stein B.D., Morgan D.G., Pink M., Lependina O.L., Shifrina Z.B., Matveeva V.G., Sulman E.M., Bronstein L.M. Ru-Containing Magnetically Recoverable Catalysts: A Sustainable Pathway from Cellulose to Ethylene and Propylene Glycols. ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 21285–21293. DOI: 10.1021/acsami.6b05096.

RU-CONTAINING MAGNETICALLY RECOVERABLE CATALYST FOR THE PROCESS OF HYDROLYTIC HYDROGENATION OF INULIN

Abstract

The combined hydrolysis and hydrogenation of inulin with receiving a mannitol was studied on Ru-containing magnetically recoverable catalyst, using subcritical water as solvent. At optimum reaction conditions: temperature of 150 °C, partial pressure of hydrogen of 60 bars in 45 minutes, – conversion of inulin has made 100 %, a mannitol exit – 44.3 %.

Key words: inulin, magnetically recoverable catalysts, hydrolytic hydrogenation, mannitol.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛКОВЫХ ИНГИБИТОРОВ МИКРОБНЫХ И ПАНКРЕАТИЧЕСКИХ АМИЛАЗ

В. А. Сильченко

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь, Россия

E-mail: silchenko555@mail.ru

В данной работе описывается усовершенствование технологии получения белковых ингибиторов амилаз с использованием *Phaseolus vulgaris*. Актуальность данного исследования заключается в разработке комплексной технологии переработки бобовых с целью получения ингибиторов ферментов и пищевого модифицированного крахмала. Выделенные вещества могут быть использованы для нужд фармацевтической и пищевой промышленности, а полученные ингибиторы – в качестве диагностических препаратов для проведения лабораторных исследований.

Для извлечения ингибиторов ферментов из растительного сырья осуществляют разрушение семени бобовой культуры, в том числе целлюлозную оболочку [1]. Измельчение проводится для облегчения экстракции биологически активных соединений из сырья. Для экстракции был выбран фосфатный буферный раствор, обеспечивающий мягкие условия экстракции белковых веществ, при которых сохраняется природная структура их молекул [2].

При этом выход белкового продукта составляет 52%. Значения рН, а также состав буферной системы важны при получении фармацевтических препаратов. Фосфатные буферы с рН в диапазоне от 7 до 8 имеют важное физиологическое значение, являются изотоническими, нетоксичными для клеток, поэтому часто используется в промышленности.

Дальнейшее отделение биомассы осуществляли при пониженных температурах (+5⁰С), чтобы сохранить биологическую активность ингибиторов, и снизить экстракцию крахмальных зерен в раствор. В лабораторных условиях для более тонкой очистки осуществляли процесс фильтрования под вакуумом. Фильтрат использовали для получения ингибиторов, а жмых – для извлечения крахмала.

Осаждение белковых веществ из маточного раствора осуществляли органическими растворителями – ацетоном и этанолом. Ацетон обеспечивает более низкое денатурирующее действие, чем этанол. Осадок после отделения промывали холодным ацетоном и диэтиловым эфиром для удаления жиров. Полученные ингибиторы высушивали лиофильно.

Полученные ингибиторы состоят из трех белковых фракций со средним эффективным размером частиц 179.2 нм. Наибольшей ингибиторной активностью данные вещества обладают по отношению к панкреатической амилазе, в меньшей степени – к амилазе *Aspergillus niger*.

Таким образом, данная технология позволяет получать ингибиторы амилаз различного происхождения. Преимущества проекта заключается в использовании нетрадиционного сырья и получении вторичных материальных ресурсов (крахмала) при переработке фасоли.

Литература

1. Киреева, В.В. Технология комплексной переработки вегетативной массы растений с получением продуктов пищевого и кормового назначения // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. Приложение, 2004, № 6. — С. 46—50.
2. Сова, В.В. Выделение и очистка белков. Методическое пособие по курсу «Химия и биохимия белков и ферментов» / В.В.Сова, М.И.Куракин. – Владивосток: изд-во Дальневост. ун-та, 2006. – 42 с.

TECHNOLOGY OF RECEIVING PROTEIN INHIBITORS OF MICROBIC AND PANCREATIC AMYLASES

Abstract

This work describes improvement of technology for the preparation of protein inhibitors of amylase using *Phaseolus vulgaris*. The relevance of this research work is to develop a complex technology for processing legumes to produce enzyme inhibitors and edible modified starch.

The isolated substances can be used for the needs of the pharmaceutical and food industries, and the resulting inhibitors are used as diagnostic drugs for conducting laboratory tests.

Key words: protein inhibitors, pancreatic amylase, fungal amylase.

ОКИСЛЕНИЕ 4-ХЛОРФЕНОЛА ГЕТЕРОГЕННЫМ БИОКАТАЛИЗАТОРОМ

П. Ю. Стадольникова*

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь, Россия

E-mail: p.stadolnikova@mail.ru

В работе приведены результаты исследования активности гетерогенного биокатализатора на основе ко-иммобилизованных на модифицированном диоксиде титана ферментов из класса оксидоредуктаз (пероксидазы и глюкозооксидазы).

Пероксидаза хрена (HRP) была получена из сердцевины корня хрена обыкновенного по стандартной методике [1]. Источник глюкозооксидазы (GOX) – препарат Multifect® GO 1500L (Genencor, A Danisco Division). Синтез гетерогенного биокатализатора: навеска диоксида титана (0,5 г) последовательно выдерживалась в 25 мл 0,1 н раствора соляной кислоты (1 час), 50 мл 0,2%-ого раствора хитозана (1 час), 4 мл 5%-ого раствора 3-аминопропилтриэтоксисилана (1 час), 50 мл 2%-ного раствора глутарового диальдегида (24 часа) и ферментативном растворе (1 час) с промежуточной промывкой дистиллированной водой и фильтрованием. Определение активности синтезированного биокатализатора проводилось по ходу реакции окисления 4-хлорфенола в присутствии перекиси водорода (получаемой в результате реакции окисления глюкозы глюкозооксидазой) и 4-аминоантипирина по изменению оптической плотности реакционной смеси при длине волны 506 нм [2]:



Семейство кривых представлено на рисунке 1. Кинетические параметры нативных ферментов и иммобилизованной системы приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кинетические параметры каталитических систем

Каталитические системы	Кинетический параметр	
	$V_m \times 10^3$, ммоль/л·с	K_m , ммоль/л
Ферментативный раствор	3.327	0.034868
Биокатализатор	1.074	0.152758

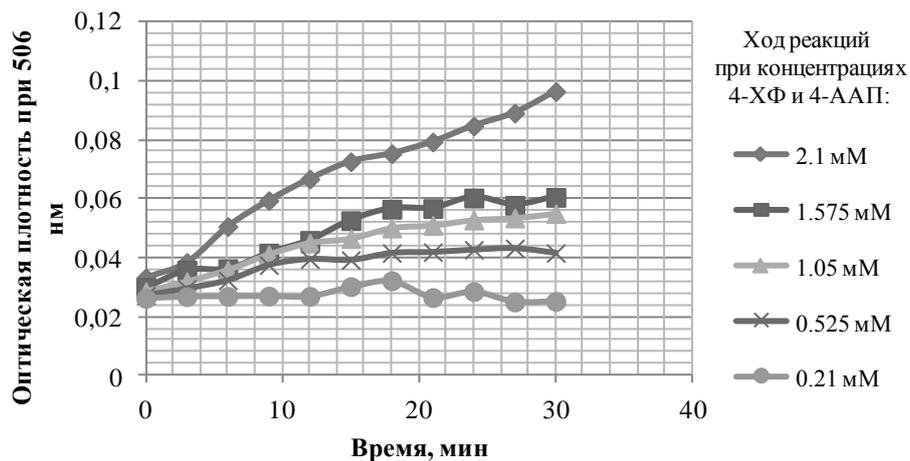


Рис. 1. Окисление 4-хлорфенола гетерогенным биокатализатором

Несмотря на то, что кинетические параметры иммобилизованной системы ниже, чем у нативного экстракта, что связано с гетерогенизацией системы и ограниченным доступом молекул субстратов к активным центрам ферментов [3], полученный биокатализатор достаточно стабилен, активен, и может быть использован для удаления хлорфенольных загрязнений из водных сред.

Литература

1. Тихонов Б.Б. Разработка и исследование свойств новых каталитических систем окисления фенолов на основе иммобилизованных оксидоредуктаз: дис. ... канд. хим. наук, Москва, 2007. – 139 с.
2. Ронжин Н.О. Индикаторные тест-системы с использованием наноалмазов детонационного синтеза: дис. канд. биол. наук, Красноярск, 2015. – 125 с.
3. Биотехнология: Учеб. пособие для вузов. В 8 кн. Кн. 7: Иммобилизованные ферменты / И.В. Березин [и др.] – М.: Высш. шк., 1987. – 159 с.

OXIDATION OF 4-CHLOROPHENOL BY HETEROGENEOUS CATALYST

Abstract

The multicomponent heterogeneous biocatalyst based on the horseradish peroxidase and glucose oxidase immobilized on the modified titanium dioxide (TiO_2) was synthesized. Enzymatic activity was investigated in the reaction of oxidation of 4-chlorophenol. Basic kinetic parameters of the synthesized biocatalyst were determined.

Key words: horseradish peroxidase, glucose oxidase, immobilization, titanium dioxide.

Тверской государственный университет

УДК 544.478.32 + 544.478.02

**ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ
ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША**

М. Е. Маркова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь, Россия

E-mail: mashulikmarkova@gmail.com

В последние годы большое внимание привлекает синтез нанесенных катализаторов гидротермальным методом [1]. Благодаря уникальным свойствам, перегретая или сверхкритическая вода, используемая в качестве растворителя, позволяет контролировать размер получаемых наночастиц металлов, их дисперсность, структуру и морфологию. Низкое поверхностное натяжение перегретой воды предотвращает закупорку пор носителя во время синтеза, а низкая вязкость ускоряет диффузию раствора в порах носителя. Кроме того в условиях гидротермального синтеза повышается растворимость многих соединений, что позволяет расширить спектр используемых прекурсоров металлов [2, 3].

В данной работе методом гидротермального синтеза был приготовлен кобальтсодержащий катализатор. Синтез катализаторов проводился в реакторе высокого давления PARR-4307 (Parr Instrument, USA). В реактор вносили 2.0 г оксида кремния, хлорид кобальта в расчете 10% (масс.) кобальта и 0.2 г гидрокарбоната натрия (в качестве восстанавливающего агента) в 15 мл растворителя (вода). Процесс проводили при рабочем давлении азота 6.0 МПа и температуре 200°C. Время проведения синтеза составляло 1 час. После окончания процесса катализатор отфильтровывали, промывали растворителем и сушили при температуре 70 °C.

Синтезированные катализаторы исследовали с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота, рентенофотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения CO (DRIFT CO).

Было найдено, что площадь поверхности синтезированных катализаторов составляет 131 м²/г. Площадь поверхности катализатора полученного методом гидротермального синтеза снизилась приблизительно в 3 раза по сравнению с исходным оксидом кремния за счет адсорбции прекурсора металла в порах носителя. Кобальт в полученном образце представлен в окисленной форме в виде аквакатиона ([Co(H₂O)₆]²⁺), что также подтверждается данными DRIFT CO. Основными элементами

поверхности синтезированного катализатора являются: Co (11.8 ат. %), Si (24.8 ат. %), O (55.0 ат. %), C (8.7 ат. %), N (0.4 ат. %). Анализ поверхности катализатора показал полное отсутствие Cl.

Тестирование синтезированного катализатора в процессе жидкофазного синтеза Фишера-Тропша [4] проводилось в стальном реакторе PARR-4307 (Parr Instrument, USA) в присутствии додекана в качестве растворителя. В качестве синтез-газа использовалась смесь CO и H₂ в объемном соотношении 1:6. Температура проведения процесса составляла 200 °С, общее давление в реакторе – 2 МПа. Жидкая фаза анализировалась методом газовой хроматографии масс-спектрометрии с помощью газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Синтезированный катализатор обладает высокой эффективностью в процессе получения жидких линейных углеводородов C₅-C₇.

Литература

1. Hayashi H., Nakuta Y. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water // *Materials*. – 2010. – Vol. 3. - P. 3794-3817.
2. Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H., Garrabos Y., Cansell F. Review of supercritical fluids in inorganic materials science // *Journal. of Supercritical Fluids*. - 2006. - Vol. 38. - P. 242 -251.
3. Cangül B., Zhang L.C., Aindow M., Erkey C. Preparation of carbon black supported Pd, Pt and Pd-Pt nanoparticles using supercritical CO₂ deposition // *J. Supercritical Fluids*. - 2009. - № 50. - P. 82 - 90.
4. Крылова А.Ю., Козюков Е.А. Получение жидких углеводородов из природного газа // *Газохимия*. - 2008. - № 1. - С. 66 - 70.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF COBALT CATALYSTS FOR FISCHER-TROPSCH PROCESS

Abstract

In the current work, the cobalt catalyst synthesized by hydrothermal method is proposed. The catalyst structure was studied using low-temperature nitrogen physisorption, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy and IR-spectroscopy of diffusion adsorption of CO. The catalyst was tested in the liquid-phase Fischer-Tropsch synthesis and showed high selectivity towards the formation of light liquid hydrocarbons.

Key words: silica, cobalt, hydrothermal synthesis, Fischer-Tropsch synthesis.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОНО- (Pd) И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Au-Pd)
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В
РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ**

Н. А. Немыгина

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь, Россия

E-mail: n.nemygina@gmail.com

Реакцию Сузуки интенсивно используют в синтезе многочисленных лекарственных препаратов, химических веществ тонкого органического синтеза и жидких кристаллов. Преимущественно реакцию Сузуки проводят с помощью монометаллических палладиевых катализаторов. Однако, в последнее время огромное внимание уделяют и моно- и биметаллическим катализаторам, содержащим золото, которое также способно катализировать реакцию Сузуки, но с меньшим выходом продукта [1]. При использовании биметаллических (Au-Pd) катализаторов отмечалось заметное увеличение каталитической активности, селективности и выхода продукта по сравнению с монометаллическими аналогами. Кроме того, биметаллические катализаторы оказались более стабильными, что позволило использовать их многократно[2].

Данная работа посвящена исследованию палладий- и золото-содержащих моно- и биметаллических катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN100, функционализированного аминогруппами, в реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой для получения 4-метоксибифенила как целевого продукта. В рамках данного исследования был синтезирован ряд монометаллических Pd-содержащих катализаторов с различным содержанием металла (от 0.5 до 1.5%) и природой прекурсора (PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$), а также биметаллических (Au-Pd) катализаторов. Было обнаружено, что использование данных катализаторов позволяет достичь высоких значений конверсии 4-броманизола (> 98% в течение 1 часа), при этом выход 4-метоксибифенила составляет более 93%. При исследовании монометаллических катализаторов, было установлено, что независимо от природы прекурсора, в случае невосстановленных катализаторов активность коррелирует с содержанием Pd(II) на поверхности. Для образцов, предварительно восстановленных в токе водорода, использование СПС в качестве носителя привело к формированию большого количества наночастиц и кластеров Pd, которые отвечали за наблюдаемую активность. Однако и в этом случае был предположен гомогенный механизм, так как было обнаружено, что в ходе повторного

использования восстановленных катализаторов имеет место Оствальдовское созревание наночастиц.

При использовании биметаллических катализаторов с различным содержанием палладия было обнаружено, что данные катализаторы более активны по сравнению с монометаллическим аналогами (таблица 1).

Таблица 1. Результаты тестирования моно- и биметаллических катализаторов с различным содержанием палладия

Катализатор	Конверсия 4-броманизола, %	Выход 4-метокси-бифенила, %	Катализатор	Конверсия 4-броманизола, %	Выход 4-метокси-бифенила, %
1.2%-Pd/СПС	96.6	95.4	1.2%-Pd-2.0%-Au/СПС	98.9	97.4
0.9%-Pd/СПС	32.4	32.0	0.7%-Pd-2.0%-Au/СПС	96.0	94.9
0.5%-Pd/СПС	29.9	29.6	0.4%-Pd-2.0%-Au/СПС	75.3	74.4

Высокая активность биметаллических катализаторов связана с эффектом синергизма, возникающим между палладием и золотом. Кроме того, в биметаллических катализаторах, вероятно, формируются маленькие наночастицы палладия, также обеспечивающие их высокую активность в реакции Сузуки.

Литература

1. Dumbre D.K. Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction between aryl halides and phenylboronic acids over gold nano-particles supported on MgO (or CaO) and other metal oxides // *Journal of Catalysis*. – 2013. - V. 301. – P. 134 – 140.
2. Speziali M. G. Air stable ligandless heterogeneous catalyst systems based on Pd and Au supported in SiO₂ and MCM-41 for Suzuki–Miyaura cross-coupling in aqueous medium // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. - V. 462 – 463. – P. 39 - 45.

INVESTIGATION OF MONO- (Pd) AND BIMETALLIC (Au-Pd) CATALYSTS BASED ON HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE IN THE SUZUKI CROSS-COUPLING REACTION

Abstract

It was shown that monometallic palladium catalysts, as well as bimetallic catalysts, were very active (conversion more than 98% was achieved) and selective. In addition, a synergistic effect was observed between gold and palladium in bimetallic catalysts.

Key words: Suzuki cross-coupling, hypercrosslinked polystyrene, palladium, gold.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОНО- (Pd) И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Au-Pd)
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В
РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ**

Н. А. Немыгина

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь, Россия

E-mail: n.nemygina@gmail.com

Реакцию Сузуки интенсивно используют в синтезе многочисленных лекарственных препаратов, химических веществ тонкого органического синтеза и жидких кристаллов. Преимущественно реакцию Сузуки проводят с помощью монометаллических палладиевых катализаторов. Однако, в последнее время огромное внимание уделяют и моно- и биметаллическим катализаторам, содержащим золото, которое также способно катализировать реакцию Сузуки, но с меньшим выходом продукта [1]. При использовании биметаллических (Au-Pd) катализаторов отмечалось заметное увеличение каталитической активности, селективности и выхода продукта по сравнению с монометаллическими аналогами. Кроме того, биметаллические катализаторы оказались более стабильными, что позволило использовать их многократно[2].

Данная работа посвящена исследованию палладий- и золото-содержащих моно- и биметаллических катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (СПС) марки MN100, функционализированного аминогруппами, в реакции кросс-сочетания Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой для получения 4-метоксибифенила как целевого продукта. В рамках данного исследования был синтезирован ряд монометаллических Pd-содержащих катализаторов с различным содержанием металла (от 0.5 до 1.5%) и природой прекурсора (PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$), а также биметаллических (Au-Pd) катализаторов. Было обнаружено, что использование данных катализаторов позволяет достичь высоких значений конверсии 4-броманизола (> 98% в течение 1 часа), при этом выход 4-метоксибифенила составляет более 93%. При исследовании монометаллических катализаторов, было установлено, что независимо от природы прекурсора, в случае невосстановленных катализаторов активность коррелирует с содержанием Pd(II) на поверхности. Для образцов, предварительно восстановленных в токе водорода, использование СПС в качестве носителя привело к формированию большого количества наночастиц и кластеров Pd, которые отвечали за наблюдаемую активность. Однако и в этом случае был предположен гомогенный механизм, так как было обнаружено, что в ходе повторного

использования восстановленных катализаторов имеет место Оствальдовское созревание наночастиц.

При использовании биметаллических катализаторов с различным содержанием палладия было обнаружено, что данные катализаторы более активны по сравнению с монометаллическим аналогами (таблица 1).

Таблица 1. Результаты тестирования моно- и биметаллических катализаторов с различным содержанием палладия

Катализатор	Конверсия 4-броманизола, %	Выход 4-метокси-бифенила, %	Катализатор	Конверсия 4-броманизола, %	Выход 4-метокси-бифенила, %
1.2%-Pd/СПС	96.6	95.4	1.2%-Pd-2.0%-Au/СПС	98.9	97.4
0.9%-Pd/СПС	32.4	32.0	0.7%-Pd-2.0%-Au/СПС	96.0	94.9
0.5%-Pd/СПС	29.9	29.6	0.4%-Pd-2.0%-Au/СПС	75.3	74.4

Высокая активность биметаллических катализаторов связана с эффектом синергизма, возникающим между палладием и золотом. Кроме того, в биметаллических катализаторах, вероятно, формируются маленькие наночастицы палладия, также обеспечивающие их высокую активность в реакции Сузуки.

Литература

- Dumbre D.K. Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction between aryl halides and phenylboronic acids over gold nano-particles supported on MgO (or CaO) and other metal oxides // *Journal of Catalysis*. – 2013. - V. 301. – P. 134 – 140.
- Speziali M. G. Air stable ligandless heterogeneous catalyst systems based on Pd and Au supported in SiO₂ and MCM-41 for Suzuki–Miyaura cross-coupling in aqueous medium // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. - V. 462 – 463. – P. 39 - 45.

INVESTIGATION OF MONO- (Pd) AND BIMETALLIC (Au-Pd) CATALYSTS BASED ON HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE IN THE SUZUKI CROSS-COUPLING REACTION

Abstract

It was shown that monometallic palladium catalysts, as well as bimetallic catalysts, were very active (conversion more than 98% was achieved) and selective. In addition, a synergistic effect was observed between gold and palladium in bimetallic catalysts.

Key words: Suzuki cross-coupling, hypercrosslinked polystyrene, palladium, gold.

АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ

В. С. Белик, С. В. Афанасьев

ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», г. Тольятти, Россия

Среди выпускаемых удобрений карбамид остается наиболее распространенным источником связанного азота. Несмотря на широко распространенное применение, одна из проблем, связанных с его употреблением, состоит в том, что от 30 до 60 % азота теряется после внесения разнообразными путями, включая улетучивание аммиака, денитрификацию до газообразного азота и вымывание.

Для устранения этого недостатка предложены композиции, способ получения которых основан на реакции между мочевиной и карбамидоформальдегидным концентратом КФК-85 с получением трудно - растворимой карбамидоформальдегидной смолы (КФС), являющейся удобрением пролонгированного действия.

Синтез подобных КФС осуществляется в три стадии [1, с. 143]:

I стадия - щелочная конденсация карбамида и формальдегида до мольного соотношения 1: 2 с целью получения метилолмочевин.

II стадия - кислая конденсация, направленная на формирование метиленмочевины, перегруппировку метиленоксидных в метиленовых групп.

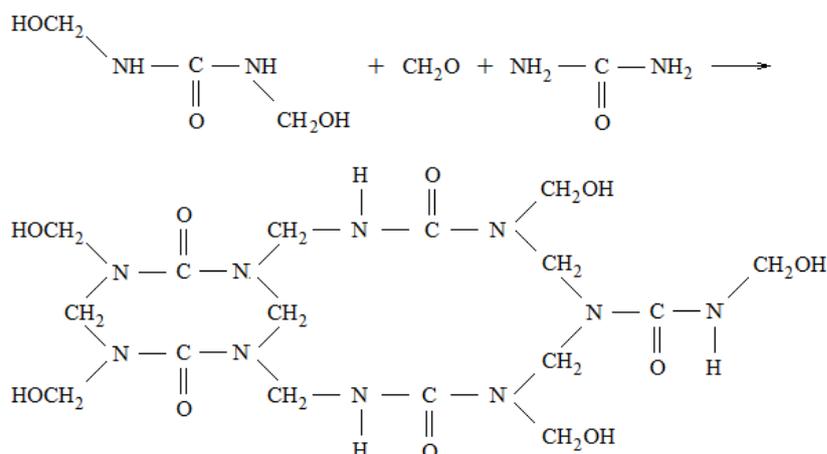
III стадия - доконденсация. После завершения кислой стадии в реакционную массу вводится вторая порция карбамида для достижения требуемого мольного соотношения карбамид: формальдегид. В случае пониженного мольного соотношения формальдегид: карбамид (менее 2) углубление процесса поликонденсации приводит к образованию циклических структур, подтверждённых данными ЯМР-спектроскопии [2].

Этому способствует образование различных водородных связей, снижающих внутреннюю энергию получаемых олигомеров.

В отличие от известных методов применение карбамидоформальдегидного концентрата позволяет синтезировать высококонцентрированные жидкие смолы, при смешении которых с амселитрой повышается содержание связанного азота.

При добавлении к ним сульфата аммония композиция может быть переведена в твёрдое состояние, причём скорость её отверждения регулируется температурой и количеством вводимого кислого реагента (сульфата аммония). Получаемая твёрдая масса легко измельчается на дробильных машинах. Для получения чешуированного

порошка может быть задействована технологическая установка, применяемая в производстве амселитры [3, с.130].



Указанный способ может быть распространён на синтез широкого ассортимента твёрдых наполненных удобрений пролонгированного действия. При этом в качестве наполнителя возможно использование природного минерала глауконит, содержащего хлористый калий, азофоску, ил с очистных сооружений и др.

Литература

1. Афанасьев С.В., Махлай С.В. Карбамидоформальдегидный концентрат. Технология. Переработка. – Самара. Сам. научн. центр РАН. 2012. – 298 с.
2. Афанасьев С.В., Махлай В.Н., Умралиева М.В., Сайкин С.А. Экологически чистые смолы на основе карбамидоформальдегидного концентрата //Промышленная и экологическая безопасность как условие обеспечения качества продукции и услуг: Сб. трудов Всеросс. научно-практ. конф. 27 – 28 марта 2002. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2002. – С.153 – 154.
3. Афанасьев С.В. Пожарная безопасность технологических процессов. Учебное пособие. – Самара. Сам. научн. центр РАН. 2015. – 520 с.

NITROGENOUS FERTILIZERS OF PROLONGED ACTION

Abstract

The proposed method of obtaining nitrogen fertilizers prolonged action on the basis of the available domestic raw materials. It includes the synthesis of CT-amidopolyamine resin of KFK-85 and urea, the input of organic or mineral fertilizers and curing the composition acidic reagents containing bound nitrogen.

Key words: Carbamide, nitrogen fertilizer, composition, method of producing, structure, NMR spectroscopy.

ГЕЛЕВЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ОТ ОТЛОЖЕНИЙ

Т. П. Кузнецова, С. В. Афанасьев

ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», г. Тольятти, Россия

Для очистки трубопроводных каналов широко применяют так называемые гелевые составы. Данные системы обладают рядом ценных свойств, среди которых следует отметить псевлопластичность и способность к восстановлению формы. Благодаря этому они легко проходят по трубопроводам со сложной геометрией и сужением сечения.

В патентной литературе описаны различные составы гелевых поршней, основой изготовления которых в большинстве случаев выступает высокомолекулярный полиакриламид или каучук [1,2]. Недостатком большинства из них является низкий уровень герметизации полости трубы, токсичность поршня и высокая стоимость применяемых сырьевых компонентов.

По указанной причине нами предложен оптимизированный состав [3]. Он включает полиакриламид (ПАА), углеводородную жидкость, органический и неорганический сшивающий агент и воду, причём роль органического сшивающего агента выполняет формальдегидсодержащий компонент.

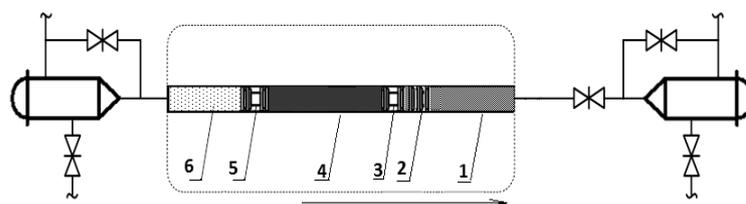
При изготовлении гелевого поршня протекают следующие процессы.

Входящий в состав карбаминоформальдегидного концентрата КФК-85 формальдегид взаимодействует с амидными группами ПАА с образованием соответствующих метилольных производных. Образовавшееся модифицированное производное полиакриламида способно конденсироваться в кислой среде с формированием пространственной сетки благодаря взаимодействию метилольных и амидных групп. Роль кислотного сшивающего агента выполняет кислый металлофосфат, образующий с метилолмочевинами карбаминоформальдегидного концентрата сложный эфир.

В результате этого процесса также формируется полимерная разветвлённая сетка, термическая стабильность которой повышается благодаря наличию в ней фосфатных неорганических мостиков.

Наряду со сшивкой метилольных производных ПАА становится возможной их соконденсация с метилолмочевинами карбаминоформальдегидного концентрата. В результате её протекания, подтверждённой методом ЯМР-спектроскопии, формируются требуемые вязкоупругие характеристики полимерного гелевого поршня.

Схема размещения гелевого поршня в очищаемом трубопроводе представлена на рисунке.



Устройство вытесняющей технологической цепочки:

1 – нефтепродукт; 2 – герметизатор резинокордный; 3 – поршень поролоновый №1; 4 – гелевый разделительный поршень; 5 – поршень поролоновый №2; 6 – вытесняющая среда (вода или инертная газовая смесь).

Перемещение гелевого поршня по трубе достигается с помощью инертного газа, либо потоком воды, подаваемой насосом.

Метод успешно апробирован ООО «Дельта-пром инновации» на российских и зарубежных предприятиях.

Таким образом, в результате проведённого исследования разработана композиция для изготовления гелевых поршней, включающая водорастворимый полиакриламид, углеводородную жидкость, органический и неорганический сшивающие агенты. Получаемый сополимер может найти широкое применение для очистки трубопроводов от грязе-парафинистых и битуминозных отложений.

Литература

1. Патент на изобретение RU №2209364, МПК *F17D1/12, B08B 9/053*. Состав разделительного поршня для очистки трубопровода, разделения сред.
2. Патент на изобретение RU №2271879, МПК *F17D1/12, B08B 9/027, B08B 9/053*. Композиционный состав для очистки трубопроводов и разделения сред.
3. Патент на изобретение RU № 2619682, МПК *F17D1/12, B08B 9/027, B08B 9/053*. Многофункциональный гелевый поршень для очистки трубопроводов и разделения сред и способ получения его.

GEL COMPOSITIONS FOR CLEANING OIL PIPELINES FROM SCURF

Abstract

The optimum composition is selected for the manufacture of gel pistons, including water-soluble polyacrylamide, hydrocarbon liquid, organic and inorganic cross lining agents. Its tests were conducted at Russian and foreign enterprises, which confirmed the high degree of cleaning of pipelines from various types of scurf.

Key words: Gel pistons. Scurf. Cleaning of pipelines. Preparation method. Reaction.

Национальный исследовательский Томский государственный университет

УДК 544.478

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ
БИОЭТАНОЛА**

М. В. Грабченко*

*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный
университет», г. Томск, Россия*

E-mail: marygra@mail.ru

Процессы каталитического окисления были и остаются важными для химической промышленности. Многие из используемых в России технологий получения кислородсодержащих органических веществ устарели, экологически небезопасны, энергонезэффективны. Для модернизации существующих технологий или создания новых необходима разработка новых высокоактивных катализаторов, позволяющих проводить каталитические процессы в более «мягких» условиях, т.е. при более низких температурах, менее агрессивных средах и с меньшим количеством побочных продуктов. Одним из важных процессов в современной промышленности является синтез ацетальдегида - ценного продукта органического синтеза. Основным промышленным способом получения ацетальдегида в России является окисление этилена в присутствии водных растворов хлоридов палладия и меди. Однако у этого процесса имеются существенные недостатки, в том числе связанные с образованием целого ряда побочных продуктов, что осложняет использование получаемого ацетальдегида в силу необходимости проведения трудоёмкой очистки. Реализация процесса получения ацетальдегида приводит к загрязнению окружающей среды такими токсичными веществами как метилхлорид, этилхлорид и хлорацетальдегид.

Процесс получения ацетальдегида дегидрированием и окислительным дегидрированием биоэтанола является весьма перспективным в связи с быстрыми темпами развития технологии его получения из биомассы. Наиболее активными в этой реакции являются золотосодержащие катализаторы, однако их использование ограничено, ввиду их высокой стоимости и относительно невысокой селективности по ацетальдегиду [1]. Серебросодержащие катализаторы являются наиболее перспективными в виду их высокой активности, селективности и относительно низкой стоимости.

Нами было показано, что модифицирование Ag/SiO₂ катализатора оксидом церия приводит к увеличению активности в дегидрировании и окислительном

дегидрировании этанола в ацетальдегид. В режиме окислительного дегидрирования конверсия этанола на $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2$ катализаторах наблюдается уже при температурах $\sim 100^\circ\text{C}$, при этом в диапазоне температур $100\text{--}200^\circ\text{C}$ этанол конвертируется в ацетальдегид с селективностью около 100 %. В режиме дегидрирования максимальный выход ацетальдегида наблюдается при температуре 330°C , при этом селективность превращения этанола также составляет $\sim 100\%$ [2]. Следует отметить отсутствие образования в продуктах реакции диэтилового эфира, уксусной кислоты, этилацетата. Только при более высоких температурах образуются CO_x продукты, указывающие на протекание процессов глубокого окисления спирта. Также была выявлена роль взаимодействия Ag-CeO_2 и возможность управления данным межфазным взаимодействием для создания высокоэффективных катализаторов [2, 3].

Таким образом, разрабатываемые серебросодержащие катализаторы являются эффективными и позволяют получать ацетальдегид высокой чистоты из доступного сырья (этанола или биоэтанола).

Литература

1. Y. Guan, E.J.M. Hensen Ethanol dehydrogenation by gold catalysts: The effect of the gold particle size and the presence of oxygen // *Applied Catalysis A: General*. –2009. – V. 361. –P. 49–56.
2. G.V. Mamontov, M.V. Grabchenko, V.I. Sobolev, V.I. Zaikovskii, O.V. Vodyankina Ethanol dehydrogenation over $\text{Ag-CeO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst: Role of Ag-CeO_2 interface // *Appl. Catal. A*. –2016. – V. 528. – P. 161.
3. М.В. Грабченко, Г.В. Мамонтов, В.И. Зайковский, О.В. Водянкина. Влияние взаимодействия металл-носитель в катализаторах Ag/CeO_2 на их активность в реакции окисления этанола // *Кинетика и катализ*. – 2017. – Т. 58– № 5. – С. 654–661.

HIGH EFFECTIVE CATALYSTS FOR BIOETHANOL PROCESSING

Abstract

Acetaldehyde is one of the most important products of the tonnage production. The oxidative dehydrogenation and dehydrogenation of ethanol (bioethanol) to acetaldehyde is very promising and eco-friendly way of acetaldehyde production. It was shown that developed high effective silver-containing nanostructured catalysts are very promising for production of high pure acetaldehyde from bioethanol.

Key words: ethanol (bioethanol), acetaldehyde, silver-containing catalysts, oxidative dehydrogenation and dehydrogenation.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
УДК 543.55, 543.645.9
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕПАРИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Д. А. Вишенкова

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

E-mail: vishenkova_darya@mail.ru

В настоящее время основным представителем антикоагулянтов прямого действия является гепарин. Гепарин применяется не только с целью предупреждения и лечения тромбозомболических заболеваний, но и при использовании аппаратов искусственного кровообращения, в лабораторной практике для предупреждения свертывания проб крови, а также как противовоспалительное и противотромботическое средство в виде локальных мазей [1-2].

Широкий спектр применения гепарина в медицинской практике обуславливает необходимость контроля качества лекарственных препаратов, содержащих его в своем составе. На сегодняшний день в России оценку качества препаратов гепарина проводят в соответствии с методикой, представленной в письме от 8 сентября 2008 г. № 03И-578/08 «О контроле качества посторонних примесей в препаратах гепарина» [3]. Количественное же определение гепарина представляется сложной задачей из-за неоднородности размера молекулы биополимера и распределения в ней заряда [4]. В настоящей работе для решения этой проблемы использовался простой в аппаратном оформлении, экспрессный, точный и высокочувствительный электрохимический метод вольтамперометрии.

Целью данной работы стала разработка вольтамперометрической методики определения гепарина в лекарственных препаратах для последующего контроля качества лекарственных средств и оптимизации гепаринотерапии.

Изначально проводились исследования по прямому электрохимическому определению гепарина в зависимости от влияния различных факторов, таких как природа фонового раствора, рН, материал электрода, потенциалы и время накопления на электроде. С учётом всех перечисленных выше факторов аналитический сигнал удалось получить только с использованием дифференциально-импульсной катодной вольтамперометрии (ДИКВ) на ртутном индикаторном электроде типа «висячая капля» (РЭВК). Однако из-за сложности конструкции и токсичности применяемого в исследовании типа индикаторного электрода использование предлагаемого подхода для создания экспресс методики на определение гепарина в лекарственных препаратах

затруднено. Вследствие чего был предложен метод косвенного вольтамперометрического определения гепарина, основанный на его комплексообразующей способности, реализующейся в результате электровалентного взаимодействия катионных групп природных и синтетических соединений с анионными группировками полисахарида. В ходе исследований были созданы экспериментальные образцы электрохимических сенсоров, имеющих в своём составе краситель катионной природы (малахитовый зеленый или метиленовый голубой), для определения нефракционированного и низкомолекулярного гепаринов в лекарственных препаратах. Помимо этого в работе методом постоянно-токовой катодной вольтамперометрии по пику электровосстановления кислорода выполнена оценка антиоксидантных свойств гепарина. Выявлено, что гепарин обладает антиоксидантными свойствами, которые наиболее выражены у низкомолекулярных гепаринов.

Литература

1. Машковский М. Д. Лекарственные средства. – 16-е изд., перераб., испр. и доп. – М.: Новая волна, 2012. –1216 с.
2. Лакин К.М. Современные антитромботические средства (Обзор). М.: ХФЖ., 1985. – №10. С. 1180-1192.
3. Министерство здравоохранения и социального развития РФ Письмо от 8 сентября 2008 года N 03И-578/08 «О контроле качества посторонних примесей в препаратах гепарина». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902119674>
4. Xiaomi Xu, Yuna Li, Aiyan Cui, Haiying Chen. High Resolution Analysis of Heparin and Heparin-like Impurities on Glycomix™ – an Anion Exchange Column. Sepax Technologies. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sepax-tech.com>.

DETERMINATION OF HEPARIN IN PHARMACEUTICALS BY MEANS OF VOLTAMMETRY

Abstract

In this paper, the basis for the heparin determination by constant-current voltammetry was its complexing ability, which is realized by the interaction of the anionic groups of the polysaccharide with cationic groups of other compounds. As the compounds which are capable to form a complex with heparin, the cationic dyes methylene blue and malachite green was used.

Key words: heparin, voltammetry, cationic dyes, methylene blue, malachite green.

КОМБИНАЦИЯ ПЛАЗМОН-АКТИВНЫХ ПЛЕНОК БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП КАК ПУТЬ К СОЗДАНИЮ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ

О. А. Гусельникова

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

E-mail: guselnikovaoa@tpu.ru

Разработка и дизайн новых высокочувствительных сенсорных систем является приоритетной задачей для целых отраслей науки и технологии, таких как аналитическая химия, науки о материалах, биомедицинская диагностика, разработка новых лекарственных средств, криминалистика, продовольственная безопасность и мониторинг окружающей среды [1]. В последнее время, сенсорные платформы, работающие на основе поверхностно-усиленного плазмонного резонанса, становятся одними из наиболее перспективных платформ для детектирования благодаря высокой чувствительности и недеструктивности метода.

Нами был предложен концептуально новый дизайн высокочувствительных сенсорных элементов с использованием методов конструирования умных материалов и классических методов органической химии (Рис. 1).

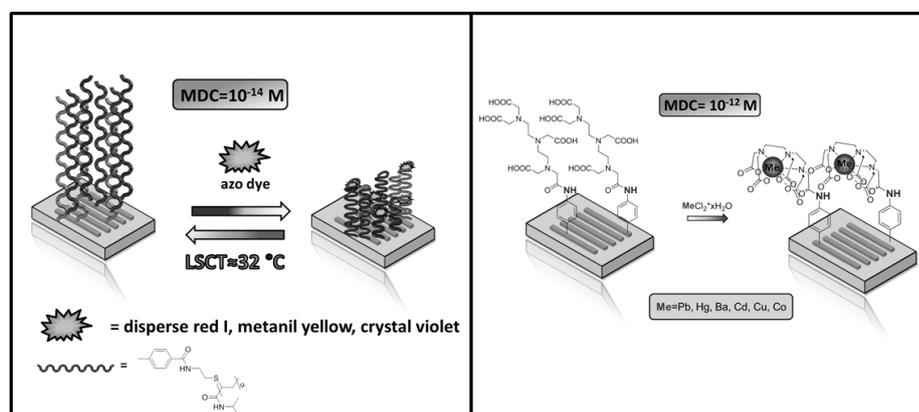


Рис. 1 Принципиальная схема сенсоров для детектирования азокрасителей и ионов тяжелых металлов

В качестве активной подложки, обеспечивающей сверхчувствительность сигнала сенсора, лежит плазмон-активная высокоупорядоченная периодическая пленка золота. Для обеспечения высокого аффинитета аналитов пленки золота были ковалентно функционализированы арендиазоний тозилатами (АДТ). Таким образом, на поверхности плазмон-активных пленок были привиты молекулы термочувствительного

полимера поли(N-изопропилакриламида) (ПНИПАМ) для детектирования различного ряда азо-красителей и диэтиленetriаминпентауксусной кислоты (ДТПА) для обнаружения ионов тяжелых металлов.

Функционализация золотых пленок молекулами ПНИПАМа позволила эффективно детектировать азо-красители в сверхнизких концентрациях (10^{-12} М). Разработанный сенсор продемонстрировал превосходную воспроизводимость сигнала по всей площади образца, а также от образца к образцу и возможность повторного использования [2]. С использованием ДТПА была осуществлено детектирование широкого ряда тяжелых металлов в пиколярных концентрациях с возможностью одновременного определения различных металлов [3].

Таким образом, предложенный концептуально новый дизайн высокочувствительных сенсорных элементов дает ответ на целый ряд основных проблем современной сенсорики и открывает широкие перспективы для дизайна «умных» сенсоров нового поколения.

Литература

1. Yuan, Y., Panwar, N., Yap, S.H.K., Wu, Q., Zeng, S., Xu, J., Tjin, S.C., Song, J., Qu, J., Yong, K.-T. // *Coordination Chemistry Reviews*. -2017. – Vol. 337, P. 1-33
2. Guselnikova, O., Postnikov, P., Kalachyova, Y., Kolska, Z., Libansky, M., Zima, J., Svorcik, V., Lyutakov, O. // *ChemNanoMat*. – 2017. – Vol. 3, № 2. – P. 135–144.
3. Guselnikova, O., Postnikov, P., Erzina, M., Kalachyova, Y., Svorcik, V., Lyutakov O. // *Sensors and Actuators B*. – 2017. – Vol. 253. – P. 830–838.

COMBINATION OF PLASMON ACTIVE FILMS AND ORGANIC FUNCTIONAL GROUPS AS A PATH TO THE DESIGN OF HIGHLY SENSITIVE SENSORS

Abstract

Here, we introduce fundamentally novel design of highly sensitive sensor platform based on «smart materials» approaches and organic chemistry. Proposed smart plasmonic sensor was based on the periodical gold gratings grafted with thermo-responsive polymer PNIPAm for the detection of azo-dyes and chelator DTPA for recognition of heavy metal ions. Combination of suggested approaches provides sensitivity up to picomolar concentration, high selectivity, good response and reproducibility.

Key words: SERS, diazonium modification, sensors, PNIPAm, DTPA.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОРОНАРНЫХ СТЕНТОВ

Е. В. Ефимова*, Л. А. Леонова

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

E-mail: eve7@tpu.ru

Ежегодно в России от сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ) умирают более 1 млн. человек. Причиной развития ССЗ является повреждение поверхности атеросклеротической бляшки с формированием тромба. Сегодня коронарное стентирование является самым эффективным способом расширения просвета в сосудах сердца. Однако существует высокий риск формирования рестеноза стента до 40% [1]. Сократить эти цифры возможно за счет использования геосовместимых покрытий TiON [2], которые способствуют снижению вероятности тромбоза и рестеноза [3].

Проект направлен на разработку комплексной методики исследования физиологических жидкостей организма после длительного контакта с имплантатом, а так же интерпретации результатов диагностики самих изделий, с целью формирования рекомендаций по созданию сердечно-сосудистых стентов с удовлетворяющими свойствами. Объектом исследования являются биосовместимые TiON плёнки, осажденные методом реактивного магнетронного распыления на экспериментальной установке «УВН-200МИ» (НИ ТПУ, г. Томск). Подложка для нанесения односторонних и двухсторонних покрытий – стальные пластины марки L316 (10×10×10 мм).

Работа заключается в анализе химического состава модельных жидкостей после длительного контакта образцов покрытий со средой, гравиметрического определения потери массы во время экспериментов, а так же макро- и микроскопического анализа пленок до и после обработки растворителями.

В качестве модельных жидкостей использовались растворы: Рингера, мочевины, соляной кислоты, уксусной кислоты, молочной кислоты в соответствующих условиях организма концентрациях (6,5 г/л NaCl, 0,42 г/л KCl и 0,25 г/л CaCl₂); 4 г/л; 0,3 г/л; 74%; 1 ммоль/л соответственно.

Объем растворителей определяли в зависимости от площади образца согласно рекомендациям ГОСТ Р ИСО 10993-12-2009.

Химический состав растворов анализировался на атомно-эмиссионном спектрометре ICAР 6300 Duo. В качестве эталонных растворов использовались

растворы модельных жидкостей (см. рис. 1). Взвешивание проводилось с точностью до 0,0000 г на электронных весах ACCULAB ALC 210 d4 (см. рис. 2).

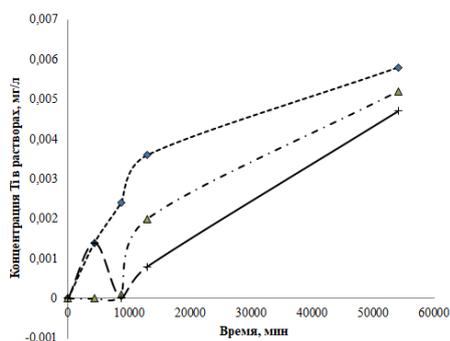


Рисунок 1 – Изменения концентраций

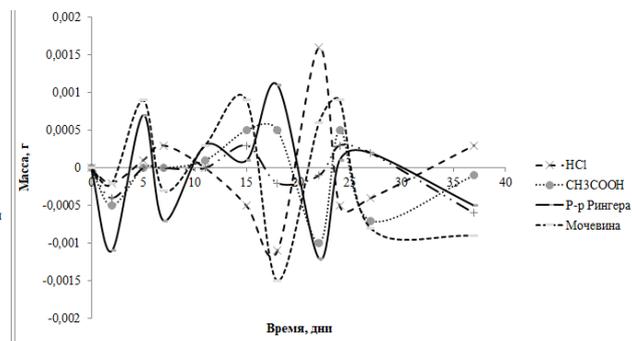


Рисунок 2 – Изменения масс

Микроскопия, свойства поверхности изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega3 SBU с ЭДС приставкой при max увеличении в 40000 раз.

В ходе исследований было установлено, что TiON плёнки проявляют защитные свойства, что определяется сплошностью покрытий после длительного контакта с модельными тканевыми жидкостями, а так же ничтожно малым падением массы образцов и низким содержанием элементов поверхности (пленки / металла) в растворе.

Литература

1. Chorny M., Fishbein I. Targeting stents with local delivery of paclitaxel-loaded magnetic nanoparticles using uniform fields. – Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2010. – 8346-8351 p.
2. Цыганов И.А., Позднякова А.И. Получение гемосовместимых покрытий на основе титана с помощью метода плазменно-имерсионной ионной имплантации и осаждения металлов.//Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2007. – 180-214 с.
3. Конищев М.Е. Кузьмин О.С., Пустовалова А.А. Структура и свойства покрытий на основе Ti-O-N, сформированных методом реактивного магнетронного распыления. – Известия вузов, 2013. – 35-40 с.

PROTECTIVE PROPERTIES OF CORONARYSTENTS

Abstract

TiON covering of stents reduces the probability of restenosis in the vessels. It is necessary to make a research of the surface of the coating in different model liquid of body for using TiON covering.

Key words: TiON covering, stent.

СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТУРАЛЬНОГО E162 И СИНТЕТИЧЕСКОГО E122 КРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ФЛУОРИМЕТРИИ

А.А. Николаева

*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический
университет», г. Томск, Россия*

E-mail: ivanovaaa@tpu.ru

Расширение ассортимента пищевого сырья и современные пищевые технологии с различными видами воздействия на сырье и продукты приводят к колебаниям цвета готовых продуктов. Поэтому непрерывно растет необходимость стабилизации и восстановления их цвета с помощью пищевых добавок, прежде всего – синтетических пищевых красителей [1].

К сожалению выгодные для промышленности синтетические красители являются токсичными и вредными для здоровья человека, в особенности детей (практически все синтетические азокрасители вызывают аллергические реакции, являются потенциальными канцерогенами, а также являются причиной гиперактивности и снижения концентрации внимания у детей [2]). В связи с этим, применение синтетических красителей в пищевой промышленности в последние годы ограничивается. Но, не смотря на стремление к замене синтетических красителей натуральными, имеет место не только подмена натуральных красителей синтетическими, но и добавление небольших, но опасных для здоровья человека, количеств синтетических красителей к натуральным для получения более устойчивых цветов продуктов и экономии производителей.

Целью научной работы является разработка флуориметрической методики совместного определения натурального красителя красного свекольного (E162) и синтетического кармуазина (азорубина, E122) одинакового оттенка в продуктах питания.

Выбор флуориметрического метода анализа обусловлен его высокой чувствительностью, селективностью и экспрессностью по сравнению с другими известными методами [3] (спектрофотометрическими, электрохимическими и хроматографическими), поэтому он особенно эффективен для определения низких содержаний искомых веществ.

Совместное определение двух красителей проведено на анализаторе жидкости "Флюорат-02-Панорама" в синхронном режиме сканирования при смещении монохроматора 60 нм (Рис.1).

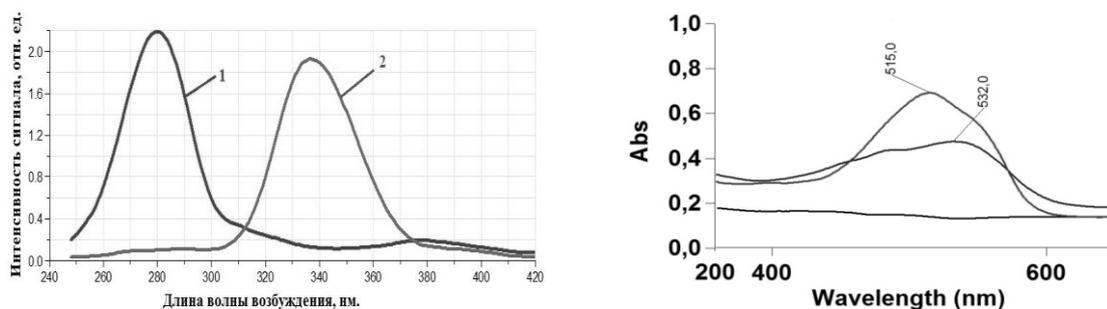


Рис. 1. (слева) Синхронный режим сканирования красителей отдельно 1) красного свекольного (E162) и 2) кармуазина (E122) при смещении монохроматора 60 нм; (справа) Спектры поглощения красителей красного свекольного (E162, $\lambda=532$) и кармуазина (E122, $\lambda=515$).

Проведенные исследования в дальнейшем позволили качественно и количественно определить наличие двух красителей в смеси, что затруднено известным спектрофотометрическим методом анализа.

Литература

1. Болотов В.М., Нечаев А.П., Сарафанова Л.А. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. Спб.: ГИОРД, 2008. 240 с.
2. Gavriela Feketea, Sophia Tsadouri: Common food colorants and allergic reactions in children: Myth or reality? // Journal Food Chemistry. – 2017. – Vol. 230: - P. 578-588.
3. Yamjala K., Nainar M. S., Ramiseti N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review //Food chemistry. – 2016. – V. 192. – P. 813-824.

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF NATURAL E162 AND SYNTHETIC E122 FOOD DYES BY FLUORIMETRIC METHOD

Abstract

Two dyes of the same red color were studied by fluorimetry: natural red sugar beet color (E162) and synthetic carmoisin (E122). These studies made it possible to identify the falsification of food products, and specifically to detect the substitution of a natural harmless dye E162 for a dangerous synthetic E122, which causes an increase in hyperactivity and a decrease in concentration in children.

Key words: food dyes, fluorimetric method.

ТЕСТ-СИСТЕМА ДЛЯ ЭКСПРЕСС-ОЦЕНКИ ИММУННОГО ОТВЕТА ПАЦИЕНТА НА БИОМАТЕРИАЛЫ

К. С. Станкевич^{1,2*}, В. Л. Кудрявцева¹, А. Гудима², В. Б. Рябов^{2,3}, В. А. Катаева¹,
В. Д. Филимонов¹, Ю. Г. Кжышковска^{2,3}, С. И. Твердохлебов¹

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический
университет», г. Томск, Россия

² Гейдельбергский университет, Мангейм, Германия

³ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный
университет», г. Томск, Россия

*E-mail: xenia.st88@gmail.com

Ключевой проблемой, связанной с применением имплантатов в клинической практике, является их отторжение организмом пациента в результате ответа иммунной системы. Целью данной работы является разработка тест-системы для персонализированной экспресс-оценки иммунного ответа пациента на биоматериалы.

В качестве модельных биоматериалов использовали пленки и скаффолды из полимолочной кислоты (ПМК), поверхность которых была модифицирована физическими и химическими методами. На поверхности пленок из ПМК методом «хороший/плохой» растворитель был иммобилизован бриллиантовый зеленый для придания антибактериальных свойств [1-2]. Матрицы из ПМК были обработаны в плазме атмосферного давления, после чего на их поверхность была иммобилизована гиалуроновая кислота для увеличения гидрофильности и придания иммуномодулирующих свойств [3]. Для разработки тест-системы из лейкоцитарно-эритроцитарной массы индивидуальных здоровых доноров были выделены CD14+ моноциты с использованием магнитной сортировки (CD14 microbeads, Miltenyi Biotec). Моноциты кокультивировали с исследуемыми материалами в течение 6 дней в CO₂-инкубаторе при температуре 37°C. По окончании культивирования оценивали: жизнеспособность клеток (с помощью Alamar Blue), экспрессию трансмембранных рецепторов CD206 и Stabilin-1 методом иммунофлуоресценции и конфокальной микроскопии; концентрацию TNF α , IL-6, IL-8, IL-1 β , IL-10, IL-1ra, CCL18, TGF β , MMP7 и MMP9 (R&D Systems, США) методом сэндвич-ИФА; экспрессию гена CHI3L1 (TaqMan CHI3L1 assay, Life technologies, США) методом qRT-PCR.

В результате проведения исследований было показано, что реакции первичных макрофагов человека на исследуемые биоматериалы являются донор-специфичными.

Среди доноров можно выделить группу «респондеров», у которых выражен провоспалительный ответ на наличие материала, и «нереспондеров», у которых отсутствуют специфические реакции или наблюдается противовоспалительный ответ. Пленки из ПМК с модифицированной поверхностью вызывали провоспалительный ответ у 2 из 5 доноров. Это сопровождалось увеличением секреции TNF α и снижении экспрессии CD206 и Stabilin-1. Сcafолды из ПМК с модифицированной поверхностью вызывали провоспалительной ответ у 4 из 8 доноров. Это сопровождалось увеличением секреции IL-6 и IL-8 и экспрессии CHI3L1. На основании проведенного исследования был выбран лучший тип модифицирования биоматериалов и даны рекомендации для каждого донора. Таким образом, использованный набор маркеров может быть применен в качестве тест-системы для экспресс-оценки индивидуальной совместимости биоматериалов с организмом [1-3].

Литература

1. Stankevich, K.S., Gudima, A., Filimonov, V.D., Kluter, H., Mamontova, E.M., Tverdokhlebov, S.I., Kzhyshkowska, J. Surface modification of biomaterials based on high-molecular polylactic acid and their effect on inflammatory reactions of primary human monocyte-derived macrophages: perspective for personalized therapy // *Materials Science and Engineering C*. – 2015. – Vol. 51. – P. 117-126.
2. Kzhyshkowska, J., Gudima, A., Stankevich, K.S., Filimonov, V.D., Kluter, H., Mamontova, E.M., Tverdokhlebov, S.I. A monocyte-based in-vitro system for testing individual responses to the implanted material: future for personalized implant construction // *The EPMA Journal*. – 2016. – Vol. 7(Suppl 1). – P. A45.
3. Kudryavtseva, V., Stankevich, K., Gudima, A., Kibler, E., Zhukov, Yu., Bolbasov, E., Malashicheva, A., Zhuravlev, M., Riabov, V., Liu, T., Filimonov, V., Remnev, G., Klüter, H., Kzhyshkowska, J., Tverdokhlebov, S. Atmospheric pressure plasma assisted immobilization of hyaluronic acid on tissue engineering PLA-based scaffolds and its effect on primary human macrophages // *Materials & Design*. – 2017. – Vol. 127. – P. 261-271.

TEST-SYSTEM FOR THE INVESTIGATION OF PATIENTS' IMMUNE RESPONSE TO BIOMATERIALS

Abstract

The development of the test-system for the investigation of patients' immune response to biomaterials is described.

Key words: biodegradable materials, macrophages, cytokines, immune response.

Уральский федеральный университет

УДК 544.032.53+ 543.318.3

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПРИРОДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

А. С. Мизёв*, С. А. Вшивков

*ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия*

*E-mail: MizevAS@mail.ru

Актуальность исследования растворов полиэлектролитов обусловлена их важной ролью в природе и в технологических процессах, а также возможностью моделирования поведения сложных биологических объектов (белков, нуклеиновых кислот). Кооперативные реакции между синтетическими макромолекулами являются моделями реакций, протекающих в биологических системах. Продукты таких реакций – полиэлектролитные комплексы представляют собой принципиальные модели комплексов комплементарных биополимеров, играющих исключительную роль в живой природе и обладающих способностью образовывать совершенные надмолекулярные структуры. В настоящее время получен большой объем экспериментальных данных для растворов полиэлектролитов различной природы, однако эти исследования проводились в отсутствие магнитного поля.

Данная работа направлена на изучение растворов полиэлектролитов в магнитном поле, которая позволит получить новые данные о фундаментальных закономерностях внутренних структурных преобразований, являющихся основой уникальных свойств и поведения таких систем.

Научная новизна исследования заключается в формировании новой научной идеи: установление закономерностей влияния магнитных полей на поведение диамагнитных молекул полиэлектролитов в растворах, моделирующих поведение сложных биологических объектов (белков, нуклеиновых кислот). Аналогичные подходы в мировой литературе отсутствуют. Проведение и развитие таких исследований позволит приблизиться к возможности осознанного регулирования биологических процессов в живых организмах с помощью внешних магнитных воздействий.

Исследовали желатин ГОСТ 11293-89 ($M = 1 \times 10^4$), образующий гель в растворах при охлаждении. В качестве растворителей использовали бидистиллированную воду и глицерин. Чистоту растворителей контролировали рефрактометрически.

Определяли температуру плавления гелей методом Папкова, согласно которому за температуру фазового перехода принимается температура плавления геля.

Реологические параметры определяли с помощью реометров “HAAKE MARS” и «RHEOTEST RN-4». При проведении исследований в магнитном поле применяли установку, создающую постоянное магнитное поле напряженностью до 10кЭ.

Построены фазовые диаграммы систем желатин – вода и желатин - глицерин/вода. Показано, что магнитное поле повышает температуру плавления гелей. Причиной гелеобразования изученных систем является конформационный переход клубок – спираль. Повышение температуры плавления гелей свидетельствует о том, что магнитное поле способствует этому конформационному переходу.

Определены зависимости вязкости систем желатин - вода и желатин – вода/глицерин от скорости сдвига в магнитном поле и его отсутствие при увеличении и уменьшении скорости сдвига. Обнаружено, что система является неньютоновской, что проявляется в уменьшении ее вязкости с ростом скорости сдвига. Наложение магнитного поля приводит к росту вязкости в 1,5 раза при рН=7.2, но к уменьшению вязкости в 2.5 раза при рН=4.7. Это обусловлено ориентации макромолекул и их ассоциатов относительно силовых линий и агрегированием этих частиц. Концентрационная зависимость вязкости в магнитном поле описывается кривой с максимумом.

Обнаружено, что кривые зависимости вязкости от скорости сдвига системы желатин – вода при нагрузке и разгрузке не совпадают, что свидетельствует о релаксационном характере процесса течения и о наличии механических потерь при течении. Для растворов в изоэлектрической точке (рН=4.7) механические потери в несколько раз меньше, чем при рН=7.2. Это явление связано с меньшими размерами макромолекул и их ассоциатов.

Литература

1. Vshivkov S.A., Zhernov I.V., Nadol'skii A.L., Mizyov A.S. Effect of Magnetic Field on Phase Transitions in Solutions and Melts of Flexible Polymers. Polymer Science. Ser. A. 2017. V. 59. No. 4. P. 465-472.
2. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. - М.: «Химия», 1974.- 256 с.

PHASE TRANSITIONS AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOLUTIONS OF NATURAL POLYELECTROLYTES IN A MAGNETIC FIELD

Abstract

Experimental studies to determine the rheological properties and phase transitions in a magnetic field.

Key words: gelatin, phase transition, rheological properties.

СОЗДАНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ЧЕРНОВОГО СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

А. С. Саркисова*, А. О. Шибитко, А. В. Абрамов

*ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, Россия*

*E-mail: annasarkisova2016@gmail.com

В настоящее время в России и на мировом рынке ведется поиск новых материалов, без которых невозможно перспективное развитие техники в области металлов и сплавов. Среди таких материалов скандий занимает ключевое место. Добычу скандия осуществляют из руд, содержащих минералы редкоземельных элементов и урана. В частности, на предприятии АО «Далур» разработан проект попутного извлечения скандия из продуктивных растворов после скважинного подземного выщелачивания урановых месторождений. На выходе технологической линии получают черновой скандиевый концентрат (ЧСК), содержащий около 70% ScF₃. Контроль количественного химического состава ЧСК и примесей на различных технологических этапах производится методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА), который требует наличия стандартных образцов состава (СО) с установленным содержанием контролируемых компонентов. В связи с новизной разрабатываемого проекта по извлечению скандия, возникла необходимость создания стандартных образцов состава ЧСК, с установленным содержанием основного компонента – Sc и его примесей – Na, Al, Mg, Ca, Fe, S, Si, Y, Zr, Th.

В качестве СО использовали измельченный порошок ЧСК с установленным составом. Состав ЧСК определили методом градуировочного графика с использованием комплекта из шести синтезированных СО, приготовленных путем сплавления смеси индивидуальных веществ аналитов с литий-боратным флюсом в соотношении 1:10. Пробы готовили сплавлением порошка ЧСК с флюсом в том же соотношении. Выбранный метод сплавления позволяет получать гомогенную пробу, сближает химический состав СО и проб, исключает минералогические и матричные эффекты [1, 2]. Оценку однородности распределения компонентов по образцу проводили согласно [3]. Характеристику погрешности от неоднородности далее использовали для оценки погрешности аттестованного значения СО в соответствии с [4]. Полученный состав ЧСК подтвердили с помощью метода ИСП–МС.

Порошок ЧСК с установленным химическим составом далее использовали в качестве прессованного стандартного образца для анализа методом внешнего стандарта. Однородность прессованных проб, погрешность состава и погрешность аттестованного значения СО оценили аналогично литий-боратным дискам. Таким образом, массовые доли элементов (ω , масс. %) в прессованном стандартном образце ЧСК с установленной погрешностью аттестованного значения (D_A , %) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав СО

	Sc	Na	Al	Mg	Ca	Fe	S	Si	Y	Zr	Th
ω	29.9	9.3	2.8	0.60	0.57	0.14	0.149	0.087	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
D_A	2.4	1.8	2.6	8.6	15	6.5	8.7	19	13	16	39

Разработанный стандартный образец состава ЧСК с установленным содержанием скандия 29.9 ± 0.7 мас. % предназначен для реализации количественного элементного анализа скандиевого концентрата методом внешнего стандарта на технологических линиях извлечения скандия.

Литература

1. F. Claisse and C. Samson, Adv. X-ray Anal. 5, 1962. P. 335–354.
2. K. Nakayama and T. Nakamura, X-Ray Spec. 37 (3), 2008. P. 204–209.
3. ГОСТ 8.531-2002 ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. М.: Изд-во стандартов, 2003. 15 с.
4. МИ 1992-98 ГСИ. Метрологическая аттестация стандартных образцов состава веществ и материалов по процедуре приготовления. Основные положения. Екатеринбург, 1998. 11с.

DEVELOPMENT OF SCANDIUM CONCENTRATE REFERENCE MATERIAL

Abstract

A reference material (RM), containing 29.9 ± 0.7 wt. % of scandium, was developed to realize quantitative scandium concentrate (SC) chemical analysis by external standard method. RMs production was made by pressing of scandium concentrate powder of known chemical composition. The mass fraction of elements in SC was determined with the help of calibration curves using six synthesized reference materials.

Key words: scandium concentrate, reference material, X-ray fluorescence analysis, external standard method, fusing with flux, certified value of standard sample.

**Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской
академии наук**

УДК 54.06

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОСТИЖЕНИЙ ХИМИИ В РЕШЕНИИ АКТУАЛЬНЫХ
ПРОБЛЕМ СОВРЕМЕННОЙ БИОЛОГИИ**

О. С. Кубик

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар,
Россия*

E-mail: kubik-olesia@yandex.ru

Настоящее характеризуется стремлением каждой науки воспользоваться принципиальными методами других дисциплин для решения собственных задач. Так, развитие биологии сегодня невозможно без применения целого ряда специальных разделов химии – физико-химической, органической, аналитической и др.

Важнейшим маркером процессов современного и предшествующих этапов существования экосистем являются растворимые органические соединения (РОС) почв. Наиболее отчётливо функциональная роль РОС может быть показана на примере экосистем Крайнего Севера. Потепление климата обуславливает оттаивание многолетней мерзлоты, законсервированные органические соединения (в первую очередь, водорастворимые) разлагаются, что приводит к повышенной эмиссии парниковых газов в атмосферу. Определение содержания индивидуальных компонентов остается сложной задачей, что обусловлено их малыми концентрациями, химической лабильностью и подверженностью деструкции в процессе экстракции и концентрирования. Среди ведущих методов анализа органических компонентов – ВЭЖХ, капиллярный электрофорез и ГХ/МС [1].

В качестве объектов выбраны биогенные субстраты (растительные образцы, почвы) экосистем Крайнего Севера. Для анализа усовершенствована технология количественного анализа низкомолекулярных кислот, спиртов и углеводов почв методом ГХ/МС. Методика включает следующие стадии: водная экстракция, очистка проб методом твердофазной экстракции на концентрирующем патроне (Диапак С16Т), экстракция этанолом, высушивание при $t = 40^\circ$ на роторном испарителе «ИР-1М», силирование, ГХ/МС-анализ. Предложенный способ повышает на порядок чувствительность определения соединений по сравнению с детектированием их в виде эфиров [2].

Установлен состав растворимых компонентов мхов *Pleurozium schreberi*, *Racomitrium lanuginosum*, *R. canescens* и лишайников двух систематических групп,

относящихся к порядкам *Peltigerales* и *Lecanorales*. Выявлено, что наибольший интерес в плане гумификации представляют пельтигеровые цианолишайники, поскольку в них выше содержание гумусовых предшественников, чем в леканоровых видах и мхах.

Раскрыты особенности образования РОС в пределах бугристо-мочажинного комплекса (Воркутинский район). Показано, что горизонтально-вертикальное распределение соединений определяется особенностями криогенного микрорельефа. Сезонно-талые слои почв характеризуются высокой пространственной вариабельностью содержания соединений, многолетнемерзлое органическое вещество по данным характеристикам однородно.

Определен качественный и количественный составы индивидуальных РОС в почвах прибрежной зоны Хайпудырской губы. Все идентифицированные соединения относятся к трем основным классам, среди которых, наибольшим содержанием отличаются углеводы. Вероятно, это связано с тем, что ткани растений Крайнего Севера содержат повышенное содержание углеводов, и в первую очередь растворимых. Подстилки почв сезонноталых слоев торфяных мерзлотных почв северной лесотундры характеризуются более низкими значениями данного показателя [1].

Таким образом, идентификация РОС весьма перспективное направление, развивающееся благодаря синтезу биологии и химии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ № 16-34-00237 мол_а.

Литература

1. Шамрикова Е.В., Каверин Д.А., Пастухов А.В., Лаптева Е.М., Кубик О.С., Пунегов В.В. Водорастворимые органические кислоты торфяных мерзлотных почв юго-востока Большеземельской тундры // Почвоведение, 2015. № 3. С. 288-295.
2. Müller A., Düchting P., Weiler E.W. A multiplex GC-MS/MS technique for the sensitive and quantitative single-run analysis of acidic phytohormones and related compounds, and its application to *Arabidopsis thaliana* // Planta, 2002. V. 216. P. 44-56.

THE USE OF THE ACHIEVEMENTS OF CHEMISTRY IN THE SOLUTION OF ACTUAL PROBLEMS OF MODERN BIOLOGY

Abstract

This paper presents the developed method of GC/MS-analysis of soil to determine the content of low-molecular-weight organic acids, alcohols and carbohydrates of biogenic substrates (plant samples, soil) in the form derivatives.

Keywords: physico-chemical methods of analysis, water-soluble organic compounds in soils.

СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ТИОМОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРИОФИЛЛАНОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ю. В. Гырдымова, Д. В. Судариков, С. А. Рубцова, А. В. Кучин

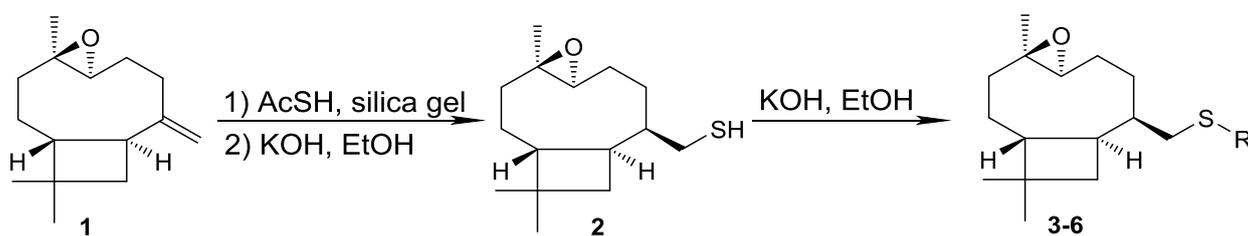
*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар,
Россия*

E-mail: gurdymova-jw@chemi.komisc.ru, [судариков-dv@chemi.komisc.ru](mailto:sудариков-dv@chemi.komisc.ru), rubtsova-sa@chemi.komisc.ru, kutchin-av@chemi.komisc.ru

Соединения кариофилланого типа интересны с точки зрения применения их в медицине, поскольку они являются биологически активными. Кариофиллен и его фармацевтически приемлемые соли являются запатентованными препаратами гепатопротекторного действия [1], а его оксид может быть применим для профилактики и лечения рака [2]. Введение серосодержащих групп может расширить спектр биологических свойств данного терпеноида. Однако кариофилленоксид является лабильным соединением, склонным к многочисленным перегруппировкам углеродного скелета [2]. Поэтому функционализация кариофилленоксида серосодержащими реагентами, не приводящая к изменениям остова терпеноида, является актуальной задачей.

В представляемой работе нами был получен ряд серосодержащих веществ: кариофиллановые тиол и сульфиды.

Синтез тиола осуществляли путем присоединения тиоуксусной кислоты к двойной связи кариофилленоксида с последующим щелочным гидролизом образующегося тиацетата (схема).



R: 3) *p*-NO₂PhCH₂-; 4) -CH₂Ph; 5) Et-; 6) Me-. X: Cl, Br, I.

Схема 1

4,5-Эпоксикариофиллан-15-тиол образуется в виде единственного диастереомера по хиральному атому С-8 с выходом 95% в расчете на тиацетат.

В данной работе на основе кариофилленоксида **1** нами были синтезированы бутуленон **3** и эпоксикариофиллантиол **5** (схема 1).

S-алкилированием тиола **2** синтезируются сульфиды **3-6** с выходами до 73-96%. Сульфиды получали по стандартной процедуре в мягких условиях, при этом изомеризации терпенового фрагмента в серосодержащих продуктах не наблюдалось.

С помощью программного пакета PASS Online была проведена оценка возможной биологической активности полученных тиотерпеноидов. Для представленных соединений ожидается проявление анитимеастатической (противораковой), антипротозойной, гиполипидемической и противолейкемической, антимикробной активностей.

Таким образом, нами была осуществлена селективная функционализация оксида кариофиллена с образованием сесквитерпенового тиола. Разработан регио- и диастереоселективный способ получения кариофиллановых тиола и тиоацетата. На основе 4,5-эпоксиариофиллан-15-тиола получен ряд сульфидных производных. Все соединения синтезированы впервые и могут быть рекомендованы для проведения биологических испытаний.

Литература

1. Гетьман М.А., Герч Ю., патент RU WO 2013184036 A2 «Гепатопротекторное средство», 2013.
2. Park K.-R., Nam D., Yun H.-M., Lee S.-G., Jang H.-J., Sethi G., Cho S.K., Ahn K.S. *Cancer Lett.*, 2011. № 312. P. 178.
3. E. P. Romanenko, A. V. Tkachev. *Chem. Sustainable Dev.* (Engl. Transl.), 2007, 15, No. 5, 571

SELECTIVE SYNTHESIS OF THIOMODIFIED CARYOPHYLLANES AS PERSPECTIVE BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

Abstract

It is known that caryophyllene oxide has biological activity. However, it is isomerized during chemical transformations. We have developed a selective method for the synthesis of thiol. On the basis of 4,5-epoxycaryophyllan-15-thiol, we obtained sulphides. All compounds can be biologically active.

Key words: selective synthesis, biologically active substances.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СИЛИЦИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ТАНТАЛА И ЦИРКОНИЯ ГАЗОМ SiO

И. М. Беляев, П. В. Истомина, Е. И. Истомина

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, г. Сыктывкар,
Россия*

E-mail: 987ilya@gmail.com

Карбиды тугоплавких переходных металлов IVB-VB групп характеризуются высокими температурами плавления и, поэтому, представляют интерес в качестве материалов, применяемых в условиях сверхвысоких температур. Тугоплавкость, износостойкость, высокая твердость и высокие прочностные характеристики позволяют рассматривать эти карбиды в качестве материалов для применения в экстремальных и жестких условиях эксплуатации. Получение высокоплотной керамики из порошков карбидов переходных металлов IVB-VB групп достигается за счет их спекания только при очень высоких температурах и давлениях. Применение спекающих добавок (например, MoSi_2 , Si, SiC, TaSi_2), которые обычно вводят в виде порошков, до некоторой степени улучшает процесс спекания. Другим перспективным методом улучшения спекаемости карбидов, в частности карбидов тантала и циркония, может служить их предварительное силицирование в газовой атмосфере SiO. Такой подход обусловлен тем, что гетерофазные реакции, протекающие между поверхностью частиц порошков карбидов и газом SiO, будут способствовать росту кремнийсодержащих фаз, которые потенциально могут улучшить спекаемость тугоплавких карбидов.

В данной работе проведены исследования процессов силицирования порошков карбидов тантала и циркония в газовой атмосфере SiO. Установлено, что в результате силицирования на поверхности частиц карбида тантала формируются силициды тантала Ta_5Si_3 и TaSi_2 . Силицирование порошков карбида циркония приводит к образованию силицидов ZrSi. Химически модифицированные порошки с различным содержанием силицидных фаз подвергали спеканию методом горячего прессования при температуре 1700°C и прикладываемом давлении 25 МПа. Для полученных образцов керамики проанализирован фазовый состав, микроструктура, динамика спекания и уплотнения в ходе горячего прессования.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН Российской академии наук

УДК 66.094.7

УСКОРЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

А. А. Васильев*, М. Н. Ефимов, Г. П. Карпачева

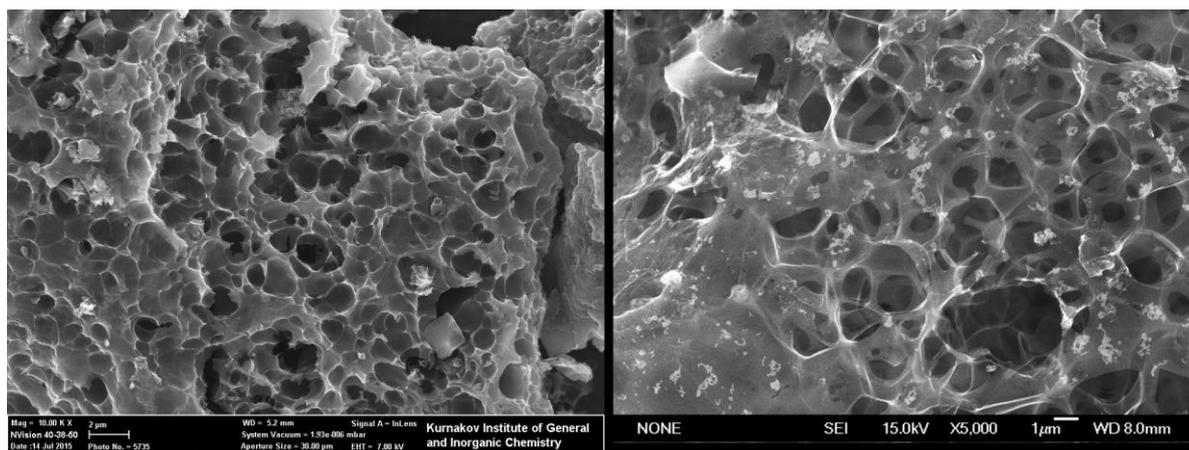
ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва, Россия

E-mail: raver.vasiljev@mail.ru

Благодаря высокой удельной поверхности и широким разнообразием исходных материалов, таких как синтетические и природные полимеры, пористые углеродные материалы привлекательны как в научном, так и прикладном аспектах. Такие материалы могут применяться в качестве адсорбентов при фильтрации и очистке в жидких и газовых средах, в создании электродных материалов суперконденсаторов, а также в качестве носителей катализаторов. Наибольшая удельная площадь поверхности достигается в присутствии КОН. Способ получения высокопористого углеродистого материала заключается в предварительной карбонизации углеродсодержащего материала в инертной атмосфере (600 – 900 °С), пропитки раствором щелочи или физическим смешении щелочи с предварительно карбонизованным материалом и основной термообработке при 700 – 1000°С в инертной атмосфере в течение 0,5 – 5 ч, отмывке и сушке.

В данной работе предложен новый метод формирования высокопористых углеродных материалов на основе полимеров под действием ИК-излучения. В качестве прекурсора предложены полиакрилонитрил (ПАН) и поливиниловый спирт (ПВС). Использование нагрева под действием ИК-излучения приводит к колоссальному сокращению времени (до 1 – 2 мин), необходимого для карбонизации полимеров, химической активации формирующейся углеродной матрицы. ИК-нагрев при длине волны излучения $\lambda \sim 1$ мкм для полимеров является более эффективным по сравнению с резистивно-конвективным нагревом ввиду близких значений энергии фотонов и энергии связей С-С и С-Н основных групп полимеров. Это приводит к повышению уровня собственных колебаний соответствующих групп атомов в молекуле полимера, что снижает порог энергии, необходимой для ее разрыва.

Образцы ПАН, предварительно обработанные при 200⁰С, пропитывались раствором КОН. Для образцов ПВС готовили совместный водный раствор полимера и КОН. Массовое соотношение прекурсоров к активирующему агенту составляло С : КОН = 1 : 1 в обоих случаях. Оптимальная температура активации составляла 800⁰С. Время активации при заданной температуре составляло 2 мин. Скорость нагрева ~1 °С/с. После активации образцы промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.



Микрофотографии СЭМ образцов ПАН-а-800 и ПВС-а-800.

Удельная площадь поверхности образцов, синтезированных при 800 °С, составляла 2121 и 2003 м²/г для ПАН и ПВС, соответственно. При этом вклад микропор составил 56 % и 36 %. ИК Фурье-спектроскопией показано, что структура материалов характеризуется глубоким и неоднородным окислением и содержит связи С=О и С-О-С. По данным рентгенофазового анализа также установлено, что структура активированных углеродных материалов ПАН-а-800 и ПВС-а-800 более дефектная и аморфная по сравнению с аналогичными образцами, карбонизованными без КОН.

RAPID FORMATION OF HIGHLY POROUS CARBON MATERIALS BASED ON POLYMERS UNDER IR RADIATION

Abstract

A new method of preparation of highly porous carbon materials based on polymers under IR radiation providing reduction of activation time down to 2 min was developed. Chemical activation of precursors based on polyacrylonitrile and polyvinylalcohol leads to formation carbon materials with specific surface area of 2121 and 2003 m²/g, respectively.

Key words: polymer, carbon, activation, porous.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ – МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Е. А. Грушевенко*, И. Л. Борисов

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва, Россия

E-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

Мембранное газоразделение перспективная технология для выделения углеводородов C_{3+} из природного и попутного нефтяного газов. В промышленных газоразделительных модулях для решения такой задачи используют мембраны на основе таких силиконовых каучуков, как полидиметилсилоксан (ПДМС) и полиоктилметилсилоксан (ПОМС) [1,2]. В литературе известны несколько способов получения мембранных материалов типа ПОМС: модификация полиметилгидросилоксана (ПМГС) терминальными олефинами в присутствии Pt-содержащего катализатора [2] или полимеризация циклических силоксанов путем раскрытия цикла [3] на первой стадии и последующая сшивка на второй стадии.

В настоящей работе, предлагается новый одностадийный *in situ* метод синтеза и вулканизации замещенного по боковой цепи полиметилсилоксана (М-ПМС). Данный метод позволяет получать C_{3-4}/C_1 селективные газоразделительные мембраны. Образование М-ПМС и вулканизация по реакции гидросилилирования (рис. 1) при введении 1-алкена (такого как 1-гексен, 1-октен, 1-децен) и ПМГС подтверждается данными ИК-спектроскопии.

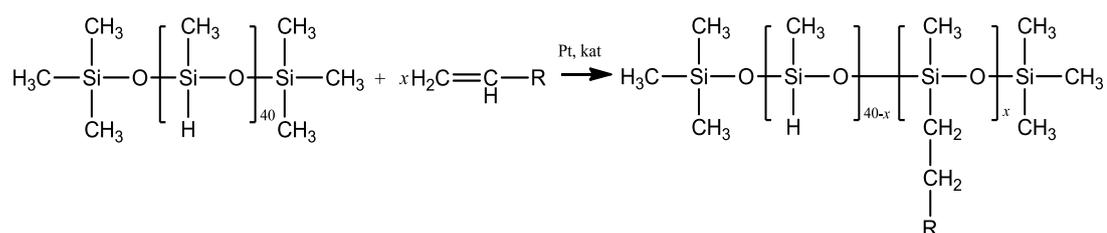


Рис. 1. Реакция получения модифицированного полиметилсилоксана

На основании данных ИК-спектроскопии и расчета массового баланса показана эффективность методики получения мембранного материала: происходит замещение Si-H связей на связи Si-C; степень замещения тем больше, чем больше вводится при синтезе 1-алкена; происходит образование сшитой структуры. Оптимальное соотношение сшивающего агента к модифицирующему агенту – 5/95, выбранное при варьировании соотношения сшивающего и модифицирующего агентов (1-октен и 1,7-

октадиен соответственно) [4]. При этом соотношении достигается как максимум коэффициента проницаемости, так и максимальное значение селективности (α) по паре C_3H_8/CH_4 полученных мембранных материалов. В случае ПОМС: $\alpha=5,8$, что соответствует данным, полученным другими исследователями. Таким образом, предлагаемы одностадийный метод синтеза и вулканизации М-ПМС позволяет получить мембранный материал, позволяющий селективно разделять смеси углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-08-00830.

Литература

1. Bernardo P., Drioli E., Golemme G. Membrane gas separation: a review/state of the art // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – Vol. 48, № 10. – P. 4638-4663.
2. Mushardt H., Muller M., Shishatskiy S., Wind J., Brinkmann T. Detailed Investigation of Separation Performance of a MMM for Removal of Higher Hydrocarbons under Varying Operating Conditions // Membranes. – 2016. – Vol. 6, № 1. – P. 16-28.
3. Пат. 5595658 США, МПК В01D 69/02. Membrane based on graft copolymers.
4. Грушевенко Е. А., Борисов И.Л., Бахтин Д.С., Легков С.А., Бондаренко Г.Н., Волков А.В. Мембранный материал на основе октил-замещенного полиметилсилоксана для разделения углеводородов C_3/C_1 // Мембраны и мембранные технологии. – 2017. – Т. 7, №. 2. – С. 117-124.

ONE STAGE METHOD OF RECEIVING OF POLYORGANOSILOCSANES– THE MEMBRANE MATERIALS FOR HYDROCARBONES SEPARATION

Abstract

Novel single-step technique is proposed for side chain substituted polymethylsiloxane (S-PMS) synthesis and vulcanization. The technique involves in situ modification and cross-linking. The technique allowed to obtain C_3/C_1 selective gas separation membranes. S-PMS formation and vulcanization by hydrosilylation reaction involving 1-alkene (such as 1-hexene, 1-octene, 1-decene) and polymethylhydrosiloxane is confirmed by IR spectroscopy data.

Key words: polyoctylmethylsiloxane, polymethylhydrosiloxane, 1,7-octadiene, hydrosilylation, siloxane modification, vulcanization, separation of hydrocarbons, membrane gas separation, POMS.

НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕМБРАННЫЙ МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ БИОСПИРТОВ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

А. А. Козлова*, М. Г. Шалыгин

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва, Россия

E-mail: a_a_kozlova@ips.ac.ru

Мировое потребление энергии постоянно растёт и на сегодняшний день составляет около 200 млрд. кВт·ч в год (36 млрд. т усл. топлива), из них на долю РФ приходится около 5%. Основными источниками получения энергии являются традиционные энергоносители: нефть, уголь и природный газ. В настоящее время большое внимание уделяется разработке технологий получения альтернативных возобновляемых энергоносителей. Одним из альтернативных источников является биомасса и продукты её переработки: синтез-газ, биогаз и биоспирты (этанол и бутанол). Биоспирты могут быть использованы непосредственно как энергоносители, либо преобразованы в компоненты традиционных моторных топлив.

Биоспирты получают ферментационной переработкой биомассы, образующиеся при этом водно-спиртовые растворы типично содержат 7-12 масс.% этанола и 1-2 масс.% бутанола и требуют дальнейшего извлечения и концентрирования спиртов. Традиционно для этого используется многостадийная ректификация, обеспечивающая получение этанола и бутанола с чистотой 96 и 99 масс.%, соответственно. Однако значительными энергозатраты – до 20 МДж/кг спирта, делают невыгодным производство биоспиртов в качестве энергоносителей с использованием данной технологии. Существенно уменьшить энергозатраты (до 7 МДж/кг спирта) позволяет применение первапорации, процесса, основанного на селективном испарении спирта из ферментационной среды через мембрану. Однако данный метод имеет свои недостатки: засорение мембраны; невысокая селективность мембран по отношению к спиртам, в связи с чем требуется дополнительная стадия концентрирования спирта.

В данной работе для эффективного выделения и концентрирования спиртов из ферментационных смесей предлагается использование нового парофазного мембранного метода (ПММ), основанного на комбинации отдувки ферментационной смеси газом-носителем с последующим мембранным разделением получаемой парогазовой смеси и конденсацией обогащённых паров спирта. Применение ПММ для данной задачи представляется наиболее перспективным, поскольку он обладает рядом

существенных преимуществ [1]: использование паровой фазы снимает проблему засорения мембраны; данный метод как и первапорация позволяет реализовать процесс непрерывного извлечения биоспиртов непосредственно во время ферментации, что увеличивает производительность и повышает глубину переработки сырья; в отличие от первапорации возможна интенсификация процесса без существенного влияния на ферментационную среду.

Эффективность ПММ достигается, в том числе, за счет возможности применения водоселективных мембран, что позволяет успешно концентрировать спирты в одну стадию без необходимости испарения основной массы воды. При этом энергозатраты на проведение процесса близки к получаемым при первапорационном разделении. Возможность реализации эффективного парофазного разделения водно-спиртовых смесей с использованием промышленных мембран, в том числе российского производства, подтверждается проведённым математическим моделированием процесса, а также полученными экспериментальными данными. Предлагаемый ПММ позволяет осуществлять одностадийное концентрирование биоспиртов до 95 масс.% и выше, что существенно превышает показатели других методов. Таким образом, внедрение ПММ позволит снизить стоимость получаемых биоспиртов и способствовать развитию производства альтернативных возобновляемых энергоносителей.

Литература

1. Шалыгин М.Г., Козлова А.А., Тепляков В.В. Парофазное мембранное концентрирование биоэтанола и биобутанола с применением гидрофобных мембран на основе стеклообразных полимеров // Мембраны и мембранная технология. — 2016. — Т.6, №3. — С.313-321.

NEW AND EFFECTIVE EXTRACTION MEMBRANE METHOD OF BIOALCOHOLS AS ALTERNATIVE SOURCES OF ENERGY

Abstract

The application of new vapour-phase membrane method for the efficient extraction and concentration of bioalcohols (ethanol and butanol) as alternative energy carriers from fermentation broths is suggested in present work.

Key words: alternative energy carriers, extraction of bioalcohols, vapour membrane separation.

**МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА ДЛЯ
РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ CO₂/CH₄ и N₂/CH₄**

Р. Ю. Никифоров*¹, А. А. Жаров², Н. А. Белов¹

¹*ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва, Россия*

²*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), Москва, Россия*

E-mail: nru@ips.ac.ru

Природный газ является одним из основных источников энергии для различных видов промышленности, однако в природе он находится в виде смесей с углеводородами, N₂, CO₂, He и H₂S. Для концентрирования природного газа, используются различные методы, среди которых также можно выделить мембранное газоразделение, обладающее рядом преимуществ: низкие энергозатраты, непрерывное разделение, масштабируемость процесса. В качестве материала мембран для газоразделения возможно применение перфторированных полимеров, обладающих выгодными газоразделительными характеристиками для пар газов CO₂/CH₄, N₂/CH₄.

В данной работе исследован новый аморфный перфторированный полимер полигексафторпропилен (ПГФП) отечественного производства, который был синтезирован термической радикальной полимеризацией гексафторпропилена при температуре 240°C и давлении 8 кбар. Измерения газотранспортных параметров ПГФП проводили на барометрической установке при 20°C. Давление над мембраной варьировали в интервале 1-3 бар, давление под мембраной не превышало 12 Торр (~16·10⁻³ бар).

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости газов P (10⁻¹⁰ см³(н.у.)·см·см⁻²·с⁻¹·см рт.ст.⁻¹) в ПГФП

Полимер	Газ					
	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
ПГФП свежеотлитый	583	288	91.9	29.3	267.6	12.2
ПГФП отожженный	550	191	28.5	6.2	67.8	1.0

Исследование транспорта индивидуальных газов для исходной (свежеотлитой) и отожженной пленок ПГФП показало, что коэффициенты проницаемости легких газов уменьшаются и этот эффект усиливается с увеличением размера молекулы пенетранта (табл. 1). Подобное изменение коэффициентов проницаемости приводит к тому, что для

отожженного полимера возрастают идеальные селективности разделения для смесей газов CO₂/CH₄, N₂/CH₄.

Таблица 2. Селективность проницаемости некоторых пар газов в ПГФП

Газ1/Газ2	ПГФП свежеоотлитый	ПГФП отожженный
N ₂ /CH ₄	8	29
CO ₂ /CH ₄	22	68

Измерения газоразделительных характеристик проводили на установке позволяющей определять содержание компонентов газовой смеси хроматографическим способом в пермеате и ретентанте. На газоразделительной установке измерены коэффициенты проницаемости как индивидуальных газов, так и эквимольных смесей газов CO₂/CH₄, N₂/CH₄. Показано, что фактор разделения данной смеси CO₂/CH₄ слабо изменяется с увеличением давления (до 6-10 атм) и составляет 50-55, тогда как наилучшие показатели, которые были получены для ацетата целлюлозы, приближаются к 33 [1]. Для смеси N₂/CH₄ фактор разделения слегка возрастает с увеличением давления (6-8 атм), изменяясь в интервале 9-11. Этот показатель весьма высок и значительно превышает значение фактора разделения 1.7 (содержание в смеси N₂ - 20%, 13.6 атмосфер), полученное для полиимида 6FDA-ODA [2].

Литература

1. Houde, A.Yu et al. Permeability of dense (homogeneous) cellulose acetate membranes to methane, carbon dioxide, and their mixtures at elevated pressures // Journal of applied Polymer Science. – 1996. – Vol. 3, – P. 2181-2192.
2. Lokhandwala, Kaaid A. et al. Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment // Journal of Membrane Science – 2010. – V. 346 – P. 270-279.

MEMBRANE BASED ON POLYHEXAFLUOROPROPYLENE FOR SEPARATION OF CO₂/CH₄ AND N₂/CH₄ MIXTURES

Abstract

Polyhexafluoropropylene (PHFP) was synthesized at 240°C and 8 kbar. Gas transport properties of individual and mixed gases were studied. Annealed PHFP showed better gas separation characteristics in comparison with as cast PHFP. Measured separation factors of mixed gases CO₂/CH₄ and N₂/CH₄ were equal to 50-55 and 9-11 respectively.

Key words: polyhexafluoropropylene, mixed gases, separation factor.

ПОРИСТЫЕ ПОЛОВОЛОКОННЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В МЕМБРАННЫХ ГАЗОЖИДКОСТНЫХ КОНТАКТОРАХ

А. А. Овчарова^{1*}, В. П. Василевский¹, И. Л. Борисов¹, С. Д. Баженов¹, А. В. Волков¹,
А. В. Бильдюкевич², В. В. Волков¹

¹ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), г. Москва, Россия

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

E-mail: ovcharoff@ips.ac.ru

Разделение парафинов и олефинов – один из важнейших процессов нефтехимической промышленности [1]. Традиционным методом разделения является низкотемпературная дистилляция, однако применение данного метода связано с высокими энергозатратами. Альтернативный метод разделения – применение мембранного контактора газ-жидкость, обладающего рядом преимуществ: высокая удельная площадь поверхности мембран в модуле (вплоть до 3000 м²/м³ [2]), возможность независимого регулирования потоков и т.д.

В данной работе для разделения смесей этана и этилена в мембранном контакторе газ-жидкость разработаны асимметричные полволоконные мембраны из полисульфона с мезопористой структурой (~ 2 нм) селективного слоя. Полволоконные мембраны были получены по методу сухо-мокрой инверсии фаз, при этом селективный слой образовывался на внутренней поверхности волокон [3]. После получения мембраны были дополнительно модифицированы путем нанесения перфторированного акрилового сополимера (ПФАС) Protect Guard® с целью усиления гидрофобных свойств поверхности.

Для эксперимента в мембранном контакторе газ-жидкость в качестве жидкого абсорбента был выбран водный раствор нитрата серебра – AgNO₃, способный к специфическому обратимому комплексообразованию с этиленом без химического взаимодействия с этаном. Варьировались такие параметры, как концентрация AgNO₃, линейная скорость жидкого абсорбента и линейная скорость газовой смеси. Максимальная проницаемость этилена, P/l (C₂H₄), составила 185 л/(м²·ч·атм), что соответствует наилучшим результатам, приведенным в литературе для пористых мембран. При этом степень извлечения этилена составила ~ 40%, что намного выше приведенных в литературе значений. Микрофотографии мембран после 2 месяцев непрерывной работы в контакторе приведены на рис. 1.

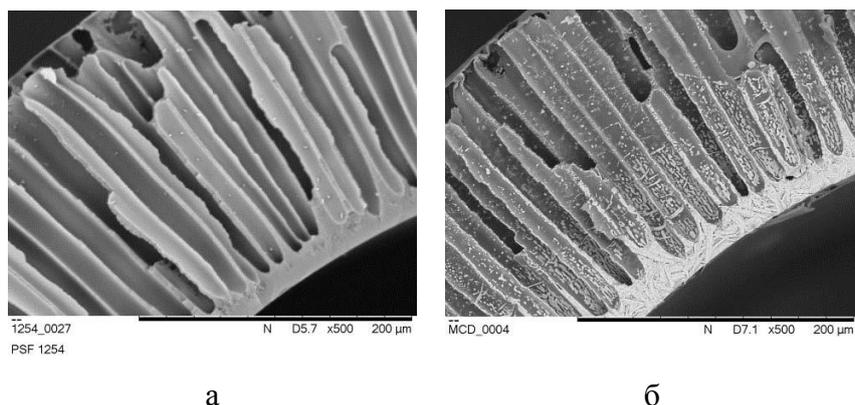


Рис. 1. Полученные методом СЭМ микрофотографии мембран до (а) и после (б) эксперимента в контакторе. Увеличение 500х.

Как видно из рис. 1, незначительные отложения соли серебра имели место, однако они не привели к видимому ухудшению характеристик процесса.

Исследование выполнено на базе ИИХС РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-49-00101).

Литература

1. R.B. Eldridge, Olefin/paraffin separation technology: a review, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 2208–2212.
2. Bazhenov S.D., Lyubimova E.S. Gas-Liquid Membrane Contactors for Carbon Dioxide Capture from Gaseous Streams // Petr. Chem. 2016. V.56. P. 893–919.
3. A. Ovcharova, V. Vasilevsky, I. Borisov, S. Bazhenov, A. Volkov, A. Bildyukevich, V. Volkov. Polysulfone porous hollow fiber membranes for ethylene-ethane separation in gas-liquid membrane contactor// Separation and Purification Technology. 183 (2017) 162-172.

POROUS HOLLOW FIBER POLYSULFONE MEMBRANES FOR HYDROCARBONS SEPARATION IN MEMBRANE GAS-LIQUID CONTACTORS

Abstract

Separation of ethylene/ethane mixtures was carried out in gas-liquid membrane contactor based on home-made polysulfone porous hollow fiber membranes having mesoporous (~ 2 nm) skin layer structure. Aqueous silver nitrate solution was used as liquid sorbent. Ethylene permeance value obtained was 185 l/(m²•h•bar) which is at the level of the best results available in literature for porous membranes, at ethylene recovery rate up to 40%, which is three times higher than that in literature. No noticeable ethylene permeance decline was observed for 2 months of contactor experiments.

Key words: olefin/paraffin separation; membrane contactor; polysulfone; porous hollow fiber membrane; surface modification.

УДК 541.64

СИНТЕЗ ТЕРМОСТОЙКИХ КАРДОВЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПОКРЫТИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВЕТОВОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Б. А. Байминов*¹, Д. А. Сапожников¹, Н. А., Попова¹, Д. Д. Алексеева¹, С. Л. Семёнов²,
А. Ф. Косолапов², Я. С. Выгодский¹

¹ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва, Россия

²Научный центр волоконной оптики РАН, г. Москва

E-mail: archery-strelok@mail.ru

Для высокотехнологичных оптических световодов, эксплуатируемых в условиях агрессивных сред и высоких температур (нефте-, газодобывающие скважины; датчики космических аппаратов) требуются специальные полимерные покрытия. Кардовые полиимиды и полиамиды, сочетающие повышенные тепло- и термостойкость с хорошей растворимостью в широком спектре органических растворителей, позволяют создавать материалы, отвечающие данным требованиям.

Синтезированы (со)полиимиды и (со)полиамиды на основе мономеров представленного строения (Рис. 1).

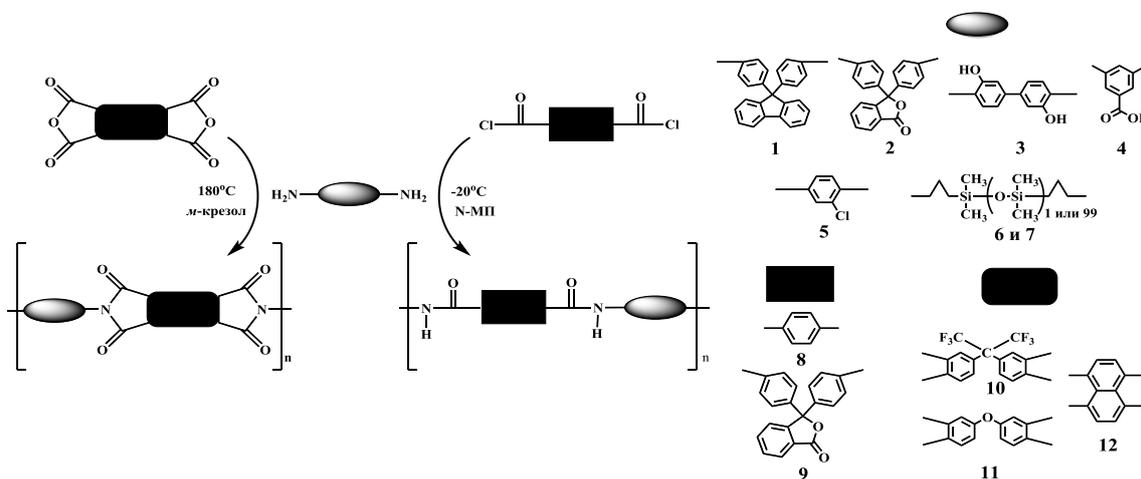


Рис. 1. Схема синтеза (со)полиимидов и (со)полиамидов

Полученные полимеры имеют широкий диапазон молекулярных масс ($\eta_{\text{плот}}=0,3\div 1,8$ дл/г) и термических характеристик: $285^{\circ}\text{C}<T_{\text{ст}}<390^{\circ}\text{C}$; $420^{\circ}\text{C}<T_{10\%}<565^{\circ}\text{C}$ (на воздухе). Плёнки из таких полиимидов имеют высокую разрывную прочность ($85\div 140$ МПа) и модуль упругости ($1100\div 2800$ МПа).

Из лаков синтезированных (со)полимеров в N-МП, с аппретом и без него, были изготовлены покрытия оптических световодов. На примере одного из растворов полимера определен оптимальный диапазон динамической вязкости, необходимый для формирования качественного покрытия, в интервале $2,4 \div 18$ Па \times с.

Выявлено, что введение фрагментов с боковыми гидроксильными и карбоксильными группами (**3** и **4**) улучшает адгезию покрытия к волокну, однако снижает их термическую устойчивость. Термические испытания показали, что прочность образцов снижается не более чем на 10% при выдержке в течение 30 с (430°C), 1 ч (350°C) и 72 ч (300°C).

Работа выполнена при поддержке РФФ (Грант № 14-13-01273).

Литература

1. Патент РФ № 2015145094, 21.10.2015. Полиимидное покрытие волоконных световодов и способ его изготовления // Опубликовано 13.02.2017. Бюлл. № 5. / Выгодский Я.С., Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Попова Н.А., Байминов Б.А.
2. Sapozhnikov D.A., Bayminov B.A., Zabegaeva O.N., Alekseeva D.D., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Plastinin E.A., Buzin M.I., Vygodskii Y.S. The influence of organosoluble (co)polyimides side functionalization and drawing parameters on the optical fibre coatings formation and properties // High Performance Polymers. – 2017. – Vol. 29, №6. – P. 663–669.
3. Сапожников Д.А., Арутюнова А.О., Байминов Б.А., Забегаева О.Н., Выгодский Я.С. Синтез и свойства хлорсодержащих полиимидов // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2017. – № 4. – С. 257 – 262.

SYNTHESIS OF HEAT-RESISTANT CARDO POLYMERS AND COATING OF OPTICAL FIBRES ON THEIR BASIS

Abstract

A series of the cardo copolymers have been synthesized to explore their effect on the optical fiber coatings formation and properties. The parameters that influence the coating quality and properties have been estimated. The fibres with elaborated coatings have high thermal stability. For some of them, 10% reduction of the fibre's bending strength takes place only after heating for 72 h at 300oC.

Key words: (co)polyimides, (co)polyamides, heat-resistant optical fiber coating.

СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ГЕТЕРОСЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

А. С. Головешкин*, Н. Д. Лененко, А. А. Корлюков, А. С. Голубь

ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова

Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва, Россия

E-mail: golov-1@mail.ru

Наноструктурированные гетерослоистые соединения на основе дисульфида молибдена образуются в результате совместной упаковки отрицательно заряженных монослоев MoS_2 и гостевых слоев органических катионов. Данные системы проявляют уникальные заряд-транспортные и каталитические свойства. В связи с этим несомненный интерес представляет как получение новых соединений этого типа, так и изучение их строения и его зависимости от условий, в которых происходит сборка частиц.

Синтез соединений осуществлен с помощью метода монослоевого диспергирования, основанного на разделении LiMoS_2 на монослои и последующей сборке наночастиц гетерослоистых соединений.

Для установления атомной структуры соединений нами был разработан оригинальный подход, основанный на моделировании их порошковых дифрактограмм. Подход был апробирован на соединениях с алкиламмонийными катионами и был модифицирован для описания систем с катионами более сложного строения [1,2]. Далее с использованием указанного подхода были изучены новые соединения MoS_2 с катионами триметилфениламмония [3] и протонированными формами производных нафталина (AN) [4]. Для соединений с AN было выявлено, что в зависимости от условий их сборки с монослоями MoS_2 образуются слоистые кристаллы трех типов: с параллельным, наклонным однослойным и двухслойным расположением органических катионов относительно сульфидных слоев (Рис. 1).

Полученные структурные модели были использованы для расчета методами квантовой химии как энергий отдельных взаимодействий, так и общей энергии когезии слоев, что позволило оценить факторы, определяющие стабилизацию указанных выше типов структур.

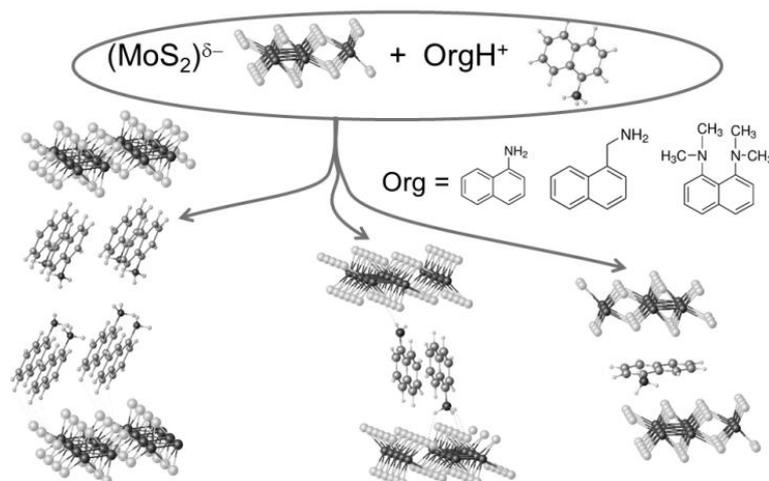


Рис. 1. Структура соединений MoS₂ с аминопроизводными нафталина

Литература

1. A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko, V.I. Zaikovskii et al., «Ridges and valleys on charged 1T-MoS₂ sheets guiding the packing of organic cations», *RSC Adv*, 2015, 5, 19206–19212
2. A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, A.A. Korlyukov et al., «Stabilization of 1T-MoS₂ sheets by imidazolium molecules in self-assembling hetero-layered nanocrystals», *Langmuir*, 2015, 31, 8953–8960.
3. А.С. Головешкин, И.С. Бушмаринов, А.А. Корлюков и др., «Атомное строение и связывающие взаимодействия в слоистом соединении дисульфида молибдена с катионами триметилфениламмония», *Журн. Неорг. Хим.*, 2017, 62(6), 743-750
4. I.S. Bushmarinov, A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko et al., «The electrostatic origin of stabilization in MoS₂–organic nanocrystals», *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, 7 (24), 5162–5167.

SYNTHESIS AND STRUCTURE DETERMINATION OF HETEROLAYERED COMPOUNDS OF MOLYBDENUM DISULFIDE AND ORGANIC MOLECULES

Abstract

Using a novel powder X-ray pattern refinement technique we report for the first time the three-dimensional structure of MoS₂-based heterolayered compounds. The PW-DFT-d calculations were applied for verification and optimization of the obtained structural models, electron density analysis and evaluation of the energies of cation-sulfide sheets binding interactions.

Key words: molybdenum disulfide, powder X-ray diffraction, layered materials.

РАЗРАБОТКА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ И ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА

М. А. Захарко*, П. А. Панченко, О. А. Федорова

ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова

Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва, Россия

E-mail: Marina_Zr@mail.ru

В настоящее время фотодинамическая терапия (ФДТ) является одним из наиболее широко применяемых в клинической практике методов лечения поверхностных опухолей. Этот метод основан на введении пациенту раствора вещества-фотосенсибилизатора, способного избирательно накапливаться в раковых клетках, а при облучении светом определенной длины волны генерировать синглетный кислород, воздействие которого приводит к деструкции опухоли [1]. Одним из современных направлений развития ФДТ, позволяющих повысить её эффективность, является создание бифункциональных систем, совмещающих в себе свойства терапевтического (фотосенсибилизатор) и диагностического (флуорофор) агентов, так называемых тераностиков [2,3]. В таких системах флуоресцентный фрагмент молекулы может быть возбужден избирательно, не затрагивая фотосенсибилизатор, что позволяет проводить диагностику, определять локализацию опухоли без токсического действия на ткани.

Данное исследование посвящено синтезу и изучению оптических свойств конъюгатов фотосенсибилизатора бактериохлорина и флуоресцентных красителей на основе производных нафталимида, обладающих интенсивной флуоресценцией в видимой области, а также высокими значениями стоксова сдвига, обеспечивающими высокую контрастность изображения при диагностике.

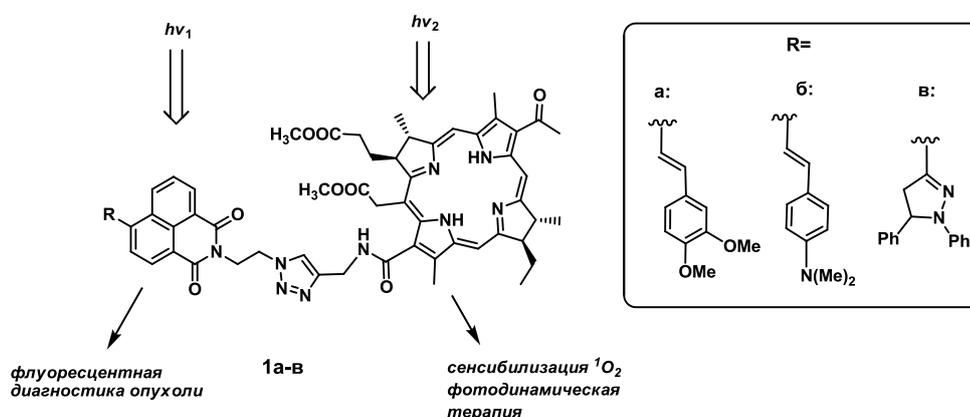


Рис.1. Химические структуры и принцип работы полученных конъюгатов

В ходе работы была синтезирована серия конъюгатов **1a-в**, ковалентная пришивка двух хромофоров осуществлялась по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Исследование спектрально-люминесцентных свойств полученных соединений показало, что в системах реализуется процесс переноса энергии с нафталимидного флуорофора на бактериохлорин. Для минимизации переноса энергии нами был синтезирован конъюгат, аналогичный по фотоактивным компонентам соединению **1в**, но содержащий полигликолевый спейсер, обеспечивающего разделение двух хромофоров в пространстве.

Изучение эффективности генерации синглетного кислорода, а также биологические испытания, проведенные на клетках аденокарциномы человека, а затем *in vivo* на мышах, показали, что полученные конъюгаты на основе бактериохлорина и нафталимида являются перспективными тераностиками для ФДТ, так как демонстрируют высокие квантовые выходы синглетного кислорода, противоопухолевую эффективность и позволяют получать контрастные изображения клеток.

Представленные в докладе исследования выполнены при поддержке проекта РФФИ 16-33-00581 мол_а.

Литература

1. Celli J.P., Spring B.Q., Rizvi I., Evans C.L., Samkoe K.S., Verma S. // Chem Rev. – 2010. – Vol.110. – P. 2795–2838.
2. Panchenko P. A., Sergeeva A. N., Fedorova O. A., Fedorov Yu. V. //J. Photochem. Photobiol., B. – 2014. – Vol.133. – P. 140-144.
3. Williams M.P.A., Ethirajan M., Ohkubo K., Chen P., Pandey R.K. // Bioconjugate Chem. – 2011. – Vol.22. – P. 2283-2295.

BACTERIOCHLORINE-NAPHTHALIMID CONJUGATES FOR PHOTODYNAMIC THERAPY AND FLUORESCENT IMAGING OF CANCER

Abstract

In this work we present the investigation of bifunctional systems, consisting of a photosensitizer (bacteriochlorin) and a fluorescent dye based on a styryl derivative of 1,8-naphthalimide. Verifying an excitation light wavelength would allow to switch modes of therapy and fluorescent imaging. Such systems could further be used as theranostics in clinical practice of photodynamic therapy of cancer.

Key words: 1,8-naphthalimide, styryl, resonance energy transfer, (bis)chromophoric systems, photodynamic therapy.

РАЗРАБОТКА КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ

А. Д. Зубенко*, Б. В. Егорова, О. А. Федорова

ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова

Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва, Россия

E-mail: nastya.mutasova@yandex.ru

Современные радиофармпрепараты (РФП) представляют собой сложную систему, состоящую из трех компонентов: радионуклид, связывающий его комплексон и биологический вектор. Комплексоны, применяемые в настоящее время, такие как ДОТА (1,4,7,10-тетраазациклододекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота) и ДТПА (диэтилентриаминпентауксусная кислота) имеют ряд существенных недостатков. Макроциклический лиганд ДОТА имеет медленную кинетику комплексообразования, и поэтому для связывания радионуклида требуется длительное время и повышенные температуры. ДТПА способен быстро образовывать комплексы, однако они оказываются неустойчивыми в биологических средах и быстро разрушаются. Поэтому поиск новых комплексонов, прочно связывающих катионы металлов в водных растворах и *in vivo*, является крайне актуальной задачей.

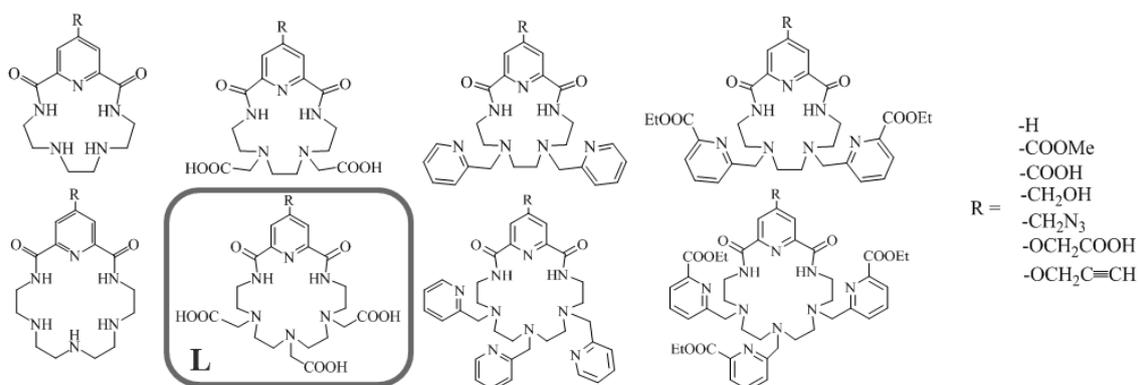


Рис. 1. Синтезированные азакраун-соединения

В настоящем проекте разработана серия пиридинсодержащих азакраун-соединений с различным размером макроцикла, количеством и природой дополнительных хелатирующих групп [1] (рис.1). Комплексообразование полученных соединений с катионами тяжелых и редкоземельных металлов было исследовано методами потенциометрического титрования и конкурирующих реакций осаждения, сорбции и экстракции [2]. Установлено, что наиболее прочные комплексы образует макроцикл **L**, содержащий три карбоксильные группы, с катионами Cu^{2+} ($\lg K=16$) и

Bi^{3+} ($\lg K=21$), при этом катион полностью связывается за 1 минуту. При изучении радиационной устойчивости лиганда установлено, что доза до 330 Гр не оказывает влияние на комплексообразование. Цитотоксичность краун-соединения минимальна, поскольку его полуметаллические концентрации на 6-7 порядков выше, чем достигается при синтезе РФП. Изучение комплекса BiL *in vitro* показало отсутствие диссоциации комплекса в изотоническом растворе, по крайней мере, в течение 5 суток, перхелатирование сывороточными белками также выявлено не было. Исследование распределения комплекса BiL *in vivo* на нормальных лабораторных мышах показало, что аккумуляции радионуклида в критических органах не происходит, ввиду его эффективного выведения (через 6 ч) и отсутствия диссоциации комплекса. В настоящее время на основе **L** ведется разработка РФП.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-13-10226.

Литература

1. Fedorov Yu., Fedorova O., Peregudov A., Kalmykov S., Egorova B., Arkhipov D., Zubenko A., Oshchepkov M. Complex formation of pyridine-azacrown ether amide macrocycles with proton and heavy metal ions in aqueous solution // J. Phys. Org. Chem. – 2016. – Vol. 29. – P. 244-250.
2. Fedorov Yu.V., Fedorova O.A., Kalmykov S.N., Oshchepkov M.S., Nelubina Yu.V., Arkhipov D.E., Egorova B.V., Zubenko A.D. Potentiometric studies of complex formation of amidopyridine macrocycles bearing pendant arms with proton and heavy metal ions in aqueous solution // Polyhedron. – 2017. – 124. – P. 229–236.

DESIGN OF COMPONENTS RADIOPHARMACEUTICALS BASED ON AZACROWN COMPOUNDS

Abstract

In the present research a series of pyridine-containing azacrown compounds with different pendant arms have been synthesized. Thermodynamic and kinetic stability of their complexes with heavy and rare-earth metal ions in aqueous solutions, as well as cytotoxicity, radiolysis resistance and stability *in vitro* and *in vivo* were investigated. It has been revealed that the developed chelators based on azacrown compounds are promising for use as components of radiopharmaceuticals.

Key words: azacrown compounds, complex formation, radiopharmaceuticals.

СИНТЕЗ, СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛИНОВ-2

П. С. Протопопова, К. А. Кочетков

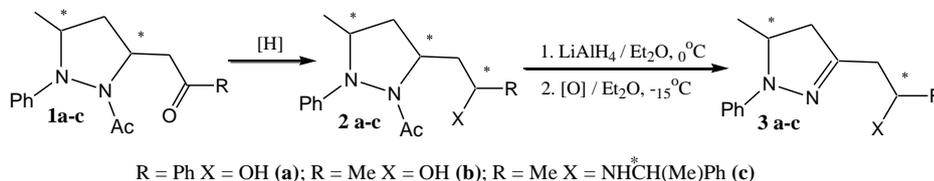
ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова

Российской академии наук (ИНЭОС РАН), г. Москва, Россия

E-mail: steklo1603@gmail.com, const@ineos.ac.ru

Различные производные пиразола обладают широким спектром фармакологической активности. Некоторые из них нашли клиническое применение в качестве нестероидных противовоспалительных препаратов: метамизол натрия, феназон, фенилбутазон, пропифеназон. Однако, ряд характерных побочных эффектов (угнетение кроветворения, нарушение функций печени и почек) серьезно ограничивает их использование. Исследования последних лет показали перспективность изучения 3,5-замещенных дигидропиразолов, как достаточно эффективных и обладающих меньшей токсичностью аналогов физиологически активных производных пиразола.

Нами предложен препаративный метод синтеза труднодоступных ранее 3,5-замещенных производных 4,5-дигидропиразолов **3a-c** (пиразолины-2), содержащих гидрофильный заместитель в β -положении боковой цепи, путем мягкого окисления кислородом воздуха соответствующих NH-свободных пиразолидинов [1].



Окислению подвергались полученные нами пиразолидины **2a-c**, как в виде отдельных стереомеров, так и в виде диастереомерных смесей. С помощью ¹H ЯМР спектроскопии установлено, что при превращении производных пиразолидинов в пиразолины-2 соотношение диастереомеров сохраняется, т.е. несмотря на то, что в процессе окисления один из хиральных центров гетероцикла исчезает, два других центра не затрагиваются.

Нами разработан метод разделения стереомерных производных пиразолидинов и пиразолинов-2 с помощью лигандообменной хроматографии, который применим и в случаях, когда обычная флеш-хроматография не позволяет разделить эти вещества. Для расщепления диастереомерного рацемата пиразолинов-2 мы использовали модификацию метода энантиоселективной лигандообменной хроматографии.

Разделению подвергались комплексные соли энантиомеров пиразолинов-2 с (S)-ацетилаланинатов меди. Выделен и охарактеризован один из энантиомеров **3c** в виде гидрохлорида и комплексная соль, содержащая второй энантиомер. Показана возможность разделения диастереомерных рацематов пиразолинов-2 с помощью хроматографии их медных комплексов и без использования хирального лиганда [2-4].

В настоящее время производится разрабатываются оптимальных методов разделения смесей и выделения других стереомеров соединений **3a-c** и изучение их физиологической активности.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 15-29-05785офи-м и 15-54-45051инд.

Литература

1. Свиридова Л.А., Тавторкин А.Н., Шалынина Н.А., Ворожцов Н.И., Протопопова П.С., Урамбетова Ж.С., Кочетков К.А. Изв. АН, Сер. Хим. 2015, 5, 1078 - 1082.
2. Протопопова П.С., Урамбетова Ж.С., Воробьев М.М., Калистратова А.В., Ощепков М.С., Кочетков К.А. Успехи в хим. и хим. техн., 2015, XXIX (10), 120 – 122.
3. Галкина М.А., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Амбарцумян А.А., Протопопова П.С., Сайфутярова А.Э., Урюпин А.Б., Брель В.К., Кочетков К.А. Изв. АН, Сер. Хим. 2016, в печати.
4. А.В.Садовой, В.В.Катцына, В.Н.Никитина, Д.Д. Кораблина, Ю.Нелюбина, К.А. Кочетков, Л.А. Свиридова, ХГС, 2016, в печати.

SYNTHESIS, STEREOISOMERISM AND APPLICATION OF PYRASOLYL-2 DERIVATIVES

Abstract

New chiral hydroxy and amino derivatives of pyrasolyl-2 containing functional groups at the side chain were obtained by the selective oxidation of the corresponding pyrazolidine derivatives with air oxygen at low temperature without affection of the centers of chirality. The structure of the compounds was confirmed by IR and NMR spectroscopy and X-ray.

Key words: 4,5-dihydro-1H-pyrazoles, pyrazolidines, chiral alcohols, chiral amines.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук

УДК 546.64+546.831

ТОНКИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЁНКИ СОСТАВА 90 мол. % TiO_2 -
10 мол. % ZrO_2 , ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ INK-JET ПЕЧАТИ,
ДЕТЕКТИРУЮЩИЕ КИСЛОРОД

А.С. Мокрушин^{1*}, Е.П. Симоненко¹, Н.П. Симоненко¹, В.А. Воронов², В.П. Ким²,
С.В. Ткачев^{1,2}, С.П. Губин^{1,2}, В.Г. Севастьянов¹, Н.Т. Кузнецов¹

¹ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук (ИОНХ РАН), Москва, Россия

²ООО «АкКо Лаб», Москва, Россия

E-mail: artyom.nano@gmail.com

Проблема получения новых чувствительных наноматериалов для химической газовой сенсорики с улучшенными характеристиками по-прежнему привлекает внимание ученых и технологов. Создание энергоэффективных компактных датчиков для определения содержания кислорода и других газов на производстве и в медицине, а также их интеграция с МЭМС и носимой электроникой в настоящее время приобретает все большую актуальность. Совмещение аддитивных технологий и наноматериалов является перспективным путём для получения современных устройств для детектирования различных аналитов. Ink-jet печать находит все большее применение в области создания химических сенсоров.

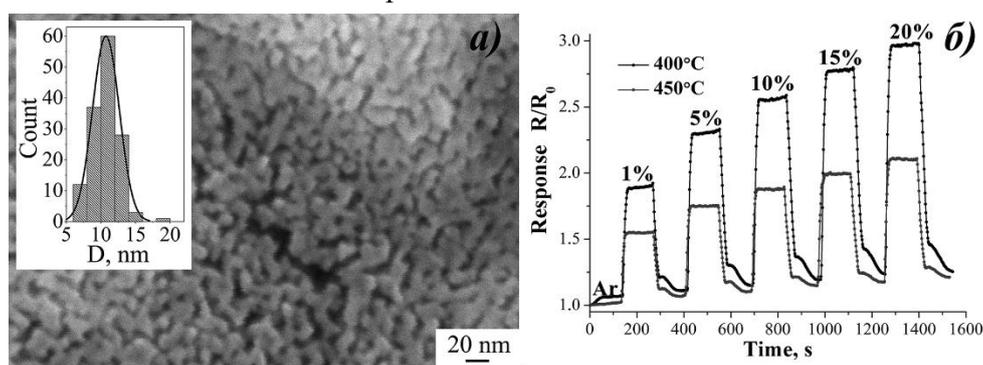


Рис. 1. Микроструктура поверхности (а) и чувствительность к кислороду сенсора (б) с нанесенным ink-jet печатью двухслойным чувствительным слоем TiO_2 - ZrO_2 (10 мол. % ZrO_2) при температурах 400 и 450°C

В качестве функциональных чернил получался раствор гетеролигандных комплексов класса алкоксоацетилацетонатов циркония-титана [1-3]. Струйная печать данным раствором проводилась с использованием принтера Dimatix DMP-2831. Газочувствительные слои TiO_2 - ZrO_2 (10 мол. % ZrO_2) печатались на поликристаллические подложки из Al_2O_3 с платиновыми встречно-штыревыми

электродами и микронагревателем на оборотной стороне. Наносились двух- и трехслойные керамические покрытия, режим термической обработки ксерогелей - 500°C, 1 ч, воздушная атмосфера. Фазовый состав полученных 2D-наноматериалов изучался с помощью РФА и КР-спектроскопии, микроструктура и дисперсность с использованием СЭМ (рис.1а), газочувствительные свойства на специальной прецизионной установке. Тонкие наноструктурированные плёнки с двумя нанесенными слоями показали высокое значение отклика в широком диапазоне концентраций кислорода 1-20% при температурах 400 и 450 °С (рис. 1б). При увеличении концентрации кислорода в газовой смеси наблюдается близкое к линейному увеличение величины отклика R/R_0 . Нанесение третьего слоя не привело к увеличению величины отклика, но позволило снизить рабочую температуру детектирования до 350 °С за счёт снижения значения сопротивления. Двухслойные и трехслойные плёнки показали низкое время отклика (16-24 с). Измерение чувствительности плёнок к другим анализам (CH_4 , CO , NO_2 , H_2) показало гораздо более низкие значения отклика, по сравнению с кислородом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 15-29-01213 офи_м.

Литература

1. Simonenko N.P., Nikolaev V.A., Simonenko E.P., Generalova N.B., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Preparation of nanostructured titania thin films by sol-gel technology // Russ. J. Inorg. Chem. – 2016. – 61. – С. 1505–1511. doi:10.1134/S0036023616120184.
2. Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Production of 8% Y_2O_3 -92% ZrO_2 (8YSZ) thin films by sol-gel technology // Russ. J. Inorg. Chem. – 2015. – 60. – С. 795–803. doi:10.1134/S0036023615070153.
3. Simonenko N.P., Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Popov V.S., Vasiliev A.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Thin films of the composition 8% Y_2O_3 -92% ZrO_2 (8YSZ) as gas-sensing materials for oxygen detection // Russ. J. Inorg. Chem. – 2017. – 62. – С. 695–701. doi:10.1134/S0036023617060213.

THIN NANOSTRUCTURED FILMS OF COMPOSITION 90 MOL. % TiO_2 -10 MOL. % ZrO_2 DEPOSITED BY INK-JET PRINTING AS GAS-SENSING MATERIALS FOR OXYGEN DETECTION

Abstract

Zirconium and titanium alkoxyacetylacetonates solution was obtained. The obtained solution was used as a functional ink for inkjet-printing of TiO_2 - ZrO_2 . TiO_2 -10 mol% ZrO_2 thin films were applied, the particle size was 10-11 nm (SEM). Their gas sensitivity on O_2 at an operating temperature of 400-450°C was studied.

Key words: ink-jet printing, additive technologies, sol-gel technology, sensor, alkoxyacetylacetonate, TiO_2 .

СПИРООКСИДОЛЫ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ

А. Н. Измestьев*, Г. А. Газиева

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
(ИОХ РАН), Москва, Россия

E-mail: nebeli@mail.ru

Настоящими флагманами среди противоопухолевых препаратов, применяемых сегодня в иммунотерапии онкологических заболеваний, являются спирооксидолы [1], способные благодаря их селективному связыванию с белком *mdm2* разрушать его комплекс с важным онкосупрессором *p53*, проявляя тем самым его биологические эффекты.

Существующие методы построения таких соединений, в первую очередь реакции [3+2]-циклоприсоединения [2], позволяют получать целевые структуры в виде смеси регио- и диастереомеров или, протекая селективно, приводят к единственным стереоизомерам, лишая возможности проводить процесс стереорегулируемым образом.

В рамках настоящей работы впервые разработан подход к направленному синтезу разнообразных спиропирролидиноксиндольных соединений, основанный на различных комбинациях последовательно проводимых стадий циклоприсоединения и открытой нами ранее перегруппировки производных имидазотиазолотриазина **1** [3] (схема 1).

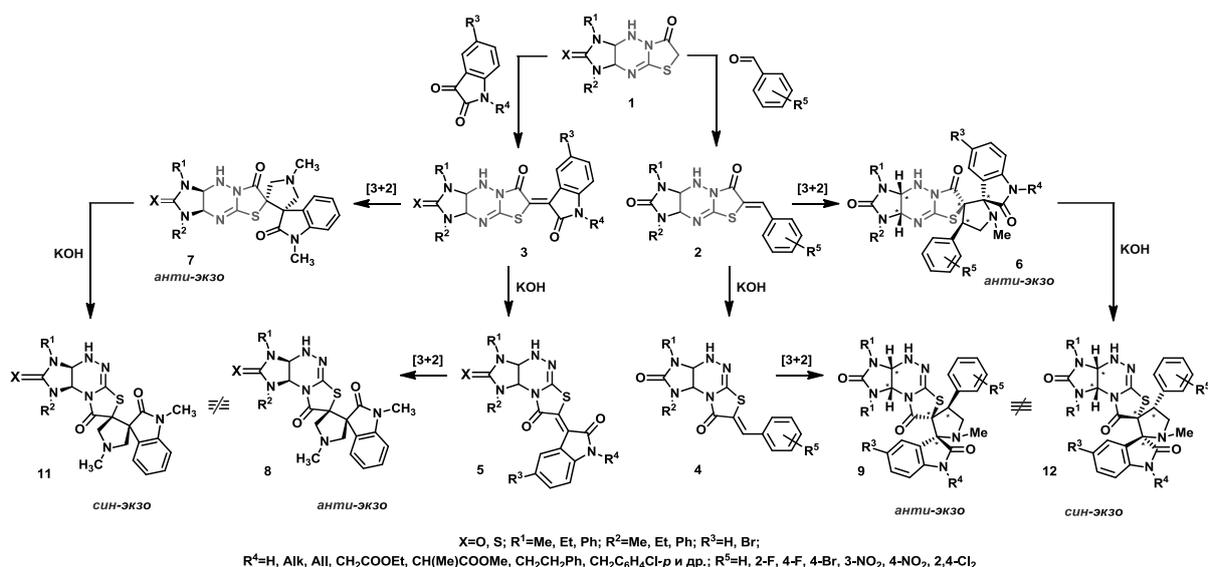


Схема 1. Общая схема направленного синтеза

С целью расширения границ применения обнаруженной трансформации, нами была получена серия не описанных ранее арилметилен- и изатинилиденпроизводных **2**, **3**,

которые оказались способны к перегруппировке с образованием региоизомерных соединений **4, 5**.

Синтезированные соединения **2–5** вступают в реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения с азометинилидами с образованием регио- и диастереомерно чистых полигетероциклических соединений **6–9** в виде *анти*-стереомеров относительно имидазолидинового цикла, выходящего из плоскости исходных диполярофилов.

При перегруппировке циклоаддуктов **6, 7** линейного строения происходит раскрытие тиазолидинового цикла с последующим вращением спиропирролидиноксиндольного фрагмента вокруг одинарной C-S связи и образованием *син*-диастереомеров **10, 11**.

Открытый нами подход является уникальным примером направленного синтеза практически важных спирооксиндольных соединений, эффективность которого была показана для получения как α,β' -, так и β,β' -сочлененных спироциклических систем.

Литература

1. Chen X.H., Wei Q., Luo S.W. et al. Organocatalytic synthesis of spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindoles] with high enantiopurity and structural diversity // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131, №. 38. – P. 13819–13825.
2. Izmet'ev A.N., Gazieva G.A., Sigay N.V. et al. An effective one-pot access to polynuclear dispiroheterocyclic structures comprising pyrrolidinyloxindole and imidazothiazolotriazine moieties via a 1,3-dipolar cycloaddition strategy // Beilstein J. Org. Chem. – 2016. – Vol. 12. – P. 2240–2249.
3. Gazieva G.A., Izmet'ev A.N. Synthesis of imidazo[4,5-*e*]thiazolo[2,3-*c*]-1,2,4-triazine-2,8-diones via a rearrangement of imidazo[4,5-*e*]thiazolo[3,2-*b*]-1,2,4-triazine-2,7-diones in the reaction with isatins // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5., №. 55. – P. 43990–44002.

SPIROOXINDOLES: NEW OPPORTUNITIES FOR DIRECTED SYNTHESIS

Abstract

Spirooxindoles are important synthetic targets that are often considered as potentially biologically active and useful for drug discovery compounds. This work suggests efficient strategies for the directed synthesis of spirocyclic oxindoles via [3+2] dipolar cycloaddition of azomethine ylides to imidazo[4,5-*e*]thiazolo[3,2-*b*]-1,2,4-triazine-2,7-dione derivatives and skeletal rearrangement of imidazo[4,5-*e*]thiazolo[3,2-*b*]-1,2,4-triazine fragment.

Key words: spirooxindole, [3+2] dipolar cycloaddition, amidine rearrangement.

Институт физики твёрдого тела Российской академии наук

УДК 111.11.11

**ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТГц ВОЛНОВОДЫ НА ОСНОВЕ
ПРОФИЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ САПФИРА**

Г. М. Катыва

*ФГБУН Институт физики твёрдого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН),
г. Черноголовка, Россия*

E-mail: katyba_gm@issp.ac.ru

В настоящее время терагерцовое (ТГц) излучение находит всё большее применение в различных фундаментальных и прикладных задачах [1]. Интенсивно развиваются такие методы исследования, как ТГц импульсная спектроскопия и спектроскопия с использованием ламп обратной волны, пассивный и активный ТГц имиджинг (используется квазинепрерывное и импульсное излучение, соответственно). Они могут применяться для неразрушающей дефектоскопии и контроля качества полимеров и керамик [2], задач, связанных с обеспечением безопасности [3], и медицинской ТГц диагностики заболеваний человека [4]. Однако, несмотря на значительный прогресс ТГц технологий, проблема разработки ТГц волноводов, волокон и эндоскопов для доставки ТГц излучения к объекту исследования с малыми потерями в широком спектральном диапазоне все ещё не решена и является крайне актуальной задачей. Все существующие типы ТГц волноводов имеют значительные недостатки (высокие потери и дисперсию импульсов).

В настоящей работе предлагается новый подход к созданию ТГц волноводов, связанный с использованием профилированных кристаллов сапфира (Al_2O_3) в качестве среды распространения излучения. Кроме сравнительно низкого поглощения ТГц излучения сапфир обладает высокой химической инертностью, твердостью, механической и радиационной прочностью и термоокислительной стойкостью, что позволяет использовать сапфировые ТГц волноводы для работы при температурах до 2000° в химически агрессивных атмосферах.

Фотоннокристаллическая структура многоканальных кристаллов была заранее рассчитана с использованием методов вычислительной электродинамики. Разработанная в ИФТТ РАН уникальная технология выращивания кристаллов сапфира сложных форм с ростовой атомно-гладкой поверхностью позволила изготовить многоканальные ТГц волноводы. Результаты экспериментальных исследований предложенных сапфировых волноводов демонстрируют малую дисперсию ТГц

излучения в широкой области частот и низкие потери до 2 дБ/м [5]. Таким образом, полученные результаты теоретических и экспериментальных исследований демонстрируют эффективность разработанных волноводов, показывают перспективность их применения в различных областях ТГц науки и техники. Сапфировые ТГц волноводы и эндоскопы могут эффективно использоваться для выполнения высокотемпературных измерений ТГц измерений в присутствии химически агрессивных сред (кислоты, щелочи, химически активные соединений фтора и т.д.), мониторинга высоконагруженных конструкций, интраоперативной медицинской диагностики и т.п.

Литература

1. Y.-S. Lee, Principles of Terahertz Science and Technology (Springer, New York, NY, USA, 2009)
2. E.V. Yakovlev, K.I. Zaytsev, I.N. Dolganova, et. all. // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. – 2015. – Vol. 5, № 5. – P. 810 – 816.
3. I.N. Dolganova, K.I. Zaytsev, A.A. Metelkina, V.E., et.al. // Review of Scientific Instruments. – 2015. – Vol. 86, № 11. – P. 113704.
4. K.I. Zaytsev, K.G. Kudrin, V.E. Karasik, et.al. // Applied Physics Letters. – 2015. Vol. 106, № 1. – P. 053702.
5. K. I. Zaytsev, G. M. Katyba, V. N. Kurlov, et.al. // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. – 2016. Vol. 6, № 4. – P. 576-582.

PHOTONIC CRYSTAL THZ WAVEGUIDES, BASED ON SAPPHIRE SHAPED CRYSTAL

Abstract

In this paper has been offered the novel type of THz waveguides - non-flexible PC waveguide based on shaped sapphire crystal. This waveguide are able to transmit the broadband THz pulses with lower loses and dispersion comparing with the advanced analogues. Ability of sapphire shaped crystal using for highly-efficient THz guiding has been discussed. The multichannel sapphire PC waveguide is manufactured and experimentally characterized. It allows guiding the THz waves in multimode regime with the minimal dispersion in frequency range of 1.0–1.55 THz and the minimal power extinction coefficient of 0.02 dB/cm at 1.45 THz.

Key words: THz PC waveguides, shaped sapphire crystal, Stepanov technique.

**Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук**

УДК 620.193.7

**НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОРРОЗИОННЫЙ МОНИТОРИНГ ПРОМЫШЛЕННЫХ
ОБЪЕКТОВ, ОСНОВАННЫЙ НА КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОБРАБОТКЕ
КОРРОЗИОННЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

Н. А. Гладких*, М. А. Петрунин, М. А. Малеева, А. И. Маршаков

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук, г.Москва, Россия*

*E-mail: fuchsia32@bk.ru

В настоящее время, для обеспечения надежности функционирования промышленных объектов широко используются системы коррозионного мониторинга, позволяющие с разной степенью приближения оценивать интенсивность протекания коррозионного процесса и степень его опасности для сооружения. К сожалению, большинство используемых методов мониторинга являются либо затратными, либо трудоемкими. Оптические методы, используемые при коррозионных исследованиях, являются не разрушающим, малобюджетным и простым средством «in-situ» наблюдения за динамическими изменениями поверхности металла [1, 2]. Однако, они имеют существенный недостаток – отсутствие надежного аппарата для количественного описания состояния зафиксированной на изображении поверхности.

В связи с вышеизложенным, актуальной задачей является разработка подхода, позволяющего на основе анализа коррозионных изображений оперативно и надежно определять скорости коррозии широкого ряда конструкционных металлов в различных эксплуатационных условиях. Реализация такого подхода на практике может дать посыл к развитию принципиально новых методов мониторинга разрушения материалов, основанных только на анализе изображений.

Для реализации этой задачи, в данной работе были подробно изучены и количественно охарактеризованы три коррозионные ситуации: коррозия алюминия с выделением газа (водорода) рис. 1, а), питтинговая коррозия стали (Ст 3) (рис.1, б), коррозионное растрескивание под напряжением трубной стали типа X70 на магистральных трубопроводах (рис.1, в).

В результате разработан программный продукт, позволяющий на основании данных по анализу коррозионных изображений сделать обоснованный вывод о коррозионном состоянии исследуемого объекта (или его участка) (рис.2).

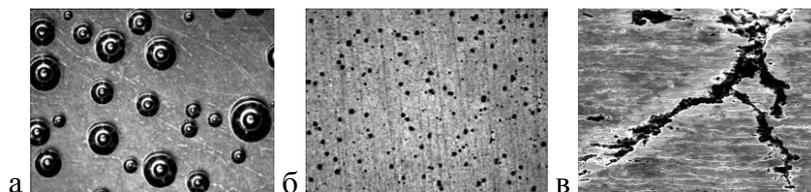


Рис. 1. а – коррозия металла (Al) с выделением водорода, б – коррозия стали (питтговая коррозия), в – коррозионное растрескивание под напряжением (трубная сталь)

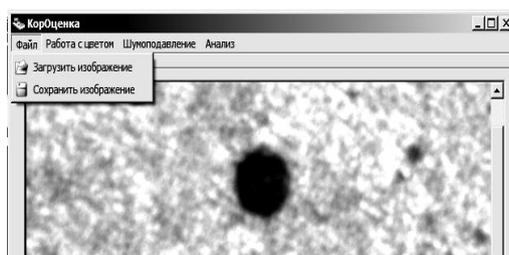


Рис.2. – Интерфейс программы обработки коррозионных изображений

В программе, оператор задает параметры проведения обработки коррозионных изображений, (состав среды, время эксплуатации и параметры исследуемого объекта). На выходе можно получить информацию о типе коррозионного разрушения, скоростях общей и локальной коррозии, прогноз развития коррозионного процесса, остаточный ресурс сооружения. Данный продукт может быть использован как для лабораторных исследований, так и для систем коррозионного мониторинга промышленных металлических сооружений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грантов № 16-08-00445, 17-03-00232).

Литература

1. Amin M.A., Rehim S.S., El-Lithy A.S. Pitting and pitting control of Al in gluconic acid solutions – polarization. Chronoamperometry and morphological studies. // Corrosion Sciences – 2010. – Vol. 52. – P. 3099 – 3108.
2. Zimer A.M., Rios E.C., Mascaro L.H., Pereira E.C. Temporal series micrographs coupled with polarization curves to study pit corrosion // Journal Electrochem. Commum. – 2011. – Vol. 13. – P. 1484–1487.

NON-DESTRUCTIVE CORROSION MONITORING INDUSTRIAL OBJECTS BASED ON QUANTITATIVE PROCESSING OF CORROSION IMAGES OF METALLIC SURFACE

Abstract

The purpose of work - development of a software product that enables analysis corrosion images to determine the rate of corrosion of metals.

Key words: metal, corrosion image, monitoring, image processing, computer vision.

ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЗАДАЧ ХРАНЕНИЯ И ТРАНСПОРТИРОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА МЕТАНА

И. Е. Меньщиков*, А. А. Фомкин

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук, г.Москва, Россия*

*E-mail: i.menshchikov@gmail.com

Развитие альтернативных энергетических технологий является приоритетным направлением современной науки практически во всех ее отраслях. Одними из наиболее перспективных и близкими к реализации в обозримом будущем являются новые энергонасыщенные адсорбционные системы (ЭНАС) аккумуляирования природного газа метана на основе нано-пористых материалов нового поколения.

Фундаментальная научная новизна ЭНАС заключается в специфичности условий работы таких систем: сверхкритические температуры аккумулируемого газа, сверхвысокие по меркам классической адсорбционной техники давления, значительные газодинамические и тепловые нагрузки на пористый материал, предельное насыщение объема пор адсорбента молекулами целевого газа. Ключевым звеном технологии является нанопористый адсорбент [1]. На сегодняшний день фундаментальные закономерности физико-химических и термодинамических процессов в ЭНАС природного газа метана разработаны слабо, поэтому задача их исследования является важной и актуальной во всем мире [2].

Для ЭНАС является существенным процесс ассоциации молекул газа, обусловленный взаимодействием адсорбат-адсорбат, так как при высоких давлениях большая часть поверхности адсорбента уже заполнена. В нанопорах, порах соизмеримых с размером сорбируемых молекул, вещество находится в особом нанодиспергированном состоянии высокой плотности (НДС-состоянии), отличном от известных состояний вещества. Именно этими условиями работы систем определяется физико-химический и структурный облик нано-пористых материалов – адсорбентов, которые специально предназначены для решения этих задач. На сегодняшний день одними из наиболее перспективных материалов для создания ЭНАС аккумуляирования природного газа метана являются углеродные нанопористые адсорбенты различного происхождения и металлоорганические каркасные структуры (MOF – *metal-organic frameworks*) [3].

В работе проведен комплексный анализ параметров, влияющих на эффективность ЭНАС аккумулирования метана: а) структурно-энергетических параметров пористой структуры адсорбента и б) термодинамических P, T - условий работы системы. Для поиска оптимальных значений пористой структуры проведены масштабные экспериментальные исследования адсорбции метана в ряде микропористых углеродных адсорбентов и MOF, различающихся по происхождению и значениям структурных характеристик, при давлениях до 30 МПа и температурах от 233 до 333 К [1, 3]. На основе Теории объемного заполнения микропор М. Дубинина [4] разработан метод оптимизации свойств ЭНАС с учетом заданных термодинамических характеристик системы.

Литература

1. I.E. Men'shchikov, A. A. Fomkin, A. Yu. Tsivadze, et al. Adsorption accumulation of natural gas based on microporous carbon adsorbents of different origin // *Adsorption J.*, April 2017, Volume 23, Issue 2, pp 327–339.
2. T. Burchell, M. Rogers Low Pressure Storage of Natural Gas for Vehicular Applications // *SAE Technical Paper Series 2000: 2000-01-2205*.
3. А.Ю. Цивадзе, О.Е. Аксютин, А.Г. Ишков, А.А. Фомкин, И.Е. Меньщиков и др. Адсорбция метана на металлоорганической каркасной структуре MOF-199 при высоких давлениях в области сверхкритических температур // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 1. С. 19.
4. М.М. Дубинин Адсорбция и пористость // М.: Изд-во ВАХЗ. 1972. 126с.

ENERGY-SATURATED ADSORPTION SYSTEMS FOR THE PURPOSE OF NATURAL GAS METHANE STORAGE AND TRANSPORTATION

Abstract

Principal basics of energy-saturated adsorption systems for natural gas storage and transportation were developed. Experimental research of methane adsorption equilibriums on nanoporous carbon adsorbents and MOF-structures was carried out at pressures up to 30 MPa and temperatures 233-333 K. A method for optimization of adsorption accumulation systems of natural gas was proposed, which was based on the Dubinin's TVFM.

Key words: adsorption, microporous adsorbents, natural gas, storage, methane, high pressures, Theory of volume filling of micropores.

НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА УОТТСА С ПИРИДИНКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Е. Н. Наркевич*, Н. А. Поляков

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук, г.Москва, Россия

*E-mail: angel-kateg@yandex.ru

Физико-химические и физико-механические свойства электрохимически осажденных никелевых покрытий определяются их микроструктурой, которая изменяется в зависимости от условий осаждения: состава электролита, температуры, pH, плотности тока, – что в конечном итоге влияет на размер, форму и ориентацию зерен в металле [1-3]. Как известно, большинство электролитов никелирования содержат довольно большое количество вводимых добавок, что в свою очередь усложняет и сам процесс, и увеличивает затраты предприятия, а также удорожает очистку сточных вод. В отсутствие добавок из электролита Уоттса осаждаются матовые покрытия. Для получения блестящих покрытий и покрытий с улучшенными свойствами в электролит вводят блескообразующие и/или выравнивающие добавки.

Целью данной работы было изучение влияния различных концентраций добавок пиридинкарбонновых кислот: изоникотиновой кислоты, никотиновой кислоты и пиколиновой кислоты в электролит Уоттса на морфологию никелевых покрытий.

Добавки пиридинкарбонновых кислот в электролит Уоттса вводили в количестве 0,25-3 г/л.

Исследования морфологии покрытий изучали при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) как в режиме *ex situ* (на воздухе), так и *in situ* (в растворе), непосредственно в процессе электроосаждения покрытия.

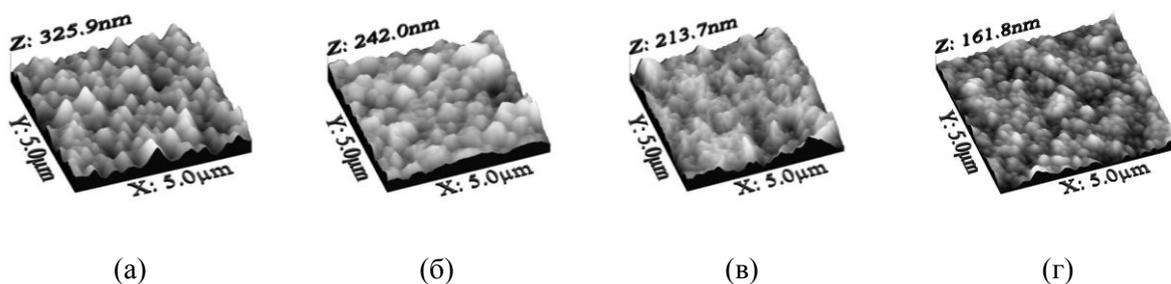


Рис. 1. АСМ 3D-изображения никелевого покрытия с введением ППК: а – без добавки; б – 0,25 г/л ИНК; в - 0,25 г/л НК; г – 3г/л ПК.

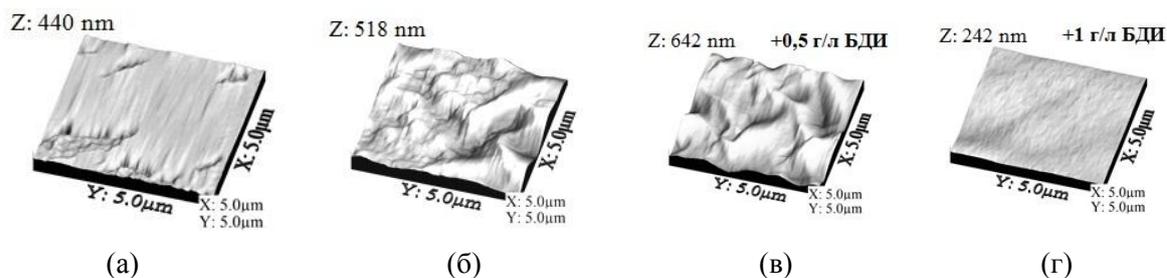


Рис. 2. АСМ 3D-изображения никелевого покрытия с введением ИНК в электролит Уоттса (метод *in situ*) : а – полированная поверхность рабочего электрода; б – 4 мин.; в – 8 мин., +0,5 г/л ИНК; г – 17 мин., +1 г/л ИНК; $i_{кат}=4$ А/дм²

Для проведения исследований *in situ* АСМ была разработана специальная методика, включая электрохимическую ячейку, которая позволяла доращивать покрытия между измерениями и вводить добавки в электролит непосредственно во время эксперимента.

Установлено, что для получения никелевых покрытий хорошего качества, в том числе блестящих, со сглаженной морфологией поверхности достаточно сравнительно небольшого количества добавок пиридинкарбоновых кислот, что существенно упрощает состав электролита (рис. 1). Покрытия из электролитов с добавками образуются мелкозернистые, более гладкие, существенно снижается шероховатость поверхности.

С помощью *in situ* АСМ показано, что введение добавок в электролит непосредственно в процессе электроосаждения никеля приводит к сглаживанию морфологии осадков (рис. 2).

Литература

1. Ямпольский А. М., Меднение и никелирование. Изд. 4-е, доп. и перераб. Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1977 г. 112 с. Выпуск 3.
2. Полукаров Ю. М., Семенова З.В. // Электрохимия. – 1976. – Т12, №7. – С.1153 – 1156.
3. Гамбург Ю. Д. Гальванические покрытия: Справочник по применению. – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.

NICKEL PLATINGS FROM WATTS ELECTROLYTE WITH PYRIDYLCARBONYL ACIDS

Abstract

The process of electrochemical production of a nickel coating from the Watts electrolyte under different electrodeposition conditions is studied. A technique for studying the morphology of nickel coatings from the Watts electrolyte with addition of isonicotinic acid by means of atomic force microscopy is developed on the basis of the *in situ* AFM method.

Key words: electrodeposits, nickel, electrolyte Watts, morphology, AFM.

СРАВНЕНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ С РАЗБАВИТЕЛЯМИ Ф-3 И ФС-13 ДЛЯ UNEX-ПРОЦЕССА

Никитина Ю.В.*^{1,2}, Кадыко М. И.¹, Белова Е.В.¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г.Москва, Россия

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия

*E-mail: nikitinayulia1616@gmail.com

Интенсивное развитие ядерной энергетики привело к накоплению жидких и твердых радиоактивных отходов, представляющих опасность для окружающей среды. Уменьшить их количество возможно совершенствуя технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), в основе которых лежат экстракционные процессы. Для выделения минорных актинидов, цезия, стронция и лантанидов из жидких азотнокислых высокоактивных отходов (ВАО) переработки ОЯТ применяются различные модификации UNEX-процесса [1]. Крайне важными являются данные о поведении таких экстракционных систем в условиях высоких радиационных нагрузок.

Исследованы гидродинамические свойства экстракционных смесей на основе трех разных перспективных экстрагентов **1**, **2**, **3** (табл.1) в двух разбавителях – фенилтрифторметилсульфоне (ФС-13) и о-нитро-трифторметилбензоле (Ф-3) [2]. Со временем происходит изменение гидродинамических характеристик экстракционных систем в связи с деградацией разбавителя и экстрагента при воздействии ионизирующего излучения. Так, при увеличении дозы облучения смеси с каждой последующей операцией экстракционного цикла повышается время разделения фаз и их вязкость, при этом плотность и поверхностное натяжение меняются незначительно. При содовой промывке скорости расслаивания фаз снижаются, что указывает на образование большого количества кислых продуктов, понижающих качество данных экстракционных систем.

Системы экстрагентов на основе Ф-3 более эффективны, так как их наиболее важный показатель – скорость расслаивания (табл. 2), имеет заметно лучшие значения, чем в системах с ФС-13. Экстрагент **2** не образовывал эмульсий при облучении в обоих разбавителях и показал наибольшие скорости расслаивания фаз.

Табл. 1. Структуры исследуемых экстрагентов

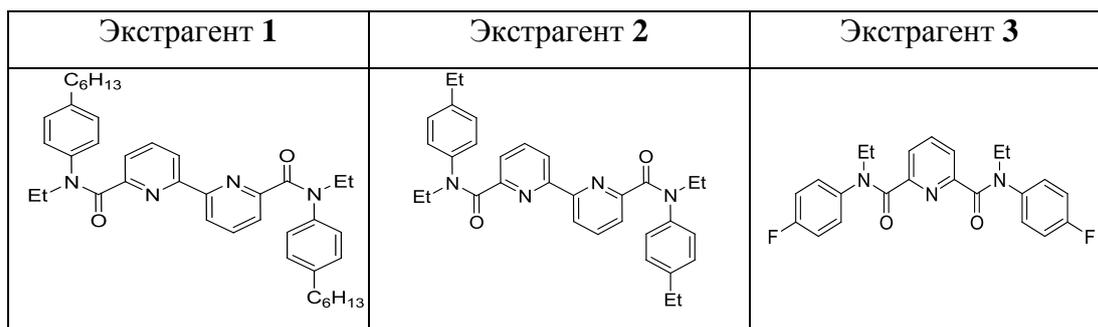


Табл. 2. Скорости расслаивания экстракционных систем после облучения дозой 250 кГр

v_i^* , мм/с	Ф-3 + экстрагент 1, 2 или 3			ФС-13 + экстрагент 1, 2 или 3		
	1	2	3	1	2	3
v_1	0.66	0.9	0.93	0.42	0.81	0.42
v_2	0.24	0.72	0.69	0.10	0.45	0.47
v_3	0.04	0.17	0.20	0.01	0.18	0.06

*Средние значения скоростей расслаивания фаз после насыщения 3 моль/л HNO_3 (v_1); промывки 0.02 моль/л HNO_3 (v_2); промывки 0.5 моль/л Na_2CO_3 (v_3).

Литература

1. N.E. Borisova, L.A. Korotkov et al.: New potentialities of the UNEX process using polyheterocyclic diamides // Radiokhimiya. 2016. Vol. 58. № 6. P. 519–527.
2. M.Yu. Alyapyshev, V.A. Babain, L.I.Tkachenko et al.: Dependence of extraction properties of 2,6-dicarboxypyridine diamides on extractant structure // Solv. Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29. № 4, P. 619-636.

COMPARISON OF THE HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF THE EXTRACTION SYSTEM WITH DILUENTS F-3 AND FS-13 TO UNEX-PROCESS

Abstract

A comparison of hydrodynamic characteristics of the extraction systems composed of diamide heterocyclic carboxylic acids in solvents F-3 and FS-13 after radiation was made. The results obtained allowed to determine the optimal compositions of diluent and extractant for the UNEX-process.

Key words: extraction system, irradiation, hydrodynamic characteristics.

УДК 546.725: 66.048.1

**ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА
ДИСТИЛЛЯЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ**

Ю. С. Белозеров

*ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской
академии наук, Нижний Новгород, Россия*

E-mail: belozеров@ihps.nnov.ru

Изотопы железа, содержащиеся в природном железе находят применение в следующих сферах [1]: ^{54}Fe и ^{56}Fe применяется для получения изотопов ^{55}Fe и ^{55}Co , используемых в медицине, а также как эталон во вторичной ионной масс-спектрометрии; ^{56}Fe и ^{57}Fe используются в мёссбауэровской спектроскопии. Помимо этого, ^{54}Fe находит применение в качестве детекторов нейтронов, ^{57}Fe - в исследованиях методами ЭПР, ДЭПР, ЯМР; ^{58}Fe - для получения сверхтяжёлых ядер, а также изотопа ^{59}Fe , который находит применение в медицине.

Пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, благодаря низким температурам плавления и кипения, является подходящим соединением как для разделения изотопов железа, так и для его очистки от примесей.

Согласно литературным источникам [2-4], основные методы очистки пентакарбонила железа от примесей – дистилляция и ректификация при пониженном давлении или в атмосфере инертного газа.

Целью данной работы является исследование поведения примесей при очистке пентакарбонила железа методом Рэлеевской дистилляции.

Для проведения фракционной разгонки в аппарат для дистилляции, изготовленный из кварцевого стекла, было загружено 78.735 г. пентакарбонила железа. Процесс проводилось при температуре 65°C и давлении в системе 60 мм.рт.ст со средней скоростью испарения $0,021 \text{ кг}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$

В результате простой перегонки содержание углеводородов $\text{C}_3\text{-C}_7$ было понижено на 1-2 порядка, октана – в 2 раза, примеси Ni – на 2 порядка, Cr – на порядок, Cd – на полпорядка. Целевым очищенным продуктом являются средние фракции пентакарбонила железа. Масса очищенного карбонила железа составила 50,580 г (64 % от исходной массы).

Были оценены значения эффективного коэффициента разделения при скорости перегонки $0,021 \text{ кг}/(\text{м}^2\cdot\text{с})$ для труднолетучих примесей Cd, Co, Cr, Mo, W с

использованием формулы Рэлея, для легколетучих примесей В, Ti - следующего выражения:

$$x_{d1} = x_0 \cdot \frac{1 - \left(\frac{N}{N_0}\right)^\alpha}{1 - \frac{N}{N_0}} \quad (1)$$

где x_{d1} – доля примеси в первой отогнанной фракции, x_0 – доля примеси в исходном пентакарбониле железа, N_0 – исходное количество пентакарбонила (загрузка), N – количество пентакарбонила в кубе после отгонки первой фракции, α – коэффициент разделения.

Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения $\alpha_{эфф}$ для ряда примесей в $Fe(CO)_5$.

Примесь	Cd	Co	Cr	Mo	W	B	Ti
$\alpha_{эфф}$	2,68	>1,31	1,54	>14,11	>1,96	>95,36	>3,79

Литература

1. Изотопы. // ред. В.Ю. Баранов. – Москва: Физматлит. 2005. т. 2, с. 705-707.
2. Пат. 3688474 США. Collection of metal carbonyls. M.D.Head, J.R.M. Thompson. Оpubл. 22.06.71.
3. Terekhov D.S. Emmanuel N.V. Direct extraction of nickel and iron from laterite ores using the carbonyl process. // Miner.Eng. 2013. Vol. 54. p 124-130.
4. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А, Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. – 236 с.

ULTRAPURIFICATION OF IRON PENTACARBONYL BY DISTILLATION TECHNIQUES

Abstract

Volatile impurities have been removed from iron pentacarbonyl of natural isotopic composition by vacuum pumping. We have examined the behavior of impurities in the course of fractional distillation of iron pentacarbonyl. As a result of simple distillation, we have obtained an iron pentacarbonyl sample containing on the order of 10^{-4} mol % C_3-C_6 hydrocarbon impurities, 10^{-3} mol % C_7-C_8 hydrocarbons, and 10^{-8} to 10^{-6} wt % metallic impurities. We have estimated the effective separation factor at a distillation rate of 0.021 kg/(m² s) for a number of impurities in $Fe(CO)_5$.

Keywords: vacuum pumping, simple distillation, Rayleigh distillation.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ SiF_4 В SiCl_4 МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. Ермаков*, П. Г. Сенников, О. Ю. Трошин

ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия

E-mail: ermakovarthur93@yandex.ru

В некоторых современных технологиях получения оптоволоконных и полупроводниковых устройств предполагается использование тетрахлорида кремния, обогащенного изотопом кремний-28. В то же время, разделение изотопов кремния физико-химическими методами с использованием его хлорсиланов недостаточно эффективно из-за наличия у хлора нескольких изотопов. Поэтому представляет интерес изучение реакции хлорирования тетрафторида кремния, изотопное обогащение которого хорошо отработано, для получения тетрахлорида с заданным содержанием изотопа кремния-28. В качестве хлорирующего агента может быть использован трихлорид алюминия. Однако среди продуктов реакции



можно ожидать появления примесей фтор(хлор)силанов $^{28}\text{SiF}_3\text{Cl}$, $^{28}\text{SiF}_2\text{Cl}_2$, $^{28}\text{SiFCl}_3$, кислородных производных $^{28}\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$, $^{28}\text{Si}_2\text{F}_6\text{O}$, хлоро- и фтороводорода

Для оптимизации условий проведения процесса (1) необходимо разработать метод определения указанных соединений в смеси. Одним из таких методов может быть ИК спектроскопия [1-3]. Анализ смесей проводился методом ИК-Фурье спектроскопии с разрешением 0.1 см^{-1} в диапазоне $500\text{-}4500 \text{ см}^{-1}$. Пробы отбирались в газовую кювету с длиной оптического пути 10 см. Давление в кювете изменяли от 10 до 600 мм рт. ст. в зависимости от интенсивности полос в исследуемом спектральном диапазоне. В работе использовался $^{28}\text{SiF}_4$ с обогащением не менее 99,99%.

Для разделения компонентов смеси, полученной по (1), использовался метод перегонки с нижним кубом, поскольку тетрафторид и тетрахлорид кремния существенно отличаются по температуре кипения (-90 и $+57 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно). Пробы отбирались из верхней и средней части колонны, где концентрируются низко и высококипящие примеси, соответственно, а также основное вещество (тетрахлорид кремния). Было показано, что в верхней части аппарата для перегонки концентрируются не вступивший в реакцию $^{28}\text{SiF}_4$ и примеси CO_2 и HCl в соответствии с их значительно более низкими по сравнению с тетрахлоридом

температурами кипения. Кроме того, были зарегистрированы примеси фтор(хлор)силанов $^{28}\text{SiFCl}_3$, $^{28}\text{SiF}_3\text{Cl}$, и $^{28}\text{SiF}_2\text{Cl}_2$ (при выбранном спектральном разрешении изотопный сдвиг полос можно не принимать во внимание).. В средней фракции эти примеси присутствовали в значительно меньших количествах. Понижение температуры проведения реакции (1) приводит к появлению в спектрах интенсивных полос, относящихся к фторхлорсиланам. Было показано также, что увеличение мольной доли $^{28}\text{SiF}_4$ сопровождается увеличением интенсивности полос, относящихся к $^{28}\text{SiF}_3\text{Cl}$ и $^{28}\text{SiF}_2\text{Cl}_2$.

Таким образом, метод ИК спектроскопии позволяет контролировать состав реакционной смеси (1) в зависимости от температуры и концентрации реагентов, добиваясь максимального выхода $^{28}\text{SiCl}_4$. С другой стороны, при соответствующих условиях проведения (1) можно получить в достаточно чистом виде индивидуальные изотопно-обогащенные хлор-фтор-силаны и исследовать их спектры в отдельном эксперименте с использованием высокого ($0,01\text{-}0,003\text{ см}^{-1}$) спектрального разрешения.

Литература

1. Thomas Y. Kometani Infrared Spectrophotometric Determination of Hydrogen-Containing Impurities in Silicon Tetrachloride // Anal. Chem. – 1987 – Vol. 59, No.8, - P. 1089-1093.
2. Robin S. McDowell, Martin J. Reisfeld, Infrared spectrum and potential constants of silicon tetrafluoride // J. Chem. Phys.-1982. - Vol. 77, No.9, - P. 4337-4343.
3. L. A. Chuprov, P. G. Sennikov, High-Resolution Fourier-Transform IR Spectroscopic Determination of Impurities in Silicon Tetrafluoride and Silane Prepared from It// Inorganic Materials, - 2006, Vol. - 42, No. 8, -P. 924–931.

ii.

THE STUDY OF $^{28}\text{SiF}_4$ TO $^{28}\text{SiCl}_4$ CONVERSION PRODUCTS BY FT-IR SPECTROSCOPY

Abstract

The chemical products of the reaction between $^{28}\text{SiF}_4$ and AlCl_3 have been studied by means of low-resolution FT-IR spectroscopy. Along with formation of the main product $^{28}\text{SiCl}_4$ different fluorine-chlorine silanes have been detected. Their concentration depends on temperature reagents relationship.

Keywords: analysis, IR Fourier spectroscopy, silicon tetrachloride, silicon tetrafluoride, mixed chlorofluorosilanes.

**ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НА
СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

М. И. Иким*, Л. И. Трахтенберг, В. Ф. Громов, Г. Н. Герасимов, Т. В. Бельшева,
Е. Ю. Спиридонова

*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, Россия*

E-mail: ikim1104@rambler.ru

Для детектирования в атмосфере различных химических соединений, в частности, восстановительных газов в настоящее время используются кондуктометрические сенсоры на основе полупроводниковых металлоксидов. Сенсорный эффект обусловлен изменением проводимости пленки вследствие химической реакции анализируемого соединения с кислородными анионными центрами (главным образом, O^-) на поверхности наночастиц – сенсорная реакция [1]. Такая реакция, сопровождающаяся освобождением захваченных электронов и переходом их в зону проводимости металлоксида, приводит к росту проводимости пленки.

Химическая активность металлоксидной системы по отношению к анализируемому соединению и соответствующий сенсорный эффект в значительной степени зависят от электронной структуры этой системы. В связи с этим большое внимание привлекают композитные системы, состоящие из металлоксидов, характеризующихся различными электронными и каталитическими свойствами. Варьируя природу и содержание компонентов в таком композите, можно менять чувствительность и селективность сенсорного отклика для анализируемого соединения. Особенности сенсорных эффектов в бинарных металлоксидных системах определяются как специфическими контактами между разнородными металлоксидными частицами, так и внедрением ионов металла одного металлоксида в кристаллы другого оксида, которое может происходить при формировании композита.

В качестве допанта перспективен оксид церия [2]. Вследствие низкого окислительно-восстановительного потенциала переходов $Ce^{+4} \leftrightarrow Ce^{+3}$ допирование оксидом церия способствует образованию в этих материалах кислородных вакансий, и, соответственно, ионов Ce^{+3} , которые являются центрами сенсорной и каталитической активности [3].

С целью выяснения механизма сенсорных эффектов в металлоксидных композитах, содержащих оксид церия, в данной работе исследованы структурные и сенсорные характеристики композитных систем, $\text{CeO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2 - \text{SnO}_2$ при детектировании водорода.

В исследованных композитах пути протекания тока образуют кристаллы In_2O_3 и SnO_2 . Добавки оксида церия в этих композитах действуют на сенсорные процессы, протекающие на поверхности проводящих кристаллов и вследствие этого меняющие проводимость композитов. Показано, что добавление малых количеств CeO_2 к нанокристаллам In_2O_3 приводит к значительному увеличению сенсорного отклика. С другой стороны добавление CeO_2 к матрице из SnO_2 сопровождается резким уменьшением сенсорного отклика и уже при введении 3 вес.% CeO_2 отклик композита на водород практически отсутствует. Такое различие между исследованными нанокompозитами состоит в различном взаимодействии между добавками CeO_2 и кристаллами In_2O_3 или SnO_2 в этих композитах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (уникальный идентификатор RFMEFI57816X0199).

Литература

1. N. Barsan, U. Weimar, Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors J. Electroceramics, 7 (2001) 143-
2. A. Trovarelli, Catalytic Properties of Ceria and CeO_2 -Containing Materials, Catalysis Reviews: Sci. Eng. 38 (1996) 439-520.
3. W.C. Chueh, A.H. McDaniel, M.E. Grass, Y. Hao, N. Jabeen, Z. Liu, S.M. Haile, K.F. McCarty, H. Bluhm, F. El Gabaly, Highly Enhanced Concentration and Stability of Reactive Ce^{3+} on Doped CeO_2 Surface Revealed In Operando, Chem. Mater. 24 (2012) 1876–1882.

EFFECT OF CATALYTICALLY ACTIVE COMPONENT ON SENSING PROPERTIES OF METAL OXIDES NANOCOMPOSITES

Abstract

The structure and conductometric sensory responses on hydrogen for binary nanocomposites $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ and $\text{SnO}_2\text{-CeO}_2$ were studied. Possible mechanisms of the action of CeO_2 on sensory effects in these composites are considered.

Keywords: sensor, sensory response, nanocomposite, metal oxide, impregnation, hydrogen.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОТИВОВИРУСНОГО ДЕЙСТВИЯ ФОСФОНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ВИРУСА АФРИКАНСКОЙ ЧУМЫ СВИНЕЙ

М. В. Шкаликова*, М. М. Зубаиров, А. С. Малоголовкин**

ФГБНУ Федеральный исследовательский центр вирусологии и микробиологии,
Вольгинский, Россия

E-mail: masha67111@mail.ru, malogolovkin@inbox.ru

Разработка противовирусных препаратов широкого спектра действия является одной из приоритетных задач биомедицины. Особенно это актуально в отношении возбудителей болезней человека и животных, против которых не разработаны эффективные вакцины. Одним из таких примеров является, африканская чума свиней (АЧС) – смертельно опасная болезнь домашних свиней и кабанов, приносящая многомиллионные убытки сельскохозяйственной отрасли [1].

Целью проекта является испытание вирусстатического (ингибирующего) действия фосфонуksусной кислоты (ФУК) против вируса АЧС в условиях *in vitro*. Определение противовирусной активности ФУК ($C_2H_5O_5P$), основным механизмом действия которой является ингибирование активности вирусспецифической ДНК – полимеразы, в отношении вируса АЧС проводилось в несколько этапов (Рис.1.) [2].

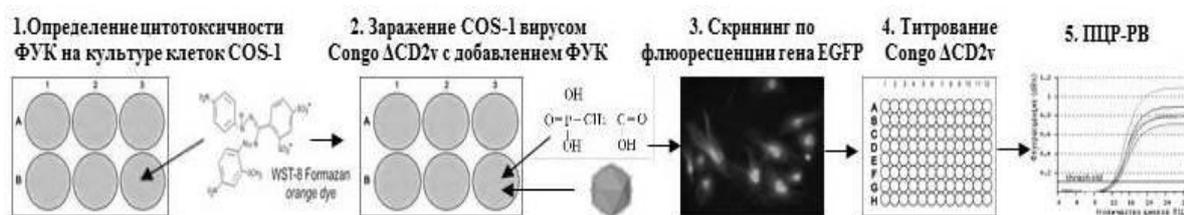


Рис. 1. Схема проведения испытания противовирусной активности ФУК в отношении вируса АЧС.

Для культивирования вируса АЧС Songo Δ CD2v, содержащего репортерный ген EGFP, кодирующий зеленый флуоресцентный белок, использовали культуру клеток COS-1. Для изучения цитотоксичности ФУК использовали коммерческий набор Cell Counting Kit-8 на основе (2-(2-метокси-4-нитрофенил)-3-(4-нитрофенил)-5-(2,4-дисульфофенил)-2Н-тетразолия моноватриевой соли) (Sigma-Aldrich, Inc.). Результаты представлены в таблице (Табл.1). Инфекционную активность вируса оценивали по репортерной флуоресценции гена EGFP под микроскопом ZOE Fluorescent Cell Imager (Bio-Rad Laboratories, Inc.). Противовирусная активность соединения оценивалась по уменьшению титра вируса по сравнению с контролем.

Таблица 1. Показатели цитотоксичности ФУК

Наименование	n=1	n=2	n=3	n=4	Ср. значение	Ст. отклонение
ФУК 500 мкг/10 мкл	0.36	0.37	0.39	0.39	0.37	±0.01
50 мкг/10 мкл	1.15	1.09	1.08	1.38	1.17	±0.10
5 мкг/10 мкл	1.49	1.46	1.48	1.61	1.51	±0.05
SDS 10% (хаотропный агент)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0
Циклогексимид (активатор апоптоза)	1.21	1.15	1.06	1.14	1.14	±0.04
Контроль культуры COS-1	1.52	1.53	1.56	1.54	1.54	±0.01

Для характеристики ингибирующего действия определены максимально переносимая доза (МПД) ФУК, минимально эффективная доза, и по ним вычислен химио-терапевтический индекс (ХТИ) = 40, а также 50% -ная эффективная концентрация препаратов и индекс селективности. ФУК в дозе 500 µг/мл обладает вирусстатическим действием на культуре клеток COS-1 и подавляет репродукцию вируса на 5,5 lg ТЦД50/см³.

Учитывая неблагополучие Российской Федерации по африканской чуме свиней, наличие химиотерапевтических препаратов с высокой степенью ингибирования станет основой для создания эффективных средств профилактики нового поколения, обеспечивая экономическое благополучие страны, и повышая конкурентоспособность на рынке ветеринарных препаратов, и как следствие качество выпускаемой продукции.

Литература

1. Sanchez-Vizcaino, J.M. An Update on the Epidemiology and Pathology of African Swine Fever // J. Comp. Path. – 2015. – Vol. 152. – P.13.
2. Зубаиров М. М., Селянинов Ю. О., Роцин А. В., Хохлов П. С. Антивирусное и лечебно-профилактическое действие фосфонуксусной кислоты и ее производных // Химическая безопасность. – 2017. – Том 1, № 1. – с.146 – 157.

EVALUATION OF THE PHOSPHONOACETIC ACID ANTIVIRAL ACTIVITY AGAINST AFRICAN SWINE FEVER VIRUS

Abstract

The maximum tolerated dose of FUK and the minimum effective dose are determined. The chemotherapeutic index, the 50% effective drug concentration and the selectivity index are calculated. FUK at the 500 µg/ml dose has virustatic activity on COS-1 cell culture and inhibits the virus replication by 5.5 lg TCD50/cm³. The results will be the basis for establishing effective means of a new generation prevention.

Keywords: virustatic activity, maximum tolerated dose, minimum effective dose, chemotherapeutic index, African swine fever virus, phosphonoacetic acid.

Научное издание

XI КОНКУРС ПРОЕКТОВ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Тезисы докладов

Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Подготовка материалов: М. А. Сиротина

Верстка: О. Ю. Егорова

Обложка: М. А. Васильева

Подписано в печать 16.10.2017 г. Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 10,7. Уч.-изд. л. 14,0. Тираж 100 экз.

Заказ 80

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Рекламно-выставочный центр

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра; 125047, г. Москва, Миусская пл. 9

