

Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева
Российская академия наук
Российский союз химиков
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРОДУКТОВ

IX МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
РОССИЙСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА
имени Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
посвященная 150-летию
Российского химического общества имени Д. И. Менделеева

31 октября 2018 года
Тезисы докладов

Москва
2018

Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева
Российская академия наук
Российский союз химиков
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРОДУКТОВ

**IX МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
РОССИЙСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА
имени Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА,**

посвященная 150-летию
Российского химического общества имени Д. И. Менделеева

31 октября 2018 года
Тезисы докладов

Москва
2018

УДК (66+663.1):620.9(063)

ББК 35.28

X46

X46 **Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов.** IX Международная конференция Российского химического общества имени Д. И. Менделеева : тезисы докладов. – М. : РХО им. Д. И. Менделеева : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018 – 176 с.

ISBN 978-5-7237-1644-5

Сборник тезисов докладов содержит материалы современных научных, технологических, производственных разработок в области химической и нефтехимической технологии, биотехнологии и родственных областях.

Сборник предназначен для научных, инженерно-технических работников и аспирантов НИИ, вузов, промышленных предприятий.

УДК (66+663.1):620.9(063)

ББК 35.28

Редакционная коллегия:

А. Ю. Цивадзе, Е. Г. Винокуров, Н. Н. Кулов

ISBN 978-5-7237-1644-5

© Российское химическое общество
им. Д. И. Менделеева 2018

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева 2018

9-ю Международную конференцию
Российского химического общества им. Д. И. Менделеева
**«ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ НОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ И ПРОДУКТОВ»**

и конференцию-спутник
«КОНКУРС ПРОЕКТОВ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ»

поддерживают:

Российский Союз химиков

Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

ЦВК «Экспоцентр»

Научно-образовательный центр новых технологий и
материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева

Международная лаборатория функциональных материалов на
основе стекла имени академика П. Д. Саркисова
РХТУ им. Д. И. Менделеева

Состав Организационного комитета
IX-й Международной конференции
Российского химического общества им. Д. И. Менделеева

**«ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ НОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ И ПРОДУКТОВ»**

Председатель конференции: *академик Цивадзе А. Ю.*
Заместитель председателя: *профессор Кулов Н. Н.*

Программный комитет

Председатель: *академик Мешалкин В. П.*
профессор Кулов Н. Н.
профессор Винокуров Е. Г.

Организационный комитет

Председатель: *академик Цивадзе А. Ю.*
Зам. председателя: *профессор Винокуров Е. Г.*
профессор Кулов Н. Н.
Учёный секретарь: *Косинова Н. Р., к. б. н.*
Члены оргкомитета: *академик Ерёменко И. Л.*
академик Золотов Ю. А.
академик Ляхов Н. З.
академик Мешалкин В. П.
академик Музафаров А. М.
академик Новаков И. А.
член-корреспондент РАН Бачурин С. О.
член-корреспондент РАН Койфман О. И.
профессор Винокуров Е. Г.
профессор Иванов В. П.
профессор Колесников В. А.

УДК 541.65

**РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА В ПРЕДДВЕРИИ МЕЖДУНАРОДНОГО
ГОДА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ ХИМИЧЕСКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

А. Ю. Цивадзе

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский просп.31, корп. 4, тел/факс +7(495) 952 04 62,*

Российское химическое общество им. Д.И.Менделеева

эл.почта: tsiv@phyche.ac.ru

Устав Русского химического общества был утвержден Министерством просвещения России в ноябре 1868 г. Однако к активному обсуждению проекта устава русского химического общества известные русские химики приступили уже в январе 1868 года. В любом случае, годом основания русского химического общества следует считать 1868 год. Сохранился рукописный вариант проекта устава, написанный собственноручно Д.И.Менделеевым в январе 1868 г. Д.И.Менделеев по праву считается одним из основных организаторов русского химического общества. Практически сразу же после официального утверждения устава в начале 1869 г. на заседании русского химического общества было заслушано сообщение Д. И. Менделеева о периодическом законе и периодической таблице химических элементов. В этом же году сообщение Д. И. Менделеева о периодической таблице химических элементов было опубликовано в Германии. Поэтому в соответствии с общемировой признанной датой открытия периодического закона и периодической таблицы химических элементов считается 1869 г. По инициативе Д. И. Менделеева русское химическое общество было преобразовано в русское физико-химическое общество, а в 1931 г. на базе русского физико-химического общества было образовано Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева. В 1992 г. на базе Всесоюзного химического общества имени Менделеева было образовано Российское химическое общество имени Менделеева. Следовательно, Российское химическое общество имени Менделеева считается правопреемником русского химического общества и в 2018 году запланировано проведение большого числа мероприятий, посвященных 150-летию РХО.

22 января 2018 г. состоялось совместное расширенное заседание президиума РХО и бюро отделения химии и наук о материалах РАН (ОХНМ РАН), в работе которого наряду с членами президиума РХО и бюро ОХНМ РАН приняли участие министр науки и высшего образования РФ М. М. Котюков и первый заместитель министра науки и высшего

образования РФ академик Г. В. Трубников. На заседании обсуждались вопросы, связанные с решением Генеральной ассамблеи ООН о провозглашении 2019 года международным годом периодической таблицы химических элементов в связи с 150-летием периодической таблицы. Было принято решение на 2018 год запланировать мероприятия, посвященные 150-летию РХО, а в 2019 году провести юбилейные мероприятия, посвященные 150-летию периодической таблицы химических элементов. Одним из основных юбилейных мероприятий будет внеочередной XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, проведение которого планируется в сентябре 2019 г. в Санкт-Петербурге с не менее 2000 участников. Одной из особенностей предстоящего Менделеевского съезда будет значительное увеличение доли иностранных участников этого известного и знаменитого национального форума химиков России. Наряду с традиционными пленарными и секционными заседаниями, в рамках съезда запланировано проведение англоязычных международных симпозиумов, конференций и круглых столов по актуальным проблемам стратегического развития науки и техники.

Секция 1.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 66.021.4

МЕТОДИКА АНАЛИЗА И ОПТИМИЗАЦИИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ СЛОЖНОЙ МНОГОСТАДИЙНОЙ ХИМИКО-ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ФОСФОРИТОВЫХ ОКАТЫШЕЙ

В. П. Мешалкин

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Миусская пл., 9; тел.:(499) 978-89-23, clogist@muctr.ru*

Конвейерная обжиговая машина для производства высококачественных фосфоритовых окатышей представляет собой сложную многостадийную химико-энерготехнологическую систему (ХЭТС), в которой осуществляется совокупность химико-энерготехнологических процессов (ХЭТП) – сушки, прокалики и спекания окатышей, обеспечивающих качество обожженных фосфоритовых окатышей. Изменение физико-химического и гранулометрического состава исходного для ХЭТС фосфатного сырья требует выполнения трудоемких экспериментальных исследований свойств сырья, которые определяют необходимость перенастройки параметров технологических режимов ХЭТС.

Разработка научно-обоснованной технологической схемы и адаптивная оптимизация технологических режимов ХЭТС при изменяющихся свойствах сырья представляет собой актуальную сложную научно-техническую задачу, для решения которой необходимо использовать методологию системного подхода, многомасштабные математические модели ХЭТП и методы оптимизации.

Решение задачи оптимизации режимов ХЭТП, происходящих при движении многослойной массы окатышей в сложной ХЭТС позволит определить оптимальные показатели энергоресурсоэффективности ХЭТС, минимизирующие себестоимость расходуемой энергии.

Методика анализа и оптимизации показателей энергоресурсоэффективности сложной многостадийной ХЭТС

производства фосфоритовых окатышей состоит из следующих основных этапов^{*)}:

1. Определение внутреннего потенциала повышения энергоресурсоэффективности ХЭТС [1-3].

2. Математическое и компьютерное моделирование распространения локализованного фронта испарения в одиночном окатыше в процессе сушки на конвейере ХЭТС.

3. Многомасштабное математическое моделирование ХЭТП сушки движущейся на конвейере ХЭТС массы окатышей [4].

4. Математическое и компьютерное моделирование ХЭТП прокали и спекания в отдельном окатыше.

5. Многомасштабное математическое моделирование ХЭТП прокали и спекания в движущейся плотной многослойной массе окатышей [5,6].

6. Формализация задачи оптимизации и разработка алгоритма оптимального управления энергоресурсоэффективностью ХЭТП сушки окатышей [1,7].

7. Разработка комплексного алгоритма оптимального управления энергоресурсоэффективностью ХЭТП прокали и спекания окатышей с применением метода дискретного динамического программирования [7].

8. Разработка архитектуры, программно-информационного обеспечения и режимов функционирования автоматизированной системы оптимального управления энергоресурсоэффективностью ХЭТС производства окатышей.

Предложенная методика успешно применена^{**)} для разработки научно-обоснованных инженерно-технологических рекомендаций по оптимизации режимов функционирования и модернизации аппаратно-технического оформления конвейерной машины ОК-520/536Ф.

Литература

1. Мешалкин В.П., Бобков В.И., Борисов В.В., Дли М.И. Модели управления энергоэффективностью сложных химико-теплотехнологических систем. – Смоленск: Универсум. – 2017. – 204 с.

2. Bobkov V.I., Borisov V.V., Dli M.I., Meshalkin V.P. Modeling the calcination of phosphorite pellets in a dense bed // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2015. – V. 49. – №2. – P.176-182.

3. Bobkov V.I., Borisov V.V., Dli M.I., Meshalkin V.P. Multicriterial optimization of the energy efficiency of the thermal preparation of raw materials // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2015. – V. 49. – №6. – P.842-846.

^{*)} этапы методики практически реализованы доцентом, к.т.н. Бобковым В.И.

^{**)} научно-исследовательская работа выполнена доцентом, к.т.н. Бобковым В.И.

4. Meshalkin V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Khodchenko S.M. Computer-aided modeling of the chemical process of drying of a moving dense multilayer mass of phosphorite pellets // Doklady Chemistry. – 2017. – 475(2). – P. 188-191.

5. Bobkov V.I., Dli M.I., Fedulov A.S. Chemical and technological thermally activated process research of roasting pellets in dense bed of conveyor indurating machine // 2017, Solid State Phenomena, 265 SSP. – P. 925-930.

6. Meshalkin V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Khodchenko S.M. Computer modeling of the chemical-power engineering process of roasting of a moving multilayer mass of phosphorite pellets // Doklady Chemistry. – 2017. – Vol. 477(2), – P. 282-285.

7. Meshalkin V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Khodchenko S.M. Optimizing the energy efficiency of the chemical and energy engineering process of drying of a moving dense multilayer mass of phosphorite pellets // Doklady Chemistry. – 2017. – Vol. 477(2), – P. 286-289.

ПРИМЕНЕНИЕ БЕСПИЛОТНЫХ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ХИМИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

А.Г. Апостолов*, Л.М. Шперук

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. 9, (499) 978-89-23, apostolov_apostol@abv.bg*

Благодаря развитию современных цифровых технологий, систем автоматизации, интернета вещей, искусственного интеллекта и робототехники увеличивается возможность перекладывать огромное количество задач и ответственности на автономно-работающие аппараты и механизмы. Одна из таких задач – это технологический мониторинг химического предприятия. Своевременное устранение неполадок и создание корректного плана ремонтов предполагает непрерывную работу, что в конечном итоге сказывается на эффективности работы предприятия и персонала. Также меры раннего устранения неполадок влияют на бюджет, что сказывается на стоимости продукции [1,2].

Для правильного и бесперебойного функционирования предприятия, его систем и аппаратов в определённые сроки проводится плановый ремонт и осмотр отдельных секторов предприятия. Благодаря этим процедурам, увеличивается эффективность и поддерживается надёжность производства.

Однако, как было уже отмечено технологические инновации отменяют некоторые процедуры, которые проводятся человеком. Вместо этого во многие механизмы и аппараты вставляются датчики, которые отсчитывают рабочие часы и учитывают нагрузку. Благодаря этому, дистанционно можно управлять и наблюдать за правильной работой каждого механизма, аппарата, цеха или в целом предприятия.

Не зависимо от того, что существуют и развиваются технологии дистанционного управления и отслеживания процессов и аппаратов в химической технологии, высший контролирующий орган — это инженер и его глаза и руки. Ниже предлагается краткое описание внедрения и использования беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) [3,4] для технологического мониторинга объектов химической промышленности. А также выявлены основные проблемы и преимущества при использовании беспилотных летательных технологий на промышленных объектах [3].

Для унифицированного решения, а также для расширения доступа инженера к ограниченным местам технологической карты предприятия, предлагается использовать беспилотный летательный аппарат, как

средство мониторинга технологического состояния трубопроводов, аппаратов, механизмов и машин.

Принимая то, что ХТС предприятия имеет свойство изменяться во времени [4], нужен подходящий инструмент, который будет подстраиваться под текущее состояние системы. Благодаря мониторингу беспилотным летательным аппаратом на предприятиях нефтегазохимического комплекса можно заранее находить уязвимые места текущей химико-технологической системы [5], формировать трёхмерное изображение или карту конкретных цехов, частей трубопроводов или создать полностью карту производства [6,7].

Функции аппарата не заканчиваются данными возможностями, но для надлежащего функционирования БПЛА необходимо создать систему беспилотного авиационного комплекса (БАК). Так как сам по себе аппарат, не имеющий необходимого программное и аппаратное обеспечение, остаётся бесполезным инструментом в руках инженеров. Ещё одно необходимое условие это – компетентность персонала, отвечающего за работу и правильное использование БПЛА и БАК.

Основные цели, которые должен выполнять БАК:

- общий осмотр технологического объекта;
- детальный осмотр технологических участков;
- поиск утечек газов;
- измерение различных параметров окружающей среды на территории предприятия и к нему прилегающих территорий;
- исследование трубопроводов и других технологических установок лазерным сканером на предмет наличия коррозии;
- общее отслеживание территории предприятия и прилегающих к ней технологических объектов [8];
- дежурство при чрезвычайных ситуациях;

БПЛА, должен отвечать ряду требований для работы в промышленных условиях:

- возможность вертикального и горизонтального взлета/посадки;
- небольшие габариты аппарата, подбирающиеся в зависимости от вида совершаемых работ;
- выбор конфигурации, предполагающей многофункциональность (возможны потери точности при сборе данных);
- наличие большого диапазона рабочих температур.

Важное качество для правильной работы комплекса – продолжительность полёта БПЛА. Подбор времени полёта зависит от площади облетаемого объекта. Также аэродинамика аппарата позволяет ему поднять достаточно груза и обеспечить оптимальный расход энергии во время полёта. Благодаря увеличению грузоподъёмности можно поднять в воздух достаточно техники, посредством которой возможно повышение точности и надёжности измерений [9,10].

Аппарат должен обязательно обладать следующими модулями:

- модуль системы глобального позиционирования (GPS/ГЛОНАСС);
- модуль для своевременной передачи данных, получаемых и обрабатываемых измерительными приборами и комплексами, встроенными на борту;
- модуль автопилота; модуль спасения (подразумевает наличие маяка, для обнаружения аппарата при нештатной ситуации и потери связи);
- модуль аварийной посадки (использование парашютной системы, обеспечивающее мягкую аварийную посадку).

Также на аппарат, возможно, подвешивать различные элементы.

Например, гиросtabilизированную оптико-электронную систему, в которую могут входить следующие каналы передачи:

- телевизионный канал, обеспечивающий обзор в реальном времени;
- тепловизионный канал, обеспечивающий информацию о степени нагрева исследуемых тел (так же можно исследовать трубопроводы на предмет утечек газов, за счёт способности газов поглощать в ИК или УФ диапазоне).

Необходимо наличие оператора, задачи которого – составление полётного задания, загрузка всех необходимых данных, и настройка оборудования информационной системы БПЛА. Также в руках оператора находится управление и наблюдение за правильностью работы беспилотного аппарата [11]. Ещё одна обязанность – это технический осмотр аппарата, так как несмотря на небольшие размеры, он подвержен нагрузкам во время полёта. Правильное обращение оператора-механика обеспечивает долговечность и бесперебойную работу аппарата.

Необходимый функционал для использования БАК:

- пульт управления аппарата, через который проходит вся полученная и отправленная аппаратом информация;
- помещение для размещения аппарата и оборудования.

БПЛА должен быть оснащён программным обеспечением для распознавания объектов производства, людей и различных элементов. Также имеется возможность предоставлять ПО самостоятельную передачу данных в реальном времени и управление аппаратом. Таким образом, аппарат будет полностью автономным, но отслеживать его будет оператор. Благодаря этому можно обеспечить легкое управление и изменение программных характеристик интегрированных решений. Соответственно подбор персонала разной квалификации зависит от сложности ПО. От этого зависит, и глубина интеграции БПЛА как инструмента технологического мониторинга. При создании БАК, необходимо его

подключить к системе информационно-вычислительного центра предприятия, предоставив ему возможность улучшения надёжности и эффективности производственных процессов ХТС [12,13].

Литература

1. Химическая техника №10, 2017, «Использование беспилотных летательных аппаратов на нефтеперерабатывающих и химических предприятиях», А.В. Сырцова, О.А. Рыбин;

2. По материалам Второй Всероссийской научно-практической конференции "Перспективные системы и задачи управления /Беспилотные летательные аппараты: некоторые вопросы развития и применения (обзор по материалам публикаций в Интернете), с.12 В. Б. Соколов, канд. техн. наук, Е. Д. Теряев, член - корр. РАН, Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Москва, журнал Мехатроника, автоматизация, управление №2, февраль 2008;

3. Forecast International Expects UAV Market to Rise Strongly through the Next Decade // Пресс-релиз фирмы Forecast International, 15.04.2014

<http://www.forecastinternational.com/press/release.cfm?article=279#.VDwZt2duPF> (проверен 18.06.2018);

4. Мешалкин В.П., Ходченко С.М. Сущность и виды инжиниринга энергоресурсоэффективных химико-технологических систем //Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – № 6. – С. 2-10.

5. Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Невмятуллина Х.А. Экспертно-статистический метод оценки производственных технологий // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. Сборник тезисов докладов VIII Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева. – 2017. – С. 26-28.

6. Бутусов О.Б., Ковнеристый Ю.К., Мешалкин В.П., Митин С.Г., Эколого-экономическая оптимизация промышленных предприятий. Учебное пособие. – М.:Физматлит, Москва 2001;

7. Разработка автоматизированных систем мониторинга загрязнения атмосферы объектами газовой и химической промышленности. К.В. Гришаков, В.М. Панарин, А.А.Горюноква. Известия ТулГУ. Технические науки. 2015. Вып. 8. Ч. 2;

8. Винокуров Е.Г., Мешалкин В.П., Василенко Е.А., Невмятуллина Х.А., Бурухина Т.Ф., Бондарь В.В. Системный анализ эффективности и конкурентоспособности технологий хромирования //Теоретические основы химической технологии. – 2016. – Т. 50. – № 5. – С. 551-560.

9. Мешалкин В.П., Бутусов О.Б., Гнаука А.Г. Основы информатизации и математического моделирования экологических систем: Учеб. Пособие. - М.: ИНФРА-М, 2010. – 357 с.

10. Товажнянский Л.Л., Мешалкин В.П., Капустенко П.А., Нагорный Э.Р. Расчет полей распределения вредных выбросов и построение компьютерной карты концентраций содержания вредных веществ в приземном слое атмосферного воздуха в окрестностях крупного промышленного предприятия // ИТЕ: Интегр. технол. та енергозбереження. – 2004. - № 2. - С. 49-51.

11. Кантюков Р.А., Гимранов Р.К., Рыженков И.В., Кантюков Р.Р., Мешалкин В.П., Панарин В.М., Горюнова А.А. Автоматизированная система мониторинга состояния окружающей среды //Химическая промышленность сегодня. - 2015. - № 3. - С. 25-32.

12. Мешалкин В.П., Дови' В., Марсанич А. Принципы промышленной логистики / РХТУ им. Д.И.Менделеева. – М., 2002. - 722 с.

13. Мешалкин В.П. Логистика и электронная экономика в условиях перехода к устойчивому развитию. - М.: АНО «Изд-во физ.-мат. лит.», 2004. - 408 с.

УДК

МЕТОДИКА МОДИФИКАЦИИ SWOT-АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Бурухина Т.Ф., Винокуров Е.Г., Мешалкин В.П., Невмятуллина Х.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, vin-62@mail.ru*

Современный уровень научно-технического прогресса требует повышения эффективности существующих технологий, либо своевременной замены их на новые, более передовые [1]. Распространенным методом поиска и принятия организационно-управленческих решений является SWOT-анализ [2,3,4].

Классический SWOT-анализ дает лишь качественные оценки технико-экономической эффективности производственно-технологических процессов и бизнес-процессов предприятий. Вместе с тем, простота применения SWOT-анализа и возможность относительно быстро получать результаты обуславливают необходимость совершенствования этого метода [5,6,7,8].

По итогам проведенной авторами работы предложен новый модифицированный экспертно-статистический метод SWOT-анализа для сравнения эффективности и оценки целесообразности смены химических технологий при определении направлений научно-технического развития отрасли.

Ранее для качественного сравнения эффективности двух технологий хромирования поверхностей в гальваническом производстве применялся традиционный метод SWOT-анализа [9,10]. Для обеспечения достоверности решений по изменению существующей технологии модифицированный метод SWOT-анализа усилен применением одного из критериев непараметрической статистики - критерия знаков (G-критерий), который традиционно применяют к качественной оценке сдвигов.

Сдвиг – это ожидаемый результат (положительный (+1), нулевой (0) или отрицательный (-1)) в изменении технико-экономических показателей эффективности после перехода на использование новой технологии взамен существующей. Статистическая обработка показателей сдвига позволяет оценить достоверность ожидаемых результатов до принятия окончательного управленческого решения о смене технологии.

Предложенный модифицированный метод SWOT-анализа с использованием G-критерия знаков состоит из следующих этапов.

Этап 1. Выбрать виды и сформулировать цель анализа эффективности химических технологий.

Этап 2. Разработать анкету для опроса (интервью) экспертов. Создать (сформировать) группу экспертов согласно квалификационным показателям.

Этап 3. Провести опрос экспертов и по его результатам сформировать модифицированную матрицу SWOT-анализа. Исходя из составленного перечня сильных и слабых сторон сравниваемых объектов (технологий), возможностей технологий и угроз внешней среды, сформировать модифицированную матрицу SWOT-анализа показателей эффективности.

Этап 4. На основании результатов опроса экспертов определить направление сдвигов для каждого из показателей при смене одного объекта на другой (при переходе от одной технологии к другой). Преобладающее направление изменений в показателях эффективности считают «типичным», количество «нетипичных» сдвигов считают экспериментальным значением G -критерия ($G_{\text{эксп}}$).

Этап 5. Для статистической оценки показателей сдвигов рассмотреть исходную основную гипотезу

H_0 : «Преобладание «типичного» направления сдвига является случайным» и альтернативную ей гипотезу

H_1 : «Преобладание «типичного» направления не является случайным». Гипотеза H_1 будет принята, если на основании сопоставления экспериментального значения критерия $G_{\text{эксп}}$ с критическим $G_{\text{кр}}$. основная гипотеза H_0 будет отвергнута.

Этап 6. Сравнить экспериментальное значение критерия $G_{\text{эксп}}$ с критической величиной этого критерия $G_{\text{кр}}$, соответствующей заданной доверительной вероятности p . Если $G_{\text{эксп}} < G_{\text{кр}}$, то гипотеза H_0 отвергается, т.е. сдвиг в типичную сторону можно считать достоверным при заданной доверительной вероятности p .

Этап 7. Сделать вывод о целесообразности смены исходной технологии на наиболее перспективную.

В результате применения модифицированного экспертно-статистического метода SWOT-анализа авторами сделан вывод о целесообразности модернизации классической технологии хромирования (Ст-6), а не смены ее на новую (Ст-3).

Таким образом, модифицированный экспертно-статистический метод SWOT-анализа позволяет количественно оценить достоверность выводов об изменении технологий.

Исследование проведено при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания 10.4556.2017/6.7

ЛИТЕРАТУРА

1. Мешалкин В.П. Ресурсоэнергоэффективные методы энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств. Основы теории и наилучшие практические результаты. - М. ; Генуя : Химия, 2010. - 393 с.
2. Котлер Ф. Бергер .Р, Бикхофф Н. Стратегический менеджмент по Котлеру: Лучшие приемы и методы; Пер. с англ. - М.: Альпина Паблишер, 2012.—143 с.
3. Богомолова В.Г. SWOT-анализ: теория и практика применения // Экономический анализ: теория и практика. - 2004. - № 17. - С. 57.

4. Scolozzi R., Schirpke U., Morri E. Ecosystem services-based SWOT analysis of protected areas for conservation strategies // *Journal of Environmental Management*. 2014. V. 146. P. 543-551.
5. Юрлов Ф.Ф., Плеханов Н.А. О необходимости развития теории и практики SWOT-анализа. // В сборнике: Актуальные аспекты экономики, менеджмента и образования. Материалы Российской научно-практической конференции. 2012. С. 185-186.
6. Андрианова И.Д. SWOT-анализ предприятия с использованием ранжирования параметров по совокупности показателей. // *Современные тенденции развития науки и технологий: сборник научных трудов по материалам VIII Международной научно- практической конференции 30 ноября 2015 г.: / Под общ. ред. Е.П. Ткачевой. – Белгород : ИП Ткачева Е.П., 2015. – № 8, часть IX. – с.6-8.*
7. Брыкалов С.М., Юрлов Ф.Ф. Методика многокритериального выбора эффективных стратегий предприятия атомной отрасли при использовании SWOT-анализа. // *Экономика: теория и практика*. 2016. № 2 (42). С. 76-84.
8. Кадышева Е. Методика проведения SWOT-анализа. Образцы матриц SWOT. // <http://www.businessstuning.ru/pm/80-swot-analiz-cto-eto-metodika-provedeniya-swot-analiza.html>
9. Винокуров Е.Г., Невмятуллина Х.А., Бурухина Т.Ф, Графушин Р. В., Бондарь В.В. SWOT-анализ технологии хромирования // *Компетентность*. 2016. № 4. С. 27-32.
10. Vinokurov E.G., Meshalkin V.P., Vasilenko E.A., Nevmyatullina K.A., Burukhina T.F., Bondar V.V. System analysis of the efficiency and competitiveness of chroming technologies // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2016. V. 50 № 5. P. 730-738.

УДК 547.31, 547.841

НОВЫЙ ПОДХОД К УВЕЛИЧЕНИЮ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА ПО РЕАКЦИИ ПРИНСА

**Р.И. Валиев, Г.Г. Хамитова, Г.А. Овчинников, П.А. Пасько,
В.С. Тухватшин, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов**

*ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет,
450076, Россия, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32, Тел: 8(347)2299729
E-mail: vadimtukhvatshin@yandex.ru*

4,4-Диметил-1,3-диоксан (ДМД) – ключевой полупродукт «диоксанового» метода синтеза изопрена, получаемый взаимодействием формальдегида с изобутиленом в присутствии ортофосфорной кислоты. Указанный способ производства изопрена имеет существенный недостаток: наряду с ДМД наблюдается образование побочных продуктов до 30% по мас. [1].

В связи с этим нами предлагается новый подход к повышению селективности образования ДМД, основанный на сочетании двух основных взаимодополняющих факторов: образовании 1,3-диоксанов внутримолекулярной стабилизацией карбокатиона с участием олигомеров формальдегида [2] и возможности применения элементов молекулярного импринтинга [3]. На первой стадии квантово-химическими методами с использованием высокоточных неэмпирических приближений были определены строения переходных состояний различных каналов протекания реакции Принса с участием изобутилена: были установлены структуры переходных состояний алкилзамещенных 1,3-диоксанов, гидрированных пиранов, гидрированных фуранов. Полученные структуры использовались как молекулярные зонды для определения характера их стабилизации в полостях цеолитов элементного состава $\text{Ca}_x[\text{Al}_{2x}\text{Si}_y\text{O}_z] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и углеродных нанотрубок с диаметром до 20 Å [4]. Нами показано, что зависимость энергии стабилизации переходных состояний от диаметра полости имеет ярко выраженный экстремум, при этом максимум стабилизации переходных состояний конкурирующих реакций наблюдается при различных значениях диаметров полости углеродных нанотрубок – 9,4 Å в случае 1,3-диоксанов и 10,9 Å в случае гидрированных пиранов. Аналогичные зависимости получены и для цеолитов с максимумом стабилизации при 5,1-5,4 Å.

Полученные зависимости экспериментально подтверждены исследованием формальной кинетики взаимодействия изобутилена с формальдегидом в присутствии керамических (синтетических цеолитов) и

углеродсодержащих (нанотрубок и стеклоуглерода) пористых материалов и ортофосфорной кислоты.

Литература

1. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. - М: Наука, 2002. - 696 с.
2. Курова О.У., Vakulin I.V., Talipov R.F. Ab initio study of 1,3-dioxanes formation from formaldehyde dimer and alkenes // Computational and Theoretical Chemistry. - 2013. - N 1013. - P. 57-61.
3. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение // Успехи химии. -2006. -Т. 75, №. 10 - С. 998-1017.
4. Vakulin I.V., Talipov R.F. Ab initio study of 1,3- dioxanes formation from formaldehyde dimer and alkenes // Computational and Theoretical Chemistry. - 2013. – V. 1013. - P. 57 - 61. Vakulin I. V., Talipov R. F. Theoretical investigation of the role of formaldehyde dimers in the Prins reaction // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. - 2013. - V. 110. - P. 41 - 52.

УДК

АДСОРБЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ СИБУНИТ

М.Д. Веденяпина, А.К. Ракишев

*Федеральное научное бюджетное учреждение Институт органической
химии имени Н.Д.Зелинского РАН, Москва.*

E-mail mvedenyapina@yandex.ru

Одним из эффективных методов извлечения загрязнителей из природных и сточных вод является адсорбция на углеродных материалах различной природы [1]. В настоящее время широко исследуется адсорбция различных лекарственных препаратов, гербицидов и других биологически активных веществ, не поддающихся переработке активным илом на очистных сооружениях, на адсорбентах различной природы [2-5]. То есть адсорбция является доочисткой воды от биологически активных соединений. Подбор адсорбента является важной задачей для ее успешного решения. Природа адсорбента может быть различной (из возобновляемого растительного сырья, из природного сырья, синтетических материалов).

Ранее нами была изучена адсорбция 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты (2,4-Д), феноксисукусной кислоты (ФУК) и салициловой кислоты (СК) на активированном угле сибунит (АУС) без его предварительной обработки. Синтетический углеродный материал сибунит был произведён на опытном производстве Института проблем переработки углеводов СО РАН. АУС характеризуется как мезо- и крупно-пористый адсорбент [6].

Кинетику адсорбции биологически активных соединений изучали по изменению их концентрации во времени. Затем определяли величину адсорбции q (массу адсорбированного вещества, приходящегося на 1 г адсорбента). Сравнение этой величины для различных исследуемых соединений уже позволяет предположить возможность применения того или иного адсорбента.

Анализ кинетических кривых производили, предполагая протекание адсорбции, как по псевдо-первому порядку, так и псевдо-второму порядку, согласно уравнению Лагергрена [7], которое в дифференциальной форме имеет вид:

$$dq_t/dt = k \cdot (q_e - q_t)^n,$$

где q_e – предельное значение адсорбции

q_t – значение адсорбции в момент времени t (ч).

Из величин q_e рассчитываются изотермы адсорбции по уравнению Лэнгмюра. Из анализа изотерм адсорбции исследуемых веществ можно также судить о максимальной адсорбции на АУС. Вывод о молярной

адсорбции исследуемых веществ позволяет судить о их ориентации на поверхности адсорбента.

Проведённые исследования показали, что АУС может служить хорошим средством извлечения исследуемых биологически активных соединений из водных растворов.

Литература

1. Веденяпина М.Д., Борисова Д.А., Ракишев А.К., Веденяпин А.А. // ХТТ. 2014. № 5, С.51.
2. Веденяпина М.Д., Веденяпин А.А. // ХТТ. 2015. №1. С. 44.
3. Борисова Д.А., Веденяпина М.Д., Стрельцова Е.Д., Маслов В.Л, Розенвинкель К.-Х., Вайхгребе Д., Стопп П., Веденяпин А.А., //ХТТ, 2013, №5, С. 46.
4. Веденяпина М.Д., Веденяпин А.А.// ХТТ. 2015. №1. С. 44.
5. Thuifon Thuifon Donald Raoul, Anagho Solomon Gabche , Nche George Ndifor A, Ketcha Josef Mbadcam // International J. of Current Engin. and Techn. , 2015.V. 5. N 3, p. 1641.
6. Netskina O.V., Tauban E.S., Moiseenko A.P., Komova O.V., Mukha S.A., Simagina V.I. // Journal of Hazardous Materials. 2015. V. 285. P. 84.
7. Shahvan T. // Chem. Eng. Res. and Design. 2015. V. 95. P. 172.

ИЗМЕНЕНИЕ КРИТЕРИЕВ ЖЕСТКОСТИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЗДОРОВЬЕСБЕРЕЖЕНИЯ ЧЕЛОВЕКА

Е. Г. Винокуров*, М. Ю. Заболотный,
Х. А. Невмятулина, Т. Ф. Бурухина

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл. 9, тел./факс: +7(499)9788503, vin@muctr.ru

Качество потребляемой питьевой воды является одним из показателей качества жизни населения. В Российской Федерации качество воды централизованных систем питьевого водоснабжения в настоящее время определяется требованиями санитарно-эпидемиологические правил и норм – СанПиН 2.1.4.1074-01. В действующих нормативных документах РФ одним из таких показателей является жесткость воды (совокупность химических и физических свойств воды, связанных с содержанием в ней растворённых солей щёлочноземельных металлов, в первую очередь кальция и магния (ГОСТ 31865-2012)). Действующий в настоящее время в РФ СанПин 2.1.4.1074-01 устанавливает те же требования к показателю жесткости, что и 60 лет назад (рисунок), 7 °Ж (ГОСТ 31865-2012 «Вода. Единица жесткости»), несмотря на предложения ряда исследователей об изменении гигиенических норм с учетом жесткости питьевой воды [1].

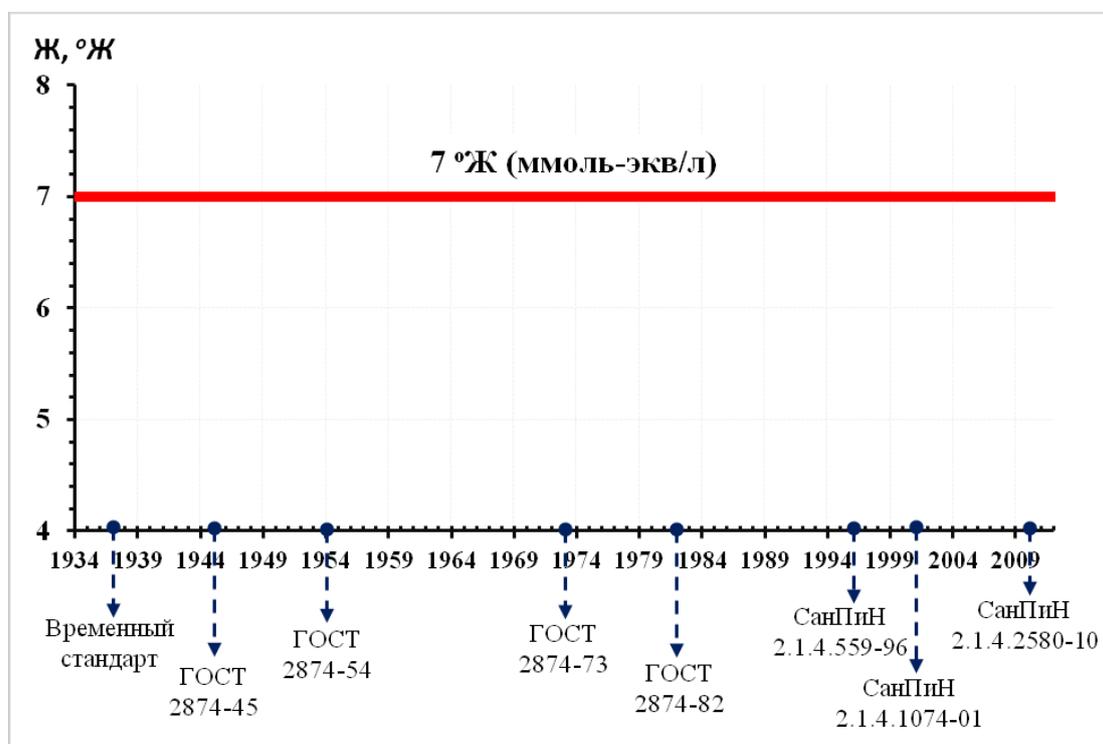


Рисунок. Требования к показателю жесткости питьевой воды в СССР и РФ

Целью работы являлись анализ нормативных документов ряда стран по регламентированию жесткости питьевой воды с позиции ее влияния на здоровье человека и постановка вопроса об изменении критериев жесткости потребляемой воды в Российской Федерации.

На рисунке представлены даты всех введенных в СССР и РФ нормативно-технических документов качества питьевой воды и их обновлений, а также установленные ими предельные значения показателя жесткости с момента введения временного стандарта до настоящего времени.

Анализ опыта ряда зарубежных стран в части нормирования жесткости воды показал (таблица), что, во-первых, в стандартах многих стран, кроме верхней, указана и нижняя граница области допустимой жесткости воды, и эта область в большинстве стран уже, чем в РФ; и, во-вторых, нормирована не только жесткость, но и предельные значения концентраций кальция и магния.

Последнее имеет очень важное значение, т. к. ионы кальция и магния оказывают различное влияние на здоровье человека.

Таблица. Требования к концентрации кальция, магния и жесткости питьевой воды

Страна	Документ	Год введения	Требования		
			Жесткость, °Ж	Кальций, мг/л	Магний, мг/л
Чехия	Vyhláška 376	2001	0,9 – 5*	≥ 30	≥ 10
	Vyhláška 252	2003	2 – 3,5*	≥ 30 40 – 80*	≥ 10 20 – 30*
Венгрия	Korm. Rendelet 201	2001	0,9 – 6,25	–	–
Польша	Decree 417/2007	2007	1,2 – 10	–	30 – 125
Словакия	Nariadenie vlády 354	2006	1,1 – 5,0	–	10 – 125
Швеция	SLVFS 2001: 30	2001	–	≤ 100	≤ 30
Индия	IS 10500: 2012	2012	≤ 12	≤ 200	≤ 100

* – рекомендуемые значения

Кроме того, в европейских странах эти нормы регулярно пересматриваются. Например, в Чехии в директиве 376, действующей с 2001 года, устанавливались следующие требования к предельным минимальным концентрациям кальция и магния: Ca ≥ 30 мг/л; Mg ≥ 10 мг/л; и рекомендуемое значение для жесткости 0,9 до 5 ммоль-экв/л. В 2003 директива была пересмотрена и были введены рекомендованные значения для кальция (40 – 80 мг/л), магния (20 – 30 мг/л), и пересмотрено требование к жесткости – от 2 до 3,5 ммоль-экв/л. Этот факт свидетельствует о нацеленности национальной стандартизации на

установление оптимальных для здоровья требований на основе актуальных научных данных.

Со времени введения первых стандартов было проведено большое число научных исследований, посвященных воздействию как общей жесткости питьевой воды, так и содержащихся в ней ионов кальция и магния в отдельности, на здоровье населения.

Влияние концентрации кальция в питьевой воде было подчеркнуто еще в 1940-х годах немецким диетологом Р. Хаушкой [2]. В 1950-х годах японским химиком Кобаяши впервые была описана взаимосвязь между жесткостью воды и возникновением сосудистых заболеваний [3]. В результате анализа статистических данных выявлен более высокий уровень смертности от цереброваскулярных заболеваний. Обобщенный материал подобных исследований представлен в обзоре [4].

Сравнительный анализ действующих стандартов и результатов современных научных исследований свидетельствует о том, что с одной стороны низкая жесткость, малые концентрация ионов кальция и магния способствуют увеличению смертности от сердечно-сосудистых заболеваний, остеопороза, а с другой, высокая жесткость является возможной причиной более высоких показателей заболеваемости раком и мочекаменной болезнью. Можно предположить, что существует область оптимальных значений как общей жесткости, так и концентрации ионов кальция и магния в питьевой воде для сохранения здоровья населения при ее потреблении.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что на данный момент более корректным и грамотным было бы установление оптимального диапазона концентраций кальция и магния взамен существующему показателю жесткости.

Исследование проведено при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания 10.4556.2017/6.7.

Литература

1. Плитман С. И., Новиков Ю. В., Тулакина Н. В., Метельская Г. Н., Кочеткова Т. А., Хвастунов Р. М. По вопросу об исправлении гигиенических норм с учетом жесткости питьевой воды // Гигиена и санитария. 1989. № 7. С. 7-10.
2. Hauschka R. Nutrition science. Understanding physiology of digestion and ponderable and imponderable qualities of nutrients. (in German). 1951. Vittorio Klostermann, Frankfurt am Main.
3. Kobayashi J. On geographical relationship between the chemical nature of river water and death rate from apoplexy. Berichte des Ohara Instituts fur landwirtschaftliche Biologie Okyama University, 1957. № 11. P. 12-21.
4. Kozisek F. Health significance of drinking water calcium and magnesium. 2003. National Institute of Public Health. 29 p.

УДК 541.128.13:524.941.8'952:547.211:546.34'65

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОТАЛЬКИТОПОДОБНЫХ ГИДРОКСИДОВ Al, Mg, Ni, Co ДЛЯ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

А. Г. Дедов¹, А. С. Локтев^{1*}, В.П. Данилов², О. Н. Краснобаева²,
Т. А. Носова², И. Е. Мухин¹, А. Е. Баранчиков²,
В. К. Иванов², М. А. Быков³, И. И. Моисеев¹

¹ - РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Ленинский просп., д.65, корп. 1, тел. +7 (499) 5078157, Факс: (499) 507-82-69, e-mail genchem@gubkin.ru.

² – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31, Тел. +7 (495) 952-07-87, Факс: (495) 954-12-79, e-mail: info@igic.ras.ru

³ – Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, Тел. +7 (495) 939 1083, факс +7 (495) 939 099, e-mail mich.bykov@gmail.com

Конверсия метана в синтез-газа (СГ) – ключевая стадия переработки различных видов метансодержащего сырья в продукты нефтехимии. Входящий в состав СГ водород также рассматривается как экологически чистое топливо. К числу перспективных процессов получения СГ относятся кислородная конверсия метана (ККМ) и углекислотная конверсия метана (УКМ). Эти процессы обладают рядом достоинств по сравнению с действующими, основанными на реакции паровой конверсии метана. Так, ККМ экзотермична и позволяет получать СГ состава $H_2/CO=2$, используемый в синтезе метанола и углеводородов по Фишеру-Тропшу. Возрастающее внимание к процессу УКМ ($H_2/CO=1$) определяется возможностью утилизировать основной парниковый газ – диоксид углерода, а также использовать возобновляемое сырьё – биогаз.

Цель настоящей работы – синтез и исследование катализаторов кислородной и углекислотной конверсии метана, содержащих 2% масс. никеля, кобальта или их смеси, на основе никель (кобальт) алюмомагниевого гидроксосолей гидроталькитоподобной структуры. Использование подобных катализаторов ККМ и УКМ с эквивалентным соотношением никеля и кобальта при их суммарном содержании, не превышающем 2% масс., ранее не исследовалось.

Были синтезированы три образца гидроталькитоподобных гидроксосолей, которые, по данным химического и рентгенофазового (РФА) анализов имеют состав:

№ 1 – $[AlMg_2Ni_{0.04}(OH)_{6.08}][(NO_3)_nH_2O]$;

№ 2 – $[\text{AlMg}_2\text{Co}_{0.04}(\text{OH})_{6.08}][(\text{NO}_3)_n\text{H}_2\text{O}]$;

№ 3 – $[\text{AlMg}_2\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}(\text{OH})_{6.08}][(\text{NO}_3)_n\text{H}_2\text{O}]$

Гидроксосоли подвергали нагреву от 20 до 400 °С со скоростью 100 град/час, затем выдерживали при 400 °С в течение двух часов и при 500 °С – в течение двух часов. Катализатор, полученный из прекурсора №1 обозначен NiГТ, из прекурсора № 2 – СоГТ, из прекурсора № 3 – NiСоГТ.

Каталитические свойства образцов в ККМ и УКМ исследовали в обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа с карманом для термопары. Конец термопары располагался в центре слоя катализатора. Свободный объём реактора при проведении ККМ заполняли кварцевой крошкой. Порошки прекурсоров катализаторов таблетировали, измельчали и отбирали фракцию с размером гранул 0,5-1 мм. Масса загруженного в реактор катализатора составляла 0.2 г, высота слоя 1 мм. В реактор подавали неразбавленные инертным газом смеси CH_4 с O_2 или CO_2 , производства ОАО “Московский газоперерабатывающий завод” (чистота 99.9%). Соотношение $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; скорость потока газовых смесей соответственно 11-12 и 15-16 л (г катализатора • ч)⁻¹. Катализатор разогревали в течение 1 ч до заданной температуры в потоке смеси CH_4 с O_2 или CO_2 , а после проведения анализа повышали, или понижали температуру до заданных значений. Состав продуктов анализировали методом ГЖХ.

Результаты экспериментов по ККМ показали, что состав прекурсора катализатора существенно влияет на результаты превращения метан-кислородной смеси. Катализатор NiГТ при 950 °С показал значения конверсии метана и выхода синтез-газа 89-90%, которые не уменьшались, несмотря на последующее уменьшение температуры в слое катализатора.

В то же время, катализаторы СоГТ и NiСоГТ не удалось перевести в активную форму даже при продолжительном контакте с метан-кислородной смесью при 950 °С. (опыты 5 и 10 в Табл. 1). Конверсия метана и выходы продуктов были невысокими и заметно уменьшались со снижением температуры.

Исследования катализаторов после ККМ методами РЭМ и РФА показали наличие слоистой структуры с эпизодическими вкраплениями на поверхности частиц, содержащих никель или кобальт, вероятно, в форме оксидов, образование фаз MgO и шпинелей, содержащих наряду с алюминием магний или никель и кобальт.

Не содержащий никеля СоГТ показал низкие значения конверсии метана и выхода синтез-газа также и в УКМ. При 950 °С конверсии метана и CO_2 не превышали 28 и 47%, а выходы СО и водорода – соответственно 29 и 22%. В опытах по УКМ с никельсодержащими катализаторами нагрев в потоке реагентов проводили до 800 °С, затем температуру пошагово повышали до 950 °С, после чего снижали до 850 °С. В случае биметаллического NiСоГТ это привело при достижении 950 °С к увеличению конверсии метана до 81%, конверсии CO_2 до 85%, выходов

СО и водорода соответственно до 83 и 81%. Сформировавшийся катализатор сохранял достигнутые высокие показатели и при снижении температуры до 850 °С.

Не содержащий кобальта NiГТ резко улучшил результаты УКМ. При 950 °С значения конверсии метана (95%), конверсии СО₂ (99%), выходов СО и водорода (соответственно 97 и 95%) достигли максимума, но они незначительно отличались от результатов, полученных при 900 и 920 °С. При температуре УКМ 850 °С конверсия реагентов и выход синтез-газа составили 89%, что значительно выше результатов, полученных при той же температуре при разогреве катализатора. В целом, совокупность полученных результатов показывает, что присутствие кобальта затрудняет формирование активных катализаторов ККМ и УКМ.

На поверхности не содержащего кобальта NiГТ, по данным РЭМ и РФА, после проведения УКМ образовалось небольшое количество углеродных нанотрубок в местах локализации никельсодержащих частиц (Рисунок). Совместное присутствие никеля и кобальта в NiCoГТ полностью предотвратило образование углеродных нанотрубок.

Полученные результаты могут быть использованы для реализации экологически чистых технологических процессов окислительной конверсии метана в синтез-газ, соответствующих принципам «зеленой» химии.

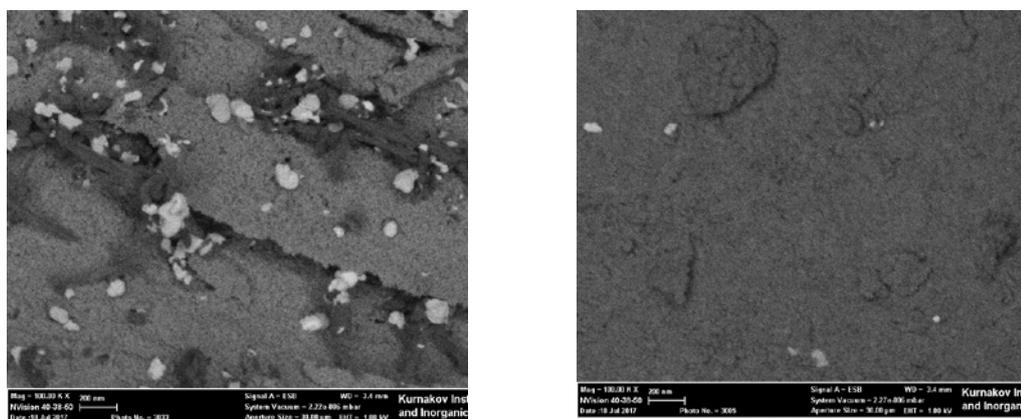


Рисунок. Микрофотографии катализаторов после углекислотной конверсии метана, полученные методом растровой электронной микроскопии в обратно рассеянных электронах. Слева NiГТ, справа NiCoГТ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-01007П), Базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422 и программы президиума РАН № 33 «Углеродная энергетика: химические аспекты».

УДК 547.262, 547.264

ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОБУТАНОЛА И ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТАХ MFI И КОМПОЗИТЕ MFI/MCM-41, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

**А.Г. Дедов, А.С. Локтев*, А.А. Караваев, А.С. Митиненко,
И.И. Моисеев**

*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991, Москва, Ленинский
просп., д.65, корп. 1, тел. +7 (499) 5078157, Факс: (499) 507-82-69,
genchem@gubkin.ru.*

Расширение сырьевой базы нефтехимии за счет возобновляемого сырья растительного происхождения – актуальная стратегическая задача. Возрастающее внимание исследователей привлекает получение продуктов нефтехимии из алифатических спиртов биогенного происхождения, к числу которых относятся изобутанол и этанол.

В настоящей работе в качестве катализаторов превращения изобутилового и этилового спиртов впервые исследованы синтезированный гидротермально-микроволновым методом микро-мезопористый композит MFI/MCM-41, тот же композит, промотированный цинком и хромом - ZnCrMFI/MCM-41, синтезированные гидротермально-микроволновым методом цеолиты MFI с кремнеземным модулем 40, 87 и 136, а также цеолит MFI (кремнеземный модуль 136), промотированный цинком и хромом - ZnCrMFI. Промотирование цеолита MFI и микро-мезопористого композита MFI/MCM-41 осуществляли методом пропитки растворами нитратов цинка и хрома. Содержание цинка и хрома в конечном катализаторе составило 1% масс. каждого.

Синтез цеолитов проводили при 190°C в течение 3 часов в тефлоновых автоклавах с датчиками температуры и давления, помещенных в микроволновую установку Speed Wave Berghof 4. Микро-мезопористый композит MFI/MCM-41 впервые синтезирован гидротермально-микроволновым методом [1-2]. Стадия кристаллизации была впервые проведена при 190°C, что позволило не только сократить время синтеза в десятки раз, но и предотвратить разрушение мезопористой аморфной фазы MCM-41. Наличие в катализаторах фазы цеолита MFI подтверждено методом рентгеновской дифрактометрии, характеристические пики при $2\theta = 8-9^\circ$ и $23-25^\circ$, а фазы MCM-41-наличием характеристического пика при $2\theta = 2,5^\circ$ [2]. Удельная поверхность MFI/MCM-41 по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота составила 454 м²/г, при этом мезопористая фаза содержит мезопоры размером 3 и 3,8 нм. Суммарный объем пор составлял 0,321 см³/г, в том числе 57% микропор и 43% мезопор.

Структура синтезированного MFI/MCM-41, по данным растровой электронной микроскопии, образована частицами цеолита характерной формы, декорированными аморфной силикатной матрицей (рис. 1).

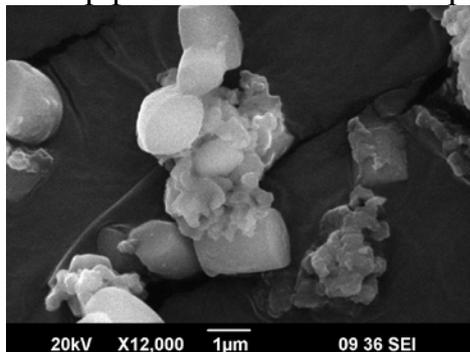


Рис. 1. РЭМ-микрофотография микро-мезопористого композита MFI/MCM-41.

Каталитические эксперименты проводили в кварцевом реакторе проточного типа при 320-600°C и атмосферном давлении.

В превращении изобутанола лучшие результаты показали катализаторы на основе MFI/MCM-41. В присутствии непромотированного MFI/MCM-41 конверсия изобутанола составила 100%, выход жидких углеводородов достигал 61% масс. при 400°C [3-4]. Методом хромато-масс-спектрологии показано, что жидкие углеводороды состоят из изо- и циклоалканов (19% масс.), ароматических углеводородов (26% масс.) и олефинов C₅ и выше (16% масс.). При этом, содержание бензола составляет 0,5% масс.

При превращении изобутанола на катализаторе ZnCrMFI/MCM-41 при 450°C достигнут сравнительно высокий выход ксилолов - 9% масс, в том числе п-ксилола - 7% масс. Содержание п-ксилола в смеси изомеров составило 78%, а его доля в полученных жидких углеводородах - 17% масс. [5-6]. При 550°C наблюдалось увеличение выхода олефинов до 44% масс., в том числе этилена 11% масс., пропилена - 21% масс, бутенов - 12% масс.

При использовании в качестве катализатора цеолита MFI (кремнеземный модуль 40) в превращении изобутанола наибольший выход олефинов C₃-C₄ - 44% масс. удалось достичь при 450°C. При этом выход пропилена составил 18% масс., , выход бутенов - 26% масс, в том числе 15% масс. изобутена.

Превращение этанола на цеолите MFI с кремнеземным модулем 40 и 136 и микро-мезопористом композите MFI/MCM-41 преимущественно протекало с образованием газообразных продуктов, в основном, этилена. Выход жидких углеводородов не превышал 16% масс. от теоретически возможного. Промотирование цинком и хромом не оказало существенного влияния на выход продуктов.

Превращение этанола на цеолите с кремнеземным модулем 87 позволило увеличить выход жидких углеводородов, который при 320-400°C достигал 29-31% масс. Повышение температуры вело к снижению

выхода жидких углеводородов за счет увеличения выхода газообразных продуктов. Максимальный выход жидких углеводородов – 31% масс. - наблюдался при 400 °С. В их составе преобладали ароматические углеводороды, выход которых составил 26% масс. Ароматические углеводороды содержали 4% бензола, 12% толуола и 25% этилбензола и ксилолов, остальное - ароматические углеводороды C₉₊. Выход газообразных углеводородов при 400 °С составил 65% масс., в том числе олефинов C₂-C₄ - 38% масс., этилена 21 % масс., пропилена 8 % масс., бутенов 9 % масс. При более высоких температурах выход этилена составил 50-60% масс., пропилена - 16-17% масс., бутенов – 9-10% масс.

Таким образом, на исследованных катализаторах изобутанол образовывал преимущественно жидкие углеводороды с заметным содержанием п-ксилола, а этанол, в основном, превращался в этилен и его гомологи.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Черняку С.А., МГУ имени М.В. Ломоносова (растровая электронная микроскопия) и к.ф.-м.н. Маслакову К.И., МГУ имени М.В. Ломоносова (низкотемпературная адсорбция-десорбция азота).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-03-00273), Минобрнауки России (государственное задание “Ведущие исследователи на постоянной основе”, проект 4.6718.2017/6.7, анкета 1422) и программы президиума РАН № 33 «Углеродная энергетика: химические аспекты».

Литература

1. Патент 2613516 (РФ).
2. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Баранчиков А. Е., Иванов В.К., Тюменова С.И., Моисеев И.И. Доклады Академии Наук, 2016, т. 468, №5, С. 530-533.
3. Патент 2617119 (РФ).
4. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Карташева М.Н., Маркин С.В., Моисеев И.И. Доклады Академии Наук, 2016, т. 471, №3, С. 303-306..
5. Патент 2663906 (РФ).
6. A.G. Dedov, A.S. Loktev, A.A. Karavaev, I.I. Moiseev. Mendeleev Communications. 2018. V. 28. I. 4. P. 352-353.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫПОЛНЕНИЯ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ
ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОСТИ ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДИК
АНАЛИЗА**

Е. Заболотная*, В.Е. Трохин

*АО Научный центр «Малотоннажная химия»
107564, г. Москва, Краснобогатырская, д.42 стр.1
+7 (977) 880-31-03, zabolotnaya.e@inbox.ru*

Предложена оптимизация процессов газожидкостной хроматографии с целью повышения ее экономической эффективности.

Установлено, что использование водорода в качестве элюента в процессе газожидкостной хроматографии позволяет получить высокоэффективный бизнес процесс выполнения методики анализа химических реактивов и особо чистых веществ.

Проведён сравнительный анализ выбора газ-носителя, ориентированный на повышение эффективности управления процессом выполнения хроматографического анализа.

Современная газожидкостная хроматография применяется для анализа и разделения очень широкого круга веществ – от лёгких газов до высокомолекулярных компонентов нефти, топлива, триглицеридов жирных кислот, а также с применением определенной пробоподготовки веществ. В качестве элюента для газовых хроматографов используют сжатый газ из баллонов или генераторов газов (водорода, азота).

Для непрерывного измерения концентрации разделяемых веществ в газе-носителе в комплекс газового хроматографа входит несколько различных детекторов – детектор по теплопроводности, детектор электронного захвата, пламенно-ионизационный детектор, масс-спектрометры.

Перед началом оптимизации любого процесса следует однозначно определить ее задачи. В случае хроматографических разделений это не всегда легко сделать. Хроматограмма — это больше чем просто некоторое количество одномерной аналитической информации. Тем не менее, в процессе оптимизации желательно свести информацию, содержащуюся в хроматограмме, к одному числу. Усложняет оптимизацию хроматографического разделения и то обстоятельство, что задачи ее могут в значительной степени изменяться для каждой конкретной ситуации. Большая серия предположительно одинаковых анализируемых образцов вызывает потребность в разработке универсального метода с

оптимальными хроматографическими условиями, используя критерии оптимизации. Шаги оптимизации заключаются в дифференцированности условий, к примеру варьируя при выборе газ-носителя можно в масштабах одного предприятия сэкономить сотни тысяч рублей в год.

Таблица 1. Сравнительная таблица стоимости баллонов газ-носителей

Газ-носитель	Чистота газа	Объём, л	Стоимость, руб.
Гелий газ высокой чистоты марка 7.0 ТУ 0271-001-37924839-2014	99,99999%	40	11434
Азот газ повышенной чистоты (1 сорт)	99,99%	40	1000
Аргон газ высокой чистоты марка 5.5 ТУ 20.11.11.121-006-45905715-2017	99,9995%	40	5575
Водород газ (6,3 м3) Баллон для водорода, новый Генератор водорода	99,999%	40 40	3000 9550 120000

Целью работ каждой лаборатории является достижение наилучшего разделения газовой смеси в кратчайшие сроки. Азот, водород и гелий являются наиболее часто используемыми газами-носителями при проведении хроматографических исследований.

Различия между газами очевидны при сравнении кривых Ван Деемтера. Это показано в уравнении кривых Ван Деемтера представленных на (рис. 1). По сравнению с гелием или водородом, азот имеет наиболее узкий диапазон скоростей и более крутой график Ван Деемтера. Однако при более высоких скоростях потока, эффективность растворенного вещества резко падает (рис. 1). Время анализа при использовании гелия составляет 1/2 от значения, получаемого в сравнении с использованием азота, в тоже время происходит очень небольшая потеря в эффективности получения результата. Кривая Ван Деемтера для гелия гораздо более плоская, чем кривая азота, и таким образом, изменение средней линейной скорости не уменьшает эффективности исследования за счет большего количества.

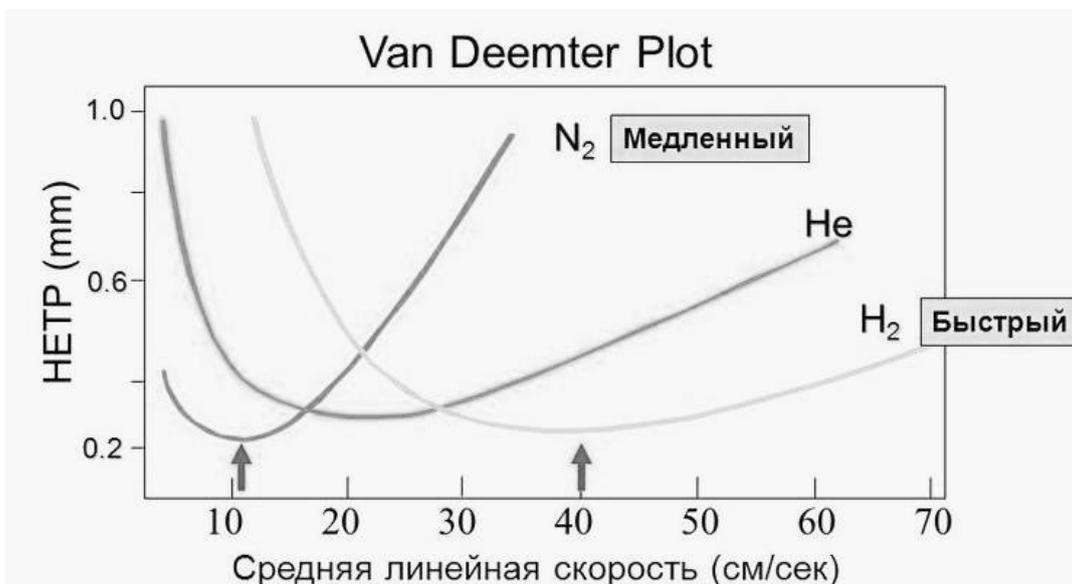


Рисунок 1. Кривая Ван Деемтера для разных газов. Оптимальные скорости газов

Водород в этом случае является лучшим газом-носителем, с оптимальной линейной скоростью 40 см/сек, и имеет самый пологий профиль кривой Ван Деемтера. Высокая оптимальная линейная скорость водорода сокращает время измерения. Кроме того, широкий диапазон, в котором получается высокая эффективность делает водород лучшим газом-носителем для образцов, содержащих соединения, которые элюируются в широком диапазоне температур. Многие ведущие производители хроматографов понимают, какое влияние это может оказать на работу лаборатории и поэтому начали активно рекомендовать переходить от гелия к водороду при использовании его в качестве газа-носителя.

Существуют весомые преимущества использования водорода в качестве газа-носителя: увеличение скорости линейного потока позволяет сократить время работы, тем самым увеличивается пропускная способность лаборатории; более низкие температуры разделения: для сокращения времени элюирования, можно не увеличивать температуру колонки при проведении анализа. Это позволяет даже снизить максимальную температуру, необходимую для анализа. Увеличение срока службы колонки: низкие температуры приводят к уменьшению утечки газа из колонки, что увеличивает срок службы. Кроме того, водород является восстановительным газом и может устранить потенциальное окисление, что также увеличивает срок службы колонок и прибора в целом.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Е.В.Лупачев ^{1*}, А.В. Полковниченко ², С.Я. Квашнин ¹, Н.Н. Кулов ¹

¹Лаборатория теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН

²МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

Egorlu91@gmail.com, 8(916)512-06-15

В последнее время потребность в новых материалах для различных областей науки и техники привела к развитию химии фторорганических соединений. В частности, большое количество работ посвящено методам синтеза фторорганических спиртов, а также их применению в биологических и медицинских исследованиях [1,2], при производстве лекарственных средств [3], в качестве инертных растворителей для органического синтеза [4]. Ряд работ направлен на исследование свойств и строения фторорганических спиртов [5,6,7]. К сожалению, технологические аспекты промышленного получения фторорганических соединений, в частности, фторорганических спиртов, освещены в литературе недостаточно полно. В связи с этим изучение и разработка новых методов получения и очистки фторорганических спиртов является актуальной научной задачей.

Одним из способов получения фторорганических спиртов, используемых в настоящее время, является восстановление эфира фторорганической кислоты гидроборатом натрия. Однако в реакционной смеси образуется вода, что сильно усложняет процесс выделения целевого продукта вследствие образования азеотропов и областей расслаивания. При выделении из реакционной смеси целевого продукта встает задача разделения смесей состоящих из воды, органического спирта и фторорганического спирта. Для разработки технологии очистки подобных систем необходимы сведения о фазовом равновесии жидкость-пар. В качестве примера можно указать часто применяемые в промышленности смеси: 2,2,2-трифторэтанол – органический спирт (метанол, этанол или изопропанол) – вода; 2,2,3,3,4,4,4 – гептафторбутанол – органический спирт (метанол, этанол или изопропанол) – вода.

Целью настоящей работы является изучение фазового равновесия двух трехкомпонентных систем: 2,2,2-трифторэтанола ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) – этанол – вода и 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанола ($\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{OH}$) – изопропанол – вода.

Сведений по фазовому равновесию подобных систем практически нет. Можно отметить, что в работе [8] приведены данные по фазовому равновесию и составу азеотропа в системе 2,2,2-трифторэтанол – этанол. Однако, количество экспериментальных данных в работе [8] крайне мало.

В ходе экспериментов было установлено, что при атмосферном давлении в рабочем диапазоне температур система 2,2,2-трифторэтанол – этанол – вода полностью гомогенна во всем диапазоне концентраций. Бинарная система 2,2,2-трифторэтанол – вода эотропна, а данные по фазовому равновесию азеотропной системы 2,2,2-трифторэтанол – этанол и характеристики азеотропа хорошо согласуются с данными работы [8].

Таким образом, система 2,2,2-трифторэтанол – этанол – вода, с учетом литературных данных по фазовому равновесию азеотропной системы этанол – вода, осложнена наличием двух бинарных азеотропов.

Установлено, что при атмосферном давлении при температуре 20°C система 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанол - вода расслаивается в диапазоне концентраций 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанола от 1,4 до 96,25 масс %. При повышении температуры, область расслаивания охватывает меньший диапазон концентраций. Системы 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанол – изопропанол и изопропанол – вода при атмосферном давлении и рабочем диапазоне температур гомогенны.

Изучение равновесия жидкость-жидкость-пар и жидкость-пар в бинарных системах 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанол – вода и 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанол – изопропанол показало наличие азеотропов. Для системы 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанол – вода наблюдается азеотроп с минимумом температуры кипения (86,2°C и составом 0,423 мол. д. 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанола), для системы 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанол – изопропанол найден азеотроп с максимумом температуры кипения (98,2°C и составом 0,76 мол. д. 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанола).

Таким образом, с учетом литературных данных по фазовому равновесию азеотропной системы изопропанол – вода, было установлено, что трехкомпонентная система 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанол – изопропанол – вода осложнена наличием области расслаивания и тремя бинарными азеотропами. Математическое моделирование трехкомпонентной системы предсказывает наличие трехкомпонентного азеотропа.

Для возможного сокращения числа экспериментальных данных, необходимых для разработки процессов разделения рассматриваемых смесей, планируется провести математическое моделирование трехкомпонентных систем без предварительного экспериментального изучения. Модель будет построена с использованием параметров бинарного взаимодействия, полученных из экспериментальных данных по фазовому равновесию бинарных составляющих, с последующим расширением числа опытов по изучению паро-жидкостного равновесия трехкомпонентных систем для проверки адекватности модели и локализации трехкомпонентных азеотропов.

Таким образом, проведенный анализ указывает на сложную топологию фазового равновесия рассматриваемых систем с множеством областей дистилляции и предполагает подобную картину фазового портрета для других систем типа фторорганический спирт – органический спирт – вода. Разделение этих систем требует применения сложных методов разделения, таких как: экстрактивная или реэкстрактивная ректификация, реализация принципа перераспределения полей концентрации и т.д., для разработки которых необходимы данные по парожидкостному равновесию.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00984

Список литературы

1. Hiroyuki Kawashima, Mei Katayama, Ryota Yoshida, Kenichi Akaji, Akiko Asano and Mitsunobu Doi. A dimer model of human calcitonin₁₃₋₃₂ forms an α -helical structure and robustly aggregates in 50% aqueous 2,2,2-trifluoroethanol solution// J. Pept. Sci. 2016.

2. Mohd Shahnawaz Khana, Shams Tabrezb, Sheraz Ahmed Bhatc, Nayyar Rabbania, Abdulrahman M. Al-Senaidya and Bilqees Bano. Effect of trifluoroethanol on α -crystallin: folding, aggregation, amyloid, and cytotoxicity analysis// J. Mol. Recognit. 2016; 29.

3. Francesca P. A. Fabbiani, Jean-Baptiste Arlin, Gernot Buth, Birger Dittrich, Alastair J. Florence, Regine Herbst-Irmer and Heidrun Sowa. Intermolecular interactions, disorder and twinning in ciprofloxacin–2,2-difluoroethanol (2/3) and ciprofloxacin–water (3/14.5)// Acta Cryst. 2011.

4. Ivan A. Shuklov, Natalia V. Dubrovina, Armin Borner. Fluorinated Alcohols as Solvents, Cosolvents and Additives in Homogeneous Catalysis// Synthesis 2007, No. 19.

5. Hassan M. Badawi, Wolfgang Forner. Solvent dependence of conformational stability and analysis of vibrational spectra of 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propanol// Spectrochimica Acta Part A 71 2008.

6. Maria Antinolo, Sergio Gonzalez, Bernabe Ballesteros, Jose Albaladejo, and Elena Jimenez. Laboratory Studies of CHF₂CF₂CH₂OH and CF₃CF₂CH₂OH: UV and IR Absorption Cross Sections and OH Rate Coefficients between 263 and 358 K// J. Phys. Chem. A 2012, 116.

7. Ramses E. Ramirez, Cirilo Garcia-Martinez, and Francisco Mendez. Influence of Fluorine Atoms and Aromatic Rings on the Acidity of Ethanol// J. Phys. Chem. A 2009, 113.

8. L. M. Mukherjee, E. Grunwald Physical properties and hydrogen bonding in the system ethanol – 2,2,2-trifluoroethanol // J. Phys. Chem. 1958 № 62, P. 1311.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ 1-ОКТИЛ-3-МЕТИЛ-ИМИДАЗОЛИЙ ТРИФЛАТА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

А.Н. Машина, В.В. Щербаков, Ю.М. Артемкина, И.А. Акимова

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. 9, (499) 978-87-51, shcherb@muctr.ru*

Ионные жидкости (ИЖ) являются перспективными объектами химической технологии, поскольку имеют ряд преимуществ по сравнению с обычными органическими растворителями. ИЖ не токсичны, хорошо растворяют ионные и ковалентные вещества, не летучи и химически устойчивы при высоких температурах [1]. Несмотря на выше перечисленные преимущества ионных жидкостей, их физико-химические свойства до сих пор недостаточно изучены. В первую очередь это касается ион-молекулярного состояния ИЖ в растворах.

Настоящая работа посвящена кондуктометрическому исследованию разбавленных растворов 1-октил-3-метил-имидазолий трифлата в диметилформамиде (ДМФА). Электропроводность (ЭП) растворов измерялось с помощью цифрового автоматического моста переменного тока Е 7-20 в интервале частот 0,5 – 50 кГц [2]. Исследуемые растворы готовились весовым методом. ИЖ предварительно высушивалась под вакуумом при температуре 60 °С в течение трех часов.

С целью исключения влияния поляризационных процессов на результаты кондуктометрических измерений искомое сопротивление растворов находилось экстраполяцией его измеренного значения $R_{\text{и}}$ к бесконечной частоте в координатах $R_{\text{и}} - 1/F$ [3]. Погрешность измерения удельной ЭП растворов не превышала 0,5 %.

Рассчитанные по уравнению Ли-Уитона [4,5] на основе результатов кондуктометрических измерений молярная ЭП при бесконечном разведении (λ_0), константа ионной ассоциации (K_A), и параметр наибольшего сближения ионов R приведены в таблице.

Таблица. Расчетные значения λ_0 , K_a и R растворов ИЖ в ДМФА

t, °С	λ_0 , См·см ² /моль	K_a	R , Å
20	75,7 ± 0,6	31,1 ± 2,6	1,9 ± 0,1
25	80,2 ± 0,6	33,9 ± 2,7	1,9 ± 0,1
30	84,3 ± 0,6	33,8 ± 2,6	2,0 ± 0,1
40	93,9 ± 0,7	36,7 ± 2,7	2,1 ± 0,1
50	104,8 ± 0,8	39,9 ± 3,0	2,2 ± 0,1
55	108,4 ± 0,8	40,3 ± 2,7	2,3 ± 0,1
60	113,4 ± 0,8	42,6 ± 2,7	2,3 ± 0,1
65	117,4 ± 0,8	41,7 ± 2,5	2,4 ± 0,1

С ростом температуры наблюдается увеличение константы ассоциации. Исходя из приведенных в таблице величин K_a можно сделать вывод о том, что в разбавленных растворах ДМФА исследуемая ИЖ является слабо ассоциированным электролитом. В результате анализа температурной зависимости констант ассоциации (в координатах $\ln K_a - 1/T$) была найдена энтальпия ассоциации ИЖ в ДМФА: $\Delta H^0 = 5,43 \pm 0,05$ кДж/моль. На основании полученной величины энтальпии ассоциации ΔH^0 и энергии Гиббса ассоциации ($\Delta G^0 = -RT \ln K_a$) было определено также значение энтропии ассоциации: $\Delta S_{acc} = 47 \pm 1$ Дж/(моль·К). Положительная величина энтропии ассоциации подтверждает существование большей упорядоченности системы, содержащей ионы, чем ионные пары. Полученные термодинамические параметры ассоциации исследованной ионной жидкости согласуются с результатами исследований ассоциации неорганических электролитов в неводных растворителях [6].

Возрастание с ростом температуры удельной электропроводности к водных растворов неорганических солей в работах [7 – 9] объясняется повышением при нагревании величины предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП самого растворителя, которая определяется выражением [8]:

$$\kappa_{\infty} = \varepsilon_s \varepsilon_0 / \tau . \quad (1)$$

В уравнении (1): ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость (ДП) растворов, ε_0 – абсолютная ДП вакуума (электрическая постоянная), τ – время дипольной диэлектрической релаксации.

В работах [7 – 9] также показано, что при повышении температуры ЭП растворов неорганических солей к возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП κ_{∞} полярного растворителя и описывается выражением:

$$\kappa = k \kappa_{\infty} = k \varepsilon_s \varepsilon_0 / \tau . \quad (2)$$

При этом, описываемая уравнением (2) пропорциональность выполняется как для водных [7,8] так и для неводных [9,10] растворов. Для проверки существования рассматриваемой пропорциональности в растворах исследуемой ИЖ в ДМФА нами были построены зависимости $\kappa - \kappa_{\infty}$ (рис.)

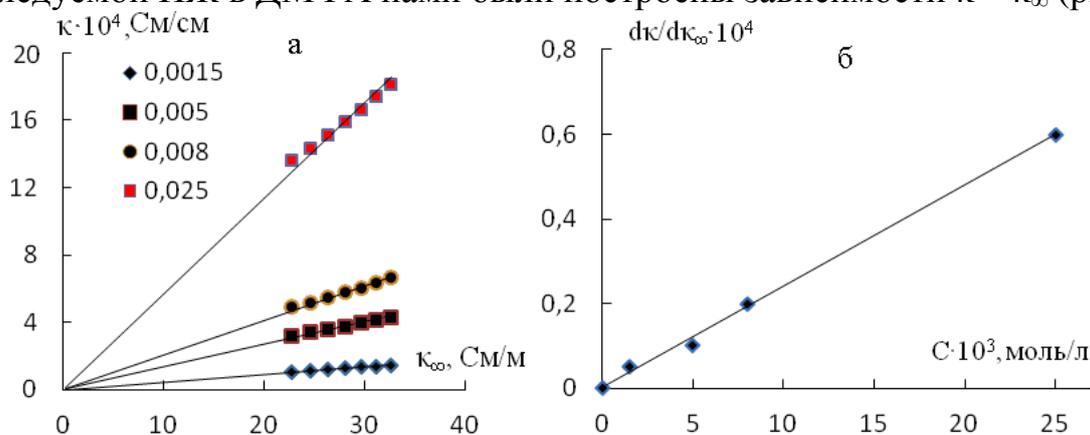


Рис. Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ в ДМФА от предельной ВЧ ЭП растворителя (а) и концентрационная зависимость тангенса угла наклона для рассмотренных прямых (б); концентрации (моль/л) указаны на графике

Как следует из представленных на рисунке зависимостей $\kappa - \kappa_{\infty}$, при повышении температуры удельная ЭП раствора исследуемой ИЖ в ДМФА, как и в случае водных растворов неорганических солей [8 – 9] увеличивается прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП растворителя κ_{∞} (рис. а). Эта зависимость, таким образом, описывается выражением (2). При этом тангенс угла наклона кривых $\kappa - \kappa_{\infty}$ линейно возрастает с увеличением концентрации ИЖ в растворе (рис. б).

Величина κ_{∞} растворителя определяется отношением диэлектрической проницаемости к времени дипольной диэлектрической релаксации (1), т.е. повышение с ростом температуры удельной ЭП раствора ИЖ обусловлено влиянием температуры на диэлектрические свойства самого растворителя [8 – 10].

Литература

1. Plechkova N.V., Seddon K.R. // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. P. 123 – 150.
2. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Щербаков В.В. // *Успехи в химии и химической технологии.* М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Т. 28. № 2. С. 100 – 102.
3. Wachter R., Barthel J. // *Ber. Bunseng. Phys. Chem.* 1979. V. 83. –P. 634.
4. Lee W.H., Wheaton R.J. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* 1978. Vol. 74, No. 4. P. 743, No. 8. P. 1456.
5. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В., Босак Ю.С. // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – 2013. № 2/5 (62). С. 59–63.
6. Barthel J., Gores H.-J. In: G. Mamontov, A.I. Popov Eds. *Chemistry of Nonaqueous Electrolyte solutions. Current Progress.* N.Y.: VCH, 1994. Ch. 1. P. 1 – 147.
7. Щербаков В.В. // *Электрохимия.* 1992. Т. 28. № 2. С. 210 – 216.
8. Щербаков В.В., Ермаков В.И., Артемкина Ю.М. // *Электрохимия.* 2017. Т. 53, № 12. С. 1479 – 1486.
9. Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. // *Электрохимия.* 2009. Т. 45. № 8. С. 986 – 988.
10. Артемкина Ю.М., Акимова И.А., Щербаков В.В., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. // *Успехи в химии и химической технологии.* М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2017. Т. 31. № 4 (185). С. 19 – 21.

УДК 579.695; 546.85; 502.55; 661.63

УСТОЙЧИВОСТЬ ШТАММОВ ЧЕРНОГО АСПЕРГИЛЛА К БЕЛОМУ ФОСФОРУ. ЕГО ГЕНОТОКСИЧНОСТЬ ДЛЯ ЭУКАРИОТ

А.З. Миндубаев^{1*}, Э.В. Бабынин², Е.К. Бадеева¹, С.Т. Минзанова¹,
А.Д. Волошина¹, Н.Е. Иванушкина³, С.М. Озерская³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, ул. Арбузова 8, г. Казань, Россия. ²ГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18. ³Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина Российской академии наук, 142290, Московская обл., г. Пущино, проспект Науки, д. 5.

E-mail: mindubaev-az@yandex.ru; mindubaev@iopc.ru

Выполненная нашим коллективом работа является первым задокументированным примером усвоения искусственного ксенобиотика белого фосфора биосферой [1]. В данной работе представлено дальнейшее развитие исследований биodeградации [2] белого фосфора.

Пересев культуры *A. niger* AM1 произведен по стандартной схеме, в трех повторах. Через 49 суток во всех повторах колонии были покрыты черной россыпью спор. Это доказывает, что и в среде с белым фосфором аспергилл может сохранять нормальную фертильность. Обращает на себя внимание тот факт, что в одном повторе колония стала развиваться быстрее, чем в других, хотя условия были совершенно идентичны. Возможно, это следствие мутации, обеспечившей лучшую приспособленность к необычным (и экстремальным) условиям существования.

Для сравнения устойчивости к белому фосфору нескольких культур черного аспергилла, применялся наш штамм *Aspergillus niger* AM1, а также три штамма из Всероссийской коллекции микроорганизмов при ИБФМ им. Г.К. Скрыбина: FW-650, FW-2664 и FW-2731, выделенные из арктических вечномерзлых грунтов. Культуры высевались в планшеты Corning, скорость роста оценивалась микропланшетным ридером Infinite F200 Pro, Тесап (Австрия) по интенсивности поглощения света λ 550 нм. Максимальная концентрация белого фосфора достигала 1%. Для сравнения высевались культуры бактерий *Achromobacter xylosoxidans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus firmus* и *Salmonella typhimurium*. Целью данных исследований являлось обнаружение минимальной ингибирующей концентрации (МИК) белого фосфора для перечисленных микроорганизмов.

Мы впервые провели дальнейшую модификацию среды Придхем-Готлиба, исключив из ее состава не только фосфат в качестве источника фосфора, но и сульфат меди. Поскольку P_4 реагирует с сульфатом меди, до последнего времени не был подтвержден факт биodeградации белого фосфора: его трансформацию можно было объяснить химической реакцией. Только исключив из состава $CuSO_4$, можно сделать заключение в пользу биodeградации белого фосфора.

Для установления природы устойчивости аспергилла к P_4 произведен посев в среду с фосфатом в качестве источника фосфора. Подростшую культуру снова пересеяли в среду с 0,2% белого фосфора. В качестве контроля посеяли также *A. niger* AM1, до этого росший в среде с белым фосфором.

Очень интересно спонтанное появление в среде с белым фосфором культуры *A. niger* AM1 с измененной морфологией и окраской, быстрее растущей в среде с исследуемым ксенобиотиком. Возможно, это результат мутации и дальнейший этап адаптации микроорганизма к среде, содержащей белый фосфор. Через 55 суток после посева лидирующая культура стала вырабатывать пигмент и приобретать более насыщенную желтую окраску. Через 56 суток она стала оранжевой [3]. Колонии в остальных двух повторах растут медленнее и имеют гораздо более светлую окраску. Окрасилась не только колония, но и культуральная среда, т.е. пигмент хорошо растворим в воде. Примерно в это время мы дали этому аспергиллу неофициальное название «рыжий гриб».

Через 180 суток произвели пересев «рыжего» *A. niger* AM1. Через две недели колония созрела. Культура, судя по виду и окраске спор, безусловно, является черным аспергиллом, но морфология колонии необычная. Воздушный мицелий низкий, споры формируются почти на поверхности среды. В первые двое суток культура отличалась от предковой выделением в среду желтого пигмента, но после созревания спор становилась такой же черной и неотличимой. Это является еще одним свидетельством того, что в культуре произошла мутация. Детальное изучение морфологии этого аспергилла продемонстрировало его сходство с предковым AM1. А судя по тому, что «рыжий» гриб эффективнее набирал биомассу в среде с белым фосфором, эта мутация повышает его приспособленность к существованию в данной среде. Было принято решение назвать этот штамм *A. niger* AM2.

Оказалось, что все четыре штамма *A. niger* выдерживают концентрацию белого фосфора 1%. МИК для них так и не была найдена. По-видимому, высокая устойчивость к белому фосфору – признак, характеризующий все черные аспергиллы, или большинство из них. Тем не менее, в широком диапазоне концентраций штамм AM1 рос быстрее, т.е. оказался намного более устойчивым. Для бактерий МИК была найдена и составила от 0.125% до 0.5%. Из этого следует вывод, что черные

аспергиллы более устойчивы к белому фосфору по сравнению с бактериями. Исключив из состава сред CuSO_4 , и наблюдая, тем не менее, рост микроорганизмов, мы получили более обоснованные доводы в пользу биодеградации белого фосфора.

Ожидалось, что после роста в благоприятных условиях – в среде с фосфатом – *A. niger* AM1 мог утратить устойчивость к белому фосфору. В действительности, гриб, росший до посева на фосфате, продолжал расти [4]. Из этой картины можно сделать вывод, что резистентность к белому фосфору у исследуемого нами штамма черного аспергилла закреплена в геноме, и является наследуемым признаком, передающимся в ряду поколений даже в отсутствие P_4 .

Важной задачей являлось исследование генотоксичности P_4 для клеток эукариот. Для этого использовали тест-систему с корешками репчатого лука *Allium cepa* (*Allium* тест). Показано, что корешки лука в присутствии белого фосфора отставали в росте. Установлено также, что P_4 существенно снижает митотическую активность тканей по сравнению с контролем и, следовательно, обладает митотоксической активностью. Как показало представленное исследование, белый фосфор резко увеличивает количество геномных аномалий. Если в контроле количество абберрантных клеток составляет примерно 0.8%, то при 0.01% белого фосфора оно достигает 5%, а при 0.02% это число почти дорастает до 8%. То есть, генотоксичность белого фосфора, как и его токсичность в целом, исключительно велика. Анализ соотношений фаз митоза показал увеличение доли клеток на стадии профазы с соответствующим уменьшением процентного отношения других стадий.

Эта работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 15-29-02629 офи_м и Фонда содействия инновациям, проект № С1-34299.

Литература

1. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Хаяров Х.Р., Минзанова С.Т., Яхваров Д.Г. Микробиологическая деградация белого фосфора // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 1. С. 33-37.
2. Миндубаев А.З. Кто съел полиэтилен? // Наука и жизнь. 2018. № 4 С. 32-38.
3. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Хаяров Х.Р., Сахапов И.Ф., Бадеева Е.К., Стробыкина А.С., Валидов Ш.З., Бабаев В.М., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Акосах Й.А., Яхваров Д.Г. Динамика превращений белого фосфора культурой черного аспергилла // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 51. № 8. С. 1-26.
4. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В., Валидов Ш.З., Сапармырадов К.А., Хаяров Х.Р., Бадеева Е.К., Барсукова Т.А., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Акосах Й.А., Яхваров Д.Г. Обезвреживание белого фосфора посредством микробиологического разложения // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 52. № 12. С. 87-118.

УДК: 621.793.3

ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ Ni-P

Г.М. Мухаметова, Е.Г. Винокуров *, В.В. Васильев,
Т.Ф. Бурухина, В.Д. Скопинцев

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Миусская пл.9, vin-62@mail.ru*

Автокаталитическое восстановление ионов никеля из водного раствора позволяет получать тонкие слои металла, сплавов или композитов с равномерной толщиной и составом на проводящих и непроводящих подложках [1]. Покрытия Ni-P, полученные химическим восстановлением, используются в качестве декоративных и функциональных покрытий в различных отраслях промышленности [1, 2]. Скорость осаждения покрытий во многом определяется лигандным составом раствора химического никелирования, однако выбор лигандов для раствора химического никелирования до сих пор осуществляется эмпирически. В данной работе предпринята попытка оценить влияние характеристик лигандов (дентатность D) и комплексных соединений (КС) (заряда (Z) и константы устойчивости КС ($\lg\beta$)) никеля на скорость осаждения (V) покрытий Ni-P при химическом восстановлении комплексов никеля гипофосфитом натрия.

Покрытия получали осаждением на стальные пластины при температуре раствора $\sim 20-24$ °С. Состав растворов [3] включал в себя сульфат никеля 0,12 М, гипофосфит натрия 0,36 М, аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,24 М, а также лиганд X М, где X – концентрация лиганда с 10% избытком, обеспечивающая насыщение внутренней координационной сферы КС (для NH_3 $X = 0,8$ М; пирофосфат натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) – 0,39 М, аминокислотная кислота ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) – 0,39 М; ЭДТА – 0,13 М; моноэтаноламин (МЭА) – 0,39 М; цитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) – 0,26 М; сульфосалициловая кислота ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$) – 0,26 М). Для всех растворов устанавливали исходный рН равный 8,5 с помощью корректировки раствором NaOH. Удельная площадь загрузки составляла 2,5 $\text{дм}^2/\text{л}$. Результаты исследований представлены в таблице.

Сравнение скоростей осаждения покрытий из растворов КС с одинаковым зарядовым числом и близкими константами устойчивости, но образованными с лигандами разной дентатностью – (аммиака с дентатностью 1 и МЭА с дентатностью 2), показывает, что $V_{\text{ос}}$ в аммиакатном растворе выше (1,06 $\text{мкм}/\text{ч}$), чем в растворе с МЭА (0,60 $\text{мкм}/\text{ч}$). Аналогичная зависимость наблюдается и при переходе от системы с глицинатными КС (дентатность 2) к цитратным КС (дентатность 3)

(табл.1). Более устойчивое КС с глицином ($\lg\beta_3 = 14,0$) обеспечивает большую скорость осаждения по сравнению с цитрат-ионом ($\lg\beta_1 = 7,1$) (соответственно 0,38 мкм/ч и 0,31 мкм/ч). Можно предположить, что повышение дентатности лиганда понижает скорость осаждения покрытий.

Таблица. Влияние характеристик лигандов и комплексных соединений на скорость осаждения покрытий Ni-P.

Лиганд (молекула или ион)	Дентатность лиганда, D	Zкомпл	$\lg\beta_n$	V, мкм/ч
NH_3	1	+2	8,01 [4]	1,06
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (МЭА)	2	+2	7,10 [5]	0,60
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	2	-1	14,0 [6]	0,38
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-$	2	-1	13,05 [6]	0,44
$(\text{SO}_3^-)\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO}^-$ (сульфосалицилат-ион)	2	-2	10,81 [4]	0,52
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (пирофосфат-ион)	2	-6	7,19 [4]	0,04
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ (цитрат-ион)	3	-1	5,40 [4]	0,31
ИДА ²⁻ иминодиацетат-ион	3	-2	14,9 [6]	0
ЭДТА ⁴⁻ (этилендиаминтетраацетат-ион)	6	-2	18,60 [4]	0

Для оценки влияния зарядового числа на скорость осаждения покрытия были исследованы растворы на основе КС никеля с бидентатными лигандами из ряда МЭА, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, обладающих близкими значениями констант устойчивости ($\lg\beta_3 = 7,1$ для $[\text{Ni}(\text{МЭА})_3]^{2+}$ и $\lg\beta_2 = 7,19$ для $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$). Предположение о том, что при близости констант устойчивости можно ожидать сопоставимых скоростей формирования покрытия опровергается экспериментальными данными: скорость осаждения в растворах моноэтаноламиновых КС (0,6 мкм/ч) на порядок выше, чем в растворе пирофосфатных КС (0,04 мкм/ч). Такой эффект может быть обусловлен разным зарядовым числом комплекса (+2 для $[\text{Ni}(\text{МЭА})_3]^{2+}$ и -6 для $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$). Подобный эффект наблюдается и при переходе от растворов с глицинатными КС (зарядовое число -1) к пирофосфатным (зарядовое число -6): скорость осаждения уменьшается от 0,38 мкм/ч до 0,04 мкм/ч, в то время как прочность соответствующих комплексных соединений уменьшается. Заряд пирофосфатного КС отрицательнее заряда глицинатного КС, что приводит к затруднению протекания реакции восстановления, вероятно, вызванному отталкиванием между одноименными зарядами пирофосфатного КС и гипофосфит-иона. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии зарядового числа восстанавливаемого комплекса на скорость осаждения покрытия.

Сравнение растворов бидентатных лигандов (анионы глицина и сульфосалициловой кислоты), образующих КС с близкими значениями констант устойчивости, показывает, что скорость осаждения выше в растворе с сульфосалициловой кислотой, несмотря на более отрицательный заряд КС никеля с сульфосалициловой кислотой, что можно связать со специфическим влиянием бензольного кольца.

Таким образом, основными факторами, влияющими на скорость осаждения покрытия, являются дентатность лиганда и заряд КС. Для оценки степени влияния каждого из рассматриваемых параметров была построена линейная математическая модель вида

$$V = a_0 + a_1 \times X_1 + a_2 \times X_2 + a_3 \times X_3,$$

устанавливающая связь между скоростью осаждения покрытия и дентатностью лиганда, зарядовым числом и логарифмом константы устойчивости КС никеля, преобладающих в растворе.

При построении модели все физические величины факторов нормировались и принимали значения от 0 до 1:

$$X_i = (Z_i - Z_{\min}) / (Z_{\max} - Z_{\min}),$$

где i – индекс фактора ($i=1$ – дентатность, 2 – зарядовое число, 3 – логарифм константы устойчивости);

Z – величина физического фактора;

X – величина нормированного фактора.

Методом регрессионного анализа [7] была получена зависимость:

$$V = 0,137 - 0,566 \times X_1 + 0,732 \times X_2 - 0,060 \times X_3$$

Для определения уровня значимости полученных коэффициентов корреляции был рассчитан t -критерий Стьюдента. Расчетные t -критерии для коэффициентов уравнения принимают значения $t_0 = 1,64$, $t_1 = 4,19$, $t_2 = 7,20$ и $t_3 = 0,53$ – критерии для коэффициентов a_2 , a_3 больше табличного значения $t_{\text{табл}} = 2,57$ ($p = 0,95$, $f = 5$), что удовлетворяет требованию значимости коэффициентов. Коэффициенты a_1 и a_4 меньше табличного значения и, следовательно, как не значимые должны быть исключены из модели. После пересчета коэффициентов получено следующее уравнение:

$$V = -0,512 \times X_1 + 0,866 \times X_2$$

Рассчитанные t -критерии для коэффициентов уравнения принимают значения $t_1 = 6,01$ и $t_2 = 16,32$ – критерии для коэффициентов a_1 и a_2 больше табличного значения $t_{\text{табл}} = 2,57$, что удовлетворяет требованию значимости коэффициентов.

Для оценки адекватности модели по критерию Фишера проведены расчеты дисперсии воспроизводимости ($S^2_{\text{воспр}} = 0,0069$; $f_{\text{воспр}} = 5$), дисперсии адекватности ($S^2_{\text{ад}} = 0,0262$; $f_{\text{ад}} = 7$). Расчетное значение критерия Фишера $F_{\text{расч}} = 3,81$ меньше критической величины $F_{\text{кр}}(7; 5) = 4,88$ для уровня значимости $0,05$, что свидетельствует об адекватности модели.

Уравнение регрессии показывает, что наибольшее влияние на скорость осаждения никеля из КС оказывают дентатность лиганда и

зарядовое число комплексного иона. Скорость осаждения никель-фосфорных покрытий растет при снижении дентатности лиганда и увеличении алгебраического значения зарядового числа КС. По-видимому, формирование адсорбированного на каталитической поверхности интермедиата на основе положительно заряженных монодентатных КС никеля обуславливает повышенную склонность к разряду под действием гипофосфита. В то же время устойчивость КС в отношении его диссоциации в растворе не сказывается на склонности его к разряду с образованием никель-фосфорного покрытия.

Полученные данные о влиянии характеристик лигандов на скорость осаждения никель-фосфорных покрытий открывают возможности для разработки новых высокоэффективных растворов химического никелирования.

Исследование проведено при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания 10.4556.2017/6.7.

Литература

1. Скопинцев В.Д., Винокуров Е.Г. Теоретические и прикладные аспекты автокаталитического формирования покрытий на основе сплава никель-фосфор. – ВИНТИ Москва. – 2018. – С. 228.
2. Sudagar J., Lian J., Sha W.. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 571 – P. 183–204. doi:10.1016/j.jallcom.2013.03.107
3. Винокуров Е.Г., Жигунов Ф.Н., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Осаждение химических покрытий никель-фосфор и никель-фосфор-медь из глицинатных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2015. – Т. 23., № 3. – С. 40-46.
4. Лурье Ю.Ю. “Справочник по аналитической химии”. Издательство “Химия”: М. - 1971. – С. 456.
5. Тимофеева Е.Г., Галкина Г.И., Корочкина Е.А. Константы устойчивости комплексов никеля с моноэтаноламином в водных растворах // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. – М. – 1969. – Вып.62. – С. 262-264.
6. Perrin D.D. Stability constants of metal-ion complexes. Pt. B. Oxford: Pergamon Press. – 1983. –1263 p.
7. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа. – 1985. –327 с.

УДК: 547.422.2

ПОДБОР СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ ЭФИРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ДО 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ

П.А. Нефёдов*, А.В. Манекина, Р.А. Козловский, Д.Ю. Ефимкин

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, г.
Москва, Миусская площадь, д. 9, тел +7 (499) 978-86-60,
e-mail: Nefyodov@muctr.ru*

Одним из наиболее востребованных и в то же время дефицитных многотоннажных продуктов нефтехимического синтеза является 1,2-пропиленгликоль, широко применяющийся в фармацевтических и антифризных составах.

Получение пропиленгликоля осуществляется путём гидратации окиси пропилена при температуре 160 - 200 °С и давлении около 1,6 МПа. При этом выделяется 85,5 % пропиленгликоля, 13 % дипропиленгликоля и 1,5 % трипропиленгликоля. Индивидуальные гликоли выделяют посредством вакуумной перегонки [1].

За последние 20 лет биотехнология шагнула далеко вперед, и уже сейчас имеются достоверные данные о новых способах производства пропиленгликоля из возобновляемых источников сырья, таких как молочная кислота, её эфиры, глицерин [2]. Повышенное внимание к этой отрасли на фоне растущего дефицита нефтяного сырья привело к прогрессу в биотехнологической отрасли и выделении получаемых таким способом ферментативных продуктов. На основании этих надежных предпосылок разработка способа получения пропиленгликоля из возобновляемого сырья может стать экономически и экологически перспективным процессом, способным уже сегодня составить конкуренцию традиционным методам [3].

В настоящей работе изучен процесс парофазного гидрирования эфиров молочной кислоты, в частности бутиллактата, в проточном каталитическом реакторе с получением пропиленгликоля.

Установка представляет собой наполненный кварцевой насадкой реактор фирмы ООО «НПК «Креахим» с внутренним диаметром 8 мм и длиной 200 мм, в нижней части которого располагается сетка с катализатором. Реактор помещен в термостатируемый шкаф, в котором поддерживается температура до 400 С. Также в слое катализатора дополнительно регистрируется температура для организации каскадного регулирования. Продукты реакции на выходе из реактора конденсируют в проточном холодильнике и сепарируют от избыточного водорода, после чего они попадают в пробоотборник.

Предварительно подогреваемый до температуры реакции водород дозируют регулятором расхода газа РРГ-12 «Элточприбор», после чего он

смешивается с гидрируемым жидким субстратом. Полученную парогазовую смесь подают в реактор.

Реакционный узел позволяет проводить процесс при давлениях до 3,0МПа.

Анализ полученных проб был выполнен на следующем оборудовании: газожидкостной хроматограф «Кристаллюкс-4000» с ПИД-детектором фирмы ООО «Мета-хром» (г. Йошкар-ола) 2002 г.в. Капиллярная колонка CR-FFAP 5% 50 м/0,32 мм/0,25 мкм, газожидкостной хроматограф «Кристалл 5000.1» Россия с масс-детектором TraceDSQ Thermo 2007 США.

В неактивной форме катализатор содержит медь в степени окисления +2. Навеску измельченного катализатора смешивали с инертной кварцевой насадкой в объемном отношении 2 к 1. Кварцевая насадка служит для аккумуляции тепла и нормализации теплового режима активации и последующего гидрирования.

Во время активации катализатора происходит восстановление меди до степени окисления 0. Активация проводилась в течение 16 ч при повышении температуры с концентрацией водорода в инертном газе 2 % об. на начальных этапах (20-250 °С) и 100% на конечных (270 °С). В качестве инертного газа использовался аргон марки хч.

В качестве катализаторов гидрирования были использованы катализаторы на основе меди, нанесенной на силикагель, в т.ч. и катализаторы, предоставленные Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Было выявлено, что активированный катализатор при контакте с атмосферой подвергается окислению с потерей значительного количества каталитических центров. Эффективность отравленного катализатора падает в 30-40 раз по сравнению с изначально активированным образцом.

В ходе испытаний было выявлено, что наиболее эффективным катализатором гидрирования оказался медно-кремниевый катализатор с содержанием меди 45,5%, предоставленный ИК СО РАН. Данный катализатор позволил добиться конверсии 1,2-пропиленгликоля 95% и селективности по 1,2-пропиленгликолю 97% при давлении 10 бар водорода и температуре 180 °С.

На данном катализаторе было исследовано влияние давления водорода в системе от 3 до 16 атм, влияние избытка водорода от 20- до 100-кратного, а также влияние разбавления исходного бутиллактата продуктами реакции.

Реакция парофазного гидрирования бутиллактата – гетерогенно-каталитическая. Было сделано предположение, что она подчиняется кинетике Ленгмюра-Хиншельвуда.

В зависимости от стадии лимитирования процесса были рассмотрены три возможных варианта кинетического уравнения:

1. Лимитирование мономолекулярной реакции
2. Лимитирование бимолекулярной реакции
3. Лимитирование процесса в случае с неадсорбирующимся на поверхности катализатора водородом

Исходя из величин достоверности аппроксимации, из трех типов кинетических уравнений следует выбрать случай с неадсорбирующимся на поверхности катализатора водородом для дальнейшей обработки с целью определения кинетического уравнения реакции гидрирования бутиллактата в газовой фазе. На основе этой схемы уравнение начальной скорости процесса примет вид:

$$r_0 = \frac{P_{H_2} P_{BL}}{1 + 8P_{BL} + 7,2P_{PG} + 0,2P_{But}}$$

где P_{H_2} , P_{BL} , P_{PG} , P_{But} – парциальные давления водорода, бутиллактата, пропиленгликоля и бутанола, соответственно.

Анализ экспериментальных данных показал, что наиболее эффективным для ведения процесса парофазного гидрирования в мягких условиях стал катализатор с содержанием меди 45,5%, соосажденной с SiO_2 , причем уравнение начальной скорости данного процесса подчиняется кинетике Ленгмюра-Хиншельвуда при лимитировании процесса в случае с неадсорбирующимся водородом на поверхности катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 3035-2018.

Литература

1. Дымент О. Н., Казанский К. С, Мирошников А. М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. Под общей ред. О. Н. Дымента. М., «Химия», 1976, 376 с.
2. Murzin D.Y., Simakova I.L. Catalysis in Biomass Processing // In: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier Ltd., 2013. pp. 559–586.
3. R. Kozlovskiy, V. Shvets, A. Kuznetsov; Technological aspects pf the production of biodegradable polymers and other chemicals from renewable sources using lactic acid // Journal of Cleaner Production (2016).

**ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА ИННОВАЦИОННОЙ
РАЗРАБОТКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ
МЕТОДОЛОГИИ QbD**

**О. М. Николаева*, В. Ф. Корнюшко, А. А. Флид,
И.В. Богунова, В.С. Митянов**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический
университет», 119454 г. Москва, проспект Вернадского, дом 78, +7 499
215-65-65, mirea@mirea.ru*

В настоящее время, в связи с внедрением Федеральной целевой программы «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года и дальнейшую перспективу» [1] актуальна задача разработки новых отечественных конкурентоспособных лекарственных препаратов. При этом одним из приоритетных направлений в фармацевтической отрасли России является расширение ассортимента высокоэффективных отечественных лекарственных препаратов как инновационных, так и воспроизведенных.

В работе предложена схема информационной поддержки жизненного цикла ЛП, отражающего материальный поток разработки, производства и дистрибуции лекарственного препарата. В основе лежит новый подход, опирающийся на широкое применение на стадии разработки лекарственных препаратов принципа QbD – «качество, запланированное при разработке», который позволяет применять системный подход к разработке современных инновационных технологий на основе построения единых информационных систем (ЕИС).

На сегодня одним из наименее формализованных и компьютеризированных этапов разработки ЛП является этап фармацевтической разработки. Вполне обосновано, что построению информационных систем на этапах синтеза активной фармацевтической субстанции и клинических исследований всегда уделялось первостепенное внимание, а, следовательно, именно сюда направлялись материальные и финансовые ресурсы. Цель фармацевтической разработки – создать препарат соответствующего качества и обосновать процесс его производства с заданными характеристиками. Принятие подхода QbD нацелено на обеспечение создания препарата заданного качества с минимальным риском, при этом важнейшее значение имеют задачи аналитического и информационного сопровождения исследований. Они необходимы как для контроля самого технологического процесса, так и для выпускаемого препарата в частности. Очевидно, что подход QbD

должен опираться на целевой профиль препарата TPP (Target Product Profile), представляющий собой оптимальную совокупность параметров. Этот набор значений должен обеспечить препарату оптимальную эффективность, соответствие заданной схеме лечения и коммерческий потенциал. Реализация подхода QbD для разработки информационного обеспечения этапа фармацевтической разработки должна иметь в основе системный подход [2, 3].

Для реализации системного подхода при создании информационной поддержки устойчивого поиска оптимального варианта (программы) проводимых исследований, построены системные теоретико-множественные модели, разработаны на основе критериального подхода. В его механизме задействованы глобальный и локальные критерии подготовки выбора управленческих решений, а также информационные модели всех стадий фармацевтической разработки от синтеза фармацевтической субстанции до передачи готового лекарственного препарата на доклинические испытания.

На рисунке представлена информационная модель этапа разработки готовых лекарственных форм в номинации IDEF0. Первый этап описывает синтез активной фармацевтической субстанции (АФС), который проходит в непрерывных проточных реакторах, что помогает избежать больших временных затрат.

Данная технология позволяет осуществлять контроль на всех стадиях синтеза. Выбор АФС производится в соответствии с техническим заданием из ряда претендентов, задаваемых специализированной базой данных (БД). Второй модуль предназначен для подбора вспомогательных веществ и выбора технологической платформы и дальнейшей разработки состава готовой лекарственной формы по третьему блоку [3].



Рис.1. Диаграмма 1-го уровня разработки готовой лекарственной формы

Таким образом предложено использовать принцип QbD как базу для построения единых информационных систем (ЕИС) фармацевтической разработки лекарственных препаратов на основе системного подхода.

Литература

1. Эм Энде Д. Дж. Производство лекарственных средств. Химическая технология от R&D до производства: пер. с англ. - СПб.; ЦОП «Профессия», 2015.-1280.
2. Корнюшко В.Ф., Панов А.В., Богунова И.В., Николаева О.М., Флид А.А. Математические методы и информационные системы в химической технологии // Тонкие химические технологии 2018 Т.13, №2
3. Корнюшко В.Ф., Панов А.В., Богунова И.В., Николаева О.М., Флид А.А. Применение системного подхода для построения информационного пространства разработки состава готовых лекарственных форм // Прикладная информатика Том 13. №3 (75).2018.

УДК 644.616; 628.349.087.3

ОЗОН-АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ В ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

Г.Ф. Потапова¹, М.А. Карпов², А.С. Смолянский^{3*}

¹Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Россия 105064, Москва, ул. Воронцово Поле, д. 10, тел. +7 (495) 917-32-57, факс +7 (495) 917-24-90, электронный адрес secretary@nifhi.ru

²МАДИ, Россия 125319, Москва, Ленинградский проспект, д. 64, тел. +7 (499) 346-01-68 доб.1371, факс +7 (499) 151-89-65, электронный адрес info@madi.ru

³РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9, тел. +7 (499) 978-86-60, факс +7 (495) 609-29-64, электронный адрес pochta@muctr.ru

Озонирование является одним из эффективных методов очистки технологических сред, содержащих высокие концентрации трудноокисляемого соединения (ТОС), - этиленгликоля (ЭГ) [1-4]. Результаты изучения различных аспектов взаимодействия озона с водными растворами ЭГ [1-4] показали перспективность использования комплексного подхода в разработке технологий озонной очистки водных сред, загрязнённых ТОС [5, 6]. В частности, сообщается о разработке технологии деструкции примесей ЭГ в водных растворах в реакции каталитического озонирования [5].

Цель настоящего исследования состояла в обосновании возможности применения ранее разработанного нами метода [6] озон-адсорбционной очистки водных сред, содержащих органические загрязнения различной природы, для очистки прошедших эксплуатацию антифризов, содержащих ЭГ и продукты его термоокислительной деструкции.

Осуществляли озонную обработку двух охлаждающих жидкостей или антифризов (ГОСТ 28084-89): а) исходный – отобранный из бочки антифриз красного цвета CatELC (ОЖ-1); б) после эксплуатации в течение двух лет в системе теплообмена газопоршневых генераторных установок ГПГУ-6 (ОЖ-2 – отобранный из системы охлаждения антифриз Mobil, который имел окраску зелёного цвета).

Для этой цели пробы ОЖ-1 или ОЖ-2 объёмом 100 мл помещали в катодное отделение электрохимического аппарата. В анодное отделение наливали 100 мл электролита – 40% (масс.) свежеприготовленного водного раствора бифторида аммония. Катодное и анодное отделение были разделены мембраной МФ-4. Электролиз проводили при величине постоянного тока 10 А и постоянного напряжения 15 В. В качестве анода

использовали стеклоуглерод СУ-2000; в качестве катода применяли углеграфитовый волокнистый материал (УГВМ) «Вискум ЛН», ТУ 6-06-31-638-88 (производство – ПО «Химволокно», Светлогорск, Республика Беларусь), прошитый никелевой нитью. Electrodes имели вид свернутых в трубочку полотен размером 150×100 мм и толщиной 0,6 мм. В согласии с [1], продолжительность обработки проб антифриза в электролизёре составляла от 30 минут до двух часов. Концентрацию озона определяли йодометрически.

Таблица 1 – Изменение параметров, характеризующих процессы разложения ЭГ и продуктов его термоокислительной деструкции охлаждающих жидкостей до и после эксплуатации, в результате комплексной озонно-адсорбционной очистки

Наименование параметра	ОЖ-1	ОЖ-2
1. Химическое потребление кислорода (ХПК), мг/л, в том числе:		
- до обработки озоном, мг/л	233,3	259,8
- озон-адсорбционная очистка в течение 30 мин.	213	167,0
- озон-адсорбционная очистка в течение 120 мин.	70	131,7
2. Величина редокс-потенциала, В, в том числе:		
- до обработки озоном, мг/л	-0,172	-0,25
- озон-адсорбционная очистка в течение 120 мин.	-0,112	-0,05 ÷ -0,06
3. pH, в том числе:		
- до обработки озоном, мг/л	8,0	9,0
- озон-адсорбционная очистка в течение 120 мин.	8,0	9,0
4. Расход озона, г/л	0,285	1,88

В результате протекания реакции электрохимического окисления воды [6] с анода выделялся поток озон-воздушной смеси с содержанием озона до 10% (объём.), который направляли в катодное отделение электролизёра. Таким образом, в объёме катодного отделения было инициировано одновременное протекание ряда физико-химических процессов, стимулируемых протеканием электрического тока: а) взаимодействие озона с водой, которое приводило к образованию гидроксильных радикалов; б) озонолиз ЭГ и продуктов его термоокислительной деструкции; в) адсорбция органических соединений на поверхности УГВМ «Вискум»; г) сенсibilизированная действием электрического поля деструкция адсорбированных молекул органических соединений и проч. Как было показано ранее [6], совокупное действие указанных физико-химических процессов может увеличить эффективность очистки водных сред, содержащих органические загрязнения, на два – три порядка.

Приведённые в таблице 1 результаты измерения различных параметров, характеризующих процессы разложения ЭГ и продуктов его

термоокислительной деструкции подтверждают предположение о реализации многочисленных физико-химических процессов, приводящих к разложению ЭГ и продуктов его термоокислительной деструкции в катодном отделении электролизёра. Можно отметить различную эффективность применения озон-адсорбционной очистки в случае исходного и прошедшего эксплуатацию в системе теплообмена ГПГУ-6 антифриза: в частности, в пробе ОЖ-2 величина ХПК снижается почти вдвое, в то время как в ОЖ-1 – более чем в три раза. Причина обнаруженного различия может быть связана с продуктами термоокислительной деструкции, присутствующими в пробе ОЖ-2 в значительных концентрациях.

Настоящее исследование было проведено при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 17-07-00524).

Литература

- 1 Зимин Ю.С., Труханова Н.В., Стрельцова И.В., Комиссаров В.Д. Кинетические закономерности окисления полиатомных спиртов озоном в водных растворах // Кинетика и катализ. - 2000. - Т. 41. - № 6. - С. 862 - 866
- 2 Hassani A.H., Borghei S.M., Samadyar H., Mirbagheri S.A., Javid A.H. // Treatment of Waste Water Containing Ethylene Glycol using Ozonation: Kinetic and Performance Study // Bulletin of Environment, Pharmacology and Life Sciences. – 2013. – V. 2, No. 9. – pp. 78 – 82
- 3 Prairie M.R., Stange B.M., Showalter S.K., Magrini K.A. // Destruction of Trace Organics in Otherwise Ultra Pure Water // SAND94-3170. – 1995. – 20 p.
4. Кузьминкин А.Л. // Озонирование охлаждающей воды // IV Конференция «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования», 25-26 октября 2011 г., МВЦ «ЭКСПОЦЕНТР», ООО «НПФ ТРАВЕРС», <http://www.travers.su/>
5. Денисова А.Г., Викарчук А.А., Фирсов В.С., Грызунова Н.Н. // Медь-цинковое покрытие с высокой удельной поверхностью, полученное из комплексного электролита // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов в пяти томах. – УрО РАН, 2016. - С.270
6. Потапова Г.Ф., Иким М.И., Корнейчук С.А., Смолянский А.С. // Текстура и химия поверхности электрохимически модифицированных катодов на основе углеволкна «Вискум» // Композиты и наноструктуры. – 2013. - № 4. – С. 23 - 32

МЕТОД ДИССИПАТИВНЫХ ФУНКЦИЙ, КАК ОСНОВНОЙ ПРИНЦИП КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ НЕОБРАТИМОСТИ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ И ВЕЩЕСТВА

Н.З. Хабибова

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., 9, 8(915)386-15-19, adrianadeva@yandex.ru*

Фундаментальные основы энерго- и ресурсосбережения в химической технологии имеют строгое научное обоснование и представлены в курсе термодинамики необратимых процессов. Неравновесная термодинамика является отдельной областью научных знаний, широко используемых при изучении различных физико-химических явлений и технологических процессов, сопровождающихся переносом энергии и вещества. Причиной необратимости процессов является диссипация (обесценивание) энергии, т.е. преобразование превратимой части в балластную, обусловленную энтропией (S). Вторым законом термодинамики для равновесных процессов вводит энтропию, как функцию состояния, позволяющую выделить из внутренней энергии (A) её превратимую часть, например, функции Гельмгольца (1) и Гиббса (2):

$$A = U - TS \quad (1)$$

$$G = H - TS \quad (2)$$

В неравновесных процессах возникает внутренний поток (производство) энтропии $\dot{S}_{in} \geq 0$, равный нулю в равновесном процессе. Диссипативная функция $\dot{\Psi}$ характеризует скорость прироста балластной, выражаемой комплексом TS , или убыли превратимой энергии, локальное значение этой величины определяется пределом:

$$\dot{\Psi}^V = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\dot{\Psi}}{V}, \frac{\text{Вт}}{\text{м}^3} \quad (3)$$

Локальное производство энтропии

$$J_S^V = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\dot{S}_{in}}{V} \geq 0, \frac{\text{Вт}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \quad (4)$$

Связь диссипации и производства энтропии определяется соотношением

$$\dot{\Psi}^V = T \cdot J_S^V \geq 0 \quad (5)$$

Локальные значения скоростей переноса тепла, компонента вещества и импульса вблизи равновесия и уравнения Гиббса для локальных параметров позволяют получать расчётное соотношение:

$$\dot{\Psi}^V = \vec{q} \cdot \left(-\frac{\vec{\nabla}T}{T} \right) + \sum_{j=1}^m \vec{J}_j^{\partial\phi} \cdot (-\vec{\nabla}\mu)_{T,P} + \sum_{j=1}^f J_{jr}^V \cdot A_r + (-\sigma \cdot \vec{\nabla})\vec{v} \quad (6)$$

Или в обобщённом виде

$$\dot{\Psi}^V = \sum_{i=1}^n J_i \cdot X_i \quad (7)$$

где J_i – локальная скорость процесса, X_i – движущая сила.

Из (6) и (7) следует, что локальная диссипативная функция равна сумме произведений локальных скоростей процессов J_i на их собственные движущие силы X_i , представленные в форме, которая позволяет получить размерность диссипации $\left(\frac{Вт}{м^3}\right)$. В частности, для теплообмена $X = -\frac{\vec{\nabla}T}{T}$, для массообмена $X_j = (-\vec{\nabla}\mu_j)_{T,P}$, μ_j – химические потенциалы всех компонентов для химических превращений, $X_r = A_r$, где $A_r = -\sum_k \nu_k \mu_k$ – химическое сродство, движущая сила реакции, ν_k – стехиометрические коэффициенты, μ_k – химические потенциалы всех компонентов.

Для процессов течения вязкой среды локальная диссипативная функция (функция Релея) также равна произведению потока импульса на произведение поток импульса на причину – деформацию скорости движения среды, с учётом тензорной природы импульса получим

$$\dot{\Psi}_{mp}^V = -(\sigma \vec{\nabla})\vec{v} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} \frac{1}{2} \left[-\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \right] \quad (8)$$

где σ_{ij} – тензор вязких напряжений.

Интегральное значение диссипативные функции

$$\dot{\Psi} = \int_0^V \dot{\Psi}^V dv = \int_0^V T J_S^V dv = \bar{T}_{T/D} \cdot \text{in} \dot{S}, \quad (9)$$

где $\bar{T}_{T/D}$ – среднее термодинамическое значение температуры; $\text{in} \dot{S}$ – поток произведённой энтропии в макросистеме объёмом V .

Для вычисления локального и интегрального значений диссипативной функции необходима информация о распределении интенсивных параметров $T(x,y,z,\tau)$, $P(x,y,z,\tau)$, $c_j(x,y,z,\tau)$, распределении скоростей $\mathbf{v}(x,y,z,\tau)$ и соотношений для расчёта кинетических коэффициентов λ , D_{jm} , μ , K^+ и т.д.

При решении конкретных, имеющих инженерную направленность задач, обучающийся студент должен быть готов проявить самостоятельность в поиске соответствующей (рекомендованной) научно-технической литературе и инициативу по предложению других, отличных от рекомендованных преподавателем методов решения. Следует отметить, что для усвоения учебного материала фундаментальных основ ресурсосбережения нужно владеть знаниями в области линейной алгебры, физической химии, дифференциальным и интегральным исчислениями.

Многие задачи требуют современных итерационных методов численного решения.

Литература

1. Бескорвайный В.В. Теоретические основы энерго- и ресурсосбережения / В.В. Бескорвайный, А.Г. Фомичев, В.В. Шелгунов. – Тверь: ТГТУ, 2009. – 96 с.
2. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов / Р. Хаазе. – М.: Мир, 1967. – 544 с.
3. Бродянский В. Эксергетический метод и его применения / В. Бродянский. – М.: Энергия, 1973. – 296 с.

METHOD OF DISSIPATIVE FUNCTIONS – THE BASIC PRINCIPLE OF QUANTITATIVE EVALUATION OF IRREVERSIBILITY OF THE PROCESSES OF ENERGY AND SUBSTANCE TRANSFORMATION

Abstract

In this paper, the basic method for quantifying the energy dissipation in open systems is presented. The main kinetic regularities in determining the dissipation in the processes of heat transfer, mass transfer, momentum transfer are given.

Keywords: dissipation, principle of irreversibility

УДК 620.9.004.18:665.6/7 + 658.012.4:620.9

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОРЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ НА ОСНОВЕ ЛОГИСТИЧЕСКОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЭНЕРГОАУДИТА

С.М. Ходченко*, Н.В. Ким

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Миусская пл., 9; тел.:(499) 978-89-23, hodch@mustr.ru*

Одной из важнейших задач интенсивного развития российской промышленности и экономики в целом является повышение показателей энергоэффективности нефтеперерабатывающих предприятий (НПП) страны относительно показателей стран-лидеров нефтеперерабатывающей отрасли. Учитывая значительную степень отставания российской нефтепереработки от мирового уровня, следует отметить, что решение данной проблемы требует комплексного подхода: помимо преодоления, на основе принятия эффективных инженерно-технологических решений, технического отставания, обусловленного физическим и моральным износом оборудования, необходимо модернизировать организационно-управленческую составляющую принятия решений с использованием логистической организации внутреннего энергоаудита на НПП.

Для повышения уровня технической оснащённости предприятия необходимо проведение его обследования, что позволяет определить текущий уровень износа оборудования и его ресурсоэнергоэффективности. Хотя такого рода обследования - энергоаудиты - являются обязательными для нефтеперерабатывающих предприятий, на многих из них не установилась грамотная политика энергетического менеджмента. Кроме того, качество и результативность такого рода обследований бывают спорными, что, помимо прочего, может быть обусловлено нежеланием предприятий открыто предоставлять данные аутсорсинговым компаниям. Мы предлагаем повысить качество энергоменеджмента на НПП за счет внедрения внутреннего энергоаудита на основе логистического подхода с использованием методов и алгоритмов теории анализа, оптимизации и синтеза химико-энерготехнологических систем (ХЭТС); принципов логистики ресурсоэнергосбережения, современных микрологистических стратегий организации и управления бизнес-процессами на производствах и в цепях поставок НПП, а также оптимального организационно-функционального проектирования энергоэффективных цепей поставок [1, 2].

В качестве организационно-управленческого решения при проведении энергоаудита на НПП нами предложено внедрение

микрологистических стратегий Кайдзен и 6 сигма. Стратегия Кайдзен предполагает формирование на основе концепции «бережливого» («стройного») производства корпоративной культуры, нацеленной на постоянное совершенствование всех технологических процессов и бизнес-процессов на предприятии за счет выявления и устранения процессов-потерь, излишних перегрузок и неравномерностей. Концепция «бережливого» ресурсосберегающего производства позволяет задействовать потенциал сотрудников, непосредственно участвующих в этих процессах. Стратегия 6 сигма позволяет не только повысить качество и надёжность технологических процессов, но и предполагает обучение сотрудников по системе «поясов», когда несколько лидеров могут обучать своих коллег. Элементы указанных стратегий позволяют предприятиям проводить эффективный внутренний энергоаудит: вносить предложения и выявлять недостатки смогут рядовые сотрудники предприятия, кроме того, они смогут заниматься проведением энергоаудита после проведённого лидерами обучения (система «поясов»). Мотивирование сотрудников к улучшению собственной деятельности и повышению качества проводимой компанией работы осуществляется с использованием различных материальных поощрений для индивидуальных работников или рабочих групп.

К предлагаемым нами организационно-управленческим решениям можно также отнести проведение, совместно с энергетическим аудитом НПП, анализа энергоресурсоэффективности цепей поставок предприятия, что отражает комплексный подход к решению задачи повышения показателей энергоресурсоэффективности НПП с использованием современных методов и компьютерных инструментов инжиниринга технической структуры, технологических процессов и бизнес-процессов энергоресурсоэффективных химико-технологических систем, соответствующих производствам предприятия, а также цепей поставок конкурентоспособной продукции НПП [3].

Важнейший этап внутреннего энергоаудита – разработка инженерно-технологических решений на этапе анализа собранных данных и разработки рекомендаций по модернизации технологических процессов и технологических схем химико-энерготехнологических систем производств НПП: наряду с применением таких методов энергоресурсосбережения как комбинирование, переход на газообразное топливо, применение более совершенных горелочных устройств и оптимальный подбор энерго-технологического оборудования возможно внедрение наилучших доступных технологий (НДТ) [4] и применение термодинамического пинч-анализа, который позволяет не только наглядно представить технологическую топологию теплообменных подсистем производств НПП, но и повысить степень рекуперации тепла в указанных подсистемах за счет оптимальной организации внутренних технологических потоков и

внешних потоков энергоносителей на основе определения самого узкого места в ХЭТС – точки «пинча», через которую передача тепла является термодинамически неэффективной [2, 5, 6].

Практически реализовать применение пинч-анализа возможно с использованием SELOOP-методологии, которая имеет некоторое преимущество перед традиционной методологией «пинч», в частности рассматривает текущее состояние оборудования, не оперирует готовыми технологическими моделями, а рассматривает вопросы применимости решений и увязку с существующей технологией. Применяться SELOOP может как на этапе проектирования, так и для модернизации уже существующих производств [7].

Основные этапы проведения внутреннего энергоаудита с применением принципов логистики ресурсоэнергосбережения можно представить в виде следующей логико-информационной модели:

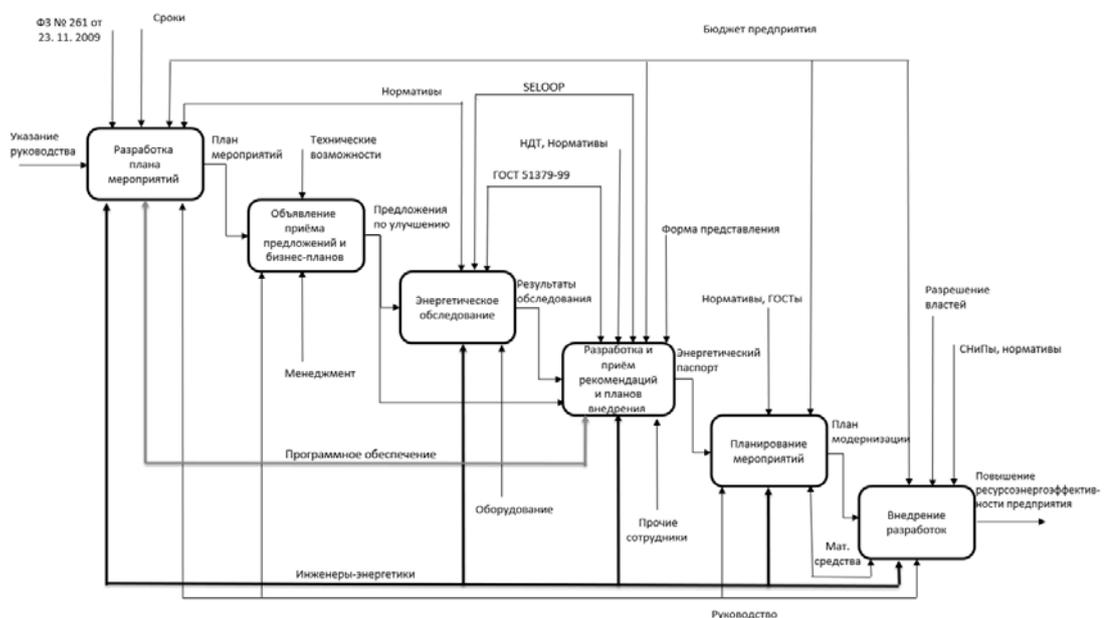


Рис. 1. Логико-информационная модель проведения внутреннего энергоаудита на НПП с применением принципов логистики ресурсоэнергосбережения

Как видно из предложенной модели, результатом проведения энергоаудита на НПП является не только составление энергетического паспорта предприятия, но и формирование с использованием индексов Ансельм конкретных окупаемых проектов, позволяющих внедрять в кратчайшие сроки разработанные рекомендации по повышению энергоресурсоэффективности производства.

Таким образом, в качестве рекомендаций по организации энергетического аудита с применением принципов логистики мы предлагаем:

1. Применение стратегии Кайдзен при разработке мер по повышению ресурсоэнергоэффективности технологических процессов и бизнес-процессов на предприятии.

2. Организация энергетического аудита совместно с логистическим обследованием предприятия и его цепи поставок для наиболее глубокого анализа и выявления причин неэффективности технологических и бизнес-процессов.

3. Применение стратегии 6 сигма для повышения качества и надёжности технологических процессов, сочетание стратегий 6 сигма и «бережливого» производства.

4. Применение наилучших доступных технологий, пинч-анализа, SELOOP-анализа энергоресурсоэффективности ХЭТС НПП для разработки окупаемых проектов по внедрению полученных инженерно-технологических решений.

Литература

1. Мешалкин В.П. Ресурсоэнергоэффективные методы энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств: основы теории и наилучшие практические результаты. – М. – Генуя: Химия, 2009. – 393 с.

2. Мешалкин В.П., Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А. Основы теории ресурсоэффективных экологически безопасных технологий нефтепереработки: Учеб. пособие. – Харьков : НГУ "ХПИ", 2011. – 616 с.

3. Мешалкин В.П., Ходченко С.М. Сущность и виды инжиниринга энергоресурсоэффективных химико-технологических систем //Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – № 6. – С. 2-10.

4. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям: повышение энергетической эффективности при проведении хозяйственной и (или) иной деятельности /Техническая группа № 48. М.: Бюро НДТ. – 2017. – 165 с.

5. Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Невмятулина Х.А. Экспертно-статистический метод оценки производственных технологий // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. Сборник тезисов докладов VIII Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева. – 2017. – С. 26-28.

6. Винокуров Е.Г., Мешалкин В.П., Василенко Е.А., Невмятулина Х.А., Бурухина Т.Ф., Бондарь В.В. Системный анализ эффективности и конкурентоспособности технологий хромирования //Теоретические основы химической технологии. – 2016. – Т. 50. – № 5. – С. 551-560.

7. THE BASYC SELOOP [Электронный ресурс] – <<http://rusenergoproekt.com/selooop>> .

УДК 66.081.6:[661.41+661.3]

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ХЛОРА И КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ

Л.М. Шперук*, А.Г. Апостолов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. 9, (499) 978-89-23, shperuk.lm@gmail.com

Мембранный метод несомненно является на сегодняшний день самым передовым и экологически чистым. В сравнение с диафрагменным методом мембранный безусловно выигрывает в энергоресурсоэффективности [1], а массовая доля электрощелочи порядком выше. Ртутный метод является более энергозатратным, но все же в ртутном производстве получают самый чистый каустик [2,3], в таблице 1 приведены энергетические показатели трех методов производства. Главный недостаток ртутного метода - производство по ртутной технологии является экологически опасным, так на мощностях Башкирской Содовой Компании эмиссия ртути составляет 5,112 тонн в год [4].

Таблица 1. Основные энергетические показатели разных способов производства каустической соды и хлора

Наименование показателей		Способ получения		
		Ртутный	Диафрагменный	Мембранный
Расход электроэнергии на 1 т 100 % NaOH, кВт ч/т		3000-3200	2400-2750	2320-2600
Расход пара на 1 т 100 % NaOH	Гкал/т	0,8-1,5	2,3-3,5	0,64-0,93
	т/т	1,14-2,15	3,3-5,0	0,45-0,65
Массовая доля NaOH в электролитической щелочи, %		46-50	10-12	30-32

В настоящее время в производстве хлора каустика на рынке в России участвуют 11 предприятий.

Мощность производства каустической соды за 2016 год составила 1153,8 тысяч тонн, а жидкого хлора 107,253 тысяч тонн [5].

Из общего объема произведенной каустической соды диафрагменным методом выпущено 38.3%, ртутным - 32.7%, мембранным - 29% [6].

Характерной особенностью крупнейших российских производителей каустической соды, к числу которых относятся ОАО "Башкирская Содовая Компания" (Стерлитамак) и ОАО "Каустик" (Волгоград), является производство продукции как ртутных, так и диафрагменных марок. Однако большинство отечественных предприятий вырабатывают продукт, используя диафрагменную технологию.

В РФ на производствах наиболее распространены ртутный и диафрагменный методы получения хлора и каустика, но более эффективный и экологичный мембранный метод используется на двух предприятиях. ОАО «Саянскимпласт», реализуется данный метод с 2006 года. И ООО «РусВинил» совместное российско-бельгийское предприятие по производству поливинилхлорида (ПВХ) и каустической соды в Кстовском районе Нижегородской области начало свою работу в 2014 году.

Несмотря на все проблемы и кризисное состояние производства хлора и каустической соды [7], разрабатываются и реализуются проекты, включающие модернизацию и развитие отечественного производства. Ярким примером является ввод предприятия в эксплуатацию компании ООО «РусВинил», производственные мощности которого составили 330 тыс. тонн поливинилхлорида и 225 тыс. тонн каустической соды в год [8]. На предприятии применяется одна из лучших мировых технологий по производству поливинилхлорида, что обеспечивает энергоэффективность и экологическую безопасность.

Можно выделить тенденцию резкого уменьшения активов и капитала компании, что соответствует большим единовременным затратам на установку и запуск мембранной технологии в производстве (рис.1). Проектная мощность предприятия составляет 300 тыс. тонн суспензионного и 30 тыс. тонн эмульсионного ПВХ в год. Производительность по каустической соде – 225 тыс. тонн в год. Уже в 2016 году мощности «РусВинил» составили 282 тыс. тонн суспензионного поливинилхлорида, 23 тыс. тонн эмульсионного поливинилхлорида. Объемы выработки каустической соды выросли до порядка 200 тыс. тонн [9]. Точка безубыточности и финансовая динамика предприятия представлены на рисунках 2 и 3, соответственно.

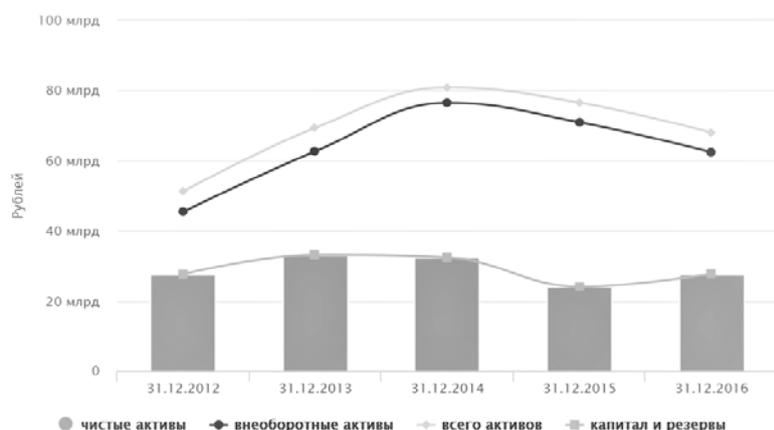


Рис. 1. Анализ экономического баланса ООО "РУСВИНИЛ" 2012-2016 гг.

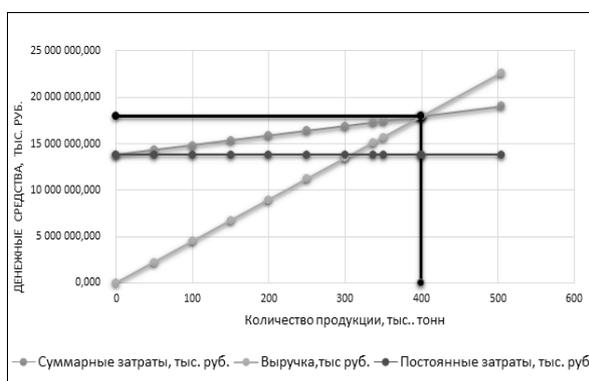


Рис. 2. Точка безубыточности ООО "РУСВИНИЛ" после перехода на мембранную технологию.

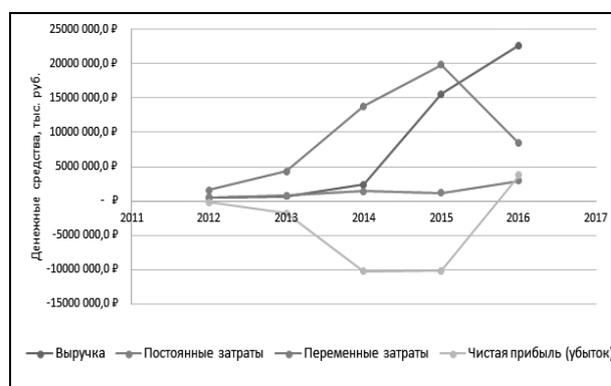


Рис. 3. Финансовая динамика ООО "РУСВИНИЛ" 2012-2016 гг.

Таким образом, рассматриваемая подотрасль имеет все шансы стать более эффективной. Реальными шагами по восстановлению производства хлора и каустической соды станут использование новейших энергосберегающих технологий, внедрение механизмов удешевления транспортировки каустика за счет его сушки.

Литература

1. Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Невмятулина Х.А. Экспертно-статистический метод оценки производственных технологий // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. Сборник тезисов докладов VIII Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева. – 2017. – С. 26-28.

2. Шулаева Е.А., Шулаев Н.С., Коваленко Ю.Ф. Расчет энергопотребления технологических процессов на примере производства едкого натра электролитическим методом // Сборник научных трудов VI-ого Международного научно-технического Симпозиума «Современные

энерго- и ресурсосберегающие технологии СЭТТ – 2017» Т. 1 / М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А. Н. Косыгина», 2017. – С. 36.

3. Мешалкин В.П., Ходченко С.М. Сущность и виды инжиниринга энергоресурсоэффективных химико-технологических систем //Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – № 6. – С. 2-10.

4. Мотин В.В. Повышение экологической безопасности производства каустической соды снижением эмиссии ртути в окружающую среду (на примере ОАО «Каустик», г. Стерлитамак): дис. ... канд. техн. наук: 03.00.16. – Уфа, 2009. – 24 с.

5. Федеральная служба государственной статистики - БГД - Промышленное производство в России-2016 г. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.gks.ru/ (Дата обращения 03.10.2018)

6. CREON [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.creonenergy.ru/> (Дата обращения 03.10.2018)

7. Винокуров Е.Г., Мешалкин В.П., Василенко Е.А., Невмятуллина Х.А., Бурухина Т.Ф., Бондарь В.В. Системный анализ эффективности и конкурентоспособности технологий хромирования //Теоретические основы химической технологии. – 2016. – Т. 50. – № 5. – С. 551-560.

8. ООО «РУСВИНИЛ» [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://rusvinyl.ru/> (Дата обращения 04.10.2018)

9. Годовая бухгалтерская отчетность ООО «РУСВИНИЛ» за 2013-16 гг.

Секция 2.

НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОКРЫТИЯ И ПРОДУКТЫ

УДК 666.593

ГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ОТХОД ГАЗОХИМИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КЕРАМИЧЕСКИХ МАССАХ

Д.И. Алимджанова, Ш.М. Шамуратова*

*Ташкентский химико-технологический институт
100011, Узбекистан, г.Ташкент, ул.Навои 32
shamuratova.shm@gmail.com*

Социально-экономическое развитие народного хозяйства Узбекистана неразрывно связано с рациональным экономичным использованием всех видов материальных и энергетических ресурсов страны по программе локализации. Ускоренный подход к выпуску требуемых товаров на основе местного сырья по ресурсосберегающей и энергосберегающей технологиям с использованием вторичного сырья на сегодняшний день являются весьма актуальными.

В работе излагаются результаты проведенных исследований по изучению возможностей использования глиноземистого отхода Шуртанского газохимического комплекса в составах керамических масс различного назначения, полученных на основе сырьевых материалов Узбекистана.

Отработанный глиноземистый катализатор представляет собой гранулы сферической формы бледно- и темно-коричневого цвета с размером гранул 2-3 мм и характеризуется следующими физическими данными: насыпная масса – 1,0 г/см³, удельная поверхность – 296 м²/г, потери при истирании – 0,2масс%, прочность при сдавливании – 6,9Н гранулометрический состав, меш. масс % - >7-1,7, >8 – 13,9, >10 – 81,5, >12 -98,0,>14 – 99,8> 20 – 0,1. После обжига при 1000⁰С гранулы меняют свой цвет на белый, а при 1300⁰С становятся бежевыми. Потеря массы при обжиге при температуре 1000⁰С составляет 18%, насыпная масса при этом снижается до 0,88 г/см. Термообработка катализатора при 1000⁰С

позволяет практически полностью избавиться от сорбированных при его эксплуатации компонентов органического происхождения и меняет фазовый состав в сторону образования корунда α - Al_2O_3 .

Нами были разработаны составы и изучены свойства опытных фарфоровых масс хозяйственно-бытового и электротехнического назначения с применением нетрадиционного сырья (фарфоровых камней кварц-серицитового и кварц-пиррофиллитового составов), а также введением в качестве технологической добавки глиноземистого отхода. При расчете состава опытных масс основывались на молекулярные формулы черепков соответствующих фарфоровых материалов.

Сравнение свойств оптимальной массы хозяйственного фарфора с показателями исходной и эталонной масс показало, что разработанная нами оптимальная масса отличается главным образом высокой белизной и термостойкостью. При этом, термостойкость увеличивается на две единицы, а белизна растет до 68%. Как было установлено нами, фазовый состав фарфора на основе кварц-серицитового камня в основном сложен из муллита, β -кристобалита и α -кварца. Введение глиноземистой добавки приводит к увеличению содержания муллита и снижению содержания β -кристобалита.

Исследование показателей разработанной оптимальной массы электротехнического назначения показало, что по керамико-технологическим, физико-механическим и диэлектрическим свойствам она полностью отвечает требованиям ГОСТ 201419-83. Значение кажущейся плотности образцов заметно превышает соответствующие требования, а удельное объемное сопротивление образцов достаточно высокое. По содержанию основных компонентов, таких как Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 и щелочных оксидов полученный фарфор отвечает требованиям к химическому составу электротехнического фарфора.

Фазовый состав разработанного электротехнического фарфора не отличается от фазового состава традиционного фарфора. На фотоснимках видна морфология и распределение агрегатов тонкоигольчатого муллита, обломки оплавленного кварца, чешуйчатообразная поверхность стекловидной фазы. Зерна кварца окружены небольшой изотропной каёмкой. На поверхности некоторых зерен заметно трещиноватость.

Нами были также получены пигменты с красно-коричневыми окрасками на основе шпинели путем изоморфных замещений ионов алюминия на железо в составе глиноземистого отхода. Было установлено, что пигменты, обожженные при невысоких температурах, характеризуются розово-красными оттенками, причем при увеличении температуры обжига их цвет меняется от красного на коричневый с некоторым пропаданием яркости оттенка. При температуре 1100°C красный оттенок полностью пропадает и цвет пигмента становится светло-коричневым или коричневым. По данным рентгенографического анализа,

реакции изоморфного замещения железа на алюминий в пигментах протекают при температуре 1100°C с образованием новой кристаллической фазы как магнезиоферрит MgFe_2O_4 со структурой шпинели, при этом цвет пигмента меняется от ярко красного на коричневый.

На спектральной кривой пигмента оптимального состава с полной заменой алюминия на железо имеется область, соответствующий подъему кривой в районе 700 нм и выше с коэффициентом отражения 20-30%, что соответствует оранжево-красной окраске со средним насыщением тона с соответствующими значениями координат цветности.

Полученные керамические пигменты с высокой термической и химической стойкостью с красно-коричневой окраской были опробованы на стадии декорирования майоликовых плит при производстве строительных декоративных материалов в промышленных условиях ООО «Азия Мозаик».

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р.К. Байрамов

Процессы описанные в [1] могут применяться в различных областях: при электрохимической размерной обработке металлов, травлении (анодного растворения) фольги для электролитических конденсаторов, формовании (оксидировании) фольги и др. Основными требованиями, предъявляемыми к травленной и формованной фольге, являются: совершенствование технологии прокатки фольги, с получением фольги с чистотой не ниже 99,98 мас.%, высокая степень очистки травленной фольги от хлорид- ионов, образовании на её поверхности множества питтингов определенных размеров(соответственно увеличения удельной емкости фольги)

Для получения различной морфологии травленную фольгу подвергают оксидированию в химически инертном к Al_2O_3 электролите. В [2] предлагают оксидирование фольги проводить в водных растворах солей ортоборной кислоты или в этиленгликолевых растворах адипиновой или себациновой кислот.

При травлении алюминиевой фольги в хлоридсодержащих растворах в процессе образуется гидроксид алюминия (ГА). После фильтрации пульпы (смеси гидроксида алюминия и электролита) и просушки осадка в полученном продукте в определенных количествах остается хлорид, что делает невозможным его применение в качестве носителя катализаторов.

В работе исследовано влияние природы, концентрации используемых электролитов, температуры электролиза и др. параметров процесса, а также возможность разработки электролита, позволяющего получить при электролизе металла в нём незагрязненный гидроксид алюминия. Опыты проводили в термостатированной ячейке с разделенными диафрагмой анодным и катодным пространствами. В процессе применялись разные электролиты: ацетат, нитрат, хлорид аммония, а также смесь ацетата аммония с небольшим содержанием азотной или соляной кислот. Процесс осуществляли при разных температурах (25-90⁰С) Полученный осадок промывали дистиллированной водой от присутствия в нем электролита и далее просушивали. По окончании процесса измеряли рН среды. Выявлено, что в прикатодном пространстве рН среды увеличивается до 12, что обусловлено разрядом молекул воды на катоде с образованием водорода и гидроксильных ионов. В прианодном пространстве рН уменьшается примерно до 4, что вероятно связано с взаимодействием анионов с растворенным анодом с образованием алюмосодержащей соли. В объеме рН среды достигает примерно величины 9 и вызвано гидролизом алюмосодержащих солей с образованием гидросидов металла.

Обнаружено, что при электролизе алюминия в слабых растворах нитрата (хлорида) аммония или в смеси ацетата аммония с небольшим

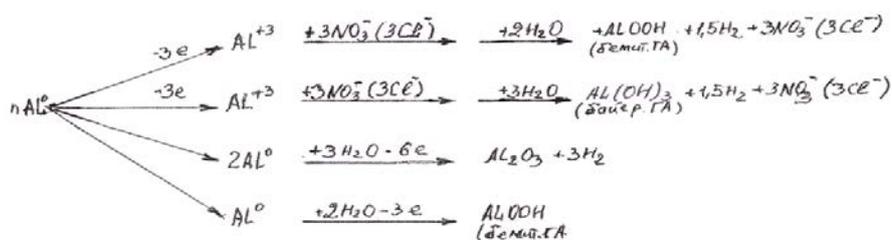
содержанием азотной или соляной кислот в процессе получают две модификации гидроксида алюминия – бемитного ($AlOOH$) и байеритного ($Al(OH)_3$ ГА). Состав получаемого продукта существенно зависит от условий проведения электролиза. Увеличение концентрации электролита и повышение температуры процесса способствуют возрастанию доли бемитного и снижению доли байеритного ГА. Осуществление процесса в более концентрированных растворах приводит к образованию только бемитного ГА.

Кристаллиты байеритного ГА имеют форму параллелепипеда шириной 100-150 нм и длиной 150-200 нм, а бемитного ГА представляют собой иглы шириной примерно 20 нм и длиной 150 нм. В обоих случаях с течением времени происходит коагуляция кристаллитов во вторичные агрегаты. При проведении электролиза металла в растворе соли слабой кислоты (например, ацетата аммония) спустя некоторое время происходит прекращение процесса, что не противоречит результатам [2]. По мнению авторов образующийся при разряде молекул воды кислород окисляет алюминиевый анод с образованием на его поверхности нетокопроводящей оксидной пленки, приводящей к прекращению процесса

Введение в раствор соли слабой кислоты (ацетата аммония) небольшого количества азотной или соляной кислот способствует растворению анода. Поведение алюминия в этих условиях, как и в случае электролиза металла в растворах солей азотной или соляной кислот, вызвано взаимодействием адсорбированных на поверхности анода нитрат (хлорид, ацетат) ионов с растворённым металлом с образованием алюмосодержащих солей, которые в объёме подвергаются гидролизу с получением гидроксида металла.

Присутствие в гидроксида алюминия хлорид-ионов делает проблематичным использование его в качестве носителя катализаторов. Из гидроксида алюминия хлорид-ион можно удалить или многократным промыванием, что приведет к накоплению сточных вод или разработкой электролита и проведении в нем электролиза металла с образованием ГА, в которой отсутствует хлорид.

Анализ полученных данных позволяет предположить, что анодное окисление алюминия происходит по следующей схеме.



Электролиз алюминия в растворах, содержащих сильную кислоту или ее соли, а также в смеси соли слабой кислоты (ацетат аммония) с небольшим содержанием азотной или соляной кислот способствует растворению анода

через образование алюмосодержащей соли, которая в объеме подвергается гидролизу с получением бемитного(маршрут I) или байеритного (маршрут II)ГА. При электролизе алюминия в растворе соли слабой кислоты кислород, образующийся при разряде молекул воды, окисляет анод с образованием на его поверхности нетокопроводящей пленки, которая приводит к прекращению процесса(маршрут III).

Выявлено, что при электролизе алюминия в более концентрированных растворах(NH_4Cl , NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{Ac}+\text{HNO}_3$) в получении бемитного гидроксида алюминия, наряду с ионами, образующимися при анодном растворении металла, принимает участие дисперсный алюминий, полученный при «крошении» анода(маршрут IV).

Литература

1. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов. СПб. Изд-во Политех. Ун-та. 2013. 382с.
2. Пономарев А.Ф., Станиславчик В.Ф. // Электрон. Техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты. 1984. С. 13-15.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Mn - ВИЛЛЕМИТОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Ц. И. Димитров^{1*}, Ц. Х. Ибрева², И. Г. Марковска²

¹Русенский Университет "Ангел Кънчев" – Филиал Разград
Болгария, 7200, г. Разград, бул"Априлско въстание" №47
e-mail: tz_dimitrow@abv.bg

²Университет "проф. Асен Златаров", Бургас, Болгария
e-mail: imarkovska@abv.bg, cvetila@abv.bg

Керамические пигменты широко применяются в фарфоро-фаянсовом производстве для декорирования изделий, окрашивания масс и глазурей. Их получают в основном методом твёрдофазового синтеза при высоких температурах из химически чистых реагентов или отходов.

В пигментах наиболее распространенными носителями цвета являются хромофоры. Это атомы или атомные группы, обладающие способностью придавать тот или иной цвет веществам, в составе которых они находятся. Одной из наиболее полных является классификация, основанная на кристаллической структуре основной фазы. Согласно этой классификации пигментов, они могут быть шпинельными, виллемитовыми, гранатовыми, цирконовыми и др.[1]

Минерал виллемит $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ кристаллизуется в ромбической системе. При частичной замене ZnO на оксиды переходных элементов можно получить окрашенные пигменты со структурой виллемита. Эти пигменты стойки к действию температуры до 1200°C . В качестве керамических красок широко применяется виллемит с частичным замещением ZnO на MnO. Такие пигменты применяются для изготовления надглазурных и подглазурных красок большой интенсивности и чистоты окраски. В качестве минерализаторов в процессе синтеза пигментов используют оксиды щелочных металлов и борной кислоты. Это снижает значительно температуру синтеза виллемит-содержащих пигментов. [2,3]

Целью данной работы является синтез, характеристика и исследование виллемитовых керамических пигментов в системе $\text{MnO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$. Были выбраны следующие составы пигментов в системе $x\cdot\text{MnO}\cdot(2-x)\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$, где $x = 0.125, 0.250, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875$ и 1.00 . В синтезе использовали минерализатор NaF для снижения температуры синтеза. Материалами используемыми для синтеза являются MnO_2 , ZnO, $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и NaF. Сырьевой материал, используемый для введения в системы SiO_2 является $\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, т.к. он значительно более реакционноспособный, чем обычный кварцевый песок.

Самый важный момент, от которого зависит надежность технологии

и стабильность качества готового пигмента – это способ подготовки шихты. Подготовленная по рецепту шихта была гомогенизирована в планетарной мельнице Pulverizete 6 фирмы “FRITCH” сухим способом. Полученная масса подвергалась термической обработке в температурном интервале от 800°C до 1200°C (с шагом в 100°C) с задержкой при максимальной температуре – 1 час.

Полученные таким образом пигменты были исследованы с помощью рентгенофазового анализа аппаратом IRIS, электронного парамагнитного резонанса аппаратом BRUKER EMX, а цветовые координаты были сняты с помощью спектрального тинтометра Lovibont Tintometer RT100. Рентгенограммы синтезированного пигмента $0.375\text{MnO} \cdot 1.625\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ при разных температурах представлены на рис.1.

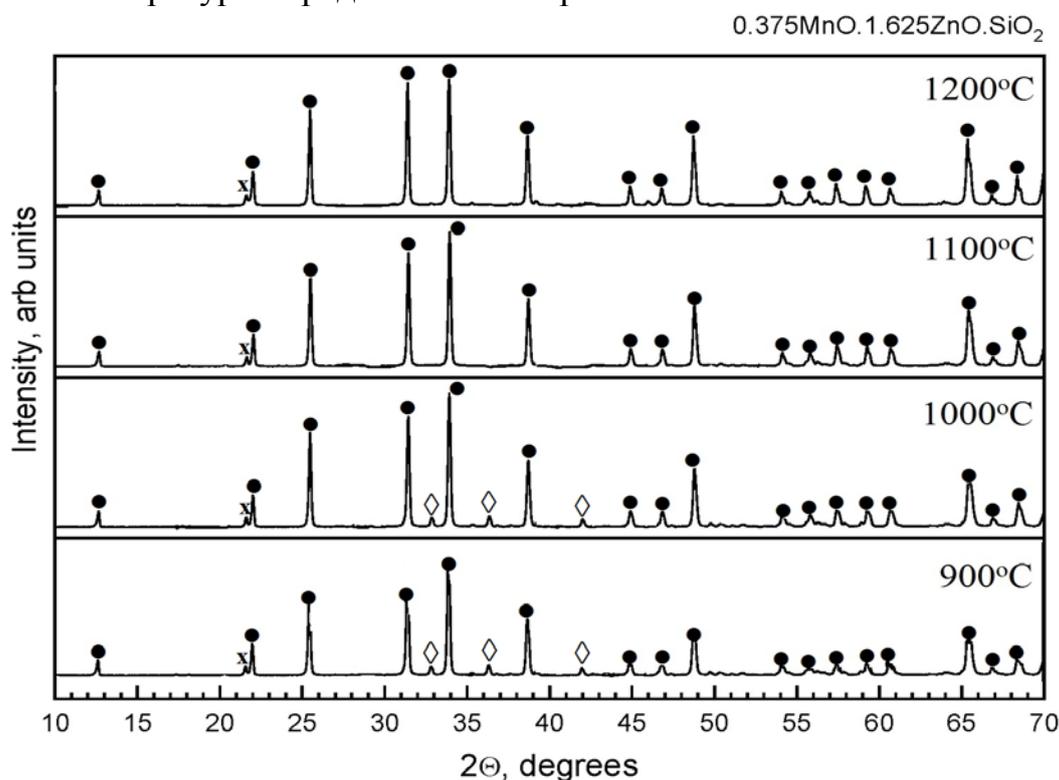


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированного пигмента $0.375 \cdot \text{MnO} \cdot 1.625 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ после термической обработки при разных температурах:

● - виллемит Zn_2SiO_4 , ◇ - гетеролит ZnMn_2O_4 , x - $\alpha\text{-SiO}_2$

Методом рентгенофазового анализа было подтверждено наличие следующих фаз в пигментах: виллемит Zn_2SiO_4 , - гетеролит (сложный оксид со структурой шпинели) ZnMn_2O_4 и α -кристобалит. Повышение температуры синтеза показывает увеличение интенсивности пиков виллемита за счет уменьшения интенсивности пиков гетеролита, которые исчезают при 1100°C. Оптимальная температура синтеза пигментов 1100°C.

ЭПР пигментов в системе $0.375 \text{ MnO } 1.625 \cdot \text{ZnO } \text{ SiO}_2$ измеряли в интервале температур 120–295K. Во всем интервале измерений

наблюдается симметричный сигнал формы Лоренца. Ширина линии слегка увеличилась с понижением температуры от 43,4 мТ до 46,6 мТ. G-фактор остается практически неизменным 2,02583 при 295К до 2,02691 при 120К.

Этот сигнал характерен для ионов Mn^{2+} , связанных с обменными магнитными взаимодействиями.

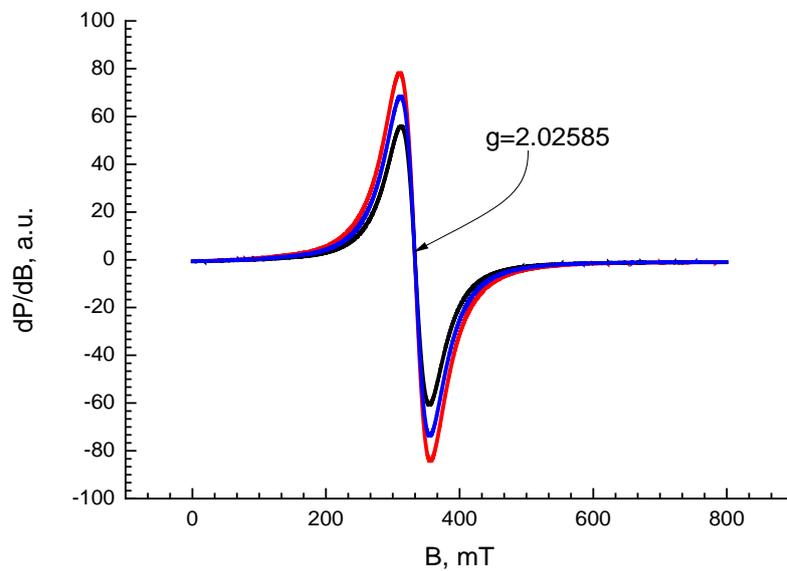


Рис. 2. ЭПР спектр пигмента при 295К (черная линия), 210К (синяя линия) и 120К (красная линия)

Цветовые координаты пигментов были определены в системе CIELab (рис.4): L^* - яркость; $L^* = 0$ - черный цвет; $L^* = 100$ - белый цвет; a^* - зеленый цвет(-)/ красный цвет(+); b^* - синий цвет(-)/ желтый цвет (+).

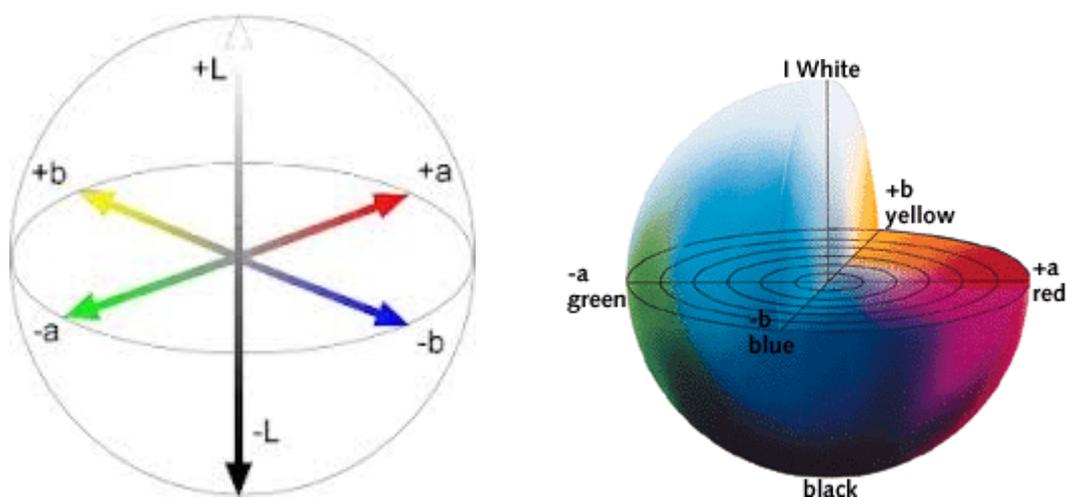
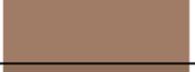
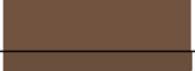


Рис. 3. Диаграмма цветности в системе CIELab

Таблица 2. Результаты определения цветовых координат пигментов после обжига при 1000°C

ПИГМЕНТ- обжиг 1000°C	ЦВЕТ	L*	a*	b*
0,125.MnO.1,875.ZnO.SiO ₂		77,08	4,85	12,70
0,250.MnO.1,750.ZnO.SiO ₂		64,94	8,60	20,39
0,375.MnO.1,625.ZnO.SiO ₂		51,49	11,60	22,89
0,500.MnO.1,500.ZnO.SiO ₂		54,74	10,71	17,05
0,625.MnO.1,375.ZnO.SiO ₂		49,65	10,10	16,78
0,750.MnO.1,250.ZnO.SiO ₂		42,42	9,87	15,82
0,875.MnO.1,125.ZnO.SiO ₂		38,19	9,77	15,66
1,00.MnO.1,00.ZnO.SiO ₂		35,72	9,02	15,17

Из представленных данных видно, что с увеличением концентрации MnO, значения цветовых координат первоначально возрастают до концентрации 0,375.MnO, а затем уменьшаются. Самый лучший пигмент по отношению красного цвета получился при составе 0,375.MnO.1,625.ZnO.SiO₂ - 1000°C, где количество красного цвета (+a*) составляет +11,60. С повышением температуры обжига и увеличением концентрации MnO светлота L* уменьшается.

В результате исследования подтверждается возможность получения коричневых марганец-виллемитовых пигментов. Присутствие минерала виллемит было доказано рентгенофазовым анализом. Оптимальная температура для синтеза пигментов 1100°C. Синтезированные пигменты могут использоваться для окрашивания керамических глазурей.

*Работа была выполнена при финансовой поддержке
РУ "Ангел Кънчев" проект 2018-ФРз-02*

Литература

1. Масленникова Г.Н., Пищ И.В., Керамические пигменты, Москва, Стройматериалы, 2009, 223с.
2. Седельникова М.Б., Погребенков В.М. Керамические пигменты на основе природных минералов, Стекло и керамика, 2002, №12, 10-13
3. Масленникова Г.Н., Фомина Н.П., Глебычава А.И. Марганецсодержащие виллемитовые пигменты с добавками минерализаторов, Стекло и керамика, 1975, №10, 26-28.

УДК 546.654

ФОРМИРОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ ГИДРОКСИДОВ ЛАНТАНА И ИТТРИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

Л.С. Сальникова, Е.М. Дубовикова, А.В. Быкова, В.Е. Кочурихин*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл.д.9. тел.(499)978 86 60, FAX (495) 609 29 64,
e-mail koch@mustr.ru*

Гидроксиды и получаемые из них оксиды лантана и иттрия являются перспективными материалами и находят широкое применение в современной технике. В силу сочетания высоких теплофизических характеристик и уникальных электронных и оптических свойств они используются при создании специальной керамики, химических источников тока, различных электронных устройств. Оксид иттрия является важным компонентом лазерного материала иттрий-алюминиевого граната (YAG). Они являются эффективными катализаторами ряда реакций органического синтеза и реакций дожигания автомобильных выбросов [1-4]. Различные области применения предъявляют различные требования к размерам частиц гидроксидов и оксидов лантана и иттрия и наличию в них пор. Это обстоятельство не учитывается при создании материалов на основе данных оксидов. В то же время величина удельной поверхности гидроксидов лантана и иттрия очень чувствительна к условиям осаждения. В литературе приводятся заметно различающиеся величины удельной поверхности осадка гидроксида лантана, получаемого в одинаковых условиях осаждения [2,4].

Можно ожидать, что на текстуру получаемого при химическом осаждении осадка гидроксида, кроме химической природы используемой для осаждения щелочи, могут влиять концентрация соли металла, величина рН при осаждении и время пребывания полученного осадка гидроксида в растворе до его выделения из раствора. Целью настоящей работы явилось изучение влияния перечисленных факторов на величину удельной поверхности осадка и формирование его пористой структуры.

Образцы для исследования получали следующим образом. К 200 мл раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ заданной концентрации при непрерывном перемешивании по каплям добавляли раствор NH_4OH концентрации 2М или 7,5М до установления необходимой величины рН. После этого осадки выдерживали в растворе в течение заданного времени и выделяли фильтрованием. Осадок на фильтре трижды промывали дистиллированной водой, а затем промывали ацетоном. Промытые осадки сушили на воздухе при температуре 80°C в течении 12 часов. Перечень

синтезированных образцов гидроксидов лантана и иттрия приведен в таблице 1.

Таблица 1. Условия осаждения и характеристики текстуры осадков гидроксидов лантана и иттрия

№	pH осаждения	c, моль/л	Время выдержки, час	A _{БЭТ} , м ² /г	A _{микро} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г
La(OH) ₃							
1	9	0,05	24	11,14	0,16	0,00062	0,092
2	9	0,05	72	8,11	-	-	
3	10	0,05	24	39,89	3,94	0,00155	0,328
4	10	0,05	24	30,77	4,05	0,00165	0,172
5	10	0,05	24	34,71	0,82	0,00050	0,338
6	10	0,05	48	25,82	-	-	0,240
7	10	0,05	24	36,96		-	0,344
8	10	0,1	24	26,34	-	-	0,295
9	10 C=7,5M)	0,1	24	9,94	1,40	0,0009	0,089
10	11	0,05	24	1,47		-	0,155
11	11	0,05	24	25,27		-	0,195
12	11	0,05	72	18,7	0,30	0,000153	
Y(OH) ₃							
13	9,5	0,02	48	54,8		0,00129	0,405
14	9,5(C=7,5M)	0,02	24	119,2		0,00981	0,628
15	9,5 (C=7,5M)	0,02	48	86,1		0,00488	0,488
16	9,5 (C=7,5M)	0,02	72	69,2		0,00328	0,328
17	9,5	0,1	24	42,4		0,00136	0,319
18	9,5 (C=7,5)	0,1	24	99,3		0,0025	0,451
19	9,5	0,15	48	21,5		-	0,0871
20	9,5 (C=7,5M)	0,2	24	2,3		-	0,016

Величину удельной поверхности и объем микро- и мезопор определяли из изотерм адсорбции азота. Измерения адсорбции азота проводили на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 фирмы Micromeritics при температуре 77,4 К. Перед измерением адсорбции образцы откачивали в течение 12 часов при температуре 573К. Величину удельной поверхности определяли по уравнению БЭТ в интервале относительных давлений 0,05-0,2. Изотермы адсорбции всех образцов имеют петли гистерезиса в интервале относительных давлений h выше 0,75, что свидетельствует о наличии в них мезопор. Объем микропор определяли по анализу t-кривых де-Бура [5], распределение пор по размеру

и величину объема мезопор проводили по методу ВЈН [6]. Величины удельной поверхности и объемы пор приведены в таблице 1.

Анализ приведенных в таблице 1 результатов показывает, что, несмотря на некоторый разброс данных, полученных в одинаковых условиях, можно сделать определенные заключения о влиянии условий получения на характеристики текстуры получаемых гидроксидов.

1. При уменьшении концентрации соли в исходном растворе величина удельной поверхности осажденного гидроксида увеличивается.

2. При увеличении времени пребывания осадка в растворе величина удельной поверхности убывает. Это свидетельствует о взаимодействии находящихся в растворе анионов соли и гидроксильных групп с образовавшимся осадком гидроксида металла.

3. Определенный из десорбционной ветви изотермы адсорбции объем мезопор включает заметный объем пространства между частицами, который уменьшается с уменьшением удельной поверхности из-за увеличения размеров частиц осадка. Поэтому можно считать, что частицы осадка не содержат заметного количества микро- и мезопор.

Литература

1. Wang L, Ma Y, Wang Y, Liu S, Deng Y . Catal Commun 12:1458–1462 (2011)
2. Me´ndez M, Carvajal JJ, Cesteros Y, Aguilo´ M, Di´az F, Gigue`re A, Drouin D, Marti´nez-Ferrero E, Salagre P, Formenti´n P, Pallare`s J, Marsal Dakhel AA Mater Chem Phys 102:266–270 (2007)
3. M. Me´ndez, J. J. Carvajal, L. F. Marsal, P. Salagre, M. Aguilo´, Di´az, P. Formenti´n, J. Pallare`s, Y. Cesteros, , J Nanopart Res (2013) 16 c. So-Jin Kim, Won-Kyu Han, Sung-Goon Kang, Min-Su Han, Young-Hun Cheong, Formation of lanthanum hydroxide and oxide via precipitation, Solid State Phenomena vol.135 (2008) c. 23-26.
4. Lippens B.C., de Boer J.H., J.Catalysis, 1965, v.4, 310
5. Barret E.P. et al. J. Am. Chem. Soc.. 1951, v.73, pp. 373-380

УДК 621.371 + 541.6

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

**А. Л. Марголин^{а*}, П. М. Недорезова^б, О. М. Палазник^б,
В. Г. Крашенинников^б, Т. В. Монахова^а,
А. Н. Клямкина^б, А. А. Попов^а**

^а *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4,*

** тел.: +79104514742, e-mail: AL-Margolin@yandex.ru*

^б *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4*

Полимерные нанокомпозиты с аллотропными формами углерода (фуллерен, графит, нанотрубки, графен) привлекают растущее внимание благодаря значительному улучшению их механических и электрических свойств. Особый интерес представляет графен, экстремально высокие прочность, тепло- и электропроводность которого дают возможность создания новых полимерных нанокомпозитов - высокопрочных, легких, теплостойких и функциональных, с улучшенными трибологическими и адгезионными характеристиками.

В данной работе для получения композитов изотактического ПП с фуллереном, графеном и высокодисперсным графитом (с удельной поверхностью 480 м²/г) использовали полимеризационное наполнение (полимеризация *in situ*) в среде жидкого пропилена в присутствии высокоэффективной гомогенной каталитической системы на основе *rac*-Me₂Si(2-Me-4PhInd)₂ZrCl₂, активированного MAO, или каталитической системы TiCl₄-Et₂AlCl. Полимеризация *in situ* позволяет получать композиты с высоким содержанием и равномерным распределением наполнителя по объему. Графеновые нанопластины (ГНП) получали по методике, в основе которой лежит окисление графита и его последующее химическое или термическое восстановление.

Характеристики полученных нанокомпозитов определены с помощью ДСК, электронного микроскопа, ИК-спектроскопии, ТГА, хемилюминесценции и поглощения кислорода. Показано, что частицы нанокремнезема в композитах приводят к повышению температуры кристаллизации, что указывает на нуклеирующую роль наночастиц в кристаллизации ПП. При этом энтальпии кристаллизации, как правило, уменьшаются. Снижение энтальпии плавления связано с тем, что

наночастицы затрудняют рост кристаллитов из-за взаимодействия между полимером и наполнителем. По данным о хемилюминесценции и окислении композитов сделан вывод, что защитное действие наночастиц углерода обусловлено их способностью вступать в реакцию с пероксильными радикалами ПП. В инертной среде защитное действие наночастиц углерода проявляется намного слабее, а каталитическое действие не наблюдается.

В широком температурном диапазоне (до 220°C) изучено термоокисление и разложение нанокompозитов с ГНП. Обнаружена корреляция между данными по ТГА и по поглощению кислорода при окислении композитов. При температурах ниже температуры плавления композита графен проявляет высокую эффективность в защите ПП от окисления при всех изученных концентрациях. При более высоких температурах защитное действие наблюдается лишь при низких концентрациях графена, а при больших проявляется его каталитическое действие. Показано, что при оптимальных концентрациях графена удается повысить термостойкость композитов на 60°C.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта
Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 18-33-00573 мол_а.*

НОВЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТОПЛИВАХ

Д.Ю. Марченко, А.А. Пархоменко, Е.А. Иванова, Д.А. Санджиева,
О.В. Кузнецова, Ю.Н. Зайцева, Е.В. Солодова, А.Г. Дедов

*ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1*

dedov.a@gubkin.ru

+7(499)-507-82-79

В настоящее время в связи с жесткими требованиями по содержанию суммарной серы к качеству бензинов экологического класса 5 часто возникает необходимость их оперативного внелабораторного контроля.

Одной из задач такого контроля является количественное определение суммарной серы, содержание которой согласно требованиям по классу Евро-5 не должно превышать 10 мг/кг. В качестве модельных соединений серы в нефтепродуктах мы использовали тиофен, бензтиофен, дибензтиофен, метилфенилсульфид и додекантиол. Для суммарного определения этих соединений мы впервые предложили твердофазные хромогенные аналитические реагенты (ТФАР) [1].



Рисунок 1 – Определение суммарной серы в углеводородном топливе
Содержание суммарной серы: 1 - отсутствует; 2 – 5 мг/кг; 3 - 10 мг/кг; 4 – 20

мг/кг

На их основе нами предложены индикаторные порошки и индикаторные трубки и создан тест-метод количественного определения серосодержащих соединений в нефтепродуктах, основанный на цветной реакции серосодержащих соединений с хромогенным реагентом – хлоранилом в составе ТФАР.

Для получения количественной информации о содержании образующихся окрашенных соединений на поверхности твердофазных реагентов нами использованы портативные устройства регистрации аналитического сигнала: отражательный спектрофотометр i1Pro и переносной светодиодный сканер Canon.

После ввода в компьютер и использования программной обработки цифровой графической информации, интенсивность полученного аналитического сигнала сопоставляется с данными о калибровке и определяется количественное содержание группы серосодержащих соединений, индивидуального вещества и суммарной органической серы.

Экспрессность получения результатов анализа (10 мин), а также интеграция с компьютером позволяют использовать предложенный подход для определения серосодержащих соединений в топливах непосредственно на месте отбора проб.

Разработанный нами метод определения серосодержащих соединений с использованием ТФАР позволяет за 10 минут определить (в различных вариантах использования ТФАР) до 4 мг/кг суммарной серы в виде серосодержащих органических соединений в бензинах и дизельных топливах. Он позволяет осуществлять анализ топлив непосредственно на месте отбора проб.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания “Ведущие исследователи на постоянной основе”, проект 4.6718.2017/6.7 (анкета 1422) и государственного задания в сфере научной деятельности, проект 10.5422.2017/БЧ.

Литература

- 1 Дедов А.Г., Марченко Д.Ю., Бегисова Л.Н. / Патент РФ 2649978 17.03.2017 Оpubл. 06.04.2018 Бюл. № 10

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВЕРМИКУЛИТА И СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ Cs-137 ИЗ ЖИДКИХ СОЛЕВЫХ СРЕД

**Н.П. Шапкин, Э.А. Токарь, А.И. Мацкевич,
И.Г. Тананаев, И.Г. Хальченко***

*Дальневосточный федеральный университет
Россия, 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8. Тел.: 8 (800) 555 0 888,
факс: 8 (423) 243 23 15, e-mail: khalchenko.ig@dvfu.ru*

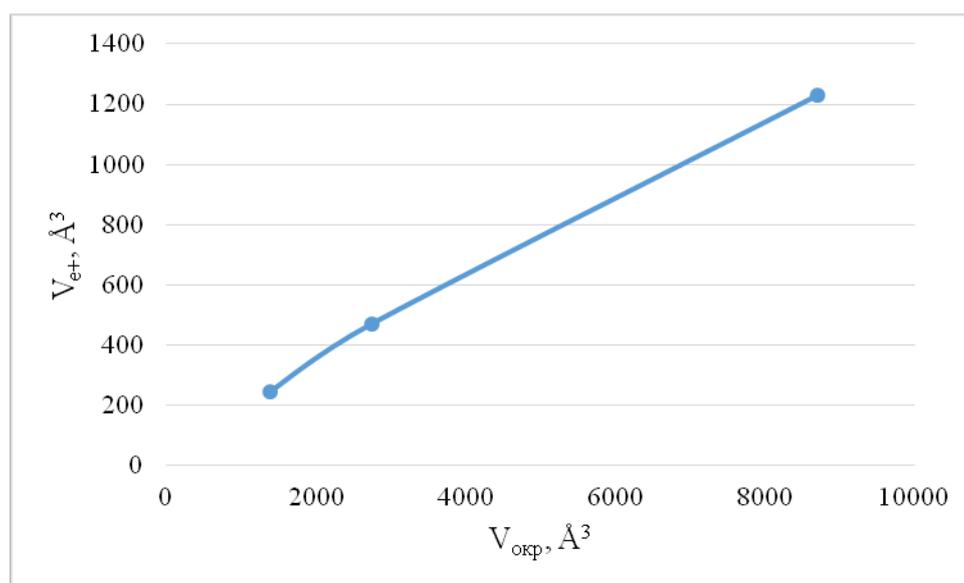
Удаление радиоактивного цезия из сточных вод предприятий атомной промышленности и других водных объектов, является важнейшей технологической задачей современности [1]. Эта задача может быть решена с помощью использования эффективных и высокоселективных сорбентов к которым можно отнести материалы, имеющие слоистую структуру [2], модифицированную ферроцианидами переходных металлов.

В работе был получен вермикулит, модифицированный ферроцианидом меди с последующей обработкой хитозаном. Предварительно природный вермикулит (образец 1) обрабатывали соляной кислотой, затем раствором аммиака осаждали на поверхность силиката ионы металлов, перешедшие в раствор, потом модифицировали вермикулит целлюлозой (образец 2). Далее обрабатывали композит раствором ферроцианида меди (образец 3) с последующим нанесением хитозана (образец 4). Состав и свойства образцов полученных композитов были исследованы физико-химическими методами: энергодисперсионной, ИК-спектроскопии, позитронно-аннигиляционной спектроскопии (ПАС), дифрактометрии, а также с помощью адсорбции азота при низкой температуре, адсорбции метиленового синего. Были определены удельная поверхность и внутренний объём, рассчитаны размеры областей когерентного рассеивания ($V_{окр}$) и площади поперечного сечения для всех образцов ($S_{окр}$). На основании данных ПАС рассчитаны удельные объёмы аннигиляций позитрона (V_{e^+}) и позитрония (V_{ps}), которые коррелировали с данными низкотемпературной адсорбции азота и с рассчитанными размерами областей когерентного рассеивания образцов.

№ обр азца	$S_{уд}$ м ² /Г, БЭТ	$V_{уд}$, см ³ /Г	$d_{пор}$, нм	V_{psUD} , ПАС	V_{e^+UD} , ПАС	$S_{окр}$, Å ²	$V_{окр}$, Å ³	a, мг/г	A_{max} Cs, мг/г
1	8,6	0,013	8,0	292,5	265,6	143,0	255055,0	3,6	0,1
2	225,0	0,225	4- 4,8	314,0	243,0	24,9	1389,0	120,1	12,0

3	161,5	0,148	3- 4,0	459,3	468,6	189,0	2741,0	105,0	247,0
4	76,9	0,330	5- 11,0	1318,6	1230,0	293,0	8702,0	115,0	669,0

Наблюдается прямая зависимость увеличения удельного объёма ловушки матрицы (V_{e+} , Å^3) от объёма когерентного рассеяния ($V_{окр}$, Å^3) для образцов 2-4:



На модельных растворах были исследованы сорбционные свойства модифицированных вермикулитов по отношению к ионам Cs в солевых растворах. На основании изотерм сорбции были определены величины максимальной сорбции композитов. Показано, что для образцов, модифицированных ферроцианидом меди и хитозаном, величина максимальной сорбции ионов Cs достигает 247 мг/г и 669 мг/г соответственно, при этом коэффициент распределения K для образцов 1 и 2 значительно отличается от значений K для образцов 3 и 4.

1. P.J. Kershaw, D. Mac Cubbin, K.S. Leonard. Continuing contamination of north Atlantic and arctic waters by Sellafield radionuclides. Sci. Total Environ. 237- 238 (1999). 119 – 132.

2. Xing Hong Fang, F. Fang, Chin Hai Lu, K. Zheng. Removal of Cs and Sr, Co^{2+} ions from the mixture of organic aqueous solution by zeolites. Nuclear engineering and technology 49 (2017). 556 – 561.

Секция 3.

НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОКРЫТИЯ И ПРОДУКТЫ

УДК 620.9, 544.6, 666.3

СИНТЕЗ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И РУТЕНИЯ С ЗАДАННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ: ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛАТРОХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Я.З. Волошин^{1,2,*}, В.М. Бузник², М.Г. Бугаенко², И.Г. Белая²,
Д.А. Санджиева², Е.В. Рогалева², И.А. Исаева¹, А.Г. Дедов^{1,2}**

¹ *Российский государственный университет нефти и газа
имени И. М. Губкина, Москва, Россия*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия, e-mail: voloshin@ineos.ac.ru*

Синтез клеточных комплексов железа, кобальта и рутения(II) (клатрохелатов [1]) с терминальными (поли)ароматическими группами был осуществлен по схемам 1 и 2, нуклеофильным замещением их моно-, ди- и гексахлороклатрохелатных предшественников под действием соответствующих арилалкилтиолят-анионов. Наличие таких терминальных групп позволило осуществить их эффективную иммобилизацию за счет сильной физической сорбции на поверхность катодного материала и соответствующих рабочих электродов. Для практического использования в водородной энергетике комплексы с электрохимической активностью или прекатализаторы могут быть иммобилизованы на поверхности соответствующего рабочего электрода: их монослои, адсорбированные на поверхность катодного материала с большой площадью поверхности, образуют модифицированные электроды, подходящие для электрокаталитического получения водорода.

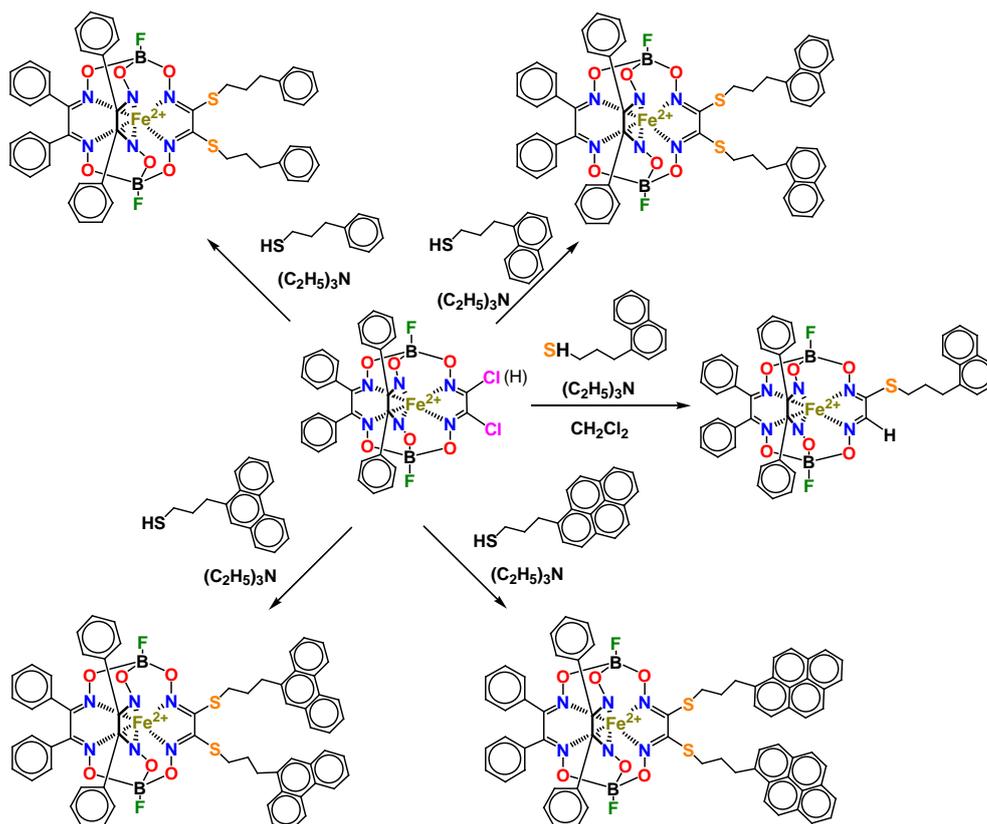


Схема 1

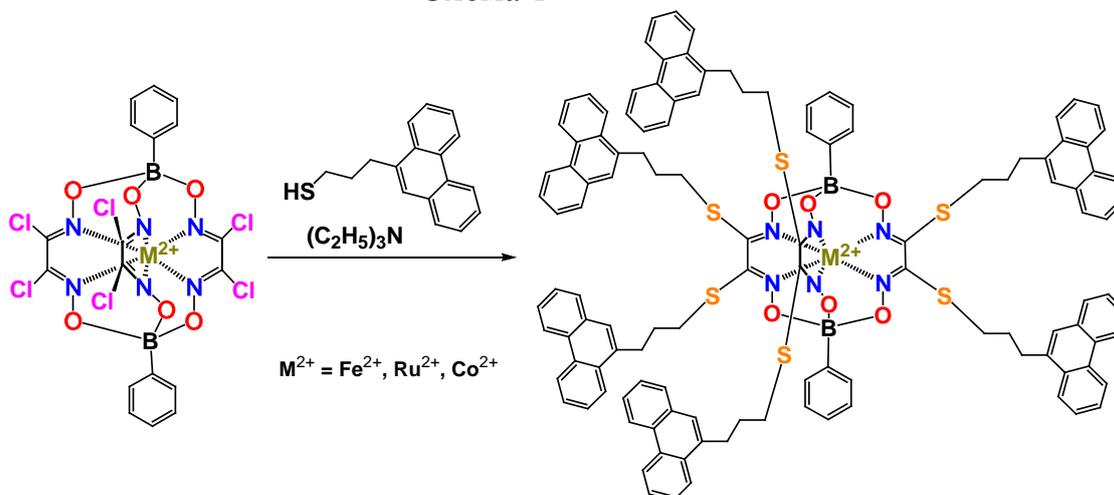


Схема 2

При этом, углеродные материалы наиболее оптимальны из-за их химической инертности и высокой электронной проводимости. Количественные данные о физической адсорбции клатрохелатов железа(II) ($n = 1 - 6$), а также гексафенантренильных комплексов кобальта и рутения(II), на активированном угле(АУ) и восстановленном оксиде графена (ВОГ) были изучены [2, 3] методом ЭСП; изотермы адсорбции Ленгмюра использовались для расчета констант адсорбционного равновесия K . Наблюдаемые изменения свободной энергии Гиббса характерны для процессов физической адсорбции за счет супрамолекулярных взаимодействий. Предельная адсорбция

клатрохелатов железа(II) на АУ уменьшается с увеличением числа полиароматических групп в молекуле, тогда как в случае ВОГ она увеличивается. Величина К для АУ также уменьшается с ростом числа заместителей, тогда как в случае ВОГ её максимальная величина наблюдалась для дизамещенного комплекса железа(II). Следовательно, физическая адсорбция этих клатрохелатов является структурно-зависимым процессом, на который сильно влияет число функционализирующих заместителей: в случае комплекса железа (II) с двумя фенантренильными заместителями, его супрамолекулярное связывание с поверхностью АУ выше, что указывает на более высокую энергию адсорбции, а его гексафункционализованный аналог образует более устойчивые супрамолекулярные ансамбли на поверхности ВОГ. Этот эффект объясняется наличием клинообразных пор в макроструктуре графена, размер и форма которых благоприятны для физической адсорбции объемных молекул клатрохелата с шестью фенантренильными группами, в то время как мезопоры АУ благоприятны для адсорбции дифункционализованного комплекса железа(II). Имобилизованные на углеродные материалы клатрохелаты этих металлов (Схема 3) были

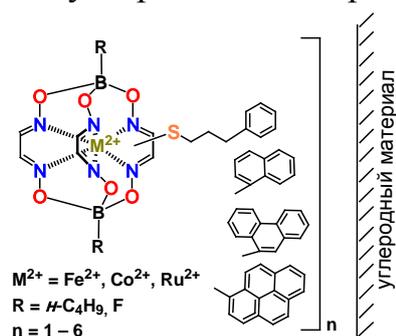


Схема 3

протестированы в полупромышленных генераторах водорода (электролизерах воды), показав высокую электрокаталитическую активность в реакции $2H^+/H^+$. Нами были протестированы образцы электродных материалов на основе углеродной бумаги с иммобилизованным клатрохелатным комплексом железа(II), содержащим шесть терминальных фенантренильных групп,

изучены вольтамперные характеристики электролизера воды с мембранно-электродными блоками (МЭБ) на основе этих образцов, а также таковые на основе аналогичного Pt-содержащего катодного материала как контроля. Характеристики МЭБ на основе клатрохелатсодержащих электродов близки между собой и напряжение электролиза незначительно выше, чем у Pt-содержащего катода. Таким образом, полученные клатрохелатсодержащие углеродные материалы являются перспективными для использования в полупромышленных электролизерах воды, а также в топливных элементах.

Основные результаты получены при поддержке РФФ (грант 17-13-01468). Нарботка образцов клатрохелатов была осуществлена в рамках проекта РФФИ (грант 18-03-00675). А.Г.Д. также благодарит за финансовую поддержку Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания 4.6718.2017/6.7 (анкета 1422).

Литература

- [1] Y.Voloshin, I.Belaya, R.Krämer // Cage metal complexes: clathrochelates revisited // Springer. 2017
- [2] O.A.Varzatsky, D.A.Oranskiy, S.V.Vakarov, N.V.Chornenka, A.S.Belov, A.V.Vologzhanina, A.A.Pavlov, S.A.Grigoriev, A.S.Pushkarev, P.Millet, V.N.Kalinichenko, Y.Z.Voloshin, A.G.Dedov // Int.J.Hydr.Energy. 2017. V.42. P. 27894 – 27909
- [3] O.A.Varzatsky, N.V.Chornenka, A.S.Belov, S.A.Grigoriev, A.S.Pushkarev, P.Millet, V.N.Kalinichenko, Y.Z.Voloshin, I.G.Belaya, M.G.Bugaenko, A.G. Dedov // Electrochimica Acta. 2018. V. 269. P. 590–609

УДК 541 (127 + 64)

ОСОБЕННОСТИ ФОТО- И ТЕРМООКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИАМИДА

Н.В. Воронцов^{1,2*}, А.Л. Марголин², А.А. Попов^{1,2}, Т.В. Монахова²

¹ *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Стремянный переулок, 36. 117997, Москва, Россия*

* *тел.: +79165237532, e-mail: nikolayvorontsov1993@gmail.com*

² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, ул. Косыгина, 4. 119991, Москва, Россия*

Сплавы полимеров составляют треть мирового производства полимеров. Они представляют наиболее экономичный способ модификации свойств полимеров и получения материалов с желаемыми свойствами. В данной работе получены и изучены сплавы крупнотоннажного полимера, изотактического полипропилена (ПП), со смешанным алифатическим полиамидом 6/66 (ПА) в диапазоне 0-50 мас.% па. Целью работы является создание новых полимерных материалов с повышенной реакционной способностью. Это нужно чтобы повысить разлагаемость полимера в естественных условиях под действием света и других факторов окружающей среды, и уменьшить загрязнение окружающей среды полимерными отходами.

Объектами исследования являлись композиты на основе изотактического ПП (марка 01030 Каплен (ТУ 2211-015-00203521) ОАО «Газпромнефть-Московский НПЗ») с 5, 10, 20, 30, 40, 50 мас.% ПА (марка 6/66-4, ООО «Анид», г. Екатеринбург). Компаундирование полимеров осуществлялось на смесителе типа Брабендер (ИХФ РАН) при $190 \pm 2^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона с последующим прессованием плёнок толщиной 100-130 мкм. Фотоокисление проводили под действием УФ лампы ОКУФ-5М с длиной волны 254 нм. После кратковременного облучения плёнок на воздухе при комнатной температуре измеряли интенсивность хемилюминесценции на хемилюминометре СНК-7. Интенсивность хемилюминесценции, которую измеряли сразу после выключения света, характеризовала скорость фотоокисления в момент выключения света. Из зависимости затухания интенсивности хемилюминесценции от времени в темноте после облучения определяли константу скорости гибели пероксильных радикалов в исследуемых композитах. Термоокисление композитов в кинетическом режиме при температуре 130°C изучали по поглощению кислорода при давлении кислорода 300 торр и по накоплению карбонильных групп при окислении на воздухе. Теплофизические

характеристики композитов (температуры и энтальпии плавления и кристаллизации) измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре Netzsch DSC 214.

Ранее было показано, что скорость фотоокисления композитов при комнатной температуре существенно выше аддитивной и значительно возрастает с увеличением содержания ПА до 30-40 масс.%, а при дальнейшем увеличении содержания ПА уменьшается. В данной работе обнаружено, что зависимость скорости термоокисления композитов при 140°C от содержания ПА отличается от низкотемпературного фотоокисления: максимальная скорость термоокисления падает с увеличением содержания ПА.

Методом ДСК изучена структура композиций ПП в зависимости от состава до и после термоокисления. Обнаружены глубокие структурные изменения в композитах при термоокислении: уменьшаются температуры плавления и кристаллизации, увеличиваются энтальпии плавления, в целом уменьшается энтальпия кристаллизации, при большом содержании ПА наблюдаются признаки ослабления взаимодействия между фазами ПП и ПА в окисленных полимерах. Эти явления указывают на процессы отжига и деструкции в макромолекулах при термоокислении.

Исследована надмолекулярная структура композиций ПП-ПА, показан переход из дисперсного распределения ПА в ПП при низком содержании ПА в образование продолженной структуры полиамида при 30% ПА (сетка в сетке), с чем связано изменение физико-механических свойств композитов.

Полученные результаты открывают перспективы направленного повышения реакционной способности ПП и ПА, необходимой для их разложения в естественных условиях.

ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ МАКРОЦИКЛЫ – НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С НАСТРАИВАЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

Ю. Г. Горбунова^{a,b}

^a*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, д. 31, корп.4, Москва, 119071, Россия*

^b*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, д. 31, Москва, 119991, Россия*

В докладе приводится обзор современных данных по направленному синтезу, фотофизическим свойствам и возможностям применения тетрапиррольных соединений и гибридных материалов на их основе с целью получения фотосенсибилизаторов для антимикробной фотодинамической терапии, противораковых препаратов, новых типов материалов для преобразования энергии. Особое внимание будет уделено методам пост-синтетической модификации макроциклов и настраивания их свойств с помощью внешних факторов.

В докладе будут использованы как данные, полученные в научной группе автора доклада, так и современные материалы различных международных групп, работающих по этим направлениям в мире.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 14-13-01373-П.

БИОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСКИ АКВАТОРИЙ ОТ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ.

**Х.С. Джабраилова¹, Е.А. Иванова¹, Е.С. Лобакова²,
Р.Ф. Идиатулов¹, Т.Н. Шапиро², Д.А. Санджиева¹, Г.А. Дольникова²,
Ю.Н. Зайцева¹, Е.В. Солодова¹, Д.Ю. Марченко¹, А.Г. Дедов¹**

*1. ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1+7(499)-507-82-79,
dedov.a@gubkin.ru*

*2. Биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
119234, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12.*

Аварийные разливы нефти и нефтепродуктов (Н и НП) регулярно происходят на объектах нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, а также при транспортировке Н и НП как в России, так и во всем мире. Антропогенному загрязнению Н и НП подвержены в той или иной степени все категории природных вод: континентальные поверхностные и подземные, воды морей и океанов. Разливы Н и НП приводят к серьезным негативным экологическим, экономическим и социальным последствиям. Экологические последствия при этом носят трудно учитываемый характер, поскольку попадание Н и НП в водоемы нарушает многие естественные процессы, существенно изменяет условия обитания всех видов живых организмов водоема и прибрежной полосы. Накопление Н и НП в биомассе, в свою очередь, вызывает рост заболеваемости населения, проживающего в районах нефтеразливов. Существующие на сегодняшний день методы ликвидации аварийных разливов Н и НП включают в себя несколько последовательных стадий и часто непротиворечивы с экологической точки зрения. Поэтому разработка материалов и методов для быстрой и безопасной ликвидации последствий аварийных нефтеразливов является актуальной задачей.

Целью настоящей работы является создание полимерных биоконкомпозитных материалов (ПБКМ) для безопасной ликвидации последствий аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на акваториях.

Для решения поставленной задачи нами были синтезированы ПБКМ на основе сополимера акрилонитрила и метилметакрилата (СПАН) с инкорпорированными биогенными наполнителями растительной природы (ламинария, свекольный жом, комбикорм) и иммобилизованными ассоциациями бактерий-деструкторов углеводов *Sphingobacterium multivorum* + *Stenotrophomonas maltophilia* и *Sphingobacterium mizutaii* + *Rhodococcus erythropolis*, выделенных из зараженного моторного топлива.

Высокая активность ПБКМ в очистке поверхности водоема обеспечивается за счет эффективного функционирования всех трех его составляющих компонентов: полимерной матрицы, биогенного наполнителя и ассоциаций бактерий-деструкторов углеводов. Роль полимерной матрицы в составе ПБКМ состоит в сорбции Н и НП с поверхности акватории, обеспечения иммобилизации бактерий-деструкторов углеводов. Растительный наполнитель позволяет обеспечить иммобилизованные бактерии-деструкторы углеводов необходимыми биогенными элементами для их роста и развития, а также создает для них условия обитания на полимерной матрице, близкие к естественным. Иммобилизованные бактерии-деструкторы углеводов ведут процесс биодegradации углеводов Н и НП.

Было проведено исследование активности синтезированных ПБКМ на основе СПАН - свекольный жом - ассоциация бактерий *Sphingobacterium multivorum* + *Stenotrophomonas maltophilia* и СПАН - свекольный жом - ассоциация бактерий *Sphingobacterium mizutaii* + *Rhodococcus erythropolis* в процессах биодegradации модельной смеси, содержащей морскую воду, *n*-, *изо*- и *цикло*алканы, алкены и ароматические соединения. Было показано, что ПБКМ на основе СПАН-свекольный жом 25%, - *Sphingobacterium multivorum* + *Stenotrophomonas maltophilia* проявил более высокую активность в процессах биодegradации как *n*-, *изо*-, *цикло*алканов, алкенов так и ароматических соединений, превышавшую 60% в течение 21 суток для всех углеводов.

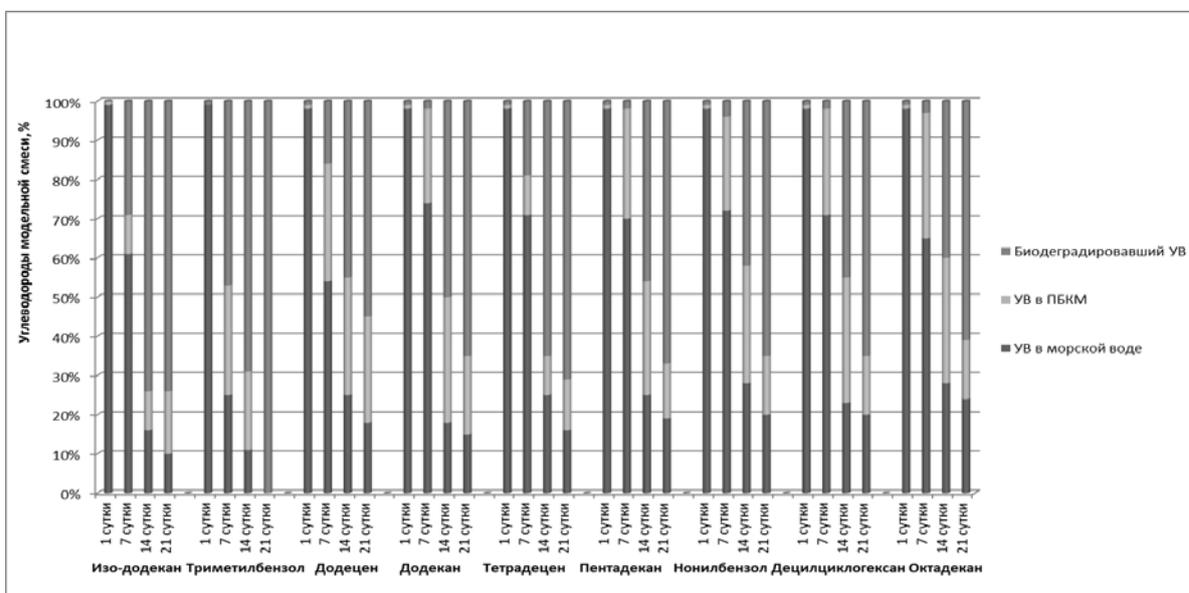


Рисунок 1 – Биодegradация углеводов модельной смеси ПБКМ на основе СПАН-свекольный жом 25%, - *Sphingobacterium multivorum* + *Stenotrophomonas maltophilia*

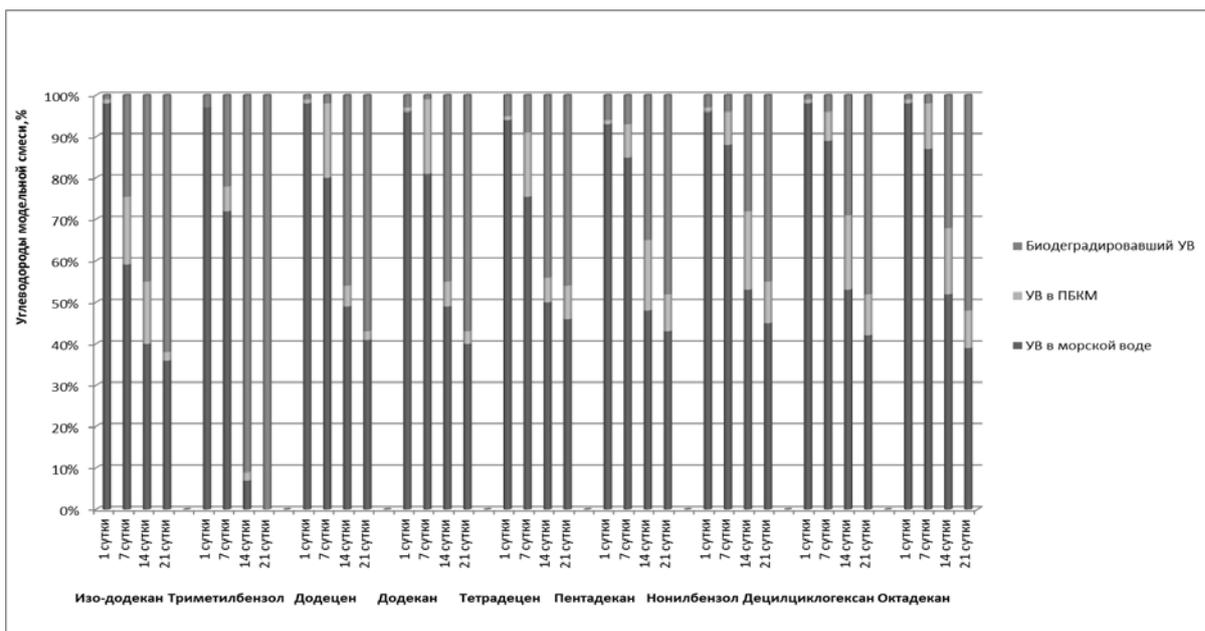


Рисунок 2 – Биодергазация углеводородов модельной смеси ПБКМ на основе СПАН-свекольный жом 25%, *Sphingobacterium mizutaii* + *Rhodococcus erythropolis*

Таким образом, были созданы ПБКМ, способные сорбировать Н и НП с поверхности акваторий и одновременно внутри себя перерабатывать их до экологически безопасных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках реализации научного проекта № 18-29-05067 «Создание и исследование биокomпозитных материалов нового поколения для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов на акваториях и очистки сточных вод в различных климатических зонах», а также Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания «Ведущие исследователи на постоянной основе», проект 4.6718.2017/6.7 (анкета 1422) и государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 10.5422.2017/БЧ.

Литература

1. Dedov A.G., Ivanova E.A., Sandzhieva D.A., Kashcheeva P.B., Buznik V.M., Lobakova E.S., Kirpichnikov M.P., Ishkov A.G. New materials and ecology: biocomposites for aquatic remediation // Theoretical Foundations of Chemical Engineering 2017. Т. 51. № 4. С. 617-630.
2. Lobakova E., Vasilieva S., Dolnikova G., Chekanov K., Kirpichnikov M., Kashcheeva P., Ivanova E., Idiatulov R., Buznik V., Dedov A. New bio-hybrid materials for bioremoval of crude oil spills from marine waters // International Biodeterioration & Biodegradation. 2016. Т. 108. С. 99-107.
3. Патент РФ № 2528863; опубл. 20.09.2014. Бюл. № 26.

ФТАЛОЦИАНИНАТО- И ПОРФИРИНАТОКЛАТРОХЕЛАТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

С.В. Дудкин^{1*}, А.С. Белов¹, Е.Г. Лебедь¹, Г.Е. Зелинский¹,
А.С. Чуприн¹, Я.З. Волошин^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, 119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, д.28,
sdudkin@ineos.ac.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук, Москва, Россия

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) и их псевдомакробициклические аналоги являются представителями класса координационных соединений с уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными характеристиками [1].

Ди- и тритопные макробициклические диоксиматные комплексы железа(II) – производные фталоцианинатов (6 - 8) [2, 3] (схема 1) и порфиринов (9 - 12) (схема 2) [4] циркония и гафния(IV) были получены с высокими выходами переметаллированием их триэтилсурьмасодержащих предшественников (3 – 5, 13) с использованием Льюисовской кислотности фталоцианинатов и мезо-тетрафенилпорфиринов циркония и гафния(IV), соответственно.

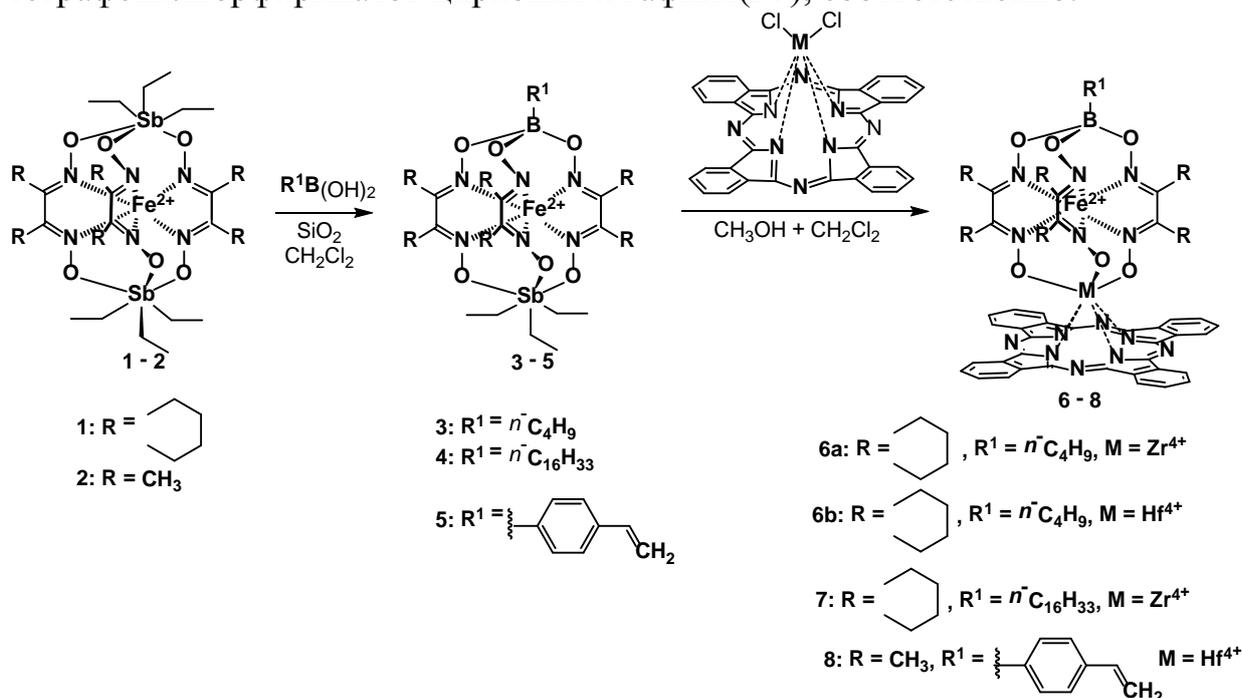


Схема 1

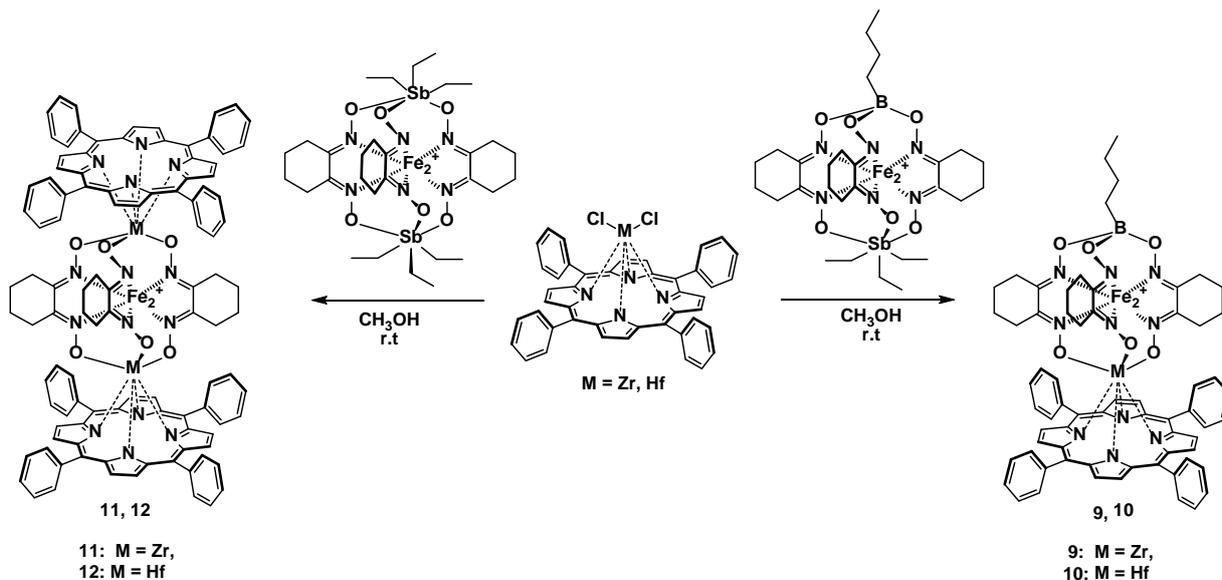


Схема 2

Используя аналогичный синтетический подход по схеме 3, были получены полядерные (псевдо)макробициклические трис-пиридилоксиматы железа и никеля(II) – производные фталоцианинатов (**14** – **17**) [5] и порфиринов (**18, 19**) циркония и гафния(IV).

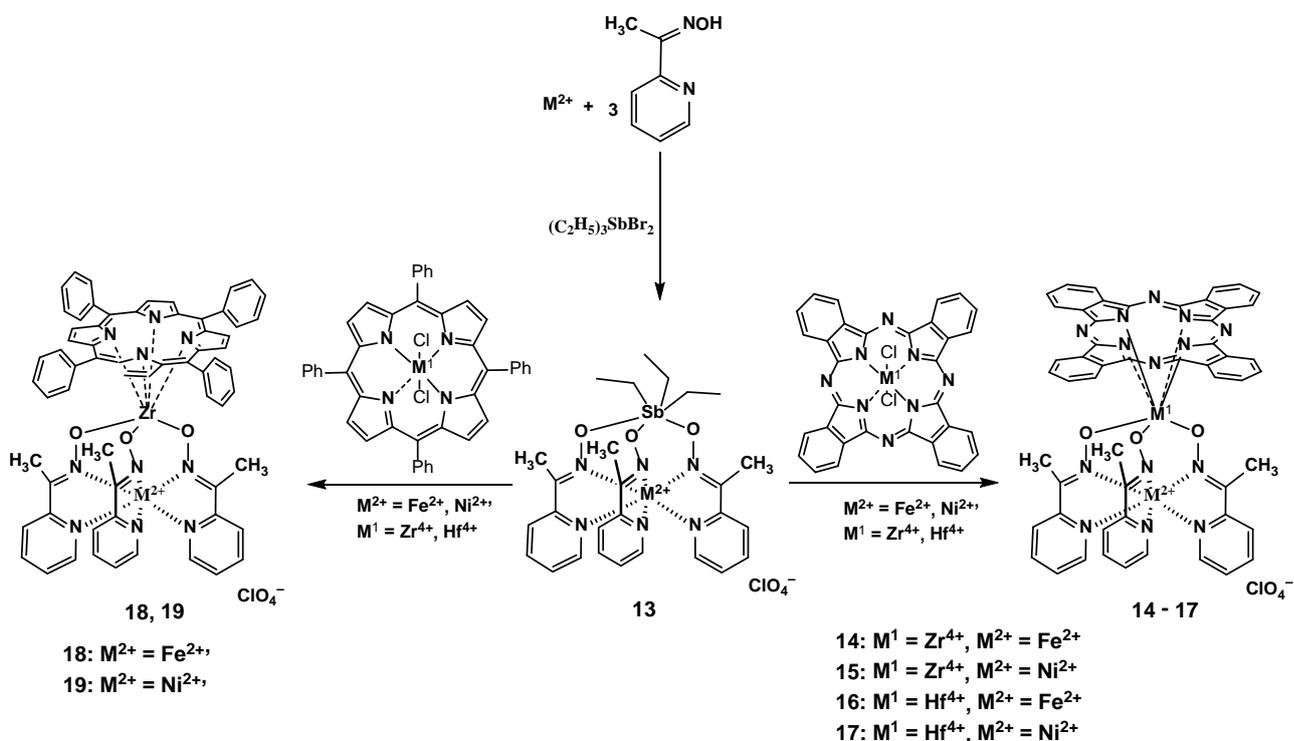


Схема 3

Состав и строение новых биядерных гибридных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, ИК, полядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а

также методом РСА; были также изучены их редокс- и физико-химические свойства.

Синтез клеточных комплексов был выполнен при финансовой поддержке РФФ (грант №16-13-10475). Спектральная и структурная характеристика и электрохимические исследования были выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00368).

Литература

- [1] Voloshin, Y.; Belaya, I.; Krämer, R. *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*. Springer, 2017.
- [2] Voloshin Y.Z., Varzatskii O.A., Korobko S.V., Chernii V.Y., Volkov S.V., Tomachynski L.A., Pehn'o V.I., Antipin M.Yu., Starikova Z.A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 822-824.
- [3] Zelinskii G.E., Dudkin S.V., Chuprin A.S., Pavlov A.A., Vologzhanina A.V., Lebed G.E., Zubavichus Ya.V., Voloshin Ya.Z. *Inorg. Chim. Acta.* **2017**, *463*, 29-35.
- [4] Dudkin S.V., Erickson N.R., Vologzhanina A.V., Novikov V.V., Rhoda H.M., Holstrom C.D., Zatsikha Yu.V., Yusubov M.S., Voloshin Ya.Z., Nemykin V.N. *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 11867-11882.
- [5] Dudkin S.V., Belov A.S., Nelyubina Yu. V., Savchuk A.V., Pavlov A.A., Novikov V.V., Voloshin Ya.Z. *New. J. Chem.* **2017**, *41*, 3251-3259.

УДК 620.9, 544.6, 666.3

**ПОЛУЧЕНИЕ РЕБЕРНО-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ
ТРИСДИОКСИМАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II)
НУКЛЕОФИЛЬНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ С НИЗКОАКТИВНЫМИ
ТЕРМИНАЛЬНО-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ АМИНАМИ –
ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОРОВ, ИХ
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

**Г.Е. Зелинский^{1,*}, И.П. Лимарев¹, Е.Г. Лебедь¹,
А.В. Вологжанина¹, Я.З. Волошин^{1,2}**

¹ *Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия, e-mail: voloshin@ineos.ac.ru*

Клеточные комплексы металлов (клатрохелаты [1]) с биоревалентными и реакционноспособными терминальными группами, проявляющие ингибиторную активность в транскрипционных системах нуклеиновых кислот и влияющие на процессы фибриллообразования в ряде биологических систем, интенсивно изучаются в качестве т.н. «топологических лекарств» – предшественников противовирусных, противоопухолевых и антифибриллогенных лекарственных препаратов. Наиболее широко используемым методом реберной функционализации трис-диоксиматных макробициклических соединений этого типа является нуклеофильное замещение их галогеноклатрохелатных предшественников, приводящее к комплексам с заданными реакционной способностью и физико-химическими свойствами и являющееся, тем самым, универсальным инструментом для направленной функционализации клеточных комплексов, приводящим к таковым с заданными структурой и свойствами. Одним из главных факторов успеха в этом случае является выбор подходящего реакционноспособного макробициклического предшественника и условий проведения реакций. Вместе с тем, такое замещение имеет ряд ограничений обусловленных химической природой (а, следовательно, и реакционной способностью) соответствующих нуклеофильных агентов. В случае пространственно-незатрудненных алифатических аминов и тиолят-ионов, такие реакции протекают легко и с высокими выходами. В частности, моно-, ди- и гексаахлороклатрохелаты железа(II) являются макробициклическими предшественниками большого числа клатрохелатов, полученных нуклеофильным замещением реакционноспособных атомов хлора в их реберных фрагментах [2]. Их замещение под действием первичных и вторичных, алифатических и алициклических аминов протекает селективно и, в значительной степени,

зависит от условий проведения реакций, типа нуклеофильного агента, а также от природы клатрохелатного предшественника и растворителя [2]. Напротив, в случае ароматических и вторичных аминов, а также кислородсодержащих нуклеофилов, требующих присутствие сильных оснований для генерации соответствующих нуклеофильных частиц, наблюдались побочные процессы полной деструкции клатрохелатного остова предшественников.

Поэтому нуклеофильное замещение в случае низконуклеофильных незамещенных ароматических аминов и таковых с электроакцепторными заместителями удалось провести [3] в присутствии низкоосновных амидов кадмия(II) как промоторов этой реакции.

Нами было систематически изучено постадийное нуклеофильное замещение моно-, ди- и гексахлороклатрохелатов железа(II) под действием пропаргиламина, морфолина и диметиламина как *N*-нуклеофилов.

Нуклеофильным замещением под действием избытка пропаргиламина по схеме 1 были получены монопропаргиламинный и тетрапропаргиламинный клеточные комплексы, а также их ранее описанный диаминовый аналог.

Молекулярная структура монопропаргиламинного макробициклического комплекса железа(II), установленная методом РСА, показана на рис. 1. Инкапсулированный ион железа(II) находится в его центре FeN_6 -координационного полиэдра, имеющего геометрию, промежуточную между тригональной призмой (угол искажения $\varphi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой ($\varphi = 60^\circ$).

Монохлороморфолинатный клеточный комплекс железа(II) был получен по схеме 2 взаимодействием дихлороклатрохелатного предшественника с морфолином как *N*-нуклеофилом: только один из двух атомов хлора этого макробициклического предшественника претерпел нуклеофильное замещение при использовании избытка этого вторичного алифатического амина. Дальнейшая функционализация полученного морфолинсодержащего монохлороклатрохелата железа(II) (по схеме 2) была проведена в пропаргилаmine, как растворителе и реагенте одновременно, приводя к гетерофункционализированному пропаргиламинморфолинатному клеточному комплексу.

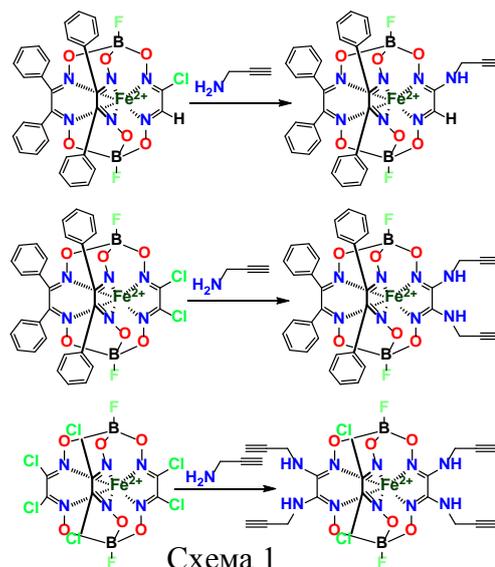


Схема 1

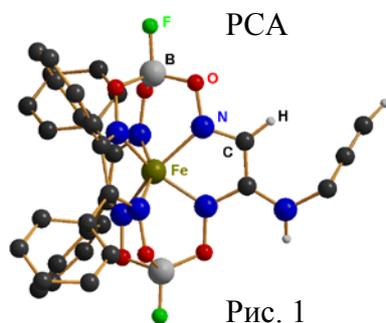


Рис. 1

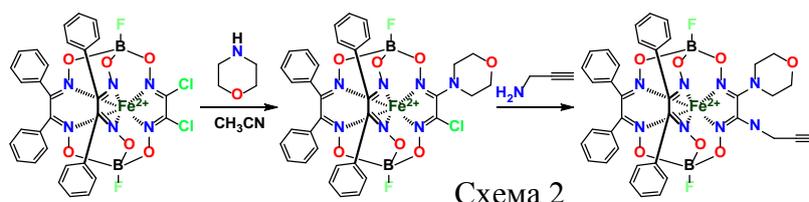


Схема 2

Монохлоромонодиэтиламинный макробициклический комплекс железа(II) был получен по схеме 3 в ацетонитриле под действием вторичного алифатического амина – диэтиламина – как *N*-нуклеофила. Дальнейшее нуклеофильное замещение этого комплекса в ДМФА как высокодонорном растворителе под действием избытка пропаргиламина привело к монорегульно-функционализированному диаминоклатрохелату с неэквивалентными реберными заместителями.

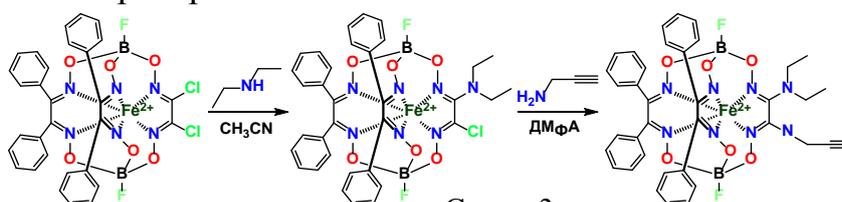


Схема 3

Полученные реберно-функционализированные пропаргиламинные клеточные комплексы железа(II) являются перспективными макробициклическими предшественниками, способными к дальнейшей функционализации с использованием реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения (т.н. «клик»-реакций [4]), приводящих к клатрохелатам с биорелевантным фармакофорными и флуоресцентными реберными заместителями, которые пригодны для биохимических исследований и биологического скрининга. Синтезированные новые соединения были наработаны в количествах, необходимых для первичного биологического скрининга и дальнейшей функционализации с использованием «клик»-реакций.

Данные физических и физико-химических методов исследования, а также РСА, были получены в рамках выполнения проекта РФФ 16-13-10475. Синтез клатрохелатов был осуществлена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-03-00675).

Литература

- [1] Y.Voloshin, I.Belaya, R.Krämer // Cage metal complexes: clathrochelates revisited // Springer. 2017
- [2] G.E. Zelinskii, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, A.A. Pavlov, V.V. Novikov, O.A. Varzatskii, Y.Z. Voloshin // Inorg.Chim.Acta. 2016. V. 448. P. 7–15
- [3] O.A. Varzatskii, Y.Z. Voloshin, S.V. Korobko, S.V. Shulga, R.Krämer, A.S. Belov, A.V. Vologzhanina, Y.N. Bubnov // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 3431–3438
- [4] A.S. Belov, A.I. Prihod'ko, V.V. Novikov, A.V. Vologzhanina, Y.N. Bubnov, Y.Z. Voloshin // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. P. 4507–4514

УДК 541.15

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕЛОМЕРОВ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
ГРУППАМИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
ЗАЩИТНЫХ ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ И
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Д.П. Кирюхин^{1,2}, Г.А.Кичигина¹, П.П. Куш^{1,2}, А.С.Локтев²,
А.С.Митиненко², И.Е.Мухин², А.Г.Дедов²**

¹ *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

² *Российский государственный университет нефти и газа
имени И. М. Губкина, Москва, Россия*

Политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладая комплексом уникальных свойств (высокая термостойкость, уникальная химическая стойкость, низкий коэффициент трения, гидрофобность, атмосферная стойкость, отсутствие старения, негорючесть и др.), нашел широкое практическое применение. Однако его нерастворимость практически во всех известных растворителях существенно ограничивает возможности применения, усложняет технологию создания фторполимерных композиций и защитных покрытий. Нерастворимость ПТФЭ связана с высокой молекулярной массой и особенностями молекулярного и супрамолекулярного строения промышленного продукта (тефлон, фторопласт-4), поэтому в последнее время значительное внимание уделяется синтезу низкомолекулярных фторсодержащих полимеров, которые позволили бы, используя растворные технологии, создать материалы и покрытия со свойствами близкими для ПТФЭ. Одним из возможных способов решения перечисленных выше проблем является использование радиационно-инициированной теломеризации ТФЭ, которая позволяет получать низкомолекулярные растворимые теломеры с заданными концевыми группами.

Синтезированные радиационно-химическим способом растворы теломеры использованы для разработки новой технологии изготовления стеклополимерного композиционного материала. Показано, что при содержании всего нескольких процентов вводимого фторполимера, композит приобретает свойства тефлона по гидрофобности, термостойкости, устойчивости к воздействию агрессивных сред. Существующие на рынке, весьма ограниченные по масштабам производства стеклополимерные композиты с фторопластовым связующим содержат в своей структуре до 70-80% фторопласта. Предлагаемая новая технология характеризуется низкой себестоимостью производимого композита и простотой его изготовления за счет

исключения из схемы производства дорогостоящих и энергозатратных традиционных для производств фторопластовых изделий операций спекания порошковых масс фторопласта.

Одним из главных недостатков большинства волокнистых керамических теплоизоляционных и теплозащитных материалов, в том числе и ТЗМК, является их высокая гидрофильность, обусловленная их строением (высокая пористость) и химическим составом (оксиды кремния, алюминия и др.), которая нивелирует их теплозвукоизоляционные и эксплуатационные свойства при использовании таких материалов в экстремальных условиях (низкие температуры, повышенная влажность). Перспективность использования теломеров обусловлена, прежде всего, тем, что их жидкофазное состояние существенно облегчает их применение, поскольку позволяет использовать традиционные жидкофазные способы нанесения покрытий (пульверизация, пропитка, нанесение кистью и др.), снимаются ограничения, связанные с нерастворимостью фторопластов, обладающих уникальными свойствами.

Синтезированы теломеры ТФЭ с различными концевыми функциональными группами и длиной тетрафторэтиленового блока в растворителях различной химической природы - этилацетате, пентафторхлорбензоле, трифтортрихлорэтаноле (фреон113), хлористом бутиле, хлорсиланах и др. Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет сделать выводы о целесообразности использования различных теломеров для модифицирования и создания защитных покрытий материалов. Необходим комплексный подход к выбору технологии применительно к конкретной практической задаче. Например, теломеры в этилацетате не обладают высокой термостойкостью, но, с другой стороны, они более экологичны, чем теломеры, синтезированные в ПФХБ, ХБ и ацетоне. Рассмотрены особенности предлагаемой технологии, не имеющей пока аналогов в мировой практике, и области возможного практического применения создаваемой технологии.

Основные результаты получены при поддержке РФФИ (грант 17-13-01468). А.Г.Д. также благодарит за финансовую поддержку Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания 4.6718.2017/6.7 (анкета 1422).

ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ОРИЕНТАЦИОННОГО ВЫТЯГИВАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ НИТЕЙ ИЗ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВМПЭ

И.Н. Межеумов^{*}, С.Д. Хижняк, А.И. Иванова, П.М. Пахомов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Телефон/факс: +7(4822) 34-24-52/32-12-74, e-mail: rector@tversu.ru

С помощью метода «гель-технологии» удалось достичь в промышленном масштабе для конечных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) высоких значений прочности (~4 ГПа) [1]. Однако этот метод предполагает использование больших объемов вредных органических растворителей, требует значительных затрат на регенерацию растворителя и создания замкнутого технологического процесса. В последнее время особый интерес вызывает безрастворный способ получения (метод твердофазного формования) высокопрочных пленочных нитей из реакторных порошков (РП) СВМПЭ [2]. Получение прекурсоров для ориентационного вытягивания пленочных нитей из СВМПЭ, что являлось целью настоящей работы, относится к начальной стадии создания высокопрочных пленочных нитей методом твердофазного формования.

Изготовление прекурсоров для ориентационного вытягивания пленочных нитей из СВМПЭ включает следующие стадии [3-5]: подбор РП СВМПЭ с экспериментально выявленной оптимальной морфологией, позволяющей успешно провести последующие стадии процесса; компактизация РП в таблетки при комнатной температуре с оптимальной степенью деформации сжатия; монолитизация компактизованного РП при температуре, позволяющей минимизировать термомеханическую деструкцию при изготовлении монолитных пленок (прекурсоров).

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология РП СВМПЭ. Определена структура частиц РП благоприятная для подготовки прекурсоров при твердофазном формовании СВМПЭ: средний диаметр частиц РП ~50-80 мкм, средний размер субчастиц ~8-14 мкм, тяжи с небольшим количеством ламелярных фрагментов. Показано, что в результате компактизации РП при комнатной температуре и степени деформации сжатия $\Theta = 2,0-2,2$ ($P = 135$ МПа) в течение $t = 15$ мин образуются устойчивые таблетки. С помощью данных микроскопии установлено, что процесс компактизации происходит за счет уменьшения свободного объема между частицами РП и их сплющивания. Возрастание толщины таблетки после завершения компактизации объяснено высокоэластической деформацией СВМПЭ, а ее снижение в дальнейшем,

при высоких давлениях ($P > 400$ МПа), пластической деформацией, обусловленной деструкционными процессами (рис).

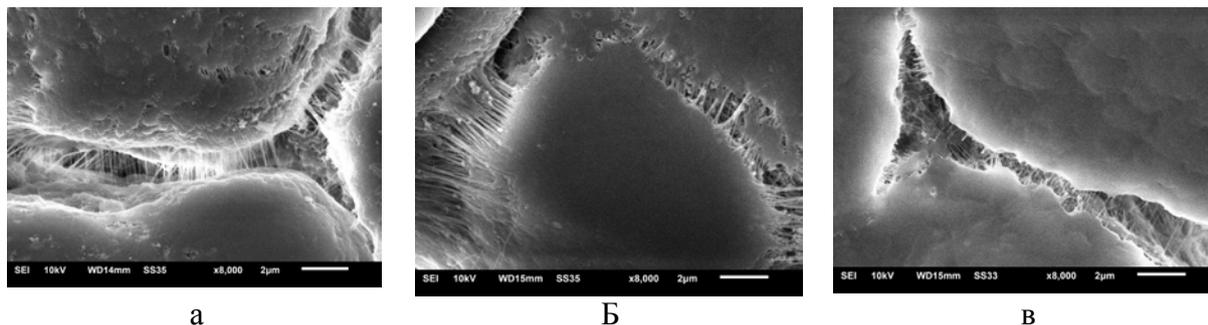


Рис. Микрофотографии поверхности компактизованных таблеток РП СВМПЭ, обладающего хорошей (а, б, в) способностью к гель-формованию, после воздействия различного давления на таблетку: а – $P = 54$; б – 135 ; в – 680 МПа.

Определены оптимальные условия для монолитизации компактизованных таблеток: $P = 30$ МПа, $t = 30$ мин, $T = 135 - 140$ °С.

Авторы выражают благодарность Галицыну В.П. за любезно предоставленные образцы РП СВМПЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Литература

1. П.М. Пахомов, В.П. Галицын, С.Д. Хижняк, Чмель А.Е. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна, Тверь, ТвГУ, (2012), 327 с.
2. Y. L. Joo, H. Zhou, et al., J. Appl. Polym. Sci., 98, 718 (2005).
3. В.А. Аулов, С.В. Макаров, и др., Высокомолекулярные соединения, 43А, №10, 1766 (2001).
4. А.Н. Озерин, С.С. Иванчев, и др., Высокомолекулярные соединения, 54А, № 12, 1731 (2012).
5. P.M. Pakhomov, A.A. Pogudkina, et.al., Fibre Chemistry, 46, N1, 5 (2014).

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУПРОДУКТОВ СИНТЕЗА 1,2,3,4-
ТЕТРАГИДРОНАФТОЛА-1 И 5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОНАФТОЛА-1
ГИДРИРОВАНИЕМ НАФТОЛА-1 НА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В ПРОМЫШЛЕННОМ СОРБЕНТЕ
MN100**

З.О. Нахаева, А.В. Быков*

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д.22, e-mail: BykovAV@yandex.ru*

1,2,3,4-тетрагидронафтол-1 и 5,6,7,8-тетрагидронафтол-1 применяются в различных областях химической промышленности: активно используются в качестве высокотемпературных стабилизаторов для реактивных топлив [1,2], 1,2,3,4-тетрагидронафтол-1 и его производные применяются для обезжиривания различных материалов, используются для химической модификации полибутадиенов малеиновым ангидридом и широко применяются в фармацевтической химии.

В промышленности 1,2,3,4-тетрагидронафтол-1 и 5,6,7,8-тетрагидронафтол-1 получают каталитическим гидрированием нафтола-1 водородом под давлением при повышенной температуре. При этом помимо основного вещества образуются значительные количества побочных продуктов: тетралон, тетралин, декалин, продукты осмоления [3], а достигаемая селективность сильно варьируют в зависимости от природы катализатора [4]. Показано, что палладий, нанесенный на оксид титана, позволяет достичь более высокой селективности по продукту чем катализаторы на основе платины [5].

Настоящая работа посвящена каталитическому гидрированию нафтолла-1 на рутениевых, платиновых и палладиевых катализаторах стабилизированных в полимерных сетках на основе сверхсшитого полистирола. Все синтезированные системы были предварительно восстановлены в токе водорода при 300⁰С. В ходе исследования варьировалась природа активной фазы, а также температура реакционной массы и давление водорода. Состав катализата изучался методом газовой хроматомасс-спектрометрии. Стабильность каталитической системы и превращение активной фазы металла на поверхности катализатора изучены методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

В ходе исследования показано, что наиболее перспективными в исследуемом процессе являются катализаторы на основе рутения; активной фазой является оксид рутения, а полимерная матрица остается стабильной как в ходе синтеза, так и в ходе каталитического цикла.

Литература

1. Hazlett R.N. Thermal Oxidation Stability of Aviation Turbine Fuels / R.N Hazlett // AST Monograph. — 1991. — No 1. — P. 163
2. Moler J.L. / Steward Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. — 1989. — No 837. — P. 34
3. Edwards T. Proceedings of the 33rd AIAA/ASME/ASME/SAE / T. Edwards, W.E. Harrison, H.H. Schobert // Joint Propulsion Conference and Exhibit. — 1997. — No 97. — P. 28.
4. Shao J. Regioselective hydrogenation of 1-naphthol over supported Pt and Pd catalysts for producing high-temperature jet fuel stabilizer / J. Shao, C. Song. // Catalysis Today. — 2001. — No65. — P. 59–67
5. Pawelec B., Parola V., Navarro R.M., Murcia-Mascaros, J.L.G. Fierro. On the origin of the high performance of MWNT-supported PtPd catalysts for the hydrogenation of aromatics // Carbon. — 2006. — V. 44. — P. 84–98.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АТОМНО-КЛАСТЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ДЛЯ ИМПЛАНТОВ

С.М. Пестов

*МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119571, пр.
Вернадского, 86. pestov@mirea.ru*

Травмы и болезни системы органов опоры и движения занимают второе место как в РФ, так и в мире по частоте встречаемости заболеваний после патологии сердечно-сосудистой системы. В результате с увеличением продолжительности жизни и, соответственно, количества людей старшего возраста у 40–50 % населения будет возникать необходимость в замене суставов. Применяемые сегодня металлические импланты вызывают все большее беспокойство из-за длительного процесса вживления импланта в живой организм и диффузии ионов металла в ткани, затруднения контроля процесса вживления импланта из-за их рентгеновской непрозрачности. В связи с этим активно ведется разработка альтернативных материалов. Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) является перспективным материалом для медицинских имплантов. Он имеет высокую температуру длительной эксплуатации (до +260°C), обладает хорошей биосовместимостью, свойством улучшать соединение кости с имплантом, термо- и химической стойкостью.

Для повышения биоактивности ПЭЭК требуется модифицировать его поверхность. Перспективным направлением является обработка поверхности ПЭЭК атомно-кластерным пучком аргона, что позволяет, не загрязняя поверхность, проводить сглаживание поверхности с минимальным повреждением приповерхностного слоя. Использование атомно-кластерных пучков позволяет путем варьирования размерами и энергией кластеров сформировать интенсивный поток с удельной энергией в несколько десятых эВ на частицу, что позволяет модифицировать тонкий приповерхностный слой (менее 10 нм) поверхности, практически не нарушая структуру материала, тогда как ионные и ионно-плазменные пучки значительно ее разрушают. При этом проводится оптимизация параметров атомно-кластерного пучка, позволяющая наиболее эффективно достигнуть искомого результата.

В ходе работы проведены комплексные исследования образцов полимерных пленок ПЭЭК до и после атомно-кластерной обработки.

Фотоэлектронные спектры образцов ПЭЭК были получены на электронном спектрометре ESCALAB MK2 (VG SCIENTIFIC, Великобритания). В качестве источника использовали излучение анода

MgK α (E фотона = 1253,6 эВ). При модификации поверхности увеличивается количество атомов углерода, связанного с кислородом. Выявлен рост числа карбоксильных и гидроксильных групп при обработке поверхности ПЭЭК: разрушаются связи С-О-С, вследствие чего формируются группы ОН и О-С=О.

Образцы ПЭЭК исследовали методом ИК-Фурье-спектроскопии (Equinox 55, Bruker, приставка зеркального отражения фирмы PIKE Technologies Inc). Использован метод зеркального отражения, поскольку он характеризуется наименьшей глубиной проникновения. ИК-Фурье спектры зарегистрированы в среднем ИК-диапазоне, угол падения излучения 30°. Полученный спектр преобразован к виду поглощения и обработан с помощью программного обеспечения OPUS_6.0.

Для определения гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности исследуемых полимеров было проведено измерение краевых углов смачивания поверхности водой при комнатной температуре (20 °С). Определение краевых углов смачивания осуществляли с использованием цифрового микроскопа с HD камерой 5,0 MegaPixel - DigiMicro Mini с максимальным разрешением 2592x1944 и видео разрешением высокой четкости в формате HD 720p. Объем капли жидкости равен 1 мкл. Измерение значений краевого угла смачивания показало значительное изменение смачиваемости поверхности пленок ПЭЭК, подвергнутых воздействию кластерных пучков по сравнению с необработанной поверхностью. Среднее значение краевого угла смачивания поверхности водой снизилось с 80,3 \pm 2,9 градусов у необработанной поверхности до 66,1 \pm 3,0 градусов у модифицированной кластерными пучками поверхности.

Шероховатость поверхности измерена с помощью сканирующего зондового атомно-силового микроскопа Smart SPMTM-1000 в режиме полуконтактной моды при резонансной частоте кантилевера 260,6 кГц и амплитуде 20 нм. Среднеквадратичную шероховатость поверхности считали в программе IARPro 2.0.10. Средняя величина шероховатости поверхности определялась по данным трех сканирований 10 μ m*10 μ m для каждого из образцов. Исследование показало небольшое снижение средней шероховатости поверхности у обработанных кластерным пучком образцов (Rms = 3,45 \pm 0,52 нм) по сравнению с исходным (Rms = 4,63 \pm 0,78 нм). При этом у обработанной кластерным воздействием пленки наблюдался более развитый профиль поверхности, что может быть причиной значительного изменения смачиваемости поверхности. Развитый профиль поверхности также может способствовать адгезии белков и, соответственно, клеток на модифицированной поверхности ПЭЭК.

Проведено исследование жизнеспособности, адгезионной и пролиферативной активности клеток при их культивировании на поверхности ПЭЭК. Исследование показало, что воздействие атомно-

кластерных пучков влияет на биологическую активность клеток, культивируемых в условиях *in vitro* на поверхности ПЭЭК. При культивировании на модифицированной кластерным воздействием поверхности мезенхимные стволовые клетки человека показывают более высокую адгезионную и пролиферативную активности, повышение уровня экспрессии белков и активности цитоскелета.

Атомно-кластерная обработка поверхности ПЭЭК, не изменяя химическую структуру материала, модифицирует его гидрофильно-гидрофобные свойства за счет изменения шероховатости поверхности. Умеренно-гидрофобная поверхность полимера, подвергнутого кластерной обработке, способствует адгезии и росту мезенхимных стволовых клеток человека и их дифференцировке в остеогенном направлении.

Новый способ модификации поверхности полимерных материалов с использованием атомно-кластерных технологий позволяет повысить биологическую активность имплантационных полимерных материалов без изменения химического состава поверхности.

*Работа была поддержана Министерством высшего образования и науки
(идентификатор проекта: RFMEFI57417X0136.
Соглашение 14.574.21.0136).*

ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СО-КАТАЛИЗАТОРОВ

И.Д. Петухова, Е.Е. Куприянова, М.Е. Маркова, А.А. Степачёва

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д.22, e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Синтез Фишера-Тропша один из наиболее известных процессов. Это гетерогенный синтез углеводородов из синтез-газа в присутствии катализатора. Процесс является трехфазным – в нем участвуют: синтез-газ, газообразные углеводороды, жидкие углеводороды и твердый катализатор [1]. В последнее время большой интерес исследователей вызывает проведение жидкофазного процесса. При этом в жидкой фазе высококипящего инертного растворителя появляется возможность контроля стадии роста цепи за счет снижения растворимости СО, снижения образования кислородсодержащих продуктов и предотвращения реакции конверсии водяного пара [2].

Основными металлами, используемыми в качестве активных центров катализаторов, являются металлы VIII группы, наиболее активные из них Ru, Co, Fe, Ni. Для увеличения площади поверхности их наносят на пористые носители, такие как СПС и силикагель. В промышленности наиболее часто применяются Co и Fe [3].

В данной работе в синтезе Фишера-Тропша тестировались катализаторы, синтезированные в субкритической воде и методом пропитки, в качестве носителя использовался оксид кремния. Синтез катализаторов проводился в реакторе высокого давления PARR-4307 (ParrInstrument, USA). В реактор вносили 1 г оксида кремния, хлорид кобальта в расчете 10% (масс.) кобальта и 0,1 г гидрокарбоната натрия (в качестве восстанавливающего агента) в 30 мл растворителя (вода). Процесс проводился при рабочем давлении азота 4.0 МПа и температуре 200 °С. Время синтеза составляло 1 час. После окончания процесса катализатор отфильтровывали, промывали растворителем и сушили при температуре 70 °С.

Тестирование катализаторов в процессе жидкофазного синтеза Фишера-Тропша проводилось в стальном реакторе PARR-4307 (ParrInstrument, USA) в присутствии додекана (растворитель). В качестве синтез-газа использовалась смесь СО и Н₂ в объемном соотношении 1:6. Температура 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). Состав жидкой фазы представлен на Рисунке 1.

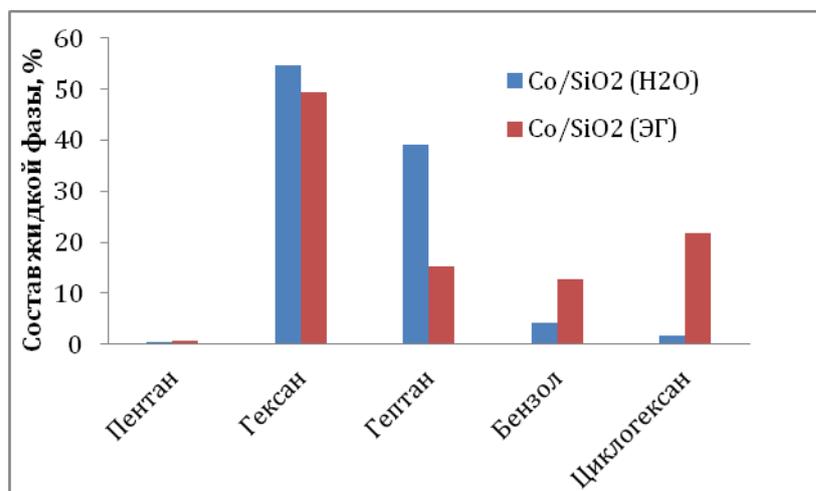


Рисунок 1 – Состав продуктов синтеза Фишера-Тропша

Как видно из рисунка 1, синтезированные катализаторы обладают высокой эффективностью в процессе получения жидких углеводородов C₆-C₇, причем в случае катализатора Co/SiO₂ (ЭГ) проявил достаточно высокую селективность к ароматическим и циклическим углеводородам.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований (грант № 17-08-00609А).

Литература

1. Крылова А.Ю. Козюков Е.А. Получение жидких углеводородов из природного газа // Газохимия. - 2008. - № 1. - С. 65-70.
2. Брагинский О.Б. Альтернативные моторные топлива: мировые тенденции и выбор для России // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). - 2008. - Т. LII. - № 6. - С. 137-146.
3. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах // Журнал Всероссийского Химического Общества. 2000. С. 43-56.

ГИДРИРОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИРНЫХ СПИРТОВ

А.Ю. Симанова, М.А. Монжаренко, А.А. Степачёва

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»
170026, г. Тверь, наб. А.Никитина, д.22, e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Одной из важнейших задач современной химической и нефтехимической промышленности является производство высших жирных спиртов, содержащих от 1 до 3 гидроксильных групп, длина углеродной цепи которых составляет от 6 до 20 углеродных атомов. Одним из наиболее распространенных методов получения жирных спиртов в настоящее время является гидрирование натуральных масел и жиров, альдегидов, жирных кислот и их эфиров [1]. Суспензионное гидрирование применимо как для жирных кислот, так и для их эфиров. Реакция выполняется примерно при 25 МПа и 250 – 300°C в присутствии хорошо измельченного медного катализатора. Способ, частично применимый для гидрирования жирных кислот, был разработан Lurgi [2, 3] и используется на некоторых производствах [4].

В данной работе был изучен процесс жидкофазного гидрирования стеариновой кислоты для получения высших спиртов в присутствии неполярного растворителя толуола. Процесс проводился при температуре 250 °С и давлении водорода 3.0 МПа. В качестве катализаторов использовались палладий, платина и рутений, нанесенные на различные подложки. Образцы жидкой фазы анализировались методом газовой хроматографии масс-спектрометрии.

В результате исследования было выявлено, что при использовании 5% Pt/MN270 и 5% Ru/MN100 продуктами гидрирования были октадекан и стеариновый альдегид, а образование спирта не происходило. Катализаторы 1%Pd/MN270, 1%Pd/C, 1%Ru/MN100 и 5%/Pt/MN500 оказались наиболее селективными к образованию стерильного спирта.

*Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку исследований
(грант № 16-08-00041).*

Литература

1. Mudge S.M. Fatty alcohols // Royal Society of Chemistry. Cambridge. UK. 2008.
2. Buchold H. // Chem. Eng. 1983. Vol. 90. No. 4. P. 42.
3. Voeste Th. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1984. Vol. 61. No. 2. P. 350.
4. Noweck K. Fatty alcohols // Ullman's encyclopedia of industrial chemistry. 2012. Vol. 14. Pp.117–141.

НОВЫЙ ХЕЛАТНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

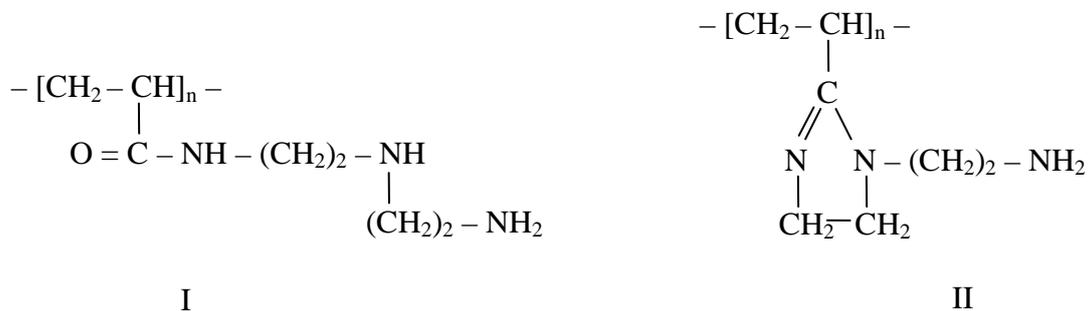
А.А. Шункевич, *В.И. Грачек, А.П. Поликарпов, Р.В.Марцынкевич,
О.И. Исакович, В.В. Пансевич

Институт физико-органической химии НАН Беларуси
Беларусь, 220072, Минск, Сурганова, 13, тел./факс +375 (17) 284-09-73
E-mail: grachek@ifoch.bas-net.by

Цель настоящего исследования получить новый аминокарбоксильный волокнистый материал и оценить его ионообменные и сорбционные свойства по катионам тяжелых и цветных металлов.

В качестве полимерной матрицы нами использовано волокно «нитрон» (ПАН волокно) Новополоцкого завода «Полимир» ОАО «Нафтан». Волокнистый хелатный сорбент получали в результате двухстадийного синтеза. Первая стадия процесса – аминирование ПАН волокна диэтилентриамином (ДЭТА), вторая стадия процесса – алкилирование аминированного волокна (АВ) монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью (МХУК-Na). Аминирование ПАН-волокна можно проводить двумя методами. Первый метод - это получение АВ в водной среде амина. Второй метод - получение аминированного волокна в паровой фазе. Синтезированный сорбционный материал получил название ФИБАН X-2. Если на первой стадии процесса АВ получали в водной среде, то катионит обозначали буквой «в», т.е. ФИБАН X-2в, если АВ получали в парах амина, катионит обозначали буквой «п» – ФИБАН X-2п.

Ранее методом ИК Фурье спектроскопии исследовано строение аминированных волокон, полученных при разных условиях проведения реакции аминирования ПАН волокна.



Результаты исследований показали, что структуру волокна, полученного аминированием ПАН волокна ДЭТА в водной фазе, можно представить как открытую амидоаминную структуру (I) с незначительной долей имидазолиновой структуры (II), а АВ, полученного в паровой фазе, - как имидазолиновую структуру (II) с частично присутствующей амидоаминной структурой (I).

Исследование сорбции ионов марганца ФИБАН Х-2в и Х-2п в зависимости от рН равновесного раствора приведено на рис.1.

Анализ рис.1 показал одну особенность: эффективность сорбции марганца у ФИБАН Х-2п значительно выше по сравнению с ФИБАН Х-2в. При рН 3,0 катионит сорбирует столько марганца, сколько ФИБАН Х-2в сорбирует при рН 4,0, а при рН 6,0 в два раза больше катионита, полученного на первой стадии из водного раствора.

Таким образом, структура хелатного сорбента ФИБАН Х-2п, содержащего имидазолиновое кольцо (структура II) способствует более высокой сорбционной эффективности ионита по отношению к ионам марганца.

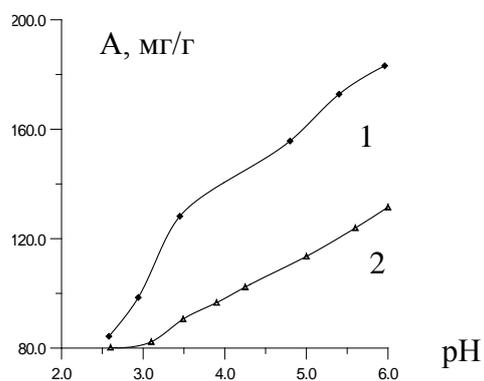


Рис.1 - Исследование зависимости сорбции катионов марганца (А мг/г) от рН равновесного раствора на ФИБАН Х-2п (1) и ФИБАН Х-2в (2).

Испытания сорбции катионов марганца в динамических условиях в зависимости от скорости потока проводили на аппаратной пряже ФИБАН Х-2п. Перед сорбцией сорбент выдерживали до равновесия с водопроводной водой с рН 8 – 8,2. Сорбцию Mn^{2+} проводили из водопроводной воды при концентрациях марганца 0,2 мг/л, что в 2 раза выше ПДК. Результаты исследований представлены на рисунке 2. Из рис. 2 видно, что аппаратная пряжа ФИБАН Х-2 очищает водопроводную воду от ионов марганца при скорости до 20 колоночных объемов в минуту практически на 100%, с увеличением скорости потока воды до ~ 40 колоночных объемов в минуту (BV/мин) степень очистки уменьшается, но остается достаточно высокой – 85%. Дальнейшее увеличение скорости потока до 60 BV/мин, т.е. при времени контакта пряжи с потоком = 1 с, очистка воды от ионов марганца составляет 68. Таким образом, катионит ФИБАН Х-2 очищает питьевую воду от ионов марганца при высоких скоростях потока.

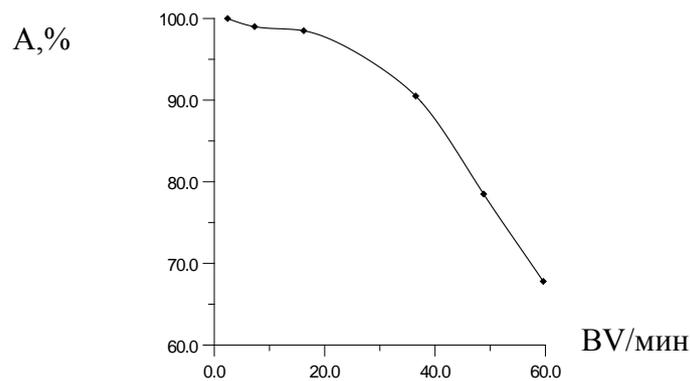


Рис.2 - Результаты испытаний аппаратной пряжи катионита ФИБАН X-2 по очистке питьевой воды от ионов марганца в зависимости от скорости потока очищаемой воды. А – степень очистки, BV/мин – скорость, колоночные объемы в минуту.

Сорбцию Cu^{2+} и Pb^{2+} проводили из водопроводной воды при концентрациях меди в воде 0,06 мг/л, свинца 0,1 мг/л. Результаты испытаний на аппаратной пряже представлены на рисунке 3.

Из рис.3 видно, что при относительно невысоких скоростях потока воды аппаратная пряжа очищает воду от ионов меди и свинца на 96-98%.

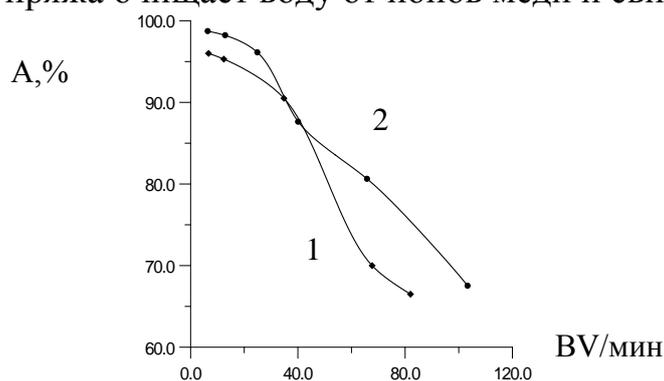


Рис.3 - Результаты испытаний аппаратной пряжи волокнистого катионита ФИБАН X-2 по очистке воды от ионов меди(1) и свинца(2).

При скорости потока очищаемой воды ~ 40 BV/мин степень очистки воды одинакова как для Cu^{2+} , так и для Pb^{2+} и составляет ~ 90%. Дальнейшее увеличение скорости потока очищаемой воды приводит к падению степени очистки, но это уменьшение проявляется по-разному к разным катионам: степень очистки воды по катионам свинца уменьшается медленнее, чем по катионам меди. Катионит ФИБАН X-2 очищает питьевую воду от ионов меди и свинца при высоких скоростях потока: от ионов Cu^{2+} при скорости очищаемой воды до 80 BV/мин, а от катионов Pb^{2+} при скорости до 100 BV/мин.

УДК 544.47, 547.315.2

**КОНДЕНСАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ПРОПИЛЕНА НА
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Н.А. Артюшевский, П.А. Коц

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва
e-mail: naartsiusheuski@gmail.com*

Реакция Принса используется для получения 1,3-диолов и сопряженных диенов. Традиционными катализаторами реакции являются минеральные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4) и некоторые кислоты Льюиса ($ZrCl_4$, BF_3 , $SnCl_4$), проявляющие низкую селективность [1]. В то же время, гетерополикислоты (ГПК) проявляют высокую активность в реакции Принса [2], однако её механизм и закономерности протекания на данном катализаторе не установлены. Это связано с многомаршрутным механизмом конверсии реагентов и с множеством форм, в которых может существовать ГПК в условиях катализа [3].

Гетерополикислоты являются комплексными соединениями, анион которых образован двумя различными кислотными оксидами. В настоящей работе были исследованы различные ГПК, в которых центральным комплексообразователем является атом неметалла (Si или P), а лигандами – высшие оксиды вольфрама или молибдена. ГПК являются сильными твердыми кислотами Брэнстеда как в чистом виде, так и при нанесении на инертный носитель [2], при этом нанесенные катализаторы обладают рядом значительных преимуществ: механическая стабильность, простота отделения, большая дисперсность активного компонента. Таким образом, целью нашей работы является выбор наиболее эффективного катализатора из ряда гетерополикислот, нанесенных на различные инертные носители (SiO_2 , Al_2O_3 , SeO_2), а также определение оптимальных условий получения бутадиена путем конденсации пропилена и формальдегида на таком катализаторе.

В ходе каталитического процесса возможно частично разложение или восстановление ГПК, делокализация протона на носитель, изменение степени гидратации и способа упаковки ГПК. Поэтому важным этапом работы является установление взаимосвязи между каталитическими и физико-химическими свойствами нанесенных гетерополикислот. Особое

внимание уделяется исследованию каталитического процесса непосредственно в режиме *in situ* с использованием ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и термогравиметрии. Физико-химические свойства нанесенной ГПК исследовали также методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака, термогравиметрии и ИК-спектроскопии молекул-зондов. Фазовый состав устанавливали методом рентгенофазового анализа, а дисперсность активного компонента определяли методом просвечивающей электронной микроскопии. Каталитические свойства исследовали в проточном и импульсном реакторах.

Показано, что ГПК является активным и селективным катализаторами для получения бутадиена в реакции Принса из формальдегида и пропилена, а также определены оптимальные условия проведения такого процесса. Установлено, что кислотность и каталитическая активность катализатора на основе нанесенных ГПК зависит от степени гидратации. Изучены процессы, протекающие на катализаторе в ходе проведения каталитического процесса.

Литература

1. Fukui K., Takino T., Kitano H. Reaction of Propylene with Formaldehyde //Bulletin of The Japan Petroleum Institute. – 1961. – Vol. 3. – P. 27-32.
2. Sushkevich V. L., Ordonsky V. V., Ivanova I. I. Isoprene synthesis from formaldehyde and isobutene over Keggin-type heteropolyacids supported on silica //Catalysis Science & Technology. – 2016. – Vol. 6. – №. 16. – P. 6354-6364.
3. Misono M. Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state //Chemical communications. – 2001. – №. 13. – P. 1141-1152.

Condensation of propylene and formaldehyde over heteropolyacid catalyst Mikalai Artsiusheuski, Pavel Kots

Abstract

Gas phase Prins condensation of formaldehyde and propylene over supported heteropolyacid catalyst has been studied as a new route of butadiene production. Optimal conditions for this process were defined. Correlations between physical properties of catalyst and catalytic activity were shown. Processes taking place during reaction were studied in details.

Keywords: Prins reaction, heterogeneous catalysis, heteropolyacid, butadiene.

ПОЛИДОМЕННЫЕ BODIPY ЛЮМИНОФОРЫ: СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОМЕРНЫХ И АГРЕГИРОВАННЫХ ФОРМ

Е. А. Банакова*, Ю. С. Марфин

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия* e-mail: liza.banakova@gmail.com

Люминофоры с высокой квантовой эффективностью привлекают внимание благодаря возможностям их применения в медицинской диагностике, молекулярной биологии, молекулярной сенсорике и материаловедении. Среди спектра флуоресцирующих красителей выделяют бордипириновые люминофоры (BODIPY), обладающие высокой химической, термической и фото-устойчивостью наряду с ярко-выраженными фотофизическими характеристиками [1].

В работе рассматривается синтез и свойства ряда BODIPY люминофоров, содержащих два и три бордипириновых ядра, связанных через объемный ароматический спейсер, содержащий атом азота или кислорода [2] (Рис. 1).

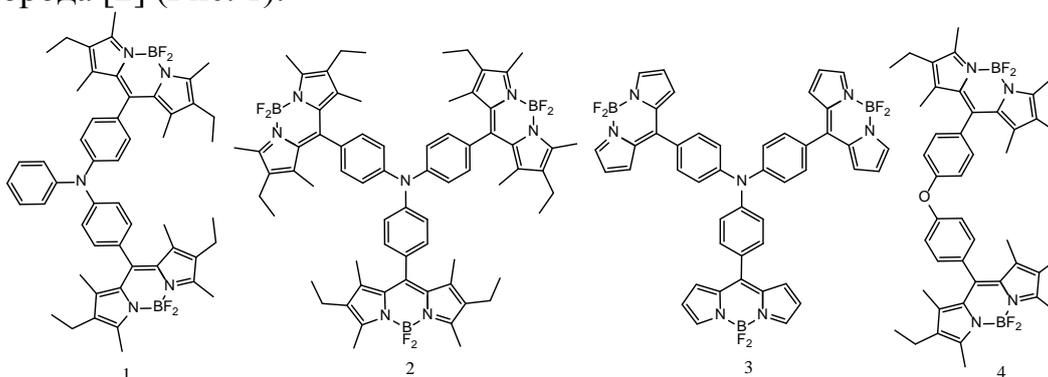


Рис. 1. Структуры исследуемых соединений

Определены характеристики электронных спектров поглощения и флуоресценции соединений в индивидуальных и смешанных органических растворителях, в том числе при варьировании температуры.

Проведен сравнительный анализ спектральных и фотофизических изменений, наблюдаемых при переходе от фенил-замещенного BODIPY [3] к трехдоменному BODIPY. Было обнаружено, что дипириновые ядра оказывают значительное влияние друг на друга, что приводит к повышению "жесткости" молекул исследуемых соединений и обуславливает отсутствие свойств флуоресцентных молекулярных роторов у исследуемых соединений. С другой стороны, агрегационно индуцированное тушение, которое наблюдалось для многих

монодоменных BODIPY, уменьшается в случае исследованных полидоменных соединений.

Это позволяет рекомендовать исследуемые соединения в качестве перспективной замены монодоменных аналогов в тех областях, где необходима инертность красителя к характеристикам молекулярного окружения. Например, исследованные комплексы могут быть интересным объектом для получения организованных слоев на твердой подложке для дальнейшего использования в качестве оптических преобразователей и компонентов оптоэлектронных устройств.

Литература

1. Loudet, A. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties / A. Loudet, K. Burgess // *Chem. Rev.* – 2007. – V. 107. № 11. – P. 4891–4932.

2. Raut, S. Triazine-based BODIPY trimer as a molecular viscometer / S. Raut, J. Kimball, R. Fudala, I. Bora, R. Chib, H. Jaafari, M. K. Castillo, N. W. Smith, I. Gryczynski, S. V. Dzyubad, Z. Gryczynski // *Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry.* – 2016. – V. 18. – P. 4535–4540.

3. Marfin, Y. S. Fluorescent properties of 8-substituted BODIPY dyes: Influence of solvent effects / Y. S. Marfin, D. A. Merkushev, S. D. Usoltsev, M. V. Shipalova, E. V. Rumyantsev // *J. Fluoresc.* – 2015. – V. 25. № 5. – P. 1517–1526.

SYNTHESIS AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF BODIPY DYES WITH TWO OR THREE DIPYRRIN DOMAINS

Abstract

Several boron-dipyrromethene (BODIPY) based fluorophores with two and three dipyrin cores were synthesized and investigated in solvents under the concentration variation. Comparative analysis of spectral and photophysical changes under the increasing the number of dye cores was made. Mutual influence of dipyrin cores was detected leading to the increasing of the compounds rigidity and, thus, the absence of fluorescent molecular rotor effects.

Key words: BODIPY, Spectral Properties, Synthesis, Intramolecular Rotation, Dimer, Trimer, Aggregation Induced Spectral Change.

УДК 546.05

СИНТЕЗ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ И ДРУГИХ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ АГЕНТОВ

В. О. Веселова*, О. М. Гайтко, А. В. Егорышева

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия.* e-mail: ibvarvara@yandex.ru*

Монокристаллы ортогерманата висмута (BGO) давно зарекомендовали себя как эффективный сцинтилляционный материал. Благодаря таким достоинствам, как стабильность, негигроскопичность и низкое послесвечение, они широко используются как радиационные детекторы в медицинских приборах, физике высоких энергий и других промышленных применениях. Между тем, производство таких кристаллов крайне энергозатратно и трудоемко [1]. Более дешевой альтернативой монокристалльным детекторам могли бы стать полимерные пленки, содержащие высокодисперсный BGO, или же прозрачная керамика [2,3]. Такая замена также позволит варьировать размер и форму приборов в значительных пределах, тем самым расширив сферу их применения. В данной работе впервые описано получение высокодисперсного BGO гидротермально-микроволновым методом и показана возможность тонкого контроля морфологии порошков при помощи введения в систему дополнительных агентов различной природы.

Ранее было проведено детальное исследование процессов фазообразования в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GeO}_2\text{-NaOH/NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$. В ходе исследования были установлены оптимальные условия синтеза, такие как общая концентрация реагентов в системе, степень заполнения автоклава, температура и продолжительность синтеза, концентрация минерализатора. Для полученных таким образом частиц размером 8-11 мкм был характерен дендритный и скелетный рост.

Была изучена возможность более эффективного контроля морфологии продукта реакции за счет введения в систему различных дополнительных агентов, таких как глицерин, изменяющий вязкость раствора, комплексон ЭДТА и ПАВ различных типов (анионоактивный лаурилсульфатнатрия (ЛСН), катионоактивный додецилтриметиламмония бромид и неионогенный Triton-X35). Наиболее эффективным оказался ЛСН. Его присутствие не приводило к изменению фазового состава и позволило снизить продолжительность синтеза в 10 раз. При этом система стала более чувствительна к изменению концентрации твердых реагентов. В зависимости от условий морфология варьировалась от вискерообразных до

сферических частиц (рис. 1). Последняя является наиболее перспективной для дальнейшего создания композитов.

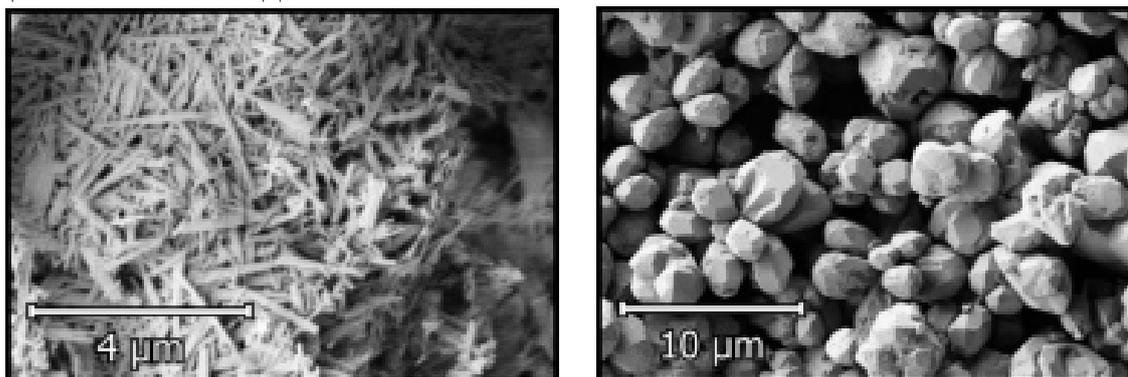


Рис. 1. BGO, полученный в присутствии различных концентраций ЛСН

Изучение спектров рентгеновской люминесценции полученных образцов показало, что они не уступают по своим характеристикам монокристаллам, и демонстрируют меньшее время послесвечения.

Данная работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Грант 17-03-00231-а).

Литература

1. Weber M.J., Monchamp R.R. Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Spectral and decay properties // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44, № 12. P. 5495–5499.
2. Seeley Z.M., Cherepy N.J., Payne S.A. Homogeneity of Gd-based garnet transparent ceramic scintillators for gamma spectroscopy // J. Cryst. Growth. 2013. Vol. 379. P. 79–83.
3. Yanagida T. et al. Comparative study of ceramic and single crystal Ce:GAGG scintillator // Opt. Mater. 2013. Vol. 35, № 12. P. 2480–2485.

SYNTHESIS OF $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ VIA HYDROTHERMAL MICROWAVE-ASSISTED METHOD IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS AND OTHER AGENTS

Abstract

Here we report for the first time the synthesis of ultra-fine BGO by microwave-assisted hydrothermal methods and show the influence of the additional agents of various nature on BGO morphology. The anionic surfactant (sodium lauryl sulfate) appeared to be the most effective one. The use of SLS allowed decimating the synthesis duration. In the presence of this surfactant, particle morphology became more sensitive to the changes of solid/liquid component's ratio and their total concentration. Depending on the conditions, the particles were obtained in the form of whiskers or close to spherical. The study of the spectra and kinetics of X-ray luminescence showed that synthesized highly dispersed BGO powders are practically competitive with the single-crystal samples.

Key words: bismuth orthogermanate, microwave assisted hydrothermal synthesis, surfactant, scintillation

УДК 666.221.6

РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К СОЗДАНИЮ ОПТИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ, СФОРМИРОВАННЫХ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ОБЪЕМЕ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ

М. П. Ветчинников*, Г.Ю. Шахгильдян, А.С. Липатьев, В.Н. Сигаев

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

*Москва, Россия * e-mail: vetchinnikov.maxim@yandex.ru*

Возможность локального модифицирования структуры и свойств оптически прозрачных сред сфокусированным пучком фемтосекундного (ФС) лазера является предметом многочисленных исследований в связи с перспективностью применения этого метода в оптике, нанофотонике, микрофлюидике, микроэлектронике и т.д. [1].

Стекла, содержащие добавки благородных металлов или полупроводниковых соединений представляют особый интерес для ФС лазерной обработки. При облучении подобных стекол сфокусированным фемтосекундным лазерным пучком можно локально создавать различные трехмерные структуры, содержащие наночастицы металлов или полупроводников, свойствами которых можно управлять путем варьирования параметров лазерного излучения. Возможность сверхбыстрого формирования лазерным пучком микрообластей разной геометрии с контролируемыми оптическими свойствами открывает путь к разработке миниатюрных наукоемких устройств, таких как сверхбыстрые оптические переключатели, активные каналные волноводы, конвертеры поляризации, микросветодиоды, а также носители информации с высокой плотностью записи данных.

В данной работе мы сообщаем о результатах исследования возможности создания микроструктур с измененными оптическими свойствами в силикатных ($K_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$) и фосфатных ($ZnO-P_2O_5$) стеклах, содержащих добавки серебра и сульфида кадмия. В ходе исследований нами был решен ряд задач, связанных с разработкой составов стекол, режимов их варки и термической обработки для получения однородных стекол, отвечающих требованиям для лазерного модифицирования. Было продемонстрировано, что фемтосекундное лазерное модифицирование таких стекол инициирует окраску образующихся микрообластей на их периферии, вызванную

формированием плазмонных наночастиц серебра, либо квантовых точек сульфида кадмия. Анализ сформированных микрообластей показал их склонность к люминесценции в диапазоне 420-800 нм (при возбуждении на 330-385 и 410 нм) и однородному двулучепреломлению [2,3]. Изменение концентрации легирующих добавок и условий лазерной обработки обеспечило возможность управления оптическими и люминесцентными свойствами лазерно-индуцированных микрообластей в широких пределах. Полученные результаты будут использованы в наших дальнейших работах, связанных с разработкой новых устройств фотоники, фотовольтаики и хранения информации.

Литература

4. Phillips K. C., Gandhi H. H., Mazur E., Ultrafast laser processing of materials: a review // *Advances in Optics and Photonics*. – 2015. – Vol. 7. – P. 686–705.

5. Vetchinnikov M. P., Lipatiev A. S., Shakhgildyan G. Yu. et al. Direct femtosecond laser-induced formation of CdS quantum dots inside silicate glass // *Optics Letters*. - 2018. - Vol. 43, №. 11. - P. 2519–2522.

6. Shakhgildyan G. Yu. , Lipatiev A. S., Vetchinnikov M. P. et al. One-step micro-modification of optical properties in silver-doped zinc phosphate glasses by femtosecond direct laser writing // *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 2018. - Vol. 481. - P. 634–642.

DEVELOPMENT OF APPROACHES FOR THE CREATION OF OPTICAL MICROSTRUCTURES BASED ON METALLIC AND SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES FORMED BY FEMTOSECOND LASER IRRADIATION IN THE VOLUME OF OXIDE GLASSES

Abstract

This work presents results of the investigation of femtosecond laser-assisted precipitation of metal and semiconductor nanoparticles inside silicate and phosphate glass. It was demonstrated that femtosecond laser irradiation of such glasses induces the colouration of the domains on their periphery. Analysis of the formed microregions showed their tendency to luminescence in the range of 420-800 nm (with excitation at 330-385 and 410 nm) and homogeneous birefringence. The scenario of femtosecond laser-induced precipitation of silver and cadmium sulfide nanoparticles inside oxide glasses was proposed.

Keywords: glass, silver nanoparticles, quantum dots, femtosecond laser, luminescence, birefringence.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПОЛУЧЕННЫХ НОВЫМ МЕТОДОМ

Р. О. Гуляев*, С.И. Горенинский, К.С. Станкевич, Н.В. Даниленко,
В.Д. Филимонов, С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск. E-mail: guliaev.g2016@yandex.ru

Биодеградируемые скаффолды на основе полимолочной кислоты (ПМК) находят широкое применение в тканевой инженерии [1]. Их волокнистая пористая структура создает подходящие условия для пролиферации клеток, имитируя структуры внеклеточного матрикса. Осложнения возникают из-за химической инертности и высокой гидрофобности. Альтернативным вариантом повышения эффективности такого материала является внедрение в его структуру биополимеров, способствующих росту и дифференцировке клеток, может стать решением данной проблемы. Комбинирование ПМК с желатином позволяет достичь высокой гидрофильности, биосовместимости, увеличение прочности и количества реакционно способных групп [2].

Целью работы является разработка и исследование свойств биодеградируемых скаффолдов из ПМК с поверхностью, модифицированной желатином.

Модифицирование скаффолда проводили с использованием ранее предложенной стратегии «растворитель/нерастворитель», рис.1 [3,4].

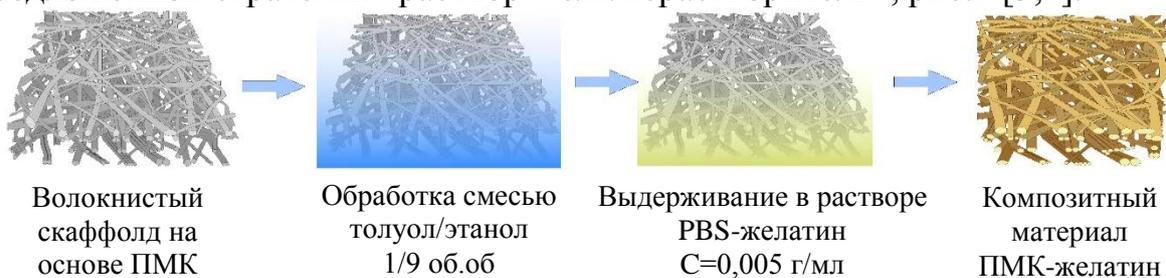


Рис. 1. Модифицирование скаффолда с использованием стратегии «растворитель/нерастворитель»

Исследования показали, что полученные скаффолды обладали повышенной гидрофильностью. Методом гравиметрии установлено, что уже за 5 минут модифицирования раствором желатина, наблюдается увеличение массы порядка 60%, однако дальнейшее модифицирование не приводит к значимому увеличению массы. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что иммобилизация желатина

приводит к значимому росту среднего диаметра волокон на 10%, следовательно и уменьшению пористости на 10%, при этом склейки, резки и других дефектов волокон обнаружено не было. Следствием иммобилизации желатина является увеличение прочности на разрыв порядка 50%, в сравнении с контрольным образцом. Количество и площадь клеток, адгезированных на поверхности модифицированных скаффолдов, также были в два раза выше, чем у контрольного образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке: РФФ № 16-13-10239

Литература

1. Tian, H. Poly(lactic acid) as Biomaterial for Cardiovascular Devices and Tissue Engineering Applications// *Advancer in Polymer Science*. –2012. – Vol. 1, №37 – P. 1–27.
2. Wang, X. Electrospun nanofibrous materials: a versatile medium for effective oil/water separation// *Materials Today*. – 2016. – Vol. 19, № 7. – P. 403–414.
3. Goreninskii, S. Comparison of the influence of “Solvent/Non-solvent” treatment for the attachment of signal molecules on the structure of electrospun PCL and PLLA biodegradable scaffolds // *matec web of conferences*. –2016. – Vol. 79, № 3. – P. 9–13.
4. Stankevich K.S., 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 Engineering*. – 2015. – Vol. № 51. – P. 117–126.5.

DEVELOPMENT AND INVESTIGATION OF COMPOSITE SCAFFOLDS BASED ON POLYMOCAL ACID OBTAINED BY NEW METHOD

R.O. Guliaev^{*}, S.I. Goreninskii, K.S. Stankevich, N.V. Danilenko, S.I, V.D. Filimonov Tverdokhlebov.

Abstract

A new method based on the "solvent / nonsolvent" treatment was first used to produce composite scaffolds based on PLLA and gelatin. The application of gelatin improved the hydrophilicity, the strength of the material and the adhesion of MSCs. The presented materials are promising for the regeneration of bone and cartilaginous tissue.

Keywords: polylactic acid, gelatin, electrospun scaffolds, surface modification.

ПЬЕЗО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УПРАВЛЯЕМОЙ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ И АДГЕЗИЕЙ: НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ УМНЫХ СУПЕРОМНИОФОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

О. А. Гусельникова*, Р. Елашников, В. Шворчик,
О. Лютаков, П. С. Постников

Томский Политехнический Университет, Томск, Россия.

* e-mail: guselnikovaoo@tpu.ru

Разработка умных поверхностей с регулируемой смачиваемостью и адгезией представляет собой одну из приоритетных задач в мире науки о материалах. Контроль смачиваемости в заданных диапазонах является чрезвычайно важным для различных применений, от тканевой инженерии до умных покрытий для стекол [1]. Беспрецедентная функциональность и уникальные свойства таких поверхностей могут найти множество промышленных применений в области конструирования микро и нано-флюидных устройств, самоочищающихся и антизапотевающих поверхностей, а также сенсоров [2].

Нами впервые была разработан дизайн «умных» полимерных материалов с управляемой электрическим полем смачиваемостью и адгезией [3, 4]. В качестве основного материала был использован пьезочувствительный полимерный композит ПММА/ПВДФ, поверхность которого была модифицирована с использованием ароматических солей диазония для придания супергидрофобных свойств (Рис. 1А).

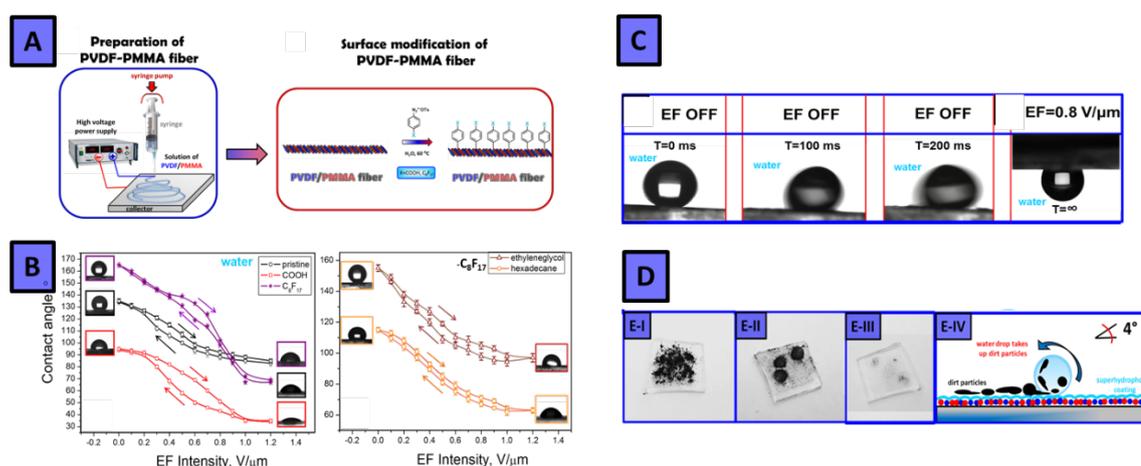


Рисунок 1. А- Получение суперомниофобных волокон и их поверхностная модификация, В- Зависимость угла смачиваемости (воды, гексадекана, этиленгликоля) от приложенного электрического поля, С- поведение капли воды при наклоне поверхности без наложения электрического поля и с наложением (последнее фото), Д- самоочищающиеся свойства на суперомниофобной поверхности.

Модифицированные волокна проявляли уникальную комбинацию супергидрофобных и суперолеофобных свойств (Рис. 1B). Было обнаружено, что разработанные поверхности позволяют контролировать поверхностную смачиваемость в супергидрофобном / суперолеофобно - гидрофильном / олеофильном диапазоне, а также изменять поверхностные свойства - от низкой адгезии до высокой (Рис. 1 C). Более того, переключение между высоко и низко адгезионным состояниями чрезвычайно быстрое (менее 20 сек) и является полностью обратимым. Кроме того, нами были показаны превосходные «самоочищающиеся» свойства поверхности (Рис. 1 D).

Литература

1. Majid, H., Hamdy M. A.S. (Ed.), 2016, Smart Polymer Surfaces in Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings, J. Rodríguez-Hernández, Springer, Switzerland, 105-121
2. M. A. Cohen Stuart, W.T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, Ch. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, emerging applications of stimuli-responsive polymer materials, *Nature Mat.*, 2010, 9, 101–113.
3. Guselnikova, O.; Svanda, J.; Postnikov, P.; Kalachyova, Y.; Svorcik, V.; Lyutakov, O. Fast and Reproducible Wettability Switching on Functionalized PVDF/PMMA Surface Controlled by External Electric Field. *Adv. Mat. Inter.* **2017**, 4, 5, 1600886.
4. O. Guselnikovaa,b, R. Elashnikova, P. Postnikovb, V. Svorcika, O. Lyutakov, Smart, piezo-responsive PVDF/PMMA surface with triggerable water/oil wettability and adhesion, *ACS Applied Mat. Inter* 2018

SMART, PIEZO-RESPONSIVE PVDF/PMMA SURFACE WITH TRIGGERABLE WATER/OIL WETTABILITY AND ADHESION

Abstract

In this work, the intelligent surface with electrically triggerable wettability and water/oil adhesion is presented. As a material background, providing the electric field (EF) sensitivity, the piezo-responsive polymethylmethacrylate/polyvinylidene fluoride polymers fibers were used and modified by hydrophobic diazonium salts. The triggering can be performed in extremely fast way (switching on/off in seconds) was found to be fully reversible. Proposed material can find a number of applications in the field of microfluidics and antibiofouling coatings as well as for the construction of future generation of smart devices.

Key words: surface modification, superhydrophobic, superomniophonic, smart polymers

КОМПЛЕКСНАЯ СХЕМА ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ ИЗ БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ ВИДА *FUCUS VESICULOSUS*

А. С. Дружинина*, К. Г. Боголицын, П. А. Каплицин,
Д. В. Овчинников, А. Э. Паршина

Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.
Ломоносова, Архангельск, Россия. *e-mail: annadruzhinina27@yandex.ru

Арктические бурые водоросли являются уникальным по составу сырьем для получения целого ряда веществ, обладающих широким спектром потребительских свойств. Их состав характеризуется содержанием минеральных веществ, пигментов, липидов, белков, аминокислот, целлюлозы, альгиновых кислот, маннита, ламинарана и фукоидана [1]. Одной из наиболее значительных групп соединений, определяющих фармакологическое значение арктических бурых водорослей, являются полифенолы, а именно полимеры флороглюцина – флоротаннины [2]. Однако, несмотря на высокую биологическую активность флоротаннинов, используемые технологии переработки водорослей направлены в основном на извлечение полисахаридной составляющей.

В соответствии с этим, целью исследований является разработка комплексной схемы выделения полифенольной фракции, а также характеристика свойств и оценка эффективности применения полифенолов арктических бурых водорослей.

Для разработки комплексной схемы выделения полифенолов использовали бурые водоросли вида *Fucus vesiculosus*, отобранные в Белом море в акватории о. Бол. Соловецкий в 2017 году.

Предлагаемая схема выделения полифенолов (рис.1) основана на принципах «зеленой» химии и включает в себя на первом этапе отделение липидно-пигментного комплекса из сырья путем экстракции сухих водорослей хлороформом. Далее остаток I, экстрагируют водой при 60 °С для извлечения полифенолов. Водный экстракт I обрабатывают ионитами с целью удаления минеральной составляющей. В водный экстракт II добавляют этанол и отделяют выпавший осадок полисахаридов. Далее полученный водно-спиртовой экстракт I термостатируют при -15 °С и отделяют осадок маннита. Образовавшийся водно-спиртовой II экстракт концентрируют для удаления этанола, подкисляют до pH 2 и экстрагируют смесью этилацетат:бутанол в соотношении 4:1. Выделенная органическая фракция представляет собой экстракт фракции полифенолов.

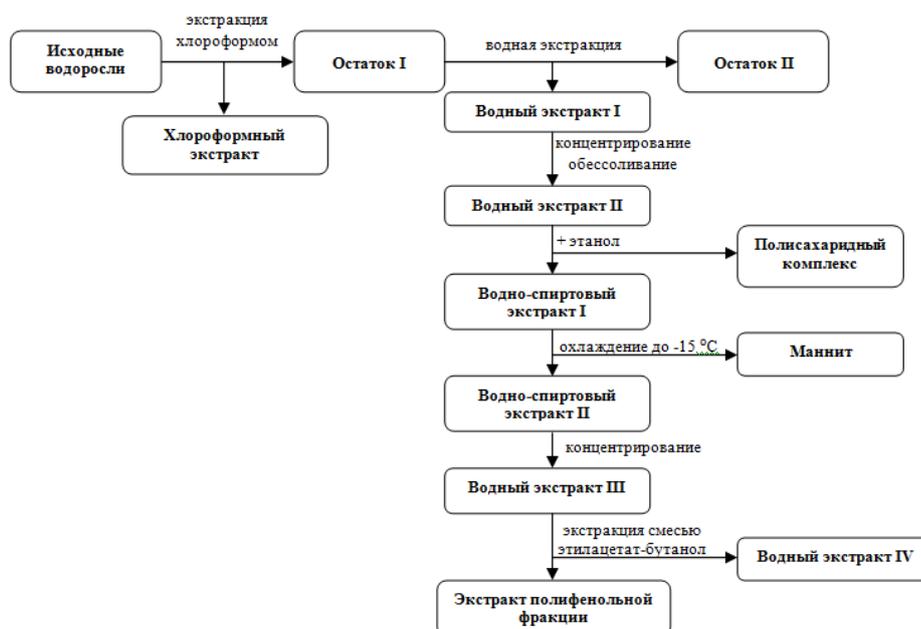


Рис.1. Схема выделения полифенолов из арктических бурых водорослей.

Анализ эффективности разработанной схемы показал, что фракция полифенолов содержит до 67 % целевого компонента относительно их содержания в водорослях, причем доля полифенолов во фракции достигает 83 %. Исследование биологической активности полифенольной фракции показало значимую антиоксидантную активность, составляющую 553 ± 24 мг аскорбиновой кислоты/г экстракта.

Литература

1. Боголицын К.Г. и др. Комплексное исследование химического состава бурых водорослей Белого моря // Химия растительного сырья. – 2012. – № 4. – С. 153–160.
2. Van Alstyne K.L. A comparison of three methods for quantifying brown algal polyphenolic compounds // Journal of Chemical Ecology. – 1995. – Vol. 21. – P. 45–58.

Abstract

A complex scheme for isolating polyphenols from arctic brown algae of the species Fucus vesiculosus has been developed. As a result, up to 67 % of polyphenols are recovered, and the fraction of the target component in the fraction is up to 83 %. A significant antioxidant activity of the polyphenol fraction is shown.

Key words: brown algae, Fucus vesiculosus, polyphenols.

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. И. Иванов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН),
г. Черноголовка, Московская обл., Россия. *e-mail: aliv@issp.ac.ru*

В последние десятилетия проводится активная разработка альтернативных источников энергии, в частности твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) - электрохимических устройств, преобразующих химическую энергию топлива (водород, синтез-газ, углеводороды) непосредственно в электрическую с высоким КПД (70-90%). Одна из ключевых проблем широкого применения ТОТЭ на основе традиционных электродных материалов – высокие рабочие температуры, находящиеся в интервале 850-1000°C. Поэтому разработка альтернативных материалов и систем для ТОТЭ, способных эффективно работать в области средних температур (600-800°C), является весьма актуальной задачей. Материалы для электродных систем ТОТЭ должны соответствовать требованиям, которые включают: высокую электропроводность, каталитическую активность в электродных реакциях, химическую стабильность и термомеханическую совместимость по отношению к твердому электролиту ТОТЭ [1].

В настоящей работе в качестве таких материалов предложены оксиды составов $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0-0.2$) с кристаллической структурой флюорита и перовскитоподобные ферриты-никелаты $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0-1.0$). Наличие катионов празеодима в $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ обеспечивает электронный транспорт в окислительных (катодных) условиях ТОТЭ, а также увеличивает каталитическую активность в реакциях с участием молекулярного кислорода (катодные реакции ТОТЭ). Также известно, что ферриты редкоземельных металлов с умеренным содержанием никеля обладают высокой электрохимической активностью [1]. Стоит отметить, что данная работа является первой, в которой оксиды $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ оцениваются в качестве материалов многослойных электродных систем ТОТЭ. Синтез оксидов проводился глицин-нитратным способом по модификации Печини, позволяющим получить порошки в высокодисперсном состоянии. Рентгенофазовый анализ показал, что предел растворимости никеля в кристаллической решетке $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ соответствует $x=0.8$. Этот состав характеризуется наиболее высокой электропроводностью (50–120 См/см) при температурах

функционирования ТОТЭ, а также обладает сравнительно низким термическим и химическим расширением по отношению к другим ферритам-никелатам. Показано, что коэффициент термического расширения (КТР) $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ зависит от состава и находится в интервале $(11-14)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что предполагает термомеханическую совместимость данных материалов с другими компонентами ТОТЭ [1]. С помощью высокотемпературных контактных отжигов порошковых смесей с дальнейшим рентгенофазовым анализом установлено, что оксиды $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ химически совместимы с материалами электролитов при 1350°C (условие изготовления ТОТЭ).

Электрохимическую активность оценивали на ячейках с пористым рабочим электродом $\text{PrBaFe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{5+\delta}$ и защитным подслоем из $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$. Поляризационное сопротивление катодной системы не превышало $0.9 \text{ Ом}\times\text{см}^2$ при плотности тока $-120 \text{ mA}\times\text{см}^{-2}$ при 800°C . Полученные в работе результаты указывают на высокий потенциал материалов в качестве электродов ТОТЭ, функционирующих в области средних температур. Стоит также отметить, что переход к средним температурам позволит повысить рабочий ресурс ТОТЭ, упростить их конструкцию и понизить стоимость остальных компонентов при изготовлении данных устройств.

Литература

1. Истомин С.Я., Антипов Е.В. Успехи химии, 2013, Т. 82, С. 686.

DEVELOPMENT OF MATERIALS FOR MULTILAYERED ELECTRODE SYSTEM OF SOLID OXIDE FUEL CELLS

A. I. Ivanov

Abstract

In order to evaluate applicability of mixed-conducting $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ perovskites and $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ fluorites for electrodes of solid oxide fuel cells (SOFCs), their crystal structure, thermal and chemical expansion, electrical conductivity and electrochemical behavior were studied. Maximum electrical conductivity ($50-120 \text{ S/cm}$) was found for the composition with maximum nickel content, $\text{PrBaFe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{5+\delta}$. The area-specific polarization resistance of porous $\text{PrBaFe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{5+\delta}$ cathode in contact with $\text{Ce}_{0.6-x}\text{La}_{0.4}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ protective layer was approximately $0.9 \text{ Ohm}\times\text{cm}^2$ at 800°C , current density of $-120 \text{ mA}\times\text{cm}^{-2}$.

Key words: perovskite, fluorite, electrical conductivity, SOFC electrode, thermal expansion.

ЭФФЕКТИВНЫЕ КОНВЕРТЕРЫ СВЕТА НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

М. Е. Карякин*, 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 координативных 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 выпаривании из растворов и при плавлении способны образовывать оптически прозрачные пленки (светопропускание 99%), что позволяет их использовать в качестве фотостабильных оптических сред.

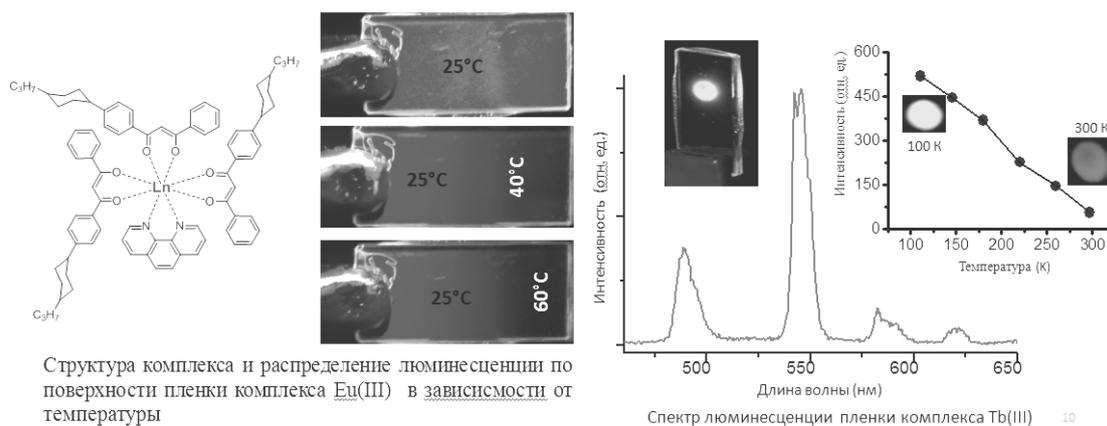


Рис. 1. Люминесцентная визуализация распределения температуры

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 многократном 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.

М.В. Кескинова*, М.М. Сычев

Санкт-петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия.

* e-mail: Keskinova88@mail.ru

Циркониевые люминофоры, активированные Eu^{3+} , находят свое применение в дисплеях и лампах. Достоинствами этих люминофоров являются высокая стабильность, термостабильность и высокая интенсивность излучения [1].

Люминофоры $ZrO_2:Eu^{3+}$ с различной концентрацией Eu^{3+} (1-15 масс%) были синтезированы из следующих порошков: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$ и Eu_2O_3 . Реагенты перетирали в спирте, сушили при комнатной температуре в течении суток и отжигали в муфельной печи при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 8 часов на воздухе. Таким образом были получены образцы, излучающий красный свет с яркостью от 20,7 до 87,3 усл. ед. (Рис.1) при облучении ультрафиолетовым светодиодом с длиной волны 376 нм. За 100 усл. ед. принята яркость промышленного красного люминофора $Y_2O_3:Eu^{3+}$. Затем данные порошки подвергали термообработке в микроволновой печи с выдержкой при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут. Яркость люминесценции полученных образцов увеличилась в 0,3-3,8 раза и составляет от 44,6 до 168 усл.ед. Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные образцы представляют собой кубическую фазу ZrO_2 . Увеличение яркости связано с увеличением среднего размера кристаллитов ZrO_2 . Рентгенограммы образцов до и после микроволновой обработки показаны на рис. 3.

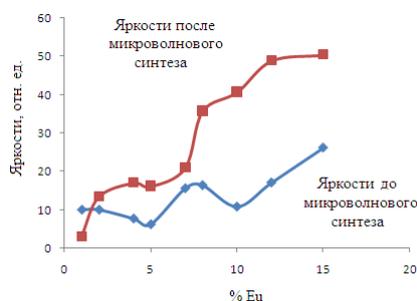


Рис. 1 – Яркости

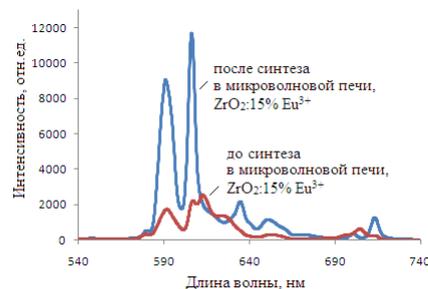


Рис. 2- Спектры люминесценции

На спектрах люминесценции (рис.2) выявлены полосы при 590, 605, 634, 650 и 713 нм. Полосы при 590 нм относят к переходу $^5D_0-^7F_1$, тогда как полосы при 605 и 633 нм относят к переходу $^5D_0-^7F_2$ [2]. Расщепление, вероятно, происходит вследствие пониженной локальной симметрии Eu^{3+}

ионов. Полосы при 650 и 713 нм относятся к переходам $^5D_0-^7F_3$ и $^5D_0-^7F_4$ [3].

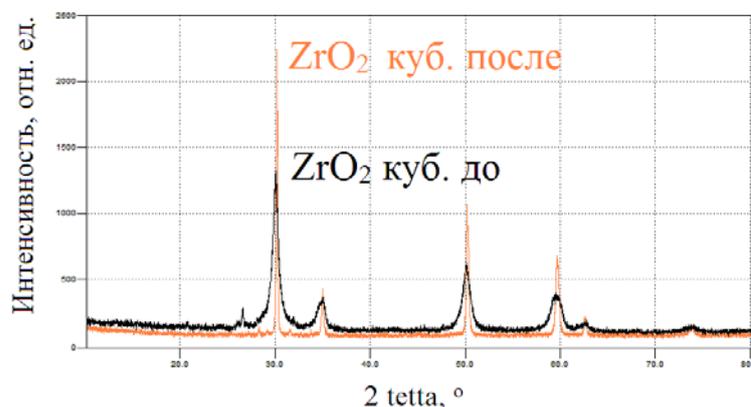


Рис. 3 - Рентгенограммы образцов ZrO₂:0,15 Eu :
«ZrO₂ куб. до» - образец до микроволнового синтеза
«ZrO₂ куб. после» - образец после микроволнового синтеза

Литература

7. Huang J., Zhou L., Lan Y. et al. Synthesis and luminescence properties of the red phosphor CaZrO₃:Eu³⁺ for white light-emitting diode application // Cent. Eur. J. Phys. -2011. - V. 9. - P. 975-979.
8. Ghosh P., Patra A., Role of surface coating in ZrO₂/Eu³⁺ nanocrystals// Langmuir. - 2006. - V. 22. - P. 6321-6327.
9. Hobbs H., Briddon S., Lester E. The synthesis and fluorescent properties of nanoparticulate ZrO₂ doped with Eu using continuous hydrothermal synthesis // Green Chem. – 2009. - V. 11. - P. 484–491.

Abstract

ZrO₂:Eu³⁺ phosphors were synthesized in muffle oven with consequent treatment in microwave furnace. The influence of microwave radiation on phase composition and photoluminescent properties of the samples was investigated. The synthesis technology and concentration of activator were optimized.

Key words: ZrO₂:Eu³⁺, phosphors, microwave synthesis,

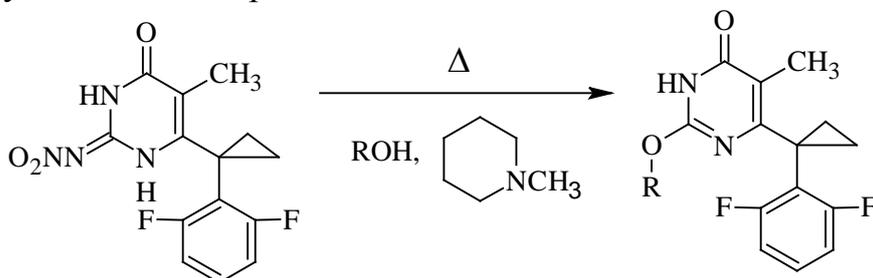
УДК 547.853.1+615.281.8

АЛКОГОЛИЗ 2-(НИТРОИМИНО)-1,2-ДИГИДРОПИРИМИДИН-4(3*H*)-ОНОВ – НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АЛКОКСИПИРИМИДИН-4(3*H*)-ОНА

И. А. Кириллов

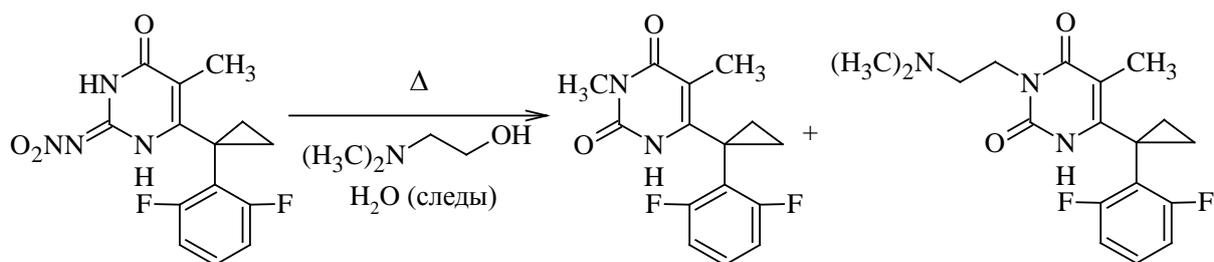
ФГБОУ ВО Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия, e-mail: kirillow.vania@yandex.ru

В ходе исследования реакции аминолиза различных производных 2-(нитроимино)-1,2-дигидропиримидин-4(3*H*)-она нами была впервые показана возможность протекания конкурентной реакции алкоголиза этих соединений, при использовании в качестве растворителей различных спиртов. При этом, было установлено, что в случае первичных алифатических спиртов и циклоалканолов эта реакция становится основной и приводит к образованию соответствующих производных 2-алкоксипиримидин-4(3*H*)-она. Выход этих соединений возрастает при замене вторичного амина на третичный, который уже совершенно лишается роли реагента и выполняет исключительно функцию катализатора этой реакции. Описанные превращения иллюстрируются следующей схемой реакции:



R = *i*-Pen, *c*-Pen, *i*-Bu

Неожиданным, в этом случае, оказалось поведение 2-(диметиламино)этанола: этот реагент взаимодействовал с 6-[1-(2,6-дифторфенил)циклопропил]-5-метил-2-(нитроимино)-1,2-дигидропиримидин-4(3*H*)-оном, взятым в качестве модельного объекта, с образованием смеси продуктов, не содержащей желаемого 2-[2-(диметиламино)этокси]-6-[1-(2,6-дифторфенил)циклопропил]-5-метилпиримидин-4(3*H*)-она. Вместо этого, из смеси продуктов, методом препаративной ВЭЖХ были выделены 3-метил- и 3-[2-(диметиламино)этил]-6-[1-(2,6-дифторфенил)циклопропил]-5-метилпиримидин-4(3*H*)-он. Описанные превращения иллюстрируются следующей схемой реакции:



Все полученные вещества представляют интерес как структурные аналоги ненуклеозидных ингибиторов репликации ВИЧ-1 ряда DABO.

Литература

1. Пат. 2654067 РФ, МПК С 07 D 239/36. Способ получения 2-алкокси-6-[1-(2,6-дифторфенил)циклопропил]-5-метилпиримидин-4(3*H*)-она.
2. Пат. 2664121 РФ, МПК С 07 D 239/47, С 07 D 413/04, С 07 D 401/14. Способ получения производных N^2 -алкил- и N^2 , N^2 -диалкилизозитозина.
3. Новаков И.А., Брунилина Л.Л., Вернигора А.А., Кириллов И.А., Мкртчян А.С., Навроцкий М.Б., Шейкин Д.С., Яблоков А.С., Ручко Е.А., Качала В.В. Аминолиз 6-[1-(2,6-дифторфенил)циклопропил]-5-метил-2-(нитроамино)пиримидин-4(3*H*)-она // Журнал органической химии. – 2017. – Т. 53, № 12. – С. 1808-1815.

2-(NITROIMINO)-1,2-DIHYDROPYRIMIDIN-4(3*H*)-ONES ALCOHOLYSIS – A NEW APPROACH TO THE SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE DERIVATIVES OF 2-ALKOXYPYRIMIDIN- 4(3*H*)-ONE

Abstract

A convenient approach to the synthesis of 2-alkoxypyrimidin-4(3*H*)-ones, based upon the tertiary amine-based catalyzed alcoholysis of the corresponding 2-(nitroimino)-1,2-dihydropyrimidin-4(3*H*)-ones with aliphatic alcohols: primary or cyclic. An attempted alcoholysis with 2-(dimethylamino)ethanol under catalyst-free conditions brought up to the unexpected results. All the newly synthesized compounds are of interest due to the close structural resemblance to the previously reported NNRTI of the DABO-class.

Key words: alcoholysis, 2-(nitroimino)-1,2-dihydropyrimidin-4(3*H*)-one, 2-alkoxypyrimidin-4(3*H*)-one.

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ -
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ ВОДОРОДА****М.К. Князева*, А.А. Фомкин, А.Ю. Цивадзе***ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
(ИФХЭ РАН), 119071, Москва, Российская Федерация.***E-mail: batrakovamk@mail.ru*

В современной энергетике такие газы, как метан или водород являются перспективными видами топлива, применяемого в автомобильном транспорте, а также в летательных аппаратах. Однако, безопасное хранение и транспортировку этих газов, сложно осуществить из-за их взрывоопасных свойств, что делает невозможным применение такого вида топлива в широких масштабах. Металл-органические каркасные структуры обладают всеми необходимыми для решения этой проблемы свойствами, такими как высокая характеристическая энергия, наличие регулярной нанопористой структуры с высокой пористостью и удельной площадью поверхности, что является важным аспектом для хранения, транспортировки и разделения энергетических газов, в том числе водорода [1].

Металл-органические каркасные структуры представляют собой координационные соединения, состоящие из ионов или кластеров различных металлов, связанных органическими лигандами [2]. В работе, на основе оригинальной методики, разработанной с учетом литературных данных [3], были синтезированы образцы на основе металлов с валентностями II, III и IV, а также лигандов BTC – 1,3,5-бензотрикарбоксилат, BDC – 1,4-бензолдикарбоксилат, NH₂-BDC – 3-амино-1,4-бензолдикарбоксилат и BTV – 1,3,5-бензолтрибензоат, имеющие следующие составы: Cu-BTC, Zn-BTV, Al-BDC, Al-BTC, Zr-BDC, Fe-BDC, Fe-BTC и Fe-NH₂-BDC.

Для полученных образцов были проведены исследования пористой структуры на специализированном анализаторе Quantochrome iQ. Расчеты структурно-энергетических характеристик синтезированных образцов, представленные в табл. 1, проводили с использованием уравнений Дубинина-Радускевича, Кельвина и БЭТ.

С целью оценки эффективности применения полученных образцов для задач хранения энергетически важных газов, в частности, водорода, был проведен теоретический расчет максимальной адсорбции водорода в микропорах при $T_{кин.} = 20,38$ К, $p = 101$ кПа.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики образцов.

№	Адсорбент	W_0 , см ³ /Г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	a_0 , ммоль/Г	$S_{БЭТ}$, м ² /Г	$A_{теор.} \cdot 10^2$, г/Г
1	Cu-BTC	0,38	33,6	0,36	10,9	851	2,68
2	Al-BTC	0,60	15,1	0,79	17,3	1659	4,23
3	Al-BDC	0,52	25,0	0,48	14,9	1252	3,67
4	Fe-NH ₂ - BDC	0,60	15,7	0,77	17,2	1654	4,23
5	Fe-BTC	0,46	15,5	0,77	13,3	1302	3,24
6	Fe-BDC	0,83	13,4	0,90	23,9	2240	5,85
7	Zr-BDC	0,35	19,8	0,60	10,1	812	2,47
8	Zn-BTB	0,67	18,0	0,67	19,4	1548	4,72

где W_0 - удельный объём микропор, E_0 - характеристическая энергия адсорбции бензола, x_0 - средняя эффективная радиус микропор, a_0 - предельная величина адсорбции в микропорах, $S_{БЭТ}$ - площадь удельной поверхности, $A_{теор.}$ - максимальная теоретически возможная адсорбция водорода в микропорах.

В результате было установлено, что образец Fe-BDC обладает высокими значениями удельной поверхности, объемом микропор, а значит должен проявлять хорошую адсорбционную способность, что подтверждают данные максимальной теоретически возможной адсорбции водорода $A_{теор.} = 5,85 \cdot 10^{-2}$ г/г.

Литература:

1. D. Zhao, D. Yuan, H.-C. Zhou // Energy Environ. Sci. 2008.V.1. P.222–235.
2. Hoskins B. F., Robson R. // Journal of the American Chemical Society.— 1989.— Т. 111, № 15.— С. 5962–5964.
3. H.R. Abid, Z.H. Rada, J. Shang, S. Wang // Polyhedron. 2016. V.120. P.103-111.

METAL-ORGANIC FRAMEWORKS IS A PROMISING HYDROGEN STORAGE

Abstract

Methods of synthesis of metal-organic frame structures are developed. MOF-adsorbents were obtained by solvothermal method. The results of the study of structural and energy characteristics calculated by the equations of Dubinin-Radushkevich, Kelvin and BET are presented. Maximum theoretical hydrogen adsorption for a Fe-BDC $A_{теор.} = 5,85 \cdot 10^{-2}$ г/г.

Keywords: MOF, metal-organic framework, adsorption, hydrogen, storage.

РАЗРАБОТКА ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

С. С. Лопатина*, М.А. Ваниев, Н. В. Сычев, И. А. Новаков

*Волгоградский государственный технический университет,
Волгоград, Россия, * e-mail: sslopatina@mail.ru*

В настоящее время в нефтегазодобывающей промышленности для уплотнителей пакерного оборудования востребованы водонабухающие резины [1]. Эффективность таких резин во многом определяется видом используемого каучука и вводимых в него водонабухающих реагентов (ВНР). В этой связи представляемая на конкурс работа посвящена исследованию влияния ряда водонабухающих реагентов, выбранных на основании литературных данных [2], на изменение объема (массы) и физико-механических показателей образцов резин на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 в результате их экспозиции в водопроводной воде.

В качестве ВНР использовали: полиакриламид (ПАА); поливиниловый спирт (ПВС); натрий-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ); сополимер акриламида с N,N'-диметиламинопропилметакриламидом и итаконовой кислотой (ВНР-1); хитозан со степенью деацетилирования 82 % и значением ММ 150 кДА производства ООО «Биопрогресс»; хитозан, модифицированный диальдегидом целлюлозы по методике [3].

Физико-механические показатели резин определяли согласно ГОСТ 270-75. Измерение твердости проводили по ГОСТ 263-75. Контроль изменения объема (массы) образцов осуществляли согласно ГОСТ 9.030-74.

В результате проведенных исследований установлено, что за период времени 7 суток при комнатной температуре наибольшее набухание в водопроводной воде характерно для образцов эластомеров, модифицированных добавками ПАА, сополимера акриламида с N,N'-диметиламинопропилметакриламидом и итаконовой кислотой, Na-карбоксилметилцеллюлозы. Изменение объема образцов составило 132 %, 57,8 %, 45,2 %, соответственно. В соответствии с техническим заданием разработаны эластомерные материалы для практического применения водонабухающих резин.

По результатам работы поданы 2 заявки на патент РФ. Опубликованы 4 статьи в журнале, входящем в перечень ВАК. Проект «Уплотнители для одновременной изоляции скважины в воде и нефти» является победителем Стартап-школы ВолгГТУ и финалистом XV юбилейного Всероссийского конкурса молодежных авторских проектов и проектов в сфере

образования, направленных на социально-экономическое развитие российских территорий «Моя страна – моя Россия».

Исследования выполнены в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6.

Литература

1. Swellable Packers [Электронный ресурс] / TAM International, Inc. 2016. - Режим доступа: <http://www.tamintl.com/products/swellable-packers/overview-7.html>.
2. Qiang Wang, Beijing, Aifen Cao, Beijing, Huian Yi, Beijing e.a. Starch-(meth)acrylate graft copolymer, oil-swollable material and oil-and water-swollable material comprising the same, and sealing articles and packers prepared from said swollable material]. Patent US, no. 8053509, 2011.
3. Чернышова, Е. Б. Влияние альдегидов на основе полисахаридов на свойства хитозановых пленок / Е. Б. Чернышова, [и др.] // Известия ВолгГТУ: научный журнал № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов). - С. 138 - 142.

Abstract

The work is dedicated to the creation of water-swollable elastomer designed for sealing packer equipment. The influence of a number of water-swelling reagents on the degree of swelling of rubbers based on polar butadiene-nitrile rubber in tap water at room temperature has been studied. It was found that the maximum degree of swelling is achieved due to the introduction of polyacrylamide, acrylamide copolymer with N, N'-dimethylaminopropyl methacrylamide and itaconic acid, Na-carboxymethylcellulose 132 %, 57,8 %, 45,2 %, respectively.

Key words: water-swelling rubbers, butadiene-nitrile rubber, water-swelling reagents, rubber seals of packer equipment, change in volume (mass).

УДК 66.087.4

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПАВ, ИЗ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

А. Д. Милютин*, В. А. Колесников

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия. E-mail: milyutina_alena_rhtu@mail.ru*

Различные высокодисперсные углеродные наноматериалы (ВДУМ), включая наночешуйки, нанотрубки, нановолокна, широко применяются в различных областях науки и техники. Использование водных суспензий ВДУМ-ПАВ приводит к образованию жидких техногенных отходов, образующихся в процессах получения растворов (на стадиях удаления примесей), а также при сбросе растворов (брак). Применение процесса электрофлотации (ЭФ) для извлечения ВДУМ (размер частиц менее 1 мкм) из водных растворов представляет собой актуальную научно-практическую задачу.

Необходимо отметить, что в настоящее время в научной литературе результаты извлечения УНМ практически отсутствуют; представлены только результаты изучения процесса ЭФ для систем на основе активного угля Norit SAE SUPER [1] и углеродных нановолокон [2].

Для создания суспензий и исследования эффективности процесса электрофлотации ВДУМ - углеродных наночешуек (УНЧ) из водных растворов выбраны три вида ПАВ: «Triton X-100» - неионогенный; Катинол – катионный; NaDDS – анионный. Экспериментальные исследования и расчет показателей физико-химической эффективности процесса электрофлотации проведены по ранее предложенной методике [3].

Результаты исследования процесса электрофлотационного извлечения УНЧ из водного раствора в присутствии различных типов ПАВ и добавок, таких как флокулянты различной природы, коагулянт $Fe_2(SO_4)_3$ и соль $CoSO_4$ представлены в таблице 1.

Анализ экспериментальных результатов таблицы 1 показал, что наиболее эффективное извлечение УНЧ $\alpha=86-99\%$ достигается при введении в систему ионов металлов, образующих в водном растворе флотокомплексы «УНЧ- $Me(OH)_n$ ». При добавлении в водный раствор катионного (Zetag 8140) и неионогенного (Magnafloc 351) флокулянтов степень извлечения УНЧ достигала значений 75-87% вне зависимости от природы ПАВ. Добавка анионного флокулянта Magnafloc 156 позволила извлечь частицы УНЧ только в системе катионного ПАВ Катинол $\alpha = 75\%$.

Таблица 1. Влияние разнообразных добавок на степень извлечения частиц УНЧ из водного раствора в присутствии ПАВ различной природы

Добавки Тип ПАВ	Степень извлечения УНЧ α , %					
	Без добавок	Анионный флокулянт	Катионный флокулянт	Неионогенный флокулянт	Fe ³⁺	*Co ²⁺
NaDDS (а)	5	2	79	76	99	96
Катинол (к)	5	75	75	84	99	86
ТХ-100 (н)	4	17	87	87	99	92

Таким, образом, анализ приведенных экспериментальных результатов показывает, что менее эффективно процесс ЭФ протекает в системе анионного ПАВ. Добавление флокулянтов и ионов металлов интенсифицирует процесс (стационарные значения устанавливаются за 5-10 минут), а эффективность извлечения частиц УНЧ достигает 80-99%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58317X0068.

Литература

1. Vu T.P., Vogel A., Kern F., Platz S., Menzel U., Gadow R. Characteristics of an electrocoagulation–electroflotation process in separating powdered activated carbon from urban wastewater effluent // Separation and Purification Technology. – 2014. – V. 134. – P. 196-203.
2. Matsuura K., Uchida T., Guan Ch., Yanase Sh. Separation of carbon fibers in water using microbubbles generated by hydrogen bubble method // Separation and Purification Technology. 2018. – V. 190. – P. 190-194.
3. Милютина А.Д., Колесников А.В., Крюков А.Ю. Исследования влияния межфазных явлений на эффективность процесса электрофлотационного извлечения углеродных наноматериалов, стабилизированных ПАВ // Водоочистка. 2018. – № 1-2. – С. 75-81.

THE EXTRACTION OF HIGHLY DISPERSED CARBON MATERIAL, STABILIZED BY SURFACTANTS FROM WASTEWATER BY THE METHOD OF ELECTROFLOTATION TO REDUCE THE NEGATIVE IMPACT ON THE ENVIRONMENT

A. D. Milyutina, V. A. Kolesnikov

Abstract

The parameters affecting the efficiency of electroflotation extraction of highly dispersed carbon materials from aqueous solutions containing surfactants are revealed.

Key words: electroflotation, highly dispersed carbon nanomaterial, surfactants.

МОДИФИКАЦИЯ ГРУНТОВКИ ВКФ-093 ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

А.К. Морохина, Г.Н. Беспалова*, О.И. Койфман, Е.К. Шабунин

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия* e-mail: kraska@isuct.ru

Наиболее полно реализовать защитный, антикоррозионный потенциал лакокрасочных покрытий возможно при использовании современного метода окрашивания – электроосаждения.

В качестве объекта исследований была выбрана водоразбавляемая грунтовка ВКФ-093 для электроосаждения. Недостатком подобного материала является высокая температура отверждения покрытий (180°C и выше), что обуславливает повышенную энергоёмкость производства. В связи с этим снижение энергоёмкости получения полимерных покрытий является актуальной задачей современных технологий.

Одним из эффективных и малозатратных путей решения обозначенной проблемы является введение в состав олигомерных водоразбавляемых композиций целевых модифицирующих добавок [1]. При введении добавок не должны изменяться свойства водных олигомерных композиций, такие как электропроводность, величина рН, агрегативная и седиментационная устойчивость системы [2].

В качестве модификатора был опробован резинат кобальта. Наличие в его составе поливалентного металла позволило предположить возможность снижения температуры отверждения пленок за счет ускорения процесса окислительной полимеризации [3].

Одним из важных показателей устойчивости коллоидных систем и их электрофоретической подвижности является величина ζ -потенциала. Полученная зависимость изменения ζ -потенциала от концентрации раствора является типичной для коллоидных систем (рис. 1). Одновременно с этим была отмечена высокая агрегативная устойчивость композиций.

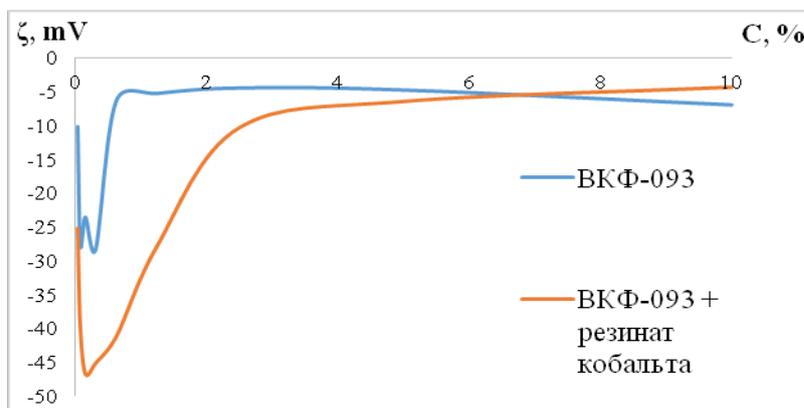


Рис. 1. Изменение дзета-потенциала от концентрации растворов $\zeta = f(C)$

Сравнительная оценка степени отверждения покрытий проводилась по содержанию в них гель-фракции (табл. 1).

Табл. 1. Содержание гель-золь фракции в покрытиях

Режимы отверждения		Содержание гель-фракции в покрытиях (в %)	
Температура, °С	Время, мин	ВКФ-093 без модификатора	ВКФ-093 с модификатором
180	10	51,1	69,0
	20	60,2	78,5
	30	69,0	82,8
160	10	45,0	66,7
	20	47,3	71,0
	30	50,0	76,9

Возрастание величины гель-фракции покрытий указывает на углубление процессов структурирования электроосаждённых плёнок. Поэтому использование резината кобальта позволяет варьировать температурой или продолжительностью отверждения полимерных пленок, тем самым снижать энергоёмкость их производства.

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

Литература

1. 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.
2. Тагиров А.Р., Беспалова Г.Н., Ларин А.Н., Агеева Т.А., Лебеденко А.О. Модификация электроосаждённых лакокрасочных покрытий макрогетероциклическими соединениями. //Дизайн. Материалы. Технология. №5 (25). 2012. – С. 30-33.
3. Сорокин М.Ф. Кочнова З.А., Шоде Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1989. – С. 423 – 426.

MODIFICATION OF PRIMER VKF-093 FOR ELECTRODEPOSITION

Abstract

Modification of water-thinnable compositions for electrodeposition on the base of primer VKF-093 insoluble in water resinate of the cobalt 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.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$

П.А. Никифорова, И.А. Стенина

*Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,
Москва, Россия, mikevazovski23@gmail.com*

Титанат лития-цинка ($\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$) в настоящее время рассматривается в качестве одного из перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Основными его недостатками являются низкие величины коэффициента диффузии ионов лития и электронной проводимости. Создание композитов с углеродом позволяет повысить скорость процессов переноса в межзеренном пространстве. Целью данной работы являлось нанесение на $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ углеродного покрытия с использованием поливинилиденфторида в качестве фторсодержащего источника углерода, и исследование электрохимических характеристик полученных материалов.

Проведено исследование влияния температуры обработки, а также концентрации поливинилиденфторида на формирование анодного материала на основе $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ и его электрохимические характеристики в составе литий-ионного аккумулятора. Полученные нанокompозиты $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$ охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрии, КР-спектроскопии и проведено их электрохимическое тестирование. Показано, что изменение температуры отжига и введение углеродного прекурсора позволяют варьировать размер частиц титаната лития-цинка. При использовании поливинилиденфторида в качестве источника углерода происходит частичное фторирование поверхности $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, а также формирование высокопроводящего углеродного покрытия. При низких температурах финального отжига, как и при использовании высоких концентраций поливинилиденфторида, наряду с целевой фазой титаната лития-цинка происходит формирование оксида титана со структурой рутила. Увеличение электронной проводимости межзеренных контактов приводит к улучшению зарядно-разрядных характеристик электродных материалов. Так, при циклировании в диапазоне потенциалов 0.01-3 В наиболее высокими значениями электрохимической емкости (228 мАч/г) характеризуются анодные образцы $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8/\text{C}$, отожженные при 800°C в присутствии 5% поливинилиденфторида, что значительно превышает электрохимическую емкость чистого титаната лития-цинка (180 мАч/г), полученного в аналогичных условиях. Полученные материалы характеризуются низкой деградацией при циклировании.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН в сфере фундаментальных научных исследований.

Литература

1. Zh. Hong, M. Wei, X. Ding, L. Jiang, K. Wei, *Electrochem. Commun.* 2010, 12,720
2. D. Gryzlov, S. Novikova, T. Kulova, A. Skundin, A. Yaroslavtsev, *Mat. Design.* 2016
3. Reddy, M.V., Subba Rao, G.V., and Chowdari, B.V.R., Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries, *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, pp. 5364–5457
4. Zhu, G.N., Wang, Y.G., and Xia, Y.Y., Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 6652–6667.
5. Yaroslavtsev, A.B., Kulova, T.L., and Skundin, A.M., Electrode nanomaterials for lithium ion batteries, *Usp. Khim.*, 2015, vol. 84, no. 8, pp. 826–852.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ANODE MATERIALS Li₂ZnTi₃O₈/C

Abstract

Nowadays lithium zinc titanate (Li₂ZnTi₃O₈) is considered as a very promising anode material for lithium-ion batteries. The main disadvantages of Li₂ZnTi₃O₈ are low electronic conductivity and lithium ion diffusion coefficient. In order to improve its electrochemical performance several approaches have been proposed: reduction of particle size or conductive additives incorporation. This will shorten diffusion pathways providing fast movement of lithium ions and conductivity improvement. The main purpose of this work is the synthesis of Li₂ZnTi₃O₈-based materials with different particle size and their electrochemical performance study. Lithium zinc titanates were prepared by sol-gel method followed by heat treatment at different temperatures. Obtained materials were characterized by X-ray diffraction, impedance spectroscopy, scanning electron microscopy and electrochemical performance study.

Key words: lithium-ion batteries, lithium zinc titanate, electrochemistry, anode materials

УДК 547.415.5:547.426.221.1:547.922

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТРАНСФИЦИРУЮЩИХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАТИОННЫХ АМФИФИЛОВ

П.А. Пучков¹, Е.В. Шмендель¹, А.С. Лунева¹, Н.Г. Морозова¹,
М.А. Зенкова², М.А. Маслов¹,

¹ *Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА
– Российский технологический университет, Москва, puchkov_pa@mail.ru*

² *Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,
Новосибирск*

Лечение наследственных и приобретенных заболеваний может быть достигнуто при использовании генной терапии – актуального подхода, основанного на введении терапевтических нуклеиновых кислот. Для их доставки к месту действия требуются специальные биосовместимые транспортные системы, защищающие нуклеиновые кислоты от воздействия биологических факторов [1]. Перспективными и безопасными системами являются катионные липосомы, формируемые на основе синтетических катионных амфифилов. Структура амфифилов обычно состоит из гидрофильного и гидрофобного доменов, связывающего их линкера и спейсера, определяющего пространственное расположение доменов [2]. Каждый элемент амфифила, как и его структура в целом, оказывает значительное влияние на эффективность доставки терапевтических нуклеиновых кислот.

С целью разработки эффективных трансфицирующих агентов нами осуществлен ряд химических модификаций структурных элементов поликатионных амфифилов, в частности структуры гидрофильного домена и спейсерных групп. В работе применены современные методы синтеза, включая использование ортогональных защитных групп и новейших активирующих агентов, а также разработан способ моноалкилирования полиаминов в условиях реакции Фукуямы [3]. Структура полученных соединений достоверно подтверждена с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Для оценки способности амфифилов транспортировать терапевтические нуклеиновые кислоты были сформированы катионные липосомы на их основе, содержащие липид-помощник DOPE (1,2-диолеил-*sn*-глицеро-3-фосфатидилэтаноламин). Методом динамического светорассеяния были определены физико-химические параметры (размер, полидисперсность, поверхностный заряд) катионных липосом. Для оценки трансфицирующей активности липосом проводили эксперименты по доставке в клетки НЕК 293 плазмидной ДНК, кодирующей зеленый

флуоресцентный белок, а также по доставке малой интерферирующей РНК (siРНК) в трансгенные клетки ВНК IR780. Установлено, что катионные липосомы, полученные из амфифилов на основе природного полиамина спермина превосходят по эффективности коммерческий препарат Lipofectamine 2000 и отличаются низкой токсичностью. Увеличение длины и гидрофильности спейсера положительно сказывалось на трансфицирующей активности. Таким образом, в ходе работы получены новые катионные липосомы, способные переносить как протяженные, так и короткие нуклеиновые кислоты в эукариотические клетки и являющиеся перспективными трансфицирующими агентами для дальнейших исследований *in vivo*.

1. Gottfried L.F., Dean D. Extracellular and Intracellular Barriers to Non-Viral Gene Transfer // *Novel Gene Therapy Approaches* / ed. Wei M. InTech, 2013. P. 75.
2. Zhao Y., Huang L. Lipid nanoparticles for gene delivery // *Advances in Genetics* / ed. Huang L., Liu D., Wagner E. San Diego: Academic Press Inc, 2014. Vol. 88. P. 13–36.
3. Fukuyama T., Jow C.K., Cheung M. 2- and 4-Nitrobenzenesulfonamides: Exceptionally versatile means for preparation of secondary amines and protection of amines // *Tetrahedron Lett.* 1995. Vol. 36, № 36. P. 6373–6374.

DESIGN OF NOVEL TRANSFECTION AGENTS BASED ON POLYCATIONIC AMPHIPHILES

Puchkov P.A.¹, Shmendel E.V.¹, Luneva A.S.¹, Morozova N.G.¹, Zenkova M.A.², Maslov M.A.¹

¹ *Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University, Moscow,*

² *Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine SB RAS, Novosibirsk*

A number of novel polycationic amphiphiles with different structure elements were developed and used for cationic liposomes preparation as transfection agents. Synthetic procedures included orthogonal protection of functional groups, alkylation in Fukuyama conditions or in the presence of activating agents. Biological experiments demonstrated high nucleic acid transfer mediated by the liposomes prepared from spermine based amphiphiles.

Keywords: cationic liposomes, cationic amphiphiles, polyamines, gene therapy.

СИНТЕЗ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

А.А. Сергеева*, И.Г. Кольцов

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», г.
Ярославль, Россия. *E-mail: Chanaeva.Anna@yandex.ru

Исходя из того, что противокоррозионные пигменты, как и большинство пигментов «работают», прежде всего, поверхностью, а состав объема частиц, практически, не проявляет эффективности, целесообразно применять функциональные пигменты типа core –shell [1].

Нами были разработаны синтезы ряда противокоррозионных пигментов с использованием в качестве ядра частиц биогенного аморфного диоксида кремния [2], и поверхностью насыщенной ионами кальция, внедрёнными в результате механохимического синтеза. Это обеспечивает ионообменный механизм противокоррозионного действия пигмента. Ряд образцов дополнительно обрабатывались соединениями цинка и фосфорной кислотой. Во всех случаях содержание водорастворимых солей варьируется в пределах 1-2%, рН водной суспензии пигментов от 7 до 9.

Для оценки защитного действия противокоррозионных пигментов была проведена оценка скорости коррозии стали на основании её анодной и катодной поляризации в 3% растворе хлорида натрия. На основании обработки экспериментальных данных по уравнению Таффеля было установлено, что в присутствии исследуемых пигментов достигается более чем шестикратное снижение скорости коррозии. Сравнение с зарубежным аналогом Shieldex-CS311 поляризационным методом показало, что лучшие образцы из серии полученных нами пигментов в 2,5 раза эффективнее по противокоррозионному действию.

Эффективность противокоррозионного действия исследуемых пигментов было проверено в составе лакокрасочных материалов на основе алкидных и эпоксидных олигомеров, наполненных диоксидом титана [3]. Материалы наносились на стальные подложки. После отверждения и экспозиции в течение 16 суток в в 3% растворе хлорида натрия защитное действие полимерных покрытий оценивалось спектроскопией электрохимического импеданса. На рисунках приведены спектры электрохимического импеданса для покрытия, наполненного диоксидом титана без добавки (1) и с добавками в рецептуры грунтов трех образцов разработанных нами противокоррозионных пигментов.

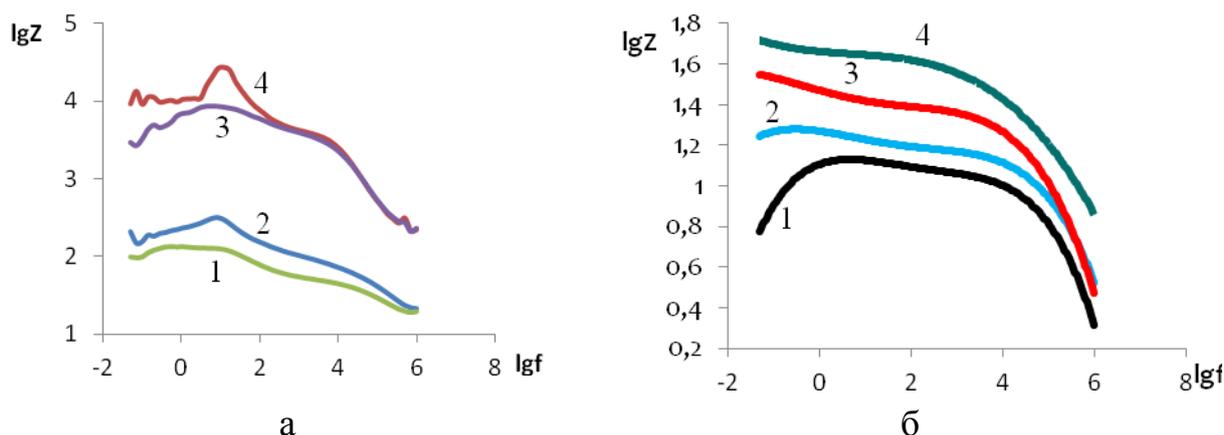


Рис.1.Спектры электрохимического импеданса покрытий на основе алкидного (а) и водоразбавляемого эпоксидного (б) олигомеров. 1- без добавки, а 2, 3 и 4 с различными добавками противокоррозионных ПИГМЕНТОВ

Как следует из вышеприведенных рисунков, защитное действие покрытий, содержащих синтезированные пигменты значительно превышает защитное действие покрытий, наполненных только диоксидом титана.

Литература

1. Ермилов П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: учеб. пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. Л.: Химия, 1987. 101 с.
2. Заявка на патент № 2018110821/05 от 27.03.2018. МПК С09С 3/00. Оболочковый противокоррозионный пигмент / Е.А. Индейкин, А.А. Ильин, М.В. Скопинцева, И.В. Голиков, Ю.М. Горовой, И.Г. Кольцов, А.А. Чанаева.
3. ASTM B 457–67. Standard Test Method for Measurement of Impedance of Anodic Coatings on Aluminum. USA, 2003. 1 p.

SYNTHESIS OF ANTI-CORROSION PIGMENTES BASED ON AMORPHOUS SILICA

Abstract

Comparative researches of a number of ways of receiving anticorrosive pigments of ion-exchange action with use as raw materials of biogenic dioxide of silicon are conducted. Anticorrosive and other technical properties of the synthesized pigments are studied.

Keywords: amorphous Silicon Dioxide, anticorrosive pigments, pH water extract, water soluble salt, polarization graph, electrochemical impedance.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ

А.А. Сизова*, В.Ю. Мелешко, В.О. Грек

*Военная академия РВСН имени Петра Великого,
143900, г. Балашиха, Моск. обл., Россия, *e-mail: faennochka@mail.ru*

Одним из приоритетных направлений совершенствования существующих и разработки перспективных энергетических конденсированных систем (ЭКС) является повышение их энергобаллистической эффективности, которая определяется уровнем энергомассовых характеристик, включая термодинамический удельный импульс и плотность [1].

В настоящее время при поиске новых энергоемких компонентов ЭКС особое внимание уделяется синтезу и применению полиазотистых соединений, которые привлекают внимание вследствие своей высокой энергетической плотности, обусловленной высоким содержанием атомов азота. Для повышения энергетической эффективности ЭКС смесового типа, в их состав целесообразно вводить компоненты, содержащие нитро (-C-NO₃), нитраминные (-N-NO₃), нитроэфирные (-O-NO₂), азидные (-N₃), триазольные, тетразольные и другие эксплозифорные группировки.

Работа посвящена возможности применения триазолов для создания ЭКС с повышенной энергобаллистической эффективностью. Энергетический вклад одного 1,2,3-триазольного цикла в энтальпию образования соединения составляет 168кДж/моль (402,24 кДж/кг) [2,3].

ЭКС на основе политриазолов привлекательны энергетическими характеристиками, а также возможностью регулирования баллистических и физико-механических характеристик. В качестве исходных компонентов могут быть использованы простые ацетиленовые и азидные соединения, которые синтезируются из доступной сырьевой базы. При использовании нитропроизводных органических азидов в реакции нитрации легко образуются нитро- и нитратные производные триазолов.

Для оценки достижимых уровней энергетических характеристик при использовании нитротриазольного полимера был рассмотрен гипотетический сополимер гексадииндинитрата (ГДДН) с бис-азидометилнитраминол (БАМНА) (рис.1), характеристики которого приведены в таблице 1, где для сравнения приведены аналогичные характеристики известного полиэфируретанового каучука (СКУ).

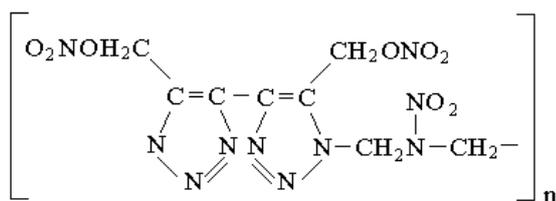


Рис. 1. Структурная формула сополимера гексадииндинитрата (ГДДН) с бис-азидометилнитрамино (БАМНА)

Таблица 1. Основные характеристики сополимера ГДДН с АМНА и СКУ

Брутто-формула	Молекулярная масса, г/моль	Плотность (ρ), г/см ³	Энтальпия образования H_G° (Δ кДж/кг),	Коэффициент избытка окислителя (α)
ГДДН+БАМНА $C_8H_8N_{10}O_8$	372,0	1,52	321,4	0,45
СКУ $C_{49,72}H_{76,87}N_{1,11}O_{19,36}$	998,9	1,19	-6438,3	0,155

На первом этапе оценки уровня энергетики ЭКС рассматривались бинарные модельные составы - окислитель-полимер. Были проведены расчётно-теоретические исследования энергомассовых характеристик ЭКС на основе перхлората аммония (ПХА) и аммониевой соли динитразовой кислоты (АДНА).

В результате проведенных расчетов установлено, что при эквимолекулярном соотношении компонентов бинарных систем прирост удельного объемного импульса в системах на основе нитротриазольного полимера на 60% выше, чем в системах на основе полиэфируретанового полимера. С окислителем АДНА показатели удельного объемного импульса несколько выше, чем с ПХА, что объясняется большей окислительной способностью.

Таким образом, бинарные системы на основе сополимера ГДДН с БАМНА по значению термодинамического удельного импульса существенно превосходят системы на основе полимера СКУ. Из этого следует, что дальнейшее исследование компонентов ЭКС на основе полиазотистых соединений, безусловно, является актуальным и позволяет обеспечить прирост энергобаллистических характеристик, что в последующем окажет существенное влияние на тактико-технические характеристики перспективных изделий ракетно-космической техники.

Литература

1. Скворцов И.Д., Шур М.С. Основы теории эффективности твердых ракетных топлив. – М., 1997.
2. Рогов Н.Г., Кабанова Е.П., Груздева И.Г. Энергоемкие полимеры на основе органических азидов и непредельных соединений. // Российский химический журнал. Т. ХLI. № 2. 1997. С. 115-119.
3. Каторов Д. В., Рудаков Г.Ф., Симонов Д.П., Жилин В.Ф. Синтез и свойства энергоёмких производных 1,2,3 – триазола на основе 2-нитропропана. // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXII. 2008. №4 (84). РХТУ им. Д.И. Менделеева. С.25-30.

APPLICATION OF A POLYAZOTIDE COMPOUND IN ENERGY CONDENSED SYSTEMS

A.A. Sizova*, V.Y. Meleshko, V.O. Grek

Abstract

Directions perfection and development of perspective energy condensed systems (ECS) are shown. An assessment was made of the possibility using a polytriazole compound as a polymer with a high energy density to increase energy ballistic efficiency (ECS).

Key words: energy condensed system, energy ballistic efficiency, polytriazole.

МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ БИОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

**А.М. Сульман *, В.Г. Матвеева, Е.П. Голикова, О.В. Гребенникова,
Н.В. Лакина, М.Г. Сульман**

*Тверской государственный технический университет,
170026, Тверь, набережная А. Никитина, д. 22, Российская Федерация,
тел: +7(822)789317. E-mail: alexsulman@mail.ru*

Для разработки эффективных и экономически выгодных технологий получения синтетических биологически активных соединений, необходимо повышать выход и селективность по основному продукту. А это в свою очередь требует создания новых катализаторов и усовершенствования технологических процессов. Продукт прямого окисления ТМФ - 2,3,5-триметилгидрохинон (ТМГХ) является ключевым интермедиатом в синтезе витамина Е. Поиску каталитических систем для селективного окисления в последние годы уделяется все большее внимание как в России, так и за рубежом [1-3]. Предложены различные каталитические системы (на основе меди, титана, кремния и их оксидов), но проведение прямого (одностадийного) каталитического окисления с получением ТМГХ остается нерешенной проблемой.

Для решения задач можно применить метод ковалентного связывания ферментов с функциональными группами носителя. В рамках данной работы разработаны магнитоотделяемые биокатализаторы, позволяющие изменить механизм процесса и проводить прямое окисление 2,3,6-триметилфенола до 2,3,5-триметилгидрохинона, исключая стадию образования промежуточного продукта 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона. Разработаны и оптимизированы методы иммобилизации ферментов класса оксидоредуктаз (пероксидазы КФ 1.11) на неорганические, в том числе магнитоотделяемые носители (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4). Гидроксильные группы на поверхности неорганических носителей способны взаимодействовать с различными модификаторами (в том числе с коммерчески доступными силанами), которые в свою очередь модифицирует поверхность реакционноспособными аминогруппами $-\text{NH}_2$. К модифицированной таким образом поверхности могут ковалентно присоединяться ферменты класса оксидоредуктаз с помощью сшивающего агента (например, глутарового диальдегида). Для оптимизации условий синтеза биокатализаторов варьировались такие параметры, как тип носителя, природа модификатора и сшивающего агента, растворитель, температура, рН, время синтеза и соотношение носитель/модификатор/сшивающий агент/фермент. Разработанные катализаторы исследованы в реакции

селективного окисления 2,3,6-триметилфенола до 2,3,5-триметилгидрохинона (полупродукта витамина Е).

Использование ферментов как катализаторов в органическом синтезе имеет ряд преимуществ: (1) реакция протекает в мягких, в отношении температуры, давления, рН, условиях и не является энергоемкой; (2) процесс характеризуется высокой энантио-, регио- и хемоселективностью. Преимуществами иммобилизованных ферментов по сравнению с их нативной формой являются увеличение стабильности фермента, повторное или длительное использование, регулирование скорости реакции, простота отделения от продуктов реакции, возможность остановки реакции в любое время, модуляция каталитических свойств фермента, предотвращение загрязнения продуктов реакции. Перспективным направлением в катализе является иммобилизация ферментов на магнитных наночастицах, поскольку наночастицы обладают большой площадью поверхности и обеспечивают простоту отделения от реакционной смеси.

Иммобилизованный HRP показал улучшенную термостабильность по сравнению с нативной HRP. Возможность повторного использования HRP может быть заметно улучшена путем иммобилизации на магнитных наночастицах, покрытых (3-аминопропил) триэтоксисиланом.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 18-08-00468.

Литература

1. W.J. Mijs, C.R.H.I. de Jonge. Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds. Springer Science & Business Media, 2013 г. 908 P.
2. Bonrath W., Eggersdorfer M., Netscher T. Catalysis Today. 2007. 121. P. 45.
3. Li Y., Liu W., Wu M., Yi Z., Zhang J. J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2007. 261. P. 73.

MAGNETICALLY SEPARABLE BIOCATALYSTS FOR OXIDATION PROCESSES

Sulman A.M.*, Matveeva V.G., Golikova E.P., Grebennikova O.V., Lakina N.V., Sulman M.G.

Tver state technical university, Tver. E-mail: alexsulman@mail.ru

To improve biologically active compounds synthesis processes the fundamental scientific basis for kinetic regularities, oxidation mechanisms of aromatic compounds using new biocatalytic systems including magnetically separable ones will be laid. The immobilization of enzymes on magnetic nanoparticles is an upcoming trend because these nanoparticles have high surface area and provide easy separation from the reaction mixture. The current paper is focused on the fundamental investigation of kinetic features and mechanism of selective oxidation reactions of aromatic compounds in the presence of biocatalysts including magnetically separable catalysts. The biocatalysts were synthesized via the immobilization of enzymes of oxidoreductase group (peroxidase EC 1.11.1.7) on inorganic supports including magnetically separable particles. The data on the investigation of kinetic characteristics and mechanisms of the reactions of selective oxidation of 2,3,6-trimethylphenol using magnetically separable biocatalysts were performed.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
ДВУХСТУПЕНЧАТОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО
ВЫСОКОАКТИВНОГО ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ ДЛЯ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ**

А. С. Сыкчин*¹, В. Л. Коваленко^{1,2}, В. А. Коток^{1,2}

¹*Вятский Государственный Университет, г. Киров, Россия*

** e-mail: alex.kirov@list.ru*

²*Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепр, Украина*

Гибридные суперконденсаторы (СК) с гидроксидоникелевым электродом широко используются как основные или вспомогательные источники энергии в электромобилях и гибридных автомобилях, для запуска различных типов электродвигателей, в ИБП для компьютерных систем, медицинского оборудования, объектов критической инфраструктуры и др [1]. В результате быстрого заряда-разряда СК электрохимический процесс протекает на поверхности и в тонком поверхностном слое частиц. Таким образом, к Ni(OH)₂ предъявляют требования высокой удельной поверхности и оптимальной кристалличности [2]. Для получения гидроксида никеля с высокой удельной емкостью был предложен двухступенчатый высокотемпературный синтез [3], проводимый по схеме: «Ni(ClO₄)₂» – «СИНТЕЗ» (24 часа, 140°C) - «Na₂NiO₂» - «ГИДРОЛИЗ» (24 часа, 170°C – горячий, 20°C - холодный) - Ni(OH)₂.

Целью данной работы была оптимизация длительности стадии гидролиза как самой энергозатратной. Для этого гидролиз проводили в течение 6, 12, 18 и 24 часов. Полученные образцы изучались методами РФА, ТГА, ДСК, СЭМ, EDX, циклической вольтамперометрии, гальваностатического зарядно-разрядного циклирования. Из разрядных кривых рассчитывались удельные емкости для двух режимов: полный разряд и разряд до потенциала 0 В.

Было показано, что в ряду длительностей гидролиза “6 ч – 12 ч – 18 ч – 24 ч”, максимальные емкости показал образец с длительностью гидролиза 18 часов. Увеличение удельной емкости хорошо коррелировала со снижением кристалличности образцов. Максимальные емкости для образцов холодного гидролиза составили: – 138.2 мА*ч/г и 1280.2 Ф/г (i=10 мА/см², режим 1-2 С), 111.8 мА*ч/г и 358.6 Ф/г (i=120 мА/см², режим 17-20 С), для образцов горячего гидролиза – 34.6 мА*ч/г и 583.0 Ф/г (i=10 мА/см², режим 1-2 С), 36.7 мА*ч/г и 303.7 Ф/г (i=120 мА/см², режим 17-20 С)

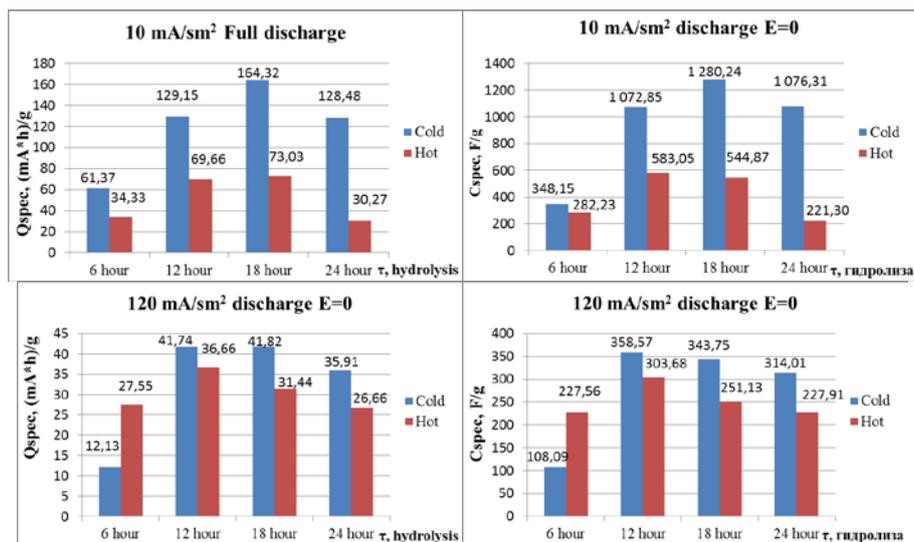


Рис. 1. Удельные емкости образцов, полученных при различных длительностях гидролиза

Литература

1. Simon, P., Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors // Nature Materials. – 2008. – No. 7 (11). P. 845–854.
2. Kovalenko V., Kotok V., Bolotin A. Definition of factors influencing on Ni(OH)₂ electrochemical characteristics for supercapacitors // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2016. – No. 5/6(83). –P. 17–22.
3. Kovalenko V.L., Kotok V.A., Sykchin A.S. at al. Nickel hydroxide obtained by high-temperature two-step synthesis as an effective material for supercapacitor applications // J Solid State Electrochem. – 2017. – V. 21 – P. 683–691.

OPTIMIZATION OF THE TWO-STAGE HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF THE NANOSIZED HIGH ACTIVE NICKEL HYDROXIDE FOR APPLICATION IN THE SUPERCAPACITORS

The duration of hydrolysis at two-stage high-temperature synthesis of nickel hydroxide has been optimised. Hydroxide samples, obtained under different duration, have been characterised by XRD, DTG, DSC, EDX, SEM, CV, charge-discharge cycling. It was detected, that Ni(OH)₂ samples, obtained under 18 hour hydrolysis, have maximum specific capacities 358.6 F/g (cold hydrolysis) and 1280.2 F/g (hot hydrolysis) and are advanced material for application as an active substance of a hybrid supercapacitors.

Key words: two-stage high-temperature synthesis, hydrolysis duration, nickel hydroxide, supercapacitor, specific capacity

СИНТЕЗ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА В УСЛОВИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Р. В. Томс

*ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»,
Институт тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова,
г. Москва e-mail: toms@mirea.ru*

Получение высококачественного прекурсора углеродных волокон (УВ) на основе полиакрилонитрила (ПАН) требует контроля множества параметров, включая состав, архитектуру и длину полимерной цепи [1]. Традиционно методом промышленного синтеза ПАН-прекурсора является классическая радикальная полимеризация, которая не позволяет контролировать молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера, структуру макромолекул и их композиционную неоднородность. Указанные недостатки влияют на реологическое и термическое поведение сополимеров, что может негативно сказываться на свойствах полимера как прекурсора УВ. Возможным решением этих проблем является радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения – фрагментации.

В работе впервые проведено систематическое исследование тройной сополимеризации акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и итаконовой кислотой (ИТК) под действием агентов ОПЦ на основе симметричных третиокарбонатов в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) в условиях ОПЦ-полимеризации в интервале температур от 20 до 80 °С.

Установлено, что понижение температуры синтеза приводит к повышению выхода тройных сополимеров АН от 50 – 60 % (инициатор ДАК, 80°С), до 75% (персульфат калия, 45–55 °С) и 95% (радиолиз, 20 °С) [2]. Показано, что независимо от температуры в исследованных системах реализуется «живой» механизм полимеризации.

С практической точки зрения разработан способ направленного синтеза тройного сополимера АН/МА/ИТК с молекулярной массой M_n более 50×10^3 и более узким ММР ($M_w/M_n = 1.5-1.7$), чем в классической радикальной полимеризации, за счет использования малых добавок $(1-5) \times 10^{-3}$ моль/л ОПЦ-агента. Существенно, что при M_n тройного сополимера $\sim (50-75) \times 10^3$ концентрация сополимера в растворе по окончании полимеризации достигает ~ 30 мас. %, что значительно выше (в 1.5–2 раза) по сравнению с традиционными вариантами синтеза сополимеров АН в растворе. При этом, растворы сополимеров, синтезированные методом ОПЦ, характеризуются меньшей (в 1.5–2 раза)

вязкостью, чем растворы сополимеров близкой ММ и той же концентрации, полученные классической радикальной полимеризацией. Это является существенным преимуществом с точки зрения формирования волокна.

В результате исследования процесса термоокислительной стабилизации ПАН методами ДСК было показано, что химические превращения в терполимерах, полученных методом ОПЦ, начинаются при более высоких температурах и характеризуются более высокой конверсией нитрильных групп [2].

Литература

1. Morgan, P. Carbon Fiber and Their Composites // Taylor & Francis, Ed.; CRC Press: Boca Raton. – 2005.
2. Chernikova E.V., Plutalova A.V., Legkov S.A., Toms R.V., Prokopov N.I., Duflot V.R., Gomzyak V.I. Thermooxidative stabilization of acrylonitrile terpolymers obtained under reversible chain-transfer conditions: Effects of synthesis temperature and initiation // Polymer Science. Series B. – 2017. – V. 59. – №1. – P. 28-42.

SYNTHESIS OF ACRYLONITRILE TERPOLYMERS UNDER REVERSIBLE CHAIN-TRANSFER CONDITIONS AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

Abstract

The terpolymerization of acrylonitrile, methyl acrylate, and itaconic acid mediated by a reversible addition-fragmentation chain transfer agent, dibenzyl trithiocarbonate (BTC), and initiated at 20–80°C is studied. It has been shown that the use of BTC makes it possible to obtain terpolymers with $M_n > 50 \times 10^3$ and $M_w/M_n = 1.5-1.7$ in DMSO high conversion 75–95 % and with concentration of polymer ~30 wt.%.

Key words: polyacrylonitrile, RAFT, PAN-precursor, solution polymerization.

СЕЛЕКТИВНЫЕ СЕНСОРЫ НА БИООБЪЕКТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАММОНИЙНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ**Г. А. Фатыхова *, Д. А. Миронова, В. А. Бурилов, И.С. Антипин**

*Лаборатория исследований органических соединений, Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, д.18, г. Казань, 420008, Россия,
* e-mail: GuAFatyhova@kpfu.ru*

Связывание ДНК, белковых структур и других биомолекул – это широко изучаемая область биомедицинской технологии, продолжающая привлекать внимание ученых со всего мира [1]. Наличие различных функциональных групп в биомолекулах существенно усложняет разработку сенсоров на данные соединения. Модификация каликсареновой платформы позволяет получать водорастворимые соединения с различными центрами связывания, что делает данные соединения удобными при распознавании биомолекул и адресной доставке веществ.

Для получения сенсоров на биомолекулы на основе амфифильных каликсаренов нами был осуществлен поэтапный синтез азидсодержащих производных каликсаренов. Далее данные макроциклы модифицировались с использованием Cu(I)-катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC) с целью введения рецепторных групп по верхнему ободу каликсарена. В результате был получен ряд амфифильных производных макроциклов (**Рисунок 1а**). По данным УФ-спектроскопии каликсарены, содержащие полиаммонийные фрагменты, селективно связывают молекулы АДФ и АТФ. Причем наличие двух рецепторных заместителей в макроцикле обуславливает селективное связывание АДФ, а наличие четырех рецепторных групп – АТФ. Наблюдаемая селективность сохраняется при введении полиаммонийного каликсарена в полидиацетиленовую матрицу N-(2-аминоэтил)-пентакоза-10,12-диинамида (AEPEDA) (**Рисунок 1б**). Известно, что полидиацетиленовые полимерные везикулы являются популярным сенсором для визуального распознавания различных объектов [2]. Хотелось бы отметить, что на сегодняшний день в литературе представлено всего несколько работ, в которой распознавание дизаряженного субстрата преобладает над распознаванием три и более заряженных структур. Таким образом открывается возможность создания селективных сенсоров на основе систем амфифильный каликсарен/AEPEDA на такие биомолекулы АТФ и АДФ.

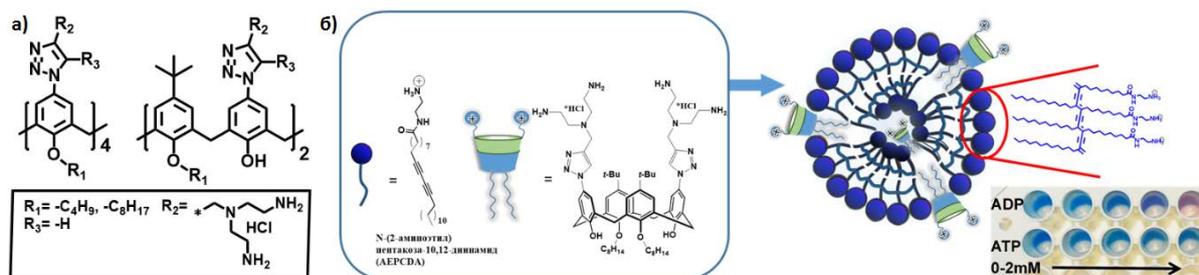


Рисунок 1. а) амфифильные производные каликсаренов; б) селективное распознавание молекул АДФ в полидиацетиленовой матрице.

Благодарим за финансовую поддержку грант РФФ № 14-13-01151.

Литература

1. Xiao, L., Sun, S., Pei, Z., Pei, Y., Pang, Y., Xu, Y. A Ga³⁺ self-assembled fluorescent probe for ATP imaging in vivo // Biosensors and Bioelectronics, – 2015. – V. 65, – P. 166-170.
2. Kolusheva, S.; Zadnurd, R.; Schrader, T.; Jelinek, R. Color fingerprinting of proteins by calixarenes embedded in lipid/polydiacetylene vesicles // J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 13592–13598.

SELECTIVE SENSORS FOR BIO-OBJECTS BASED ON POLYAMMONIUM AMPHIPHILIC CALIX[4]ARENES

G. Fatikhova, D. Mironova, V. Burilov, A. I. Antipin

Abstract

Within the framework of this project, we have developed a method for the synthesis of amphiphilic derivatives of calixarene. As a result, a number of macrocycles with hydrophobic and receptor fragments were obtained. It was found that compounds containing polyammonium fragments selectively bind ADP and ATP molecules. The selectivity to these biomolecules directly depends on the number of receptor groups in the calixarene molecule. The selectivity of ADP/ATP binding is continued even when calixarenes are introduced into the polydiacetylene matrix formed by N-(2-aminoethyl) -pentacosap-10,12-diyamide (AEPCDA) and recognition can be made using naked eye detection.

Key words: calix[4]arene, CuAAC, ATP, ADP, molecular recognition, polydiacetylene.

УДК 547.2

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ
СУБСТАНЦИИ ТРАНС-4-[[2-АМИНО-3,5-
ДИБРОМФЕНИЛ)МЕТИЛ]АМИНО]ЦИКЛО-ГЕКСАНОЛА**

А.Р. Хасанова, Л.В. Спатлова*

*Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань, Россия * e-mail: lidanet@inbox.ru*

Отечественные медикаменты на рынке изготавливаются практически полностью из привезенных из других стран азиатских субстанций. Впрочем, их качество сильно уступает европейским аналогам: Китай и Индия считаются крупными фаворитами в производстве недоброкачественной лекарственной продукции. В Российскую Федерацию ввозится в пределах 11 тыс. т субстанций каждый год, 70,5 % – в естественном выражении китайского, а 10,3% – индийского изготовления [1]. Поэтому к 2020 году доля отечественных препаратов на российском фармацевтическом рынке обязана добиться 50% (в стоимостном выражении). Такую цель поставил президент Владимир Путин, это прописано в федеральной программе " Фарма 2020 " .

Нами разработан способ получения фармацевтической субстанции транс-4-[[2-амино-3,5-дибромфенил)метил]амино]циклогексанол, который является основным действующим веществом лекарственного препарата "Амброксол". В настоящее время Амброксол относится к муколитикам нового поколения, является метаболитом бромгексина и дает более выраженный отхаркивающий эффект.

В литературе известен способ получения транс-4-[[2-Амино-3,5-дибром-фенил)метил]-амино]циклогексанола из парацетамола и аминодибромбензальдегида по схеме представленный на рисунке 1 [2]. Недостатком данного способа получения является дороговизна исходного компонента - аминодибромбензальдегида, который производится только зарубежом.

Предложенный нами новый способ получения транс-4-[[2-Амино-3,5-дибромфенил)метил]-амино]циклогексанола устраняет все эти недостатки, схема синтеза представлена на рисунке 2. Синтез осуществляли из орто-нитробензилбромида, который был получен из доступного сырья орто-нитротоуола.

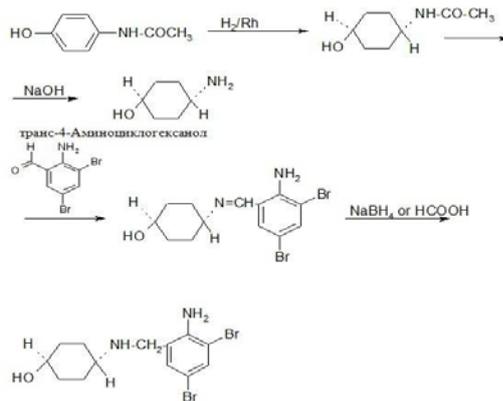


Рис.1. Схема получения транс-4-[[2-Амино-3,5-дибром-фенил)метил]-амино]циклогексанола из парацетамола и аминодибромбензальдегида

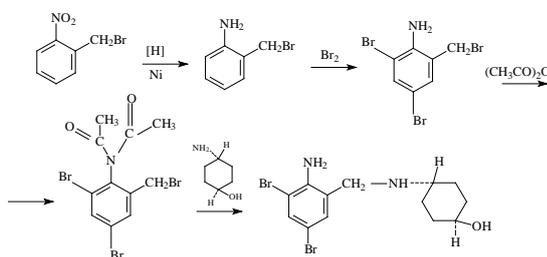


Рис. 2. Новый способ получения транс-4-[[2-Амино-3,5-дибромфенил)метил]-амино]циклогексанола

Литература

1. Государственная программа Российской Федерации «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности» на 2013-2020 годы. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: http://old.minpromtorg.gov.ru/industry/fcp/pharma_and_medicalindustry, свободный.

2. Арзамасцева А.П. Учебная литература для студентов фармацевтических вузов и факультетов фармацевтическая химия. Теоретический материал по темам – М., 2004.

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR THE PRODUCTION OF PHARMACEUTICAL SUBSTANCE TRANS-4 - [[(2-AMINO-3,5-DIBROMOPHENYL) METHYL] AMINO] CYCLOHEXANOL

A.R. Khasanova, L.V. Spatlova

A method for preparing the pharmaceutical substance trans-4 - [[(2-amino-3,5-dibromophenyl) methyl] amino] cyclohexanol, which is the main active substance of the drug Ambroxol. The disadvantage of the known production method is the high cost of the initial component - aminodibromobenzaldehyde, which is produced only abroad. The novel method for the preparation of trans-4 - [[(2-amino-3,5-dibromophenyl) methyl] -amino] cyclohexanol eliminates all these drawbacks. The synthesis was carried out from ortho-nitrobenzyl bromide, which was taught from the available raw material of ortho-nitrotooul.

Key words: pharmaceutical substance, medicament, synthesis of chemical compounds, cyclohexanol, pharmaceutical industry, chemical industry.

**Sr_{1.3}Sm_{0.7}FeO_{4-δ}: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ КАТОДА
ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА**

Л. В. Хвостова*, Н. Е. Волкова, В. А. Черепанов

*Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург,
Россия. * e-mail: lada.zubatkina@urfu.ru*

Потребности в энергии возрастают с каждым годом. Топливные элементы являются главным направлением решения проблем обеспечения электрической энергией потребителей в различных, в том числе и сложных условиях.

Область применения топливных элементов широка: в качестве элементов питания или аккумуляторов для портативных электронных устройств, замена или дополнение к традиционному двигателю внутреннего сгорания в автомобилях, небольшие установки для обеспечения энергией и теплом жилых домов, а также мегаваттные электростанции для крупномасштабного производства электроэнергии. Твердооксидные топливные элементы – это наиболее перспективный тип источников энергии данного вида. Основные их преимущества: возможность использования в качестве топлива водорода любого качества, так и различные углеводороды, высокий КПД, экологичность.

В настоящий момент коммерческого и конкурентоспособного образца ТОТЭ не существует, поэтому исследования в этой области актуальны.

Поэтому темой данного исследования является изучение кристаллической структуры, физико-химических свойств соединения Sr_{1.3}Sm_{0.7}FeO_{4-δ}, с целью подтверждения возможности использования его в качестве катода твердооксидного топливного элемента.

Синтез образца проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученного оксида контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарной ячейки осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Кислородную нестехиометрию (δ) сложного оксида изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°C) на воздухе. Измерения относительного увеличения размера образца с ростом температуры проводили в температурном интервале 25 – 1100°C при p_{O₂} = 0.21 атм. Электротранспортные свойства измеряли с помощью 4-х контактного метода в интервале температур 25 – 1100°C.

Сложный оксид Sr_{1.3}Sm_{0.7}FeO_{4-δ} имеет структуру типа K₂NiF₄, кристаллизуется в тетрагональной ячейке пространственной группы

I4/mmm. Из рентгенографических данных рассчитаны параметры элементарной ячейки и приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов

$\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$					
<i>y</i>	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , (Å) ³	<i>R_{Br}</i> , %	<i>R_f</i> , %
0.7	3.825(1)	12.577(1)	184.05(2)	7.83	5.66

Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования. Соединение $\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_4$ является строго стехиометричным по кислороду во всем исследованном интервале температур.

Электропроводность сложного оксида при увеличении температуры увеличивается и достигает своего максимума при 800°C, с последующим уменьшением. Коэффициент Зеебека положителен во всем исследуемом интервале температур, что свидетельствует о преимущественно дырочном типе проводимости.

Исследована химическая совместимость сложных оксидов $\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_4$ с материалом электролита топливного элемента в температурном интервале 800-1100°C. Показано, что соединение указанного состава нельзя использовать в качестве электрода топливного элемента, где электролитом является стабилизированный оксид циркония. Если в качестве электролита выступает стабилизированный оксид церия $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, то использование электродов из данного материала возможно при температурах, не превышающих 1100°C.

$\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$: A PROMISING MATERIAL FOR THE CATHODE FUEL CELL

L. V. Khvostova *, NE Volkova, V. A. Cherepanov

Abstract

The crystal structure, physicochemical properties of the $\text{Sr}_{1.3}\text{Sm}_{0.7}\text{FeO}_{4-\delta}$ compound have been studied to confirm the possibility of using it as a solid oxide fuel cell cathode.

Key words: cathode, fuel cell, solid oxide fuel cell, electrical conductivity, oxygen non-stoichiometry, electrolyte

СОДЕРЖАНИЕ

РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА В ПРЕДДВЕРИИ МЕЖДУНАРОДНОГО ГОДА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	5
--	---

А. Ю. Цивадзе

СЕКЦИЯ 1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ	7
---	---

МЕТОДИКА АНАЛИЗА И ОПТИМИЗАЦИИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ СЛОЖНОЙ МНОГОСТАДИЙНОЙ ХИМИКО-ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ФОСФОРИТОВЫХ ОКАТЫШЕЙ	7
--	---

В. П. Мешалкин

ПРИМЕНЕНИЕ БЕСПИЛОТНЫХ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ХИМИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ	10
--	----

А.Г. Апостолов*, Л.М. Шперук

МЕТОДИКА МОДИФИКАЦИИ SWOT-АНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ	15
---	----

Бурухина Т.Ф., Винокуров Е.Г., Мешалкин В.П., Невмятуллина Х.А.

НОВЫЙ ПОДХОД К УВЕЛИЧЕНИЮ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ 4,4- ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА ПО РЕАКЦИИ ПРИНСА	18
--	----

Р.И. Валиев, Г.Г. Хамитова, Г.А. Овчинников, П.А. Пасько,
В.С. Тухватшин, И.В. Вакулин, Р.Ф. Галипов

АДСОРБЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ СИБУНИТ	20
--	----

М.Д. Веденяпина, А.К. Ракишев

ИЗМЕНЕНИЕ КРИТЕРИЕВ ЖЕСТКОСТИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЗДОРОВЬЕСБЕРЕЖЕНИЯ ЧЕЛОВЕКА	22
--	----

Е. Г. Винокуров*, М. Ю. Заболотный, Х. А. Невмятуллина, Т. Ф. Бурухина

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОТАЛЬКИТОПОДОБНЫХ ГИДРОКСИДОВ Al, Mg, Ni, Co ДЛЯ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ	25
---	----

А. Г. Дедов, А. С. Локтев, В.П. Данилов, О. Н. Краснобаева, Т. А. Носова,
И. Е. Мухин, А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов, М. А. Быков, И. И. Моисеев

ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОБУТАНОЛА И ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТАХ MF1 И КОМПОЗИТЕ MF1/MCM-41, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО- МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ	28
---	----

А.Г. Дедов, А.С. Локтев*, А.А. Караваев, А.С. Митиненко, И.И. Моисеев

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫПОЛНЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННОСТИ ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДИК АНАЛИЗА	31
Е. Заболотная*, В.Е. Трохин	
ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СПИРТОВ	34
Е.В. Лупачев, А.В. Полковниченко, С.Я. Квашнин, Н.Н. Кулов	
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ 1-ОКТИЛ-3-МЕТИЛ-ИМИДАЗОЛИЙ ТРИФЛАТА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ	37
А.Н. Машина, В.В. Щербаков, Ю.М. Артемкина, И.А. Акимова	
УСТОЙЧИВОСТЬ ШТАММОВ ЧЕРНОГО АСПЕРГИЛЛА К БЕЛОМУ ФОСФОРУ. ЕГО ГЕНОТОКСИЧНОСТЬ ДЛЯ ЭУКАРИОТ	40
А.З. Миндубаев, Э.В. Бабынин, Е.К. Бадеева, С.Т. Минзанова, А.Д. Волошина, Н.Е. Иванушкина, С.М. Озерская	
ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ Ni-P	43
Г.М. Мухаметова, Е.Г. Винокуров*, В.В. Васильев, Т.Ф. Бурухина, В.Д. Скопинцев	
ПОДБОР СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ ЭФИРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ДО 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ	47
П.А. Нефёдов*, А.В. Манекина, Р.А. Козловский, Д.Ю. Ефимкин	
ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА ИННОВАЦИОННОЙ РАЗРАБОТКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ МЕТОДОЛОГИИ QBD	50
О. М. Николаева*, В. Ф. Корнюшко, А. А. Флид, И.В. Богунова, В.С. Митянов	
ОЗОН-АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ В ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ	53
Г.Ф. Потапова, М.А. Карпов, А.С. Смолянский	
И МЕТОД ДИССИПАТИВНЫХ ФУНКЦИЙ, КАК ОСНОВНОЙ ПРИНЦИП КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ НЕОБРАТИМОСТИ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ И ВЕЩЕСТВА	56
Н.З. Хабибова	
ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОРЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ НА ОСНОВЕ ЛОГИСТИЧЕСКОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЭНЕРГОАУДИТА	59
С.М. Ходченко*, Н.В. Ким	
АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ХЛОРА И КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ	63
Л.М. Шперук*, А.Г. Апостолов	

СЕКЦИЯ 2.
НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОКРЫТИЯ И ПРОДУКТЫ **67**

ГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ОТХОД ГАЗОХИМИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ –
ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КЕРАМИЧЕСКИХ
МАССАХ **67**

Д.И. Алимджанова, Ш.М. Шамуратова
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ **70**

Р.К. Байрамов
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Mn - ВИЛЛЕМИТОВЫХ
КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ **73**

Ц. И. Димитров, Ц. Х. Ибрева, И. Г. Марковска
ФОРМИРОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОСТИ
ГИДРОКСИДОВ ЛАНТАНА И ИТТРИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ **77**

Л.С. Сальникова, Е.М. Дубовикова, А.В. Быкова, В.Е. Кочурихин
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА **80**

А. Л. Марголин, П. М. Недорезова, О. М. Палазник, В. Г. Крашенинников,
Т. В. Монахова, А. Н. Клямкина, А. А. Попов
НОВЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ
КРЕМНЕЗЕМНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТОПЛИВАХ **82**

Д.Ю. Марченко, А.А. Пархоменко, Е.А. Иванова, Д.А. Санджиева,
О.В. Кузнецова, Ю.Н. Зайцева, Е.В. Солодова, А.Г. Дедов
ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВЕРМИКУЛИТА И СЕЛЕКТИВНОЕ
ИЗВЛЕЧЕНИЕ Cs-137 ИЗ ЖИДКИХ СОЛЕВЫХ СРЕД **84**

Н.П. Шапкин, Э.А. Токарь, А.И. Мацкевич, И.Г. Тананаев, И.Г. Хальченко

СЕКЦИЯ 3.
НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОКРЫТИЯ И **86**
ПРОДУКТЫ

СИНТЕЗ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И РУТЕНИЯ С
ЗАДАННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И НОВЫХ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ:
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В
ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КЛАТРОХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ **86**

Я.З. Волошин, В.М. Бузник, М.Г. Бугаенко, И.Г. Белая, Д.А. Санджиева,
Е.В. Рогалева, И.А. Исаева, А.Г. Дедов

ОСОБЕННОСТИ ФОТО- И ТЕРМООКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИАМИДА	90
<hr/>	
Н.В. Воронцов, А.Л. Марголин, А.А. Попов, Т.В. Монахова	
ТЕТРАПИРРОЛЬНЫЕ МАКРОЦИКЛЫ – НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С НАСТРАИВАЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ	92
<hr/>	
Ю. Г. Горбунова	
БИОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСКИ АКВАТОРИЙ ОТ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ.	93
<hr/>	
Х.С. Джабраилова, Е.А. Иванова, Е.С. Лобакова, Р.Ф. Идиатулов, Т.Н. Шапиро, Д.А. Санджиева, Г.А. Дольникова, Ю.Н. Зайцева, Е.В. Солодова, Д.Ю. Марченко, А.Г. Дедов	
ФТАЛОЦИАНИНАТО- И ПОРФИРИНАТОКЛАТРОХЕЛАТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	96
<hr/>	
С.В. Дудкин, А.С. Белов, Е.Г. Лебедь, Г.Е. Зелинский, А.С. Чуприн, Я.З. Волошин	
ПОЛУЧЕНИЕ РЕБЕРНО-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ТРИСДИОКСИМАТНЫХ КЛАТРОХЕЛАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) НУКЛЕОФИЛЬНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ С НИЗКОАКТИВНЫМИ ТЕРМИНАЛЬНО-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ АМИНАМИ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОРОВ, ИХ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	99
<hr/>	
Г.Е. Зелинский, И.П. Лимарев, Е.Г. Лебедь, А.В. Вологжанина, Я.З. Волошин	
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	102
<hr/>	
Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Куш, А.С. Локтев, А.С. Митиненко, И.Е. Мухин, А.Г. Дедов	
ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ОРИЕНТАЦИОННОГО ВЫТЯГИВАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ НИТЕЙ ИЗ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВМПЭ	104
<hr/>	
И.Н. Межеумов, С.Д. Хижняк, А.И. Иванова, П.М. Пахомов	
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУПРОДУКТОВ СИНТЕЗА 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОНАФТОЛА-1 И 5,6,7,8-ТЕТРАГИДРОНАФТОЛА-1 ГИДРИРОВАНИЕМ НАФТОЛА-1 НА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В ПРОМЫШЛЕННОМ СОРБЕНТЕ MN100	106
<hr/>	
З.О. Нахаева, А.В. Быков	
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АТОМНО-КЛАСТЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ДЛЯ ИМПЛАНТОВ	108
<hr/>	
С.М. Пестов	
ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДОМ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ Со-КАТАЛИЗАТОРОВ	111
<hr/>	
И.Д. Петухова, Е.Е. Куприянова, М.Е. Маркова, А.А. Степачёва	

ГИДРИРОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИРНЫХ СПИРТОВ	113
<hr/>	
А.Ю. Симанова, М.А. Монжаренко, А.А. Степачёва	
НОВЫЙ ХЕЛАТНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ	114
<hr/>	
А.А. Шункевич, *В.И. Грачек, А.П. Поликарпов, Р.В.Марцынкевич, О.И. Исакович, В.В. Пансевич	114
<hr/>	
Конференция-спутник. «Конкурс проектов молодых учёных»	117
<hr/>	
КОНДЕНСАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА И ПРОПИЛЕНА НА ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	117
<hr/>	
Н.А. Артюшевский, П.А. Коц	
ПОЛИДОМЕННЫЕ ВОДИРУ ЛЮМИНОФОРЫ: СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОМЕРНЫХ И АГРЕГИРОВАННЫХ ФОРМ	119
<hr/>	
Е. А. Банакова, Ю. С. Марфин	
С СИНТЕЗ В4GE3O12 ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ И ДРУГИХ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ АГЕНТОВ	121
<hr/>	
В. О. Веселова, О. М. Гайтко, А. В. Егорышева	
РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К СОЗДАНИЮ ОПТИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ, СФОРМИРОВАННЫХ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ОБЪЕМЕ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ	123
<hr/>	
М. П. Ветчинников*, Г.Ю. Шахгильдян, А.С. Липатьев, В.Н. Сигаев	
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПОЛУЧЕННЫХ НОВЫМ МЕТОДОМ	125
<hr/>	
Р. О. Гуляев*, С.И. Горенинский, К.С. Станкевич, Н.В. Даниленко, В.Д. Филимонов, С.И. Твердохлебов	
ПЪЕЗО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УПРАВЛЯЕМОЙ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ И АДГЕЗИЕЙ: НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ УМНЫХ СУПЕРОМНИОФОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ	127
<hr/>	
О. А. Гусельникова*, Р. Елашников, В. Шворчик, О. Лютаков, П. С. Постников	
КОМПЛЕКСНАЯ СХЕМА ВЫДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ ИЗ БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ ВИДА FUCUS VESICULOSUS	129
<hr/>	
А. С. Дружинина*, К. Г. Боголицын, П. А. Каплицин, Д. В. Овчинников, А. Э. Паршина	
РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	131
<hr/>	
А. И. Иванов	

ЭФФЕКТИВНЫЕ КОНВЕРТЕРЫ СВЕТА НА ОСНОВЕ МЕЗОГЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ	133
М. Е. Карякин*, А. А. Князев, Ю. Г. Галяметдинов	
МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ZrO ₂ :Eu ³⁺ ЛЮМИНОФОРОВ	135
М.В. Кескинова*, М.М. Сычев	
ЛКОГОЛИЗ 2-(НИТРОИМИНО)-1,2-ДИГИДРОПИРИМИДИН-4(3Н)-ОНОВ – НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АЛКОКСИПИРИМИДИН-4(3Н)-ОНА	137
И. А. Кириллов	
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСНЫЕ СТРУКТУРЫ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ ВОДОРОДА	139
М.К. Князева*, А.А. Фомкин, А.Ю. Цивадзе	
РАЗРАБОТКА ВОДОНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА	141
С. С. Лопатина*, М.А. Ваниев, Н. В. Сычев, И. А. Новаков	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПАВ, ИЗ СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ	143
А. Д. Милютин*, В. А. Колесников	
МОДИФИКАЦИЯ ГРУНТОВКИ ВКФ-093 ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ	145
А.К. Морохина, Г.Н. Беспалова*, О.И. Койфман, Е.К. Шабунин	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ Li ₂ ZnTi ₃ O ₈ /C	147
П.А. Никифорова, И.А. Стенина	
РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТРАНСФИЦИРУЮЩИХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАТИОННЫХ АМФИФИЛОВ	149
П.А. Пучков,; Е.В. Шмендель, А.С. Лунева, Н.Г. Морозова, М.А. Зенкова, М.А. Маслов	
СИНТЕЗ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	151
А.А. Сергеева*, И.Г. Кольцов	
Р ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИАЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ	153
А.А. Сизова*, В.Ю. Мелешко, В.О. Грек	
МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ БИОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ	156
А.М. Сульман *, В.Г. Матвеева, Е.П. Голикова, О.В. Гребенникова, Н.В. Лакина, М.Г. Сульман	

ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДВУХСТУПЕНЧАТОГО
СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ВЫСОКОАКТИВНОГО ГИДРОКСИДА
НИКЕЛЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ **158**

А. С. Сыкчин*,¹, В. Л. Коваленко^{1,2}, В. А. Коток

СИНТЕЗ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА В УСЛОВИЯХ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ
СВОЙСТВ **160**

Р. В. Томс

СЕЛЕКТИВНЫЕ СЕНСОРЫ НА БИООБЪЕКТЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАММОНИЙНЫХ АМФИФИЛЬНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ **162**

Г. А. Фатыхова *, Д. А. Миронова, В. А. Бурилов, И.С. Антипин

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ
СУБСТАНЦИИ ТРАНС-4-[[2-АМИНО-3,5-
ДИБРОМФЕНИЛ)МЕТИЛ]АМИНО]ЦИКЛО-ГЕКСАНОЛА **164**

А.Р. Хасанова, Л.В. Спатлова

Sr_{1.3}Sm_{0.7}FeO_{4-δ}: ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ КАТОДА
ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА **166**

Л. В. Хвостова*, Н. Е. Волкова, В. А. Черепанов

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научное издание

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ НОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ И ПРОДУКТОВ**

**IX Международная конференция
Российского химического общества им. Д. И. Менделеева**

Тезисы докладов

Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Подписано в печать 15.10.2018 г. Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 9,4. Уч.-изд. л. 7,. Тираж 300 экз.

Заказ _____

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

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра; 125047 Москва, Миусская пл. 9