

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК
ТОМСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ХИМИЯ

Tomsk State University Journal of Chemistry

Научный журнал

2017

№ 8

Томский государственный университет
2017

Учредитель – Томский государственный университет

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В.Н. Пармон – главный редактор (Институт катализа СО РАН, Новосибирск).

И.А. Курзина – председатель научной редакции (Томский государственный университет, Томск).

К.В. Алексеев – ответственный секретарь (Томский государственный университет, Томск).

E-mail: vestnik_chem@mail.ru.

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

В.В. Ан (Томский политехнический университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Годымчук** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Томский политехнический университет, Томск); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенниа** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Института катализа СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **А.Г. Филимошкин** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа СО РАН, Новосибирск).

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Л.К. Алтунина (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **М.В. Астахов** (МИСиС, Москва); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **А.М. Глезер** (Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **В.В. Козик** (Томский государственный университет, Томск); **Э.В. Козлов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Н.А. Колпакова** (Томский политехнический университет, Томск); **Е.А. Краснов** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **А.И. Николаев** (Кольский научный центр РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **О.Х. Полещук** (Томский педагогический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филимонов** (Томский политехнический университет, Томск); **У. Барди** (Флорентийский университет, Италия); **Д.Ю. Мурзин** (Академия Або, г. Турку, Финляндия), **Ю. Къжышкова** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадете Сантос-Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды в Лионе, Франция); **Лотар Найнрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия).

Адрес издателя и редакции: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Томский государственный университет, химический факультет. САЕ «Институт умные материалы и технологии»

Издательство: Издательский Дом ТГУ

Редактор К.В. Полькина; корректор Н.А. Афанасьева; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет А.И. Лелююр; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 23.05.2017 г. Формат 70x108^{1/16}. Усл. печ. л. 5,5. Тираж 250 экз. Заказ № 2562.

Цена свободная. Дата выхода в свет 31.05.2017 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательского Дома Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-53-15-28. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

EDITORIAL COUNCIL

V.N. Parmon – chief editor (Institute of catalysis of SB RAS, Novosibirsk).

I.A. Kurzina – chairman of scientific editorial board (Tomsk State University, Tomsk).

K.V. Alekseenko – responsible secretary (Tomsk State University, Tomsk).

E-mail: vestnik_chem@mail.ru

Jean Kollantai – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English

V.V. An (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Godymchuk** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T. A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **A.G. Filimoshkin** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

EDITORIAL BOARD

L.K. Altunina (Institute of petroleum chemistry, Tomsk); **M.V. Astakhov** (MISiS, Moscow); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **A.M. Glezer** (Institute of metal science and physics of metals named after G.V. Kurdumov, Moscow); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **V.V. Kozik** (Tomsk State University, Tomsk); **E.V. Kozlov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **N.A. Kolpakova** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **E.A. Krasnov** (Siberian State Medical University, Tomsk); **A.I. Nikolayev** (Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.H. Poleshchuk** (Tomsk Pedagogical University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **D.Yu. Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany)

Publisher and editorial address: 36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia, Tomsk State University. Institute of Smart Materials and Technology.

PUBLISHER:

Tomsk State University Publishing House (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor K.V. Polkina; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy A.I. Leloyur; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 23.05.2017. Format 70x108¹/₁₆. Conventional printed sheets 5,5. Circulation – 250 copies. Order N 2562.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-53-15-28. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: rio.tsu@mail.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Обращение к читателям	6
Николаев А.И., Кривовичев С.В. Природные минералы и их синтетические аналоги как прототипы функциональных материалов: опыт работы Центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН	7
Малиновская Т.Д., Сачков В.И., Каракчиева Н.И. Значение и роль СФТИ в становлении и развитии химической науки в Томском государственном университете	21

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

Иванова Ю.А., Петров Р.В., Решетников С.И., Исупова Л.А. Исследование окислительной конденсации метана на Sr_2TiO_4 катализаторах: влияние методов приготовления	38
Шляхова Г.В., Баранникова С.А., Кузнецов М.А., Зуев Л.Б. Влияние на микроструктуру наплавленного металла наноструктурированных порошков	49
Колпакова Н.А., Дьяченко Е.Н. Термодинамика процесса селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения с золотом в приближении теории регулярных растворов	59

БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Попов А.Л., Татарникова О.Г., Шекунова Т.О., Попова Н.Р., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Козик В.В. Исследование воздействия нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$), на функциональное состояние и жизнеспособность клеток линии NCTC clone L929	68
--	----

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Ботвин В.В., Огнева Н.С., Поздняков М.А., Филимошкин А.Г. Исследование механизма образования циклических диэфиров молочной и гликолевой кислот как мономеров для синтеза биоразлагаемых полиэфиров	88
---	----

ДИСКУССИЯ

Сидоренко Г.Н., Лаптев Б.И., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Сравнительная оценка структуры воды и водных растворов этанола с использованием электрофизических методов исследования	97
--	----

CONTENTS

Appeal to readers	6
Nikolaev A.I., Krivovichev S.V. Natural Materials and Their Synthetic Analogs: The Experience of the Kola Nanomaterials Research Centre	7
Malinovskaya T.D., Sachkov V.I., Karakchieva N.I. The importance and role of Siberian-Physical Technical Institute in the development of chemistry in Tomsk State University	21

PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF PROCESSES, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOUNDS

Ivanova Yu.A., Petrov R.V., Reshetnikov S.I., Isupova L.A. Investigation of oxidative coupling of methane on Sr_2TiO_4 catalysts: influence of preparation methods	38
Shlyakhova G.V., Barannikova S.A., Kuznetsov M.A., Zuev L.B. Effect on the microstructure of deposit metal nanostructured powders	49
Kolpakova N.A., Dyachenko E.N. Thermodynamics of selective electro oxidation of bismuth from an intermetallic compound with gold in the approximation of the theory of regular solutions	59

BIOCHEMICAL ASPECTS OF SOLID-PHASE COMBINATIONS

Popov A.L., Tatarnikova O.G., Shekunova T.O., Popova N.R., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Kozik V.V. The influence of nanocrystalline gadolinium-doped ceria ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$) on the functional status and viability of NCTC clone L929	68
--	----

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Pozdniakov M.A., Ogneva N.S., Botvin V.V., Filimoshkin A.G. Synthesis Mechanism of Cyclic Diesters of Lactic and Glycolic Acids as Monomers for Biodegradable Polyesters Generation	88
--	----

DISCUSSION

Sidorenko G.N., Laptev B.I., Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Antoshkin L.V. Comparative evaluation of the structure of water and aqueous solutions of ethanol using electrophysical methods	97
---	----

Дорогие друзья!

Данный номер журнала посвящен 85-летию химического факультета Томского государственного университета.

Профессорско-преподавательский состав факультета всегда отличали не только высокий профессионализм, но и творческий подход в научной и педагогической деятельности. Сегодня химический факультет – это образовательный центр со всеми присущими ему качествами: широкий спектр оборудования, высококвалифицированный преподавательский состав, современные образовательные технологии, стремительное развитие фундаментальной науки, интеграция в международное образовательное и научное сообщество.

В настоящем издании представлены современные научные исследования как сотрудников, так и коллабораторов химического факультета. Также уделено внимание истории формирования ряда направлений современной химической науки.

Научная редакция поздравляет коллектив химического факультета ТГУ, а также авторов и читателей журнала с этим знаменательным событием и надеется на дальнейшее плодотворное сотрудничество.

*Председатель научной редакции журнала
И.А. Курзина*

Dear Friends,

This issue of the 2017 journal celebrates the anniversary of the Chemistry Faculty of Tomsk State University! The professorial and teaching staff of the Faculty has always been distinguished not only by its high professionalism but also its extensive involvement in scientific and pedagogical activities. Today the Chemistry Faculty is an educational center with all the intrinsic qualities: a wide range of equipment, highly qualified teaching staff, modern educational technologies, the rapid development of fundamental science, and integration into the international educational and scientific community. This issue presents contemporary research both by staff of the Faculty and by scientists who collaborate with us. It has also paid attention to the history of a number of trends in chemistry.

I wish all the staff of the Chemistry Faculty success in training highly qualified personnel, well-being in their personal lives, good health, prosperity and prosperity to our Faculty!

*Chairman of scientific editorial board,
Irina A. Kurzina*

УДК 661.882:546.74:542.943.6
DOI: 10.17223/24135542/8/1

А.И. Николаев^{1,2}, С.В. Кривовичев^{2,3}

¹ *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Россия)*

² *Кольский научный центр РАН (г. Апатиты, Россия)*

³ *Санкт-Петербургский государственный университет (г. Санкт-Петербург, Россия)*

**Природные минералы и их синтетические аналоги
как прототипы функциональных материалов:
опыт работы Центра наноматериаловедения
Кольского научного центра РАН**

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Программы ПРАН Арктика за 2016–2017 гг. (проект № 88)

Выйдя в XVIII–XIX вв. из минералогии, неорганическая химия и материаловедение нечасто обращаются к своим геологическим истокам. Также и минералогия, проделав значительный путь в понимании природных процессов образования и трансформации химических соединений, не всегда внимательно относится к своим удивительным находкам. На основании собственных исследований и литературного материала установлены современные аспекты взаимодействия материаловедения и минералогии. На материалах Кольского научного центра РАН показано, как советская и российская наука «упустила» ряд минералогических открытий, которые были внедрены за рубежом, а также что сделано и что нужно сделать для того, чтобы это не повторялось. В работе также освещена история создания Центра наноматериаловедения Кольского научного центра РАН и его современные разработки, выполненные на основе минералогической информации.

Ключевые слова: *минерал; титаносиликат; титанат; гидротермальный синтез; сорбент; радиоактивные отходы; минералоподобная керамика.*

Введение

Геология, обеспечивая запросы общества в сырьевых ресурсах и материалах, сыграла большую роль в развитии химической технологии и материаловедения. Понимание закономерностей образования отдельных минеральных видов способствует созданию современных технологий высокотехнологичных (функциональных) материалов. Достижения в области химической технологии и материаловедения помогают геологам и минералогам расширять пути образования минералов, получать дополнительную информацию о свойствах и потенциальных областях их применения.

Минералогия относится к отраслям геологических наук, которые отвечают уровню точных наук. В последние годы ей уделяется возрастающее

внимание со стороны негеологических дисциплин: химии, физики и др., в первую очередь определяющих направления научно-технического прогресса. Минералогические исследования оказывают заметное влияние на современное материаловедение, которое активно использует уникальные физические и физико-химические свойства минералов для синтеза аналогичных соединений в промышленном объеме. Основным фактором, контролирующим проявление полезных свойств вещества, является его кристаллическая структура. Например, минералы, в кристаллической структуре которых присутствуют широкие каналы (или системы каналов), проявляют свойства молекулярных сит, соединения с крупными «фонарями», занятыми щелочными металлами, – свойства ионообменников, и т.д. Наряду с традиционным использованием для этих целей природных цеолитов, их синтетических аналогов все более широкое изучение и применение находят сложные природные и синтетические титано-, цирконо- и ниобосиликаты [1–18].

Наиболее хорошо изучены традиционные виды сырья, широко используемые в химической технологии. По мере истощения месторождений такого сырья в эксплуатацию вовлекаются доступные нетрадиционные виды сырья. Часто это более бедное по ценным компонентам сырье, имеющее сложный состав, например лопарит как источник РЗЭ, ниобия, тантала, титана, стронция. Каждый год минералоги открывают все новые минералы.

Кольский полуостров – один из регионов мира с чрезвычайно богатым разнообразием минералов – просто минералогический Клондайк. Здесь достоверно установлено более 900 минеральных видов, в том числе более 300 новых. В пределах Кольского полуострова безусловными лидерами по минералогическому разнообразию являются щелочные и щелочно-ультраосновные массивы, где обнаружено более 700 минеральных видов, 200 из которых – впервые в мире. В последние годы исследованиями Кольского научного центра (КНЦ) РАН установлено существование необычных минералов, прежде всего микропористых титаносиликатов, минералов, построенных из отдельных нанокластеров (нанонитей, нанотрубок и др.), РЗМ-силикатов, фосфатов и фторидов, а также слоистых двойных гидроксидов. Содержание перечисленных минералов в породе крайне невелико [19–21]. Самоорганизация минерального вещества в природе привела к созданию таких уникальных и совершенных структурных форм, которые невозможно предусмотреть искусственно, но с учетом «подсказок» природы можно синтезировать [9–11, 13, 16–24].

Нанопористые титаносиликаты с гетерокаркасными структурами привлекают повышенное внимание исследователей в связи с перспективами их применения в качестве высокотехнологичных материалов для различных областей. По сравнению с цеолитами как традиционными нанопористыми материалами с тетраэдрическими каркасами, гетерокаркасные структуры обладают большей устойчивостью к радиации и изменению кислотно-основных свойств водных растворов. Кроме того, наличие катиона с нететраэдрической координацией и, как правило, больших размеров, чем тетраэдрически координированные Al^{3+} и Si^{4+} , обуславливает большее

разнообразие топологических типов и, как следствие, большую вариацию пористости и связанных с ней свойств.

Современные технологии позволяют не только изучить состав и кристаллическую структуру таких веществ, но и определить пути создания их синтетических аналогов. Не удивительно поэтому, что открываемые нами минералы достаточно быстро синтезируются за рубежом, патентуются и в виде новых функциональных материалов производятся и находят применение, но, к сожалению, не у нас в стране. Наиболее активные работы по синтезу открытых на Кольском полуострове минералов проводятся в США, Испании, Великобритании и Португалии. За последние годы в этих странах синтезированы искусственные аналоги сейдозерита, ненадкевичита, гетценита, умбита, зорита и ряда других минералов, впервые открытых и изученных в щелочных массивах Кольского полуострова. Так, эффективно используемые ныне в зарубежной (главным образом, американской) промышленности нанопористые титаносиликаты, например ETS-4, IONSIV IE-911, являются синтетическими аналогами природных минералов (зорит, ситинакит), впервые описанных отечественными учеными в месторождениях щелочных комплексов Кольского полуострова (Хибины, Ловозеро) [19, 20].

В 1989 г. зорит был синтезирован Стивеном Кузницки и запатентован корпорацией Engelhard как молекулярное сито ETS-4 [1]. По оценкам Лос-Аламосской национальной лаборатории, использование IONSIV IE-911 как селективного сорбента изотопов цезия только в хранилищах Хэнфорда (Hanford) дало экономию в 340 млн долл. [12].

Основные области применения титаносодержащих функциональных материалов:

- иммобилизация радиоактивных изотопов из водных растворов;
- очистка вод от тяжелых металлов (Ni, Co, Cu, Pb, Cr и др.);
- высокоэкологичные сорбенты для целей медицины, включая вывод радионуклидов и сорбцию крупных органических молекул;
- разделение газовых смесей N_2/O_2 , CO/H_2 , N_2/CH_4 и др.;
- очистка нефти от газов;
- селективная сорбция благородных металлов;
- разработка новых нелинейно-оптических материалов;
- создание новых наноматериалов, включая нанокompозиты;
- производство титановых катализаторов, пигментов.

В данной работе использованы минералогические данные для синтеза аналогов редких титаносиликатных минералов как прототипов высокотехнологичных функциональных материалов. Показана эффективность гидротермального метода, моделирующего природные процессы получения аналогичных минералов, определены условия синтеза и применения продуктов.

Экспериментальная часть

Именно для того, чтобы повысить эффективность отечественных междисциплинарных исследований в цепи «минералогия (кристаллография) новых минералов – исследование их состава, свойств – синтез аналогов – области применения – создание опытного производства новых материалов» в КНЦ РАН в 2010 г. был создан Отдел исследований природных и синтетических нано- и микропористых веществ (Центр наноматериаловедения – ЦНМ) [23]. Он объединил представителей различных научных школ – геологов и минералогов Геологического института, кристаллографов Санкт-Петербургского государственного университета и материаловедов и технологов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС) КНЦ РАН. Главной фундаментальной задачей ЦНМ является получение и исследование новых и малоизученных природных и синтетических нанопористых соединений с гетерокаркасными структурами, обладающих высокой устойчивостью и являющихся высокоэффективными функциональными материалами для различных областей применения. Несмотря на малочисленность ЦНМ (количество полных ставок составляет на начало 2017 г. 6,5 единиц), результативность его работы высокая. Это объясняется квалификацией сотрудников, имеющегося у них научного задела и наличием современной приборной базы. В штате ЦНМ 2 члена-корреспондента (С.В. Кривовичев, А.И. Николаев), 4 доктора наук (С.Н. Бритвин, Л.Г. Герасимова, Г.Ю. Иванюк, М.В. Маслова), 8 кандидатов наук (А.В. Базай, Г.О. Калашникова, Н.Г. Коноплева, Ю.А. Михайлова, Я.А. Пахомовский, Е.А. Селиванова, Е.С. Щукина, В.Н. Яковенчук) и 3 инженера (Е.Э. Савченко; Н.Ю. Яничева и Я.Ю. Ганичева – аспиранты).

Исследование природных титаносиликатов и их аналогов (редкоземельно-, цирконо- и ниобосодержащих фаз) из щелочных комплексов Кольского полуострова включало следующие этапы:

- а) локализация и идентификация образцов природных титаносиликатов;
- б) изучение химического состава образцов методом электронного микроскопического анализа;
- в) изучение фазового состава образцов методом порошковой дифрактометрии;
- г) рентгеноструктурный анализ монокристаллов природных соединений с использованием монокристалльных дифрактометров STOE IPDS II (детектор Image Plate) и Excalibur (детектор CCD).

Ионообменные эксперименты проводили из растворов различного состава по отношению к соединениям элементов: Sr, Rb, Cs, Tl, Ag, Pt, Co, Ni и др. Для ионообменных форм исследовали химические составы и кристаллические структуры.

Важное значение для практического применения природных и синтетических материалов имеет изучение влияния температуры на структуру и свойства. При этом использованы следующие подходы:

а) исследование изменения структуры титаносиликатов и их аналогов в зависимости от температуры с использованием монокристаллов на монокристалльном дифрактометре Excalibur при помощи температурной приставки Cobra (Oxford Cryosystems) в интервале температур 80–400 К (насколько нам известно, исследования такого рода на нанопористых титаносиликатах ранее не проводились);

б) высокотемпературная дифрактометрия синтетических порошковых образцов с использованием метода Ритвельда на порошковом дифрактометре STOE STADI P, оснащенный высокотемпературной камерой Buehler HDK S1-1200000, позволяющей проводить исследования до температуры 1 473 К (для нанопористых титаносиликатов, ввиду наличия в порах молекул воды, достаточно проводить эксперименты до температуры 773 К);

в) термогравиметрия с использованием термоанализатора Netzsch в сочетании с ИК-спектрометром BRUKER VERTEX 80 (выделяющиеся при разложении вещества газы поступают непосредственно в ИК-анализатор) позволит откартировать изменения в степени гидратации материалов и определить состав газовой фазы, образующейся при дегидратации каркаса.

Сочетание трех вышеуказанных методов позволяет полно охарактеризовать поведение нанопористых титаносиликатов при изменении температуры, выяснить обратимость этих изменений и определить возможность фазовых переходов с изменением геометрии структуры.

Для получения синтетических продуктов в качестве исходных компонентов использовали продукты реактивной чистоты TiO_2 , TiCl_3 , TiCl_4 и H_2TiF_6 , а также технические продукты на основе титанитового концентрата. Из сернокислых растворов разложения титанита выделяли сульфатные соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ как прекурсоры для синтеза сорбентов [25]. В качестве кремнийсодержащего компонента использовали раствор реактивного силиката натрия – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Щелочные катионы играют роль структурирующих агентов, определяют скорость кристаллизации и морфологию частиц. Ион K^+ инициирует процесс превращения титанокремниевого геля в кристаллические фазы титаносиликатов ETS-10, SIV и др. С целью поддержания сильнощелочной среды (pH 10–11,5) в процессе синтеза в раствор вводили натриевую щелочь NaOH, модификатором структурирования служил фторид калия KF. Выбор условий проведения экспериментов был направлен на получение конкретного титаносиликата. Поэтому соотношение компонентов, участвующих в формировании твердых фаз, рассчитывали с учетом данных, приведенных в литературе и полученных нами. Для стабилизации растворов и зольей при синтезе титаносиликатов использовали растворы H_2O_2 или Ti(III) .

С участием сотрудников ЦНМ в последние годы было открыто более 20 новых минералов, в том числе 10 – из группы микропористых титаносиликатов, их аналогов и двойных слоистых гидроксидов [23]. В Хибинском и Ловозёрском массивах одновременно открыт кальциевый аналог зорита – чивруайт (2006 г.); в Хибинском массиве были открыты сразу 4 минерала, составивших группу иванюкита: $\text{Na}_2\text{K}[\text{Ti}_4(\text{OH})\text{O}_3(\text{SiO}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Na-T;

$\text{NaK}[\text{Ti}_4(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{SiO}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – -Na-C; $\text{K}[\text{Ti}_4(\text{OH})_3\text{O}(\text{SiO}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – -K; $\text{Cu}[\text{Ti}_4(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{SiO}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – -Cu. Структура одного из них приведена на рис. 1. Два новых титаносиликата лития – пункаруайвит и елисеевит – и один слоистый силикат кальция – эллингсенит – открыты в 2009–2010 гг.

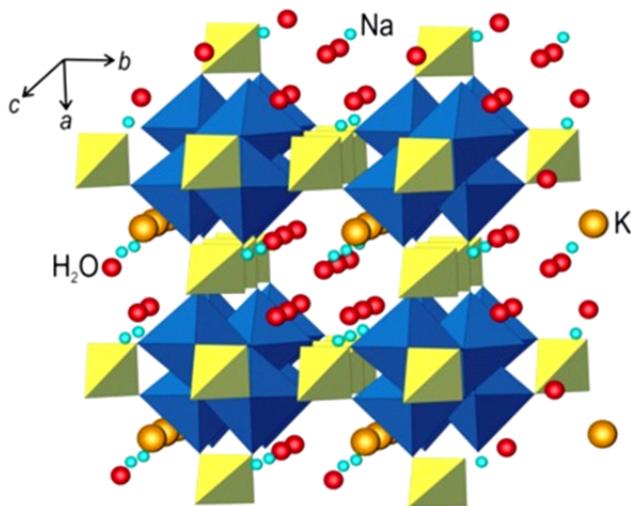


Рис. 1. Кристаллическая структура иванюкита -Na-T (светлые тетраэдры – SiO_4 , темные октаэдры – TiO_6)

В качестве основного метода синтеза аналогов природных гетерокаркасных титаносиликатов использовали гидротермальный [16, 26], позволивший получить целый ряд титаносиликатов – ETS-4 (аналог зорита), ETS-10, ION-SIV IE-911 (аналог ситинакита), аналоги минералов нарсарсукиита и группы иванюкита. Кроме того, нами проводятся исследования допированных форм для выяснения влияния допирования (Nb, Ln) на ионообменные характеристики материалов. При термической обработке синтезированных продуктов пустоты Ti–Si–O каркаса титаносиликатов меняют свой размер, который в некоторых соединениях восстанавливается после охлаждения, а в некоторых нет или не полностью. Это позволяет посредством регулирования температуры обработки регулировать размер пор, а следовательно, получать соединения с заданными технологическими свойствами.

В России отсутствуют эксплуатируемые месторождения титанового сырья. Вместе с тем высокое содержание в отходах обогащения апатит-нефелиновых руд хибинских месторождений минерала титанита (сфена) и значительный их объём (более 150 тыс. т/год) обуславливают высокую перспективность использования титанита в производстве титаносодержащих наноматериалов: титаносиликатов, титанофосфатов, слоистых титанатов, а также других соединений титана. Нами разработана технология переработки титанита с получением сульфатных солей титана или их растворов как прекурсоров для синтеза новых функциональных материалов.

Схема представлена на рис. 2. Различные варианты схемы защищены 5 патентами [27]. Использование техногенного сырья позволит заметно снизить стоимость продуктов на их основе. Помимо титанита для производства прекурсоров использовали другое доступное Кольское титаносодержащее сырье – перовскит, лопарит, ильменит.

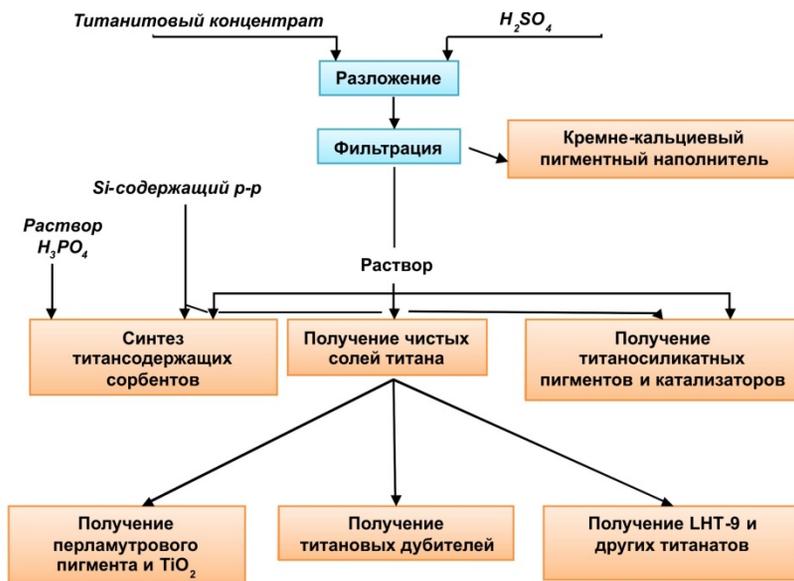


Рис. 2. Схема переработки титанитового концентрата с получением функциональных материалов

Материалы, устойчивые в агрессивных средах и обладающие способностью переходить из одной фазы в другую без разрушения исходной структуры вещества, представляют особый интерес для решения задач материаловедения. Работами ЦНМ было показано, что к такому роду материалов можно отнести минерал кукисвумит – представитель семейства минералов группы линтисита–кукисвумита. При обработке минерала соляной кислотой было получено кристаллическое соединение КЗ с более компактной структурой по сравнению с кукисвумитом $(\text{Na}_{0,01}\text{K}_{0,01})_{\Sigma 0,02}[(\text{Ti}_{1,94}\text{Nb}_{0,01}\text{Fe}^{3+}_{0,02})_{\Sigma 1,97}\text{Si}_4\text{O}_{9,88}(\text{OH})_{4,12}]$ [24].

В структуре КЗ отсутствуют молекулярная вода, ионы натрия, а также сшивающие блоки – ионы цинка. В результате такой обработки исходные кристаллы не потеряли своей кристалличности и внешне совершенно не изменились. Взаимодействие КЗ с водными растворами солей металлов показало, что КЗ устойчив и способен сорбировать катионы Na, K, Ca, Ag, Cs и, возможно, Li в диапазоне pH от 7 до 12. При этом кристаллы КЗ не претерпевают видимых изменений [28].

При помощи сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 и электронно-зондового микроанализатора MS-46 Сатеса показано одно-

родное распределение большинства внедрённых катионов в объеме кристаллов (за исключением Ag, концентрирующегося в краевой зоне). K3, модифицированный серебром (K3:Ag), был использован в качестве сорбента для локализации ионов иода. Установлено, что ионы I сорбируются на их поверхности в форме устойчивого соединения AgI.

Исходная матрица K3 является устойчивой в кислой среде, и при обработке продукта K3:Ag+AgI концентрированной азотной кислотой она регенерируется с сохранением морфологии K3. Это свидетельствует о возможности многократного использования K3 для извлечения серебра и иода.

Монокристалльное рентгеноструктурное изучение полученных образцов K3:NaCa, K3:NaLi, K3:NaCs на дифрактометрах Bruker APEX II CCD и STOE IPDS II подтвердило, что во всех трёх случаях поглощение катионов приводит к образованию новых кристаллических соединений с существенно большим, чем у K3, объемом элементарной ячейки. В Li-содержащем растворе фаза K3 трансформировалась в пункрауайвитоподобное соединение, что подтверждает гипотезу о возможности образования минералов семейства линтисита–кукисвумита посредством самосборки титаносиликатных наноблоков [24].

Полученные результаты экспериментов уже используются для проведения подобных исследований на основе синтетического аналога кукисвумита, AM-4, с целью определения механизма сорбции как K3:Ag, так и K3:NaCs не только по отношению к иону I, но и к другим ионным и молекулярным формам радиоактивного иода. Это позволит значительно расширить предполагаемые области применения соединения K3:Ag не только в качестве носителя ионов серебра для целей электрохимии, но и в виде модифицированного устойчивого сорбента для локализации радиоизотопов иода.

С использованием синтетического нанокристаллического титаната гидразина, получившего название ЛНТ-9 (Layered Hydrazinium Titanate), проведены эксперименты по сорбции на ЛНТ-9 различных радионуклидов из ЖРО (эксперименты проводились на площадках Радиевого института им. В.Г. Хлопина в Санкт-Петербурге) [29]. В настоящее время работы по обеззараживанию радиоактивных отходов на хранилище ГК «Росатом» с использованием ЛНТ-9 и различных титаносиликатов продолжаются. Образовавшиеся при использовании обоих сорбентов радиоактивные осадки могут быть переведены в более устойчивую титанатную керамику, близкую по составу к керамикам типа Synroc [30], посредством отжига при температуре 800–1200°C в течение 2 ч.

Технологически более простое производство титанофосфатных сорбентов реализовано в полупромышленном объеме на ОАО «Апатит» (г. Кировск). Сорбент используется ОАО «Атомфлот» и другими предприятиями. Производственные испытания сорбционных возможностей титанофосфатных сорбентов выявили их исключительную эффективность при очистке промышленных стоков от двухвалентных металлов, включая радиоактивные изотопы Sr, Ni и Co (98–100%-ное извлечение за одноактный прогон через сорбционную колонну).

Технологии синтеза и использования новых сорбентов получили серебряную и золотую медали на 38-м и 39-м Международных салонах инноваций (Женева, 2010, 2011 гг.), диплом I степени и специальный приз на Санкт-Петербургской технической ярмарке (2010 г.), золотую медаль выставки инновационных технологий «Биоиндустрия» (Санкт-Петербург, 2011 г.) и дипломы международных выставок-конференций «Rusnanotech Expo'11» и «АтомЭко–2015» (Москва, 2011, 2015 гг.). Для продвижения работ по использованию новых материалов на базе ИХТРЭМС КНЦ РАН 15 марта 2016 г. зарегистрировано малое предприятие ООО «Центр синтеза новых функциональных материалов» по ФЗ № 217. Данное предприятие является ячейкой создаваемого Кольского химико-технологического кластера (КХТК) как инновационного предприятия по производству стратегических и конструкционных материалов из сырья Мурманской области – региона, где сосредоточена значительная часть природных запасов стратегического сырья России.

Заключение

В настоящее время имеются все предпосылки для организации в Мурманской области полного цикла прорывных нанотехнологических разработок: открытие природных прототипов и изучение их свойств – синтез технических продуктов, аналогичных природным прототипам, оценка их функциональных параметров – опытное производство и тестирование новых промышленных наноматериалов с заданными свойствами – патентование – полномасштабное промышленное производство «прорывных» материалов, в том числе и стратегического предназначения. Для осуществления полного цикла в регионе имеются специалисты мирового уровня в области горного дела, минералогии и химической технологии, потребители продукции в лице предприятий атомной энергетики и ОПК и уникальные месторождения сырья.

Широкое использование доступного титаноредкометаллического сырья Мурманской области заложено в проект КХТК. В рамках реализации проекта предусматривается создание всей цепочки: от сырья (лопаритовый, эвдиалитовый, перовскитовый, титанитовый и другие концентраты) до готовой высокотехнологичной продукции широкой номенклатуры (металлы и соединения титана, тантала, ниобия, циркония, РЗЭ), в том числе стратегических, конструкционных материалов, производство которых в России отсутствует.

Литература

1. Kuznicki S.M. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. U.S. Patent No. 4853202. 1989.
2. Chaptman D.M., Roe A.L. Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials // Zeolites. 1990. Vol. 10. P. 730–737.

- Merlino S., Pasero M., Khomyakov A.P. The crystal structure of lintsite, $\text{Na}_3\text{LiTi}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new titanosilicate from Lovozero (USSR) // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1990. Vol. 193. P. 137–148.
- Harrison W.T.A., Gier T.E., Stucky G.D. Single-crystal structure of $\text{Cs}_3\text{HTi}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a titanosilicate pharmacosiderite analog // *Zeolites*. 1995. Vol. 15. P. 408–412.
- Philippou A., Anderson M. Structural investigation of ETS-4 // *Zeolites*. 1996. Vol. 16, is. 2–3. P. 98–107.
- Behrens E.A., Poojary D.M., Clearfield A. Syntheses, crystal structures, and ion-exchange properties of porous titanosilicates, $\text{HM}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$), structural analogues of the mineral pharmacosiderite // *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8. P. 1236–1244.
- Dadachov M.S., Rocha O., Ferreira A., Lin Z., Anderson M.W. Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $\text{Na}_3(\text{Na},\text{H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Chem. Commun.* 1997. P. 2371–2372.
- Dadachov M.S., Harrison W.T.A. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_4[(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a rhombohedrally distorted sodium titanium silicate pharmacosiderite analogue // *Journal of Solid State Chemistry*. 1997. Vol. 134. P. 409–415.
- Jale S.R., Ojo A., Fitch F.R. Synthesis of microporous zirconosilicates containing ZrO_6 octahedra and SiO_4 tetrahedra // *Chem. Commun.* 1999. P. 411–412.
- Subbotin V.V., Merlino S., Pushcharovsky D.Yu. et al. Tumchaite $\text{Na}_2(\text{Zr},\text{Sn})\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{H}_2\text{O}$ – a new mineral from carbonatites of the Vuoriyarvi alkali-ultrabasic massif, Murmansk Region, Russia // *Amer. Mineral.* 2000. Vol. 85. P. 1516–1520.
- Merlino S., Pasero M., Ferro O. The crystal structure of kukisvumite, $\text{Na}_6\text{ZnTi}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Kristallogr.* 2000. Vol. 215. P. 352–356.
- Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{H}, \text{Na}$) // *Reactive & Functional Polymers*. 2000. Vol. 43. P. 85–95.
- Ferreira P., Ferreira A., Rocha J., Soares M.R. Synthesis and structural characterization of zirconium silicates // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13 (2). P. 355–363.
- Tripathi A., Medvedev D.G., Delgado J., Clearfield A. Optimizing Cs-exchange in titanosilicate with the mineral pharmacosiderite topology: framework substitution of Nb and Ge // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177. P. 2903–2915.
- Xu H., Navrotsky A., Nyman M., Nenoff T.M. Crystal chemistry and energetics of pharmacosiderite-related microporous phases in the $(\text{K}_2\text{O})-(\text{Cs}_2\text{O})-(\text{SiO}_2)-(\text{TiO}_2)-(\text{H}_2\text{O})$ system // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2004. Vol. 72. P. 209–218.
- Kostov-Kyutin V., Ferdov S., Kalyachev Yu., Mihailova B., Petrov O. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. Vol. 105. P. 232–238.
- Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A. et al. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T // *American Mineralogist*. 2009. Vol. 94. P. 1450–1458.
- Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky et al. Punkaruavite, $\text{LiTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})](\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from hydrothermal assemblages, Khibiny and Lovozero alkaline massifs, Kola peninsula, Russia // *Can. Mineral.* 2010. Vol. 48. P. 41–50.
- Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Ковдор. Апатиты : Минералы Лапландии, 2002. 326 с.
- Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. (Ed. F. Wall) Khibiny. Laplandia Minerals, Apatity, 2005. 468 p.
- Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. Where are new minerals hiding? The main features of rare mineral localization within alkaline massifs // *Minerals as advanced materials II* (Ed. S.V. Krivovichev). Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag, 2012. P. 13–24.

22. Иванюк Г.Ю., Горяинов П.М., Пахомовский Я.А., Коноплева Н.Г., Яковенчук В.Н., Базай А.В., Калашников А.О. Самоорганизация рудных комплексов. М. : ГЕОКАРТ-ГЕОС, 2009. 392 с.
23. Николаев А.И., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В. и др. Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза // Вестник КНЦ РАН. 2010. № 3. С. 51–62.
24. Калашникова Г.О., Селиванова Е.А., Пахомовский Я.А. и др. Получение новых функциональных материалов методом самосборки титаносиликатных наноблоков $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$ // Перспективные материалы. 2015. № 10. С. 64–72.
25. Gerasimova L., Maslova M., Nikolaev A., Shchukina E. Alkali titanosilicates from titanite. Production and properties // J. ProScience. 2016. Vol. 2. P. 38–43.
26. Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О. Синтетический иванюкит – перспективный ионообменный материал // Вестник МГТУ. 2014. Т. 17, № 1. С. 106–111.
27. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В. Способ переработки титаносодержащего концентрата. Патент RU 2467953. Бюл. № 33, 2012.
28. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О., Ганичева Я.Ю. Сорбция радионуклидов цезия на кристаллических титаносиликатах щелочных металлов // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 59–62.
29. Britvin S.N., Korneyko Y.I., Burakov B.E., Lotnyk A., Kienle L., Depmeier W., Krivovichev S.V. Sorption of nuclear waste components by layered hydrazinium titanate: a straightforward route to durable ceramic forms // Materials Research Society Symposium Proceedings. Oxford University Press, 2012. Vol. 1475. P. 191–196.
30. Бритвин С.Н., Герасимова Л.Г., Иванюк Г.Ю. и др. Применение титаносодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей локализацией радионуклидов в титанатных керамиках типа Synrok // Химическая технология. 2015. Т. 16, № 4. С. 229–238.

Авторский коллектив:

Николаев Анатолий Иванович, чл.-кор. РАН, д-р техн. наук, профессор, зам. директора по научной работе Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, руководитель отдела исследований природных и синтетических нано- и микропористых веществ Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Россия). E-mail: nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru

Кривовичев Сергей Владимирович, чл.-кор. РАН, д-р геол.-минер. наук, профессор, зав. кафедрой кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета (г. Санкт-Петербург, Россия), главный научный сотрудник Кольского научного центра РАН (г. Апатиты, Россия). E-mail: skrivovi@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 8, 7-20. DOI: 10.17223/24135542/8/1

A.I. Nikolaev^{1,2}, S.V. Krivovichev^{2,3}

¹ *Tananaev Institute of Rare Element and Mineral Chemistry and Technology,
Kola Research Centre (Apatity, Russian Federation)*

² *Kola Research Centre (Apatity, Russian Federation)*

³ *St. Petersburg State University (St. Petersburg, Russian Federation)*

**Natural Materials and Their Synthetic Analogs: The Experience
of the Kola Nanomaterials Research Centre**

Although they were generated by 18th and 19th century mineralogy, today inorganic chemistry and materials science rarely examine their geological origins. A similar disinterest in its own amazing discoveries is observed on the part of miner-

alogy, which has come a long way in understanding the natural processes of formation and transformation of chemical compounds. Based on our own research and the literature, we have outlined the current interaction between materials science and mineralogy. With the materials of the Kola Science Centre RAS, it has been established how both Soviet and Russian science neglected the opportunity to develop a number of mineralogical discoveries that were later implemented overseas, and also what has been done and what needs to be done to prevent this from happening again. A retrospective journey into the history of the creation of the Kola Nanomaterials Research Centre (KNRC) in 2010 and its modern developments based on mineralogical data is presented. In recent years, the KNRC (Kola Science Centre, RAS) has discovered over 20 new minerals, including 10 belonging to the group of microporous titanosilicates. Although nano- and microporous titanosilicates rarely occur in nature, they often serve as prototypes for various functional materials, both already developed and emerging. They are utilized in gas separation; isolation and concentration of radionuclides; heavy non-ferrous and noble metals; creation of crystalline matrixes for lithium batteries; optoelectronic elements; and in catalyst production, among other areas. Synthetic analogs of the rare framework minerals lintsite (SL3, K3), ivanyukite (SIV), zorite (AM-4, AM-10), and sitinakite (IONSIV IE-911) and other types of titanosilicates have been prepared from chemical reagents and raw materials available on the Kola Peninsula. We have developed a process for titanite, perovskite, and loparite that yields titanium sulfate salts or their solutions as precursors for the synthesis of new functional materials. The efficiency of the hydrothermal method, which simulates the natural processes of titanosilicate formation, has been demonstrated, and the conditions for the synthesis and application of the products have been determined. New titanosilicates possess a high sorption capacity toward cations of different valences and, due to their high chemical stability in acidic and alkaline media, provide purification of liquid radioactive waste of any composition. Calcining of a spent sorbent at 800–1200°C results in the formation of a mineral-like Synroc-type titanate ceramics applicable for long-term immobilization of absorbed radionuclides and affording a significant decrease (by 100–500 times) in the volume of radioactive waste immobilized. The scientific basis developed for synthesis of new titanosilicates from locally available materials is a major step toward producing advanced functional materials in Russia. This production can be launched at the Kola chemical-technological cluster.

Keywords: mineral; titanosilicates; titanate; hydrothermal synthesis; sorbent; radioactive wastes; ceramic materials; Kola cluster.

References

1. Kuznicki S.M. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. U.S. Patent No. 4853202. 1989.
2. Chapman D.M., Roe A.L. Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials. *Zeolites*. 1990, 10, 730–737.
3. Merlino S., Pasero M., Khomyakov A.P. The crystal structure of lintsite, $\text{Na}_3\text{LiTi}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new titanosilicate from Lovozero (USSR). *Zeitschrift fur Kristallographie*. 1990, 193, 137–148.
4. Harrison W.T.A., Gier T.E., Stucky G.D. Single-crystal structure of $\text{Cs}_3\text{HTi}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a titanosilicate pharmacosiderite analog. *Zeolites*. 1995, 15, 408–412.
5. Philippou A., Anderson M. Structural investigation of ETS-4. *Zeolites*. 1996, 16(2-3), 98–107.
6. Behrens E.A., Poojary D. M., Clearfield A. Syntheses, crystal structures, and ion-exchange properties of porous titanosilicates, $\text{HM}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$), structural analogues of the mineral pharmacosiderite. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1236–1244.

7. Dadachov M.S., Rocha O., Ferreira A., Lin Z., Anderson M. W. Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Chem. Commun. 1997, 2371–2372.
8. Dadachov M.S., Harrison W.T.A. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_4[(\text{TiO})_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a rhombohedrally distorted sodium titanium silicate pharmacosiderite analogue. Journal of Solid State Chemistry. 1997, 134, 409–415.
9. Jale S.R., Ojo A., Fitch F. R. Synthesis of microporous zirconosilicates containing ZrO_6 octahedra and SiO_4 tetrahedra. Chem. Commun. 1999, 411–412.
10. Subbotin V.V., Merlino S., Pushcharovsky D.Yu. et al. Tumchaite $\text{Na}_2(\text{Zr,Sn})\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – a new mineral from carbonatites of the Vuoriyarvi alkali-ultrabasic massif, Murmansk Region, Russia. Amer. Mineral. 2000, 85, 1516–1520.
11. Merlino S., Pasero M., Ferro O. The crystal structure of kukisvumite, $\text{Na}_6\text{ZnTi}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)_4\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Z. Kristallogr. 2000, 215, 352–356.
12. Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M=H, Na). Reactive & Functional Polymers. 2000, 43, 85–95.
13. Ferreira P., Ferreira A., Rocha J., Soares M.R. Synthesis and structural characterization of zirconium silicates. Chem. Mater. 2001, 13(2), 355–363.
14. Tripathi A., Medvedev D. G., Delgado J., Clearfield A. Optimizing Cs-exchange in titanosilicate with the mineral pharmacosiderite topology: framework substitution of Nb and Ge. J. Solid State Chem. 2004, 177, 2903–2915.
15. Xu H., Navrotsky A., Nyman M., Nenoff T.M. Crystal chemistry and energetics of pharmacosiderite-related microporous phases in the $(\text{K}_2\text{O})-(\text{Cs}_2\text{O})-(\text{SiO}_2)-(\text{TiO}_2)-(\text{H}_2\text{O})$ system. Micropor. Mesopor. Mat. 2004, 72, 209–218.
16. Kostov-Kyтин V., Ferdov S., Kalyachev Yu., Mihailova B., Petrov O. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates. Microporous and Mesoporous Materials. 2007, 105, 232–238.
17. Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A. et al. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T. American Mineralogist. 2009, 94, 1450–1458.
18. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky et al. Punkaruavite, $\text{Li-Ti}_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from hydrothermal assemblages, Khibiny and Lovozero alkaline massifs, Kola peninsula, Russia. Can. Mineral. 2010, 48, 41–50.
19. Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. Kovdor. Laplandia Minerals, Apatity. 2002, 326 p.
20. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. (Ed. F. Wall) Khibiny. Laplandia Minerals, Apatity. 2005, 468 p.
21. Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. Where are new minerals hiding? The main features of rare mineral localization within alkaline massifs. Minerals as advanced materials II (Ed. S.V. Krivovichev). Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 2012, 13–24.
22. Ivanyuk G.Yu., Goryainov P.M., Pakhomovskiy Ya.A., Konopleva N.G., Yakovenchuk V.N., Bazay A.V., Kalashnikov A.O. Samoorganizatsiya rudnykh kompleksov [Self-organization of ore complexes]. 2009. M., GEOKART-GEOS, 392 p. In Russian
23. Nikolaev A.I., Ivanyuk G.Yu., Krivovichev S.V. et al. Nanoporistyie titanosilikaty: kristallohimiya, usloviya lokalizatsii v shchelochnykh massivah i perspektivnyi sinteza [Nanoporous titanosilicates: Crystallochemistry, conditions of localization within alkaline massifs and prospects for synthesis]. Vestnik KNTs RAN. 2010, 3, 51–62. In Russian
24. Kalashnikova G.O., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A. et al. Synthesis of new functional materials by the self-assembly of titanosilicate nanolayers $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$. Perspektivnyie materialy. 2015, 10, 64–72. In Russian

25. Yanicheva N.Yu., Kalashnikova G.O. Synthetic ivanyukite – perspective ion-exchange material. *Vestnik MSTU*. 2014, 17(1), 106–111. In Russian
26. Gerasimova L., Maslova M., Nikolaev A., Shchukina E. Alkali titanosilicates from titanite. Production and properties. *J. ProScience*. 2016, 2, 38–43.
27. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Krivovichev S.V. Sposob pererabotki titansoderzhaschego kontsentrata [Method a titanium-containing concentrate processing]. Patent RU 2467953. Byul. No 33, 2012. In Russian
28. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Yanicheva N.Yu., Kalashnikova G.O., Ganicheva Ya.Yu. Sorption of Cesium and Strontium Radionuclides onto Crystalline Alkali Metal Titanosilicates. *Radiochemistry*. 2017, 59(1), 65–69.
29. Britvin S.N., Korneyko Y.I., Burakov B.E., Lotnyk A., Kienle L., Depmeier W., Krivovichev S.V. Sorption of nuclear waste components by layered hydrazinium titanate: a straightforward route to durable ceramic forms. *Materials Research Society Symposium Proceedings*. Oxford University Press: 2012, 1475, 191–196.
30. Britvin S.N., Gerasimova L.G., Ivanyuk G.Yu. et al. Application of Titanium-Containing Sorbents for Treating Liquid Radioactive Waste with the Subsequent Conservation of Radionuclides in Synroc Titanate Ceramics. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2016, 50(4), 599–607.

Information about authors:

Nikolaev Anatoly I., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences; Doctor of Technical Science; Professor, Deputy Director for Research, Tananaev Institute of Rare Element and Mineral Chemistry and Technology, Kola Research Centre, Russian Academy of Sciences; Head of Nanomaterials Research Centre, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences (Apatity, Russian Federation). E-mail: nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru

Krivovichev Sergey V., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences; Doctor of Geology-Mineralogy Science; Professor, Chairman Department of Crystallography, Faculty of Geology, St. Petersburg State University (St. Petersburg, Russian Federation); Leading Scientist, Nanomaterials Research Centre, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences (Apatity, Russian Federation). E-mail: skrivovi@mail.ru

УДК 001.92

DOI: 10.17223/24135542/8/2

Т.Д. Малиновская, В.И. Сачков, Н.И. Каракчиева

*Сибирский физико-технический институт имени академика В.Д. Кузнецова
Томского государственного университета (г. Томск, Россия)*

Значение и роль СФТИ в становлении и развитии химической науки в Томском государственном университете

Настоящая публикация посвящена 85-летию химического факультета Томского государственного университета и отражает историю возникновения и становления химического образования и науки, тесно связанную с этапами развития первого научно-исследовательского института в вузовской системе страны – Сибирского физико-технического института.

Ключевые слова: *химический факультет Томского государственного университета; история Сибирского физико-технического института.*

Регулярные химические исследования в Сибири начались с открытия в 1888 г. Императорского Томского университета на кафедре общей и медицинской химии – единственного в то время медицинского факультета, и были продолжены на кафедрах неорганической, аналитической и органической химии химического отделения организованного в 1917 г. физико-математического факультета. Кафедра физической и коллоидной химии была открыта позднее – в 1927 г. В 1932 г. в соответствии с постановлением Наркомпроса РСФСР химическое отделение было преобразовано в химический факультет Томского государственного университета. В эти годы химики начали исследования природных вод Сибири, с 1904 г. – изучение радиоактивности природных объектов Сибири (вод и минералов), с начала 1915 г. – исследования сложных органических соединений [1].

С 1928 г. исторически сложилось, что становление и развитие химической науки и химического образования в первом в Сибири высшем учебном заведении стало тесно связано с открытием в этом году первого за Уралом научного учреждения – Сибирского физико-технического института (СФТИ), который в 1932 г. был включен в систему Томского государственного университета [2], и это объединение уже в 30-е гг. XX в. можно рассматривать как научно-образовательный комплекс, который во всем мире называют исследовательским университетом.

В те годы основными проблемами, определившими содержание работ СФТИ, соответствующих роли института как научного центра, направленного на решение задач, выдвигаемых индустриализацией Сибири, были:

1. Структура и механические свойства твердых тел.
2. Электрические свойства твердых тел и полупроводников.

3. Электрохимия.
4. Адсорбция и поверхностные явления.
5. Излучение и распространение электромагнитных волн.

Тематика исследований была сгруппирована по следующим лабораториям:

1. Лаборатория молекулярной физики.
2. Лаборатория физической химии.
3. Радиолaborатория.
4. Лаборатория электронных явлений.
5. Рентгеновская лаборатория.
6. Теоретический отдел.
7. Лаборатория электронной химии органических соединений.

Последняя из них с 1 июня 1933 г. была выделена из института и включена в состав кафедры органической химии ТГУ в качестве самостоятельной научно-исследовательской лаборатории органической химии при химическом факультете ТГУ.

В физико-химической лаборатории основным направлением первых работ являлась область электрохимии неводных растворов. Эта тема была очень важна для промышленности. В 1930-е гг. в СССР наметился рост электрохимической промышленности, что потребовало развития теоретической электрохимии, а на тот момент электрохимией неводных растворов занималась лишь одна химическая лаборатория Украинской Академии наук. Поэтому руководить лабораторией был приглашен известный ученый, работавший в химической лаборатории В.И. Вернадского в Киеве, Михаил Ильич Усанович. Работу в лаборатории он совмещал с заведованием кафедрой аналитической химии ТГУ (1929–1936 гг.). С его деятельностью связано открытие в 1932 г. на химическом факультете специализации «Аналитическая химия». Под его руководством исследовались электропроводность и вязкость неводных растворов. В итоге была сформулирована общая теория так называемых аномальных диаграмм. Продолжая работы Плотникова, Избекова и др. по изучению аномального характера электропроводности растворов галоидных солей в органических растворителях, профессор М.И. Усанович с учениками взамен весьма гипотетической теории молекулярного резонанса академика Плотникова дал убедительные доказательства того, что в большинстве неводных растворов электропроводность связана с возникновением комплексных соединений растворенного вещества с растворителем, причем ионы получаются уже не в результате диссоциации молекул растворенного вещества, а в результате диссоциации образующихся комплексов.

В процессе работ по исследованию электропроводности М.И. Усанович разработал новый метод физико-химического анализа, позволяющий обнаруживать неустойчивые комплексные соединения, образующиеся в неводных растворах. Метод Усановича заключается в изучении хода кривых зависимости температурного коэффициента электропроводности от концентрации. При концентрациях, соответствующих составу образующихся в растворе комплексных соединений, кривая температурного коэффици-

ента электропроводности имеет либо максимум, либо минимум, либо точку перегиба, что соответствует обращению в ноль первой производной температурного коэффициента по концентрации.

В 1938 г. М.И. Усанович сформулировал обобщённую теорию кислот и оснований [3]. Основное положение этой теории состоит в отказе от водорода как универсального носителя кислотных свойств соединений. По Усановичу, кислотами являются все вещества, которые могут реагировать с основаниями, образуя соли; при этом наличие в составе кислот водорода не является обязательным (например, к кислотам должны быть причислены все катионы). Таким образом, в теории Усановича при рассмотрении вопроса о кислотах и основаниях речь идёт не о классах веществ, а о химических функциях. Реакции комплексообразования также рассматриваются как кислотно-основное взаимодействие.

После 1931 г. коллектив лаборатории стал заниматься проблемами коррозии. Постановка работ была направлена на выяснение электрохимическими методами самого механизма коррозии и защиты от него. Проблема коррозии изучалась в связи с исследованием перенапряжения водородных ионов на металлах, проводимых сотрудником СФТИ Л.Е. Сабининой. В 1932–1935 гг. она возглавляла в ТГУ кафедру аналитической химии.

Ещё одно направление работ физико-химической лаборатории было связано с Кемеровским коксобензольным заводом (кристаллизация нафталина, причины его покраснения на свету и т.д.) [4]. В 1930-х гг. под руководством профессора Б.В. Тронова (руководитель группы специальной лаборатории СФТИ, а затем заведующий лабораторией электронной химии органических соединений СФТИ) началась разработка вопроса о причинах самовозгорания углей, причем Б.В. Троновым этот вопрос изучался со стороны определения наиболее легко окисляемых компонентов каменного угля, а аспирантами СФТИ С.М. Петровым и Л.Г. Майдановской изучались адсорбционные свойства углей [5]. Группа адсорбции и поверхностных явлений под руководством уже старшего научного сотрудника СФТИ С.М. Петрова начала работать в составе лаборатории физической химии с 1933 г. Работы группы велись не только в области исследования активированной адсорбции, но и гетерогенного катализа. В задачи группы входят на ближайшее будущее включение в свою тематику вопроса о природе процессов окисления каменного угля при низких температурах (самовозгорание угля) и исследование окислительных процессов твердого топлива при высоких температурах. Первая проблема имела актуальнейшее значение для каменноугольной промышленности Кузбасса, так как самовозгорание угля в пластах представляет собой широко распространенное явление в шахтах Кузбасса, явление, приносящее значительные убытки и усложняющее эксплуатацию. Вторая проблема имела непосредственное отношение к доменному процессу.

На основании исследований окисляемости различных органических соединений и каменных углей, проведенных в СФТИ и на кафедрах

органической химии ТГУ и ТПИ, которые Б.В. Тронов по совместительству возглавлял с небольшими перерывами с 1923 по 1965 г. в ТГУ и 1926–1960 гг. в ТПИ, была создана фенольная теория окисления углей [5]. Сделаны практические выводы, помогающие распознавать ранние стадии шахтных пожаров и предотвращать их. Результаты работ были доложены на заседании научно-технического совета НИИ «Кузбассуголь» в 1938 г. и опубликованы в ряде статей. Дальнейшая работа была направлена на развитие и уточнение отдельных положений теории.

Что касается направления, связанного с изучением адсорбции и поверхностных явлений, то с 1938 г. оно развивалось на кафедре физической и коллоидной химии на протяжении ряда десятилетий и до сих пор является актуальным. В 1939 г. С.М. Петров и Л.Г. Майдановская защитили кандидатские диссертации, посвященные явлениям адсорбции простых газов (водорода, кислорода) на оксидах металлов. И как продолжение этого направления в СФТИ с 1990 г. в отделе полупроводников под научным руководством кандидата физико-математических наук Н.К. Максимовой успешно проводятся исследования обратимой хемосорбции активных газов на поверхности тонких пленок металлооксидных полупроводников, сопровождаемые обратимыми изменениями их проводимости, и на их основе разрабатываются миниатюрные химические сенсоры газов, отличающиеся низким энергопотреблением, высоким быстродействием, стабильностью работы и дешевизной [6]. По этой тематике уже защищены 3 кандидатские и подготовлена докторская диссертация. С 1938 по 1941 г. кафедрой физической химии руководил доцент С.М. Петров, в 1941 г. погибший на фронте. С 1941 по 1971 г. бессменной заведующей кафедрой была Л.Г. Майдановская (с 1968 г. – профессор). Вовлекая в круг научных исследований своих учеников, Майдановская положила начало созданию научной школы физической и коллоидной химии в ТГУ. Среди ее учеников – профессора И.А. Кировская, Л.Н. Курина, доценты Н.И. Петрова, Т.С. Минакова, В.Н. Белоусова, Л.Н. Шиляева и многие другие [1].

В 1997 г. на кафедре была открыта новая специализация – фотохимия, руководителем которой становится профессор Г.В. Майер, который с 1989 г. возглавлял в СФТИ отдел фотоники молекул, возникший на базе лаборатории молекулярной спектроскопии. В педагогическом процессе данной специализации принимают участие сотрудники отдела фотоники, профессора Т.Н. Копылова, И.В. Соколова, В.Я. Артюхов, Р.Т. Кузнецова и др. Исторически школа Г.В. Майера является естественным продолжением и развитием школы профессора Н.А. Прилежаевой (ученица и сотрудница академика А.Н. Теренина). С приездом в Томск в 1935 г. Н.А. Прилежаева возглавила в СФТИ лабораторию спектроскопии. Первоначально работы лаборатории велись в основном в двух направлениях: первое – спектральное исследование химических реакций, протекающих на поверхностях (катализаторах); второе – спектральное исследование химических реакций, протекающих в газовой фазе. Общей задачей

этих исследований являлось применение спектральных методов исследования к химии, выяснение механизма химических реакций с целью нахождения наиболее выгодных условий их проведения.

В 1940 г. на физико-математическом факультете Томского университета была открыта кафедра оптики и спектроскопии, которой профессор Н.А. Прилежаева руководила с 1946 по 1969 г., совмещая заведование лабораторией СФТИ с руководством кафедрой. С момента возникновения кафедры преподаватели, аспиранты, студенты и научные сотрудники лаборатории СФТИ вели научные исследования по единой тематике. Были исследованы механизмы обмена энергии при фотохимических процессах. В конце 1950-х гг. начаты исследования фотофизических процессов в сложных органических молекулах. Эти исследования возглавила старший научный сотрудник лаборатории, кандидат химических наук В.И. Данилова, в прошлом аспирантка Н.А. Прилежаевой.

Комплексные исследования фотофизических процессов, протекающих в органических молекулах различного строения, сочетающие экспериментальные и квантово-химические исследования, позволили установить закономерности их изменения в зависимости от строения молекул, выявить возможности их изменения в зависимости от межмолекулярных взаимодействий. В конце 1970-х гг. к этим исследованиям активно подключились В.Я. Артюхов и Г.В. Майер. Так, В.Я. Артюховым разработан и создан комплекс квантово-химических методик и моделей для теоретического исследования спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств многоатомных органических молекул. Г.В. Маеиrom показано, что достижения современной теории процессов дезактивации электронно-возбужденных состояний многоатомных молекул и вычислительной квантовой химии могут быть использованы для интерпретации и прогнозирования оптических свойств органических люминофоров.

Теоретическое прогнозирование перспективных в генерационном отношении структур и их целенаправленный синтез привели к разработке и созданию целого ряда новых активных сред перестраиваемых лазеров. Под руководством Т.Н. Копыловой для проведения экспериментальных исследований спектрально-люминесцентных и генерационных свойств органических молекул была создана современная экспериментальная база, которая позволила успешно сочетать экспериментальные исследования с теоретическими и создать целый ряд новых лазерно-активных сред с высокой эффективностью преобразования и фотостабильностью. Большой вклад в развитие этого направления внесли И.В. Соколова, Р.Т. Кузнецова, О.К. Базыль, Л.Г. Самсонова, Л.И. Лобода, Н.Ю. Васильева, К.М. Дегтяренко, Е.Н. Тельминов, О.Н. Чайковская и др. Результаты выполненных исследований внесли значительный вклад в развитие молекулярной спектроскопии и квантовой электроники, широко известны научной общественности, отражены в 5 докторских диссертациях.

В 1986 г. из состава лаборатории спектроскопии СФТИ в самостоятельную лабораторию выделилась группа молекулярной спектроскопии

(зав. лабораторией стала доктор химических наук В.И. Данилова), а в начале 1987 г. лабораторию возглавил профессор Г.В. Майер, в 1989 г. лаборатория была преобразована в отдел фотоники молекул под его руководством. В настоящее время в составе отдела работают три лаборатории: теоретической фотоники (заведующий – профессор В.Я. Артюхов); лазерной физики (заведующая – профессор Т.Н. Копылова); спектроскопии плазмы (заведующий – профессор А.Н. Солдатов). В отделе фотоники молекул выполняют научные исследования докторанты, аспиранты, магистранты, студенты радиофизического, физического и химического факультетов Томского государственного университета, готовятся кадры высшей квалификации в области молекулярной спектроскопии, лазерной физики, фотохимии.

В конце 1980-х гг. в Томском государственном университете были открыты две лаборатории: лаборатория лазерной физики и кристаллофизики, возглавляемая доктором физико-математических наук А.Н. Солдатовым, и лаборатория фотофизики и фотохимии молекул под руководством профессора Г.В. Майера, исследования в которых неразрывно связаны с исследованиями, проводимыми в отделе фотоники молекул. В 1997 г. на базе отдела фотоники молекул СФТИ, лаборатории лазерной физики и кристаллографии ТГУ, лаборатории фотофизики и фотохимии молекул ТГУ, кафедр ТГУ физической и коллоидной химии химического факультета, оптики и спектроскопии физического факультета создан Лазерный центр, в котором передовые достижения науки и научная база используются для подготовки кадров.

Научные исследования института имели комплексный характер не только в связи с его участием в решении крупных проблем совместно с другими научными учреждениями страны, но и в силу все более утверждавшейся в институте тенденции браться за разработку стратегических задач, для решения которых требуются усилия специалистов разного профиля. В полной мере подтверждением этому служит развитие полупроводникового направления в Томске [7].

Исследования по физике полупроводников проводились в Ленинградском физико-техническом институте и СФТИ еще в 20-е и 30-е гг. XX в. Однако уровень технологии еще не позволял полностью реализовать технические возможности полупроводников. Основные усилия ученых в эти годы были направлены на исследование механизмов электропроводности в полупроводниках и диэлектриках. На принципиально новый уровень исследования в области полупроводников вышли после изобретения транзистора (1947 г.), гетероперехода, светоизлучающего диода и интегральной схемы (1960-е гг.).

Стало очевидным, что полупроводники – это особый класс материалов, свойства которых могут быть полностью реализованы только при условии создания технологий нового уровня. Уже в начале 1950-х гг. были разработаны технологии получения высокочистых германия и кремния в форме монокристаллов, и почти сразу же начались исследования сложных

полупроводников. В 1954 г. в институте были развернуты комплексные исследования новых полупроводниковых материалов на базе открытой лаборатории полупроводников (зав. лабораторией В.А. Преснов). Основным материалом, на котором сотрудники лаборатории полупроводников СФТИ проводили исследования по целому ряду научных и научно-технических направлений (и эти исследования продолжаются и в настоящее время), стал GaAs. Арсенид галлия считается наиболее перспективным материалом современной микро- и оптоэлектроники. По значимости он занимает второе место после кремния в ряду полупроводниковых материалов.

В лаборатории полупроводников формируются группы по основным научным направлениям: технологии выращивания монокристаллов полупроводников (группа А.П. Изергина), изучение физических свойств полупроводников (группа М.А. Кривова), физика полупроводниковых приборов (группа А.П. Вяткина), исследование структуры полупроводников (группа М.П. Якубеня) и полупроводниковых пленок (группа Л.Г. Лаврентьевой), разработка технологий обработки поверхности полупроводников (группа В.А. Санникова). В последующем на базе этих групп сформировались лаборатории отдела физики полупроводников (1973 г.).

В.А. Преснов заинтересовал новым делом и другие коллективы. К исследованию полупроводников подключилась кафедра аналитической химии химического факультета ТГУ (заведующий кафедрой Г.А. Катаев), где разрабатывали методы химического анализа полупроводников (З.И. Отмахова) и методы защиты поверхности полупроводников (И.И. Отмахов). Постепенно создавалась технологическая база для очистки веществ, выращивания полупроводниковых кристаллов и пленок, создания сплавных контактов металл – полупроводник, химического анализа высокочистых веществ и т.д. Значительное развитие получили работы по изучению физико-химических явлений на поверхности полупроводников. В 1957 г. на химическом факультете ТГУ была открыта проблемная лаборатория химии полупроводников. А в 1964 г. на базе исследовательских коллективов ТГУ и СФТИ в Томске был создан НИИ полупроводниковых приборов. Директором института был назначен профессор В.А. Преснов, ряд сотрудников ТГУ и СФТИ стали руководителями научных подразделений НИИПП (С.С. Хлудков, Л.Л. Люзе, Е.К. Брыснев, Г.Ф. Караваев, Ю.К. Пантелеев, И.К. Ковалев, В.Г. Божков).

В последующие годы коллектив НИИПП пополнялся за счет выпускников ТГУ и других томских вузов (ТПИ, ТИАСУРа). Под научным руководством В.А. Преснова в НИИПП были сформированы основные научно-производственные направления, ориентированные на использование арсенида галлия и его аналогов в излучающих и СВЧ-приборах. Были выполнены разработки соответствующих приборов, налажен их выпуск. В этот же период сформировалось тесное сотрудничество теоретиков и экспериментаторов, направленное на изучение материалов и процессов, перспективных для применения в приборах. Научные направления, сформировавшиеся в НИИПП еще в 1960–1970-е гг., являются основными и в

настоящее время. В последующие годы (после смерти П.Е. Рамазанова и В.А. Санникова) лаборатории люминесценции и химико-технологическая были объединены и преобразованы в лабораторию полупроводникового материаловедения (заведующий В.Г. Воеводин). Основная тематика этой лаборатории – синтез, кристаллизация, исследование и применение тройных (трехкомпонентных) алмазоподобных полупроводников. Ее сотрудниками были изучены физико-химические закономерности процессов синтеза и кристаллизации соединений $A_2B_4C_5^S$, разработаны технологии синтеза соединений и выращивания крупных монокристаллов. Предложен динамический вариант двухтемпературного синтеза соединения $ZnGeP_2$, существенно увеличивающий производительность процесса. Подготовлено 5 кандидатов наук, двое из которых – В.Г. Воеводин, О.В. Воеводина – стали докторами наук.

В 1970-е гг. в отделе радиоэлектроники СФТИ (зав. отделом В.Н. Детинко) сотрудниками лаборатории квантовой электроники (зав. лабораторией А.С. Петров) А.В. Войцеховским, Ю.В. Медведевым, Г.И. Тюльковым, Н.П. Солдаткиным, А.А. Ушеренко были исследованы электрофизические, фотоэлектрические, рекомбинационные и флуктуационные свойства ряда полупроводников (кремния, германия, легированного золотом и цинком, GaAs, легированного медью и марганцем, CdHgTe и др.). Фоторезисторы, созданные на основе исследованных полупроводников, были использованы как активные элементы фотоприемных устройств. В химико-технологической группе лаборатории под руководством Т.Д. Лезиной разрабатывались технология обработки поверхности полупроводников InSb, InAs, $Cd_{0.2}Hg_{0.8}Te$ и электрохимического формирования границы раздела полупроводник (П) – диэлектрик (Д), методы управления составом анодных оксидных пленок (Д) и параметрами фоточувствительных элементов для регистрации ИК-излучения на основе МДП структур. Результаты этих исследований нашли отражение в кандидатских диссертациях Т.Д. Лезиной (1984 г.), И.И. Фефеловой (1989 г.), Е.П. Лиленко (1992 г.) (научный руководитель – доцент кафедры аналитической химии ТГУ Г.М. Мокроусов).

В дальнейшем научная работа химико-технологической группы лаборатории квантовой электроники проводилась в направлении углубления и развития физико-химических основ технологии получения сложных оксидов редких и рассеянных элементов в качестве пигментов и покрытий как функциональных материалов ИК области спектра. Научные результаты работы были изложены в кандидатских диссертациях А.И. Апарнева (1999 г.), В.И. Сачкова (2004 г.), докторских диссертациях Т.Д. Малиновской (Лезиной) и В.И. Сачкова. Разработанные технологии были внедрены в производство, а в настоящее время продолжены в Инновационно-технологическом центре СФТИ (ИТЦ СФТИ) (заведующий – доктор химических наук В.И. Сачков), организованном в 2005 г. Получаемые материалы нашли широкое применение в фотокаталитических процессах и новых ресурсоэффективных технологиях, включая разделение изотопов [8–10].

Так, в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» сотрудниками ИТЦ в 2014–2016 гг. выполнялась НИР на тему «Нанодисперсные полупроводниковые широкозонные оксидные материалы с заданными оптическими, электрофизическими и физико-химическими свойствами» (научный руководитель Т.Д. Малиновская). Была разработана технология производства нанодисперсных металлоксидных полупроводниковых материалов. В процессе золь-гель синтеза в их состав вводились элементы, повышающие концентрацию свободных носителей заряда, что позволяло задавать материалу желаемые свойства. Например, можно было варьировать уровнем поглощения и отражения электромагнитного излучения в заданном диапазоне длин волн. Селективные покрытия, выполненные на основе нанодисперсных полупроводниковых материалов, могут использоваться в самолето- и судостроении, космической и гелиотехнике для поддержания нужного теплового режима объекта и защиты его приборов от перегрева. Наряду с этим технология синтеза дисперсных полупроводниковых материалов, разработанная в ИТЦ СФТИ, дает возможность наладить в России промышленный выпуск мишеней для магнетронного распыления. Ведущие мировые производители электроники используют их при производстве тонкопленочных прозрачных проводящих покрытий для экранов телевизоров, планшетов, смартфонов и т.д.

Отличительной чертой технологии полупроводниковых материалов, разработанной в ИТЦ СФТИ, является отсутствие токсичных побочных продуктов, поэтому в случае ее промышленного применения опасность выброса вредных веществ исключена. Сконструированная автоматизированная установка для золь-гель синтеза позволяет уже сегодня в достаточном количестве производить нанодисперсные металлоксидные материалы с управляемыми характеристиками. На международной выставке «Редкие и редкоземельные элементы и материалы на их основе» (г. Белокураиха) в 2015 г. за разработку «Методики синтеза образцов нанодисперсных оксидных систем типа In–Sn–O» сотрудники ИТЦ СФТИ награждены золотой медалью.

Изобретение ученых может применяться в самых разных областях: для повышения КПД солнечных батарей, защиты космических аппаратов от перегрева, производства экранов смартфонов, планшетов и других гаджетов. Работа в ИТЦ СФТИ в этом направлении будет продолжена в 2017–2019 гг. в проекте «Технология материалов на основе оксидов редких и редкоземельных металлов, применяемых для создания элементов сенсорной и оптоэлектроники», выполняемом в рамках государственного задания Минобрнауки России № 16.3037.2017/ПЧ.

Совместно с сотрудниками НИЯУ МИФИ проведен цикл исследований по разработке неводных методов переработки оксидных ТВЭЛ [11–12], разработаны способы эффективной переработки апатитового рудного сырья. Также специалисты ИТЦ были привлечены для выполнения ряда работ в рамках

ФЦП проектов 14.578.21.0018 «Высокоэнергетические магниты на основе РЗМ для электромашин большой мощности» и 14.578.21.0002 «Нанодисперсные гидриды РЗМ: получение и применение во внепечной технологии наноструктурированных сплавов и лигатур» (Организация-исполнитель: НИЯУ МИФИ, руководитель: А.С. Буйновский). Сотрудниками под руководством В.И. Сачкова были исследованы свойства фторидов РЗМ и железа, разработаны методики и исследованы коррозионные свойства гидридов, которые используются для получения сплавов и лигатур. Наноструктурированные магнитные сплавы и лигатуры, получаемые в результате гидридного измельчения, имеют большой потенциал на рынке магнитных материалов и могут быть использованы при производстве магнитов с улучшенной структурой, повышенными и стабильными эксплуатационными характеристиками, применяемых в бесколлекторных электромашинных точного машиностроения в исполнительных механизмах, в транспортных системах, в агрессивных и вакуумных средах, ветрогенераторах и других областях, где предъявляются высокие требования к массогабаритным, динамическим и удельным энергетическим характеристикам. Методом компактирования синтезированы высокоэнергетические постоянные магниты на основе системы Nd–Fe–B со стабильными и повышенными эксплуатационными характеристиками. Полученные магниты и магнитные системы предназначены для предприятий электронной промышленности, производителей ветрогенераторов, автомобилей с гибридным приводом, высокоэффективных машин постоянного тока.

Также в рамках темы по исследованию гидридов редких и редкоземельных металлов под руководством В.И. Сачкова разработана технология получения многокомпонентных сплавов и/или интерметаллидов на основе гидридов переходных металлов. Отработаны технологические режимы получения гидридов. Получены экспериментальные образцы двухкомпонентной системы Ti–Al с добавками редких и редкоземельных металлов (Sc, Dy, Nd, Y и др.). Синтезированы однофазные и многофазные материалы на основе наноструктурных интерметаллидов системы Ti–Al. Полученные результаты опубликованы в российских и зарубежных журналах.

Выполнена серия научно-исследовательских и хозяйственных работ в направлении разработки технологий и создания образцов новых органических субстанций для фармацевтики и сельского хозяйства по заказу и совместно с Концерном Bayer, НИИ кардиологии и НИИ онкологии СО РАМН. Разработаны новые методы введения фтора в структуру органических соединений [13]. В тесном сотрудничестве с Федеральным государственным бюджетным учреждением науки «Сибирский федеральный научный центр агробιοтехнологий» Российской академии наук и ОАО «Гидрометаллургический завод» разработаны и проходят апробацию новые рецептуры органоминеральных удобрений с добавками микроэлементов на основе РЗЭ [14].

В рамках проекта по заказу Министерства промышленности и торговли РФ по Федеральной целевой программе «Разработка, восстановление и организация производства стратегических, дефицитных и импортоза-

мещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники на 2009–2011 годы и на период до 2015 года» в ИТЦ проводились исследования, направленные на разработку универсальной технологии плазмохимического получения дисперсных оксидов титана, циркония, иттрия и церия и изучение их физико-химических свойств [15, 16]. Была разработана опытно-промышленная технология и организовано производство порошков оксидов церия и иттрия на основе плазмохимического окисления на технологическом участке ООО «Нано-керамика» для дальнейшего использования в качестве наноструктурных керамических композиционных материалов и изделий конструкционного и функционального назначения.

Кроме вышеотмеченных традиционных химических научных направлений СФТИ и ХФ ТГУ в ИТЦ осуществляются исследования, нацеленные на научное и технологическое обеспечение реализации современных задач и национальных приоритетов РФ, определенных в документах стратегического планирования и сконцентрированных в Указе Президента Российской Федерации «О стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» от 1 декабря 2016 г. № 642 [17].

Продолжением научного направления химии и технологии редких и редкоземельных элементов, которое развивалось на химическом факультете ТГУ начиная с 1935 г. под руководством профессора В.В. Серебrenникова, стали работы в области химии и технологии РЗЭ, проводимые в ИТЦ. Одной из стратегических задач технологии редких и редкоземельных металлов является дезактивация природной радиоактивности, равно как и рекультивация загрязненных объектов. От ее решения напрямую зависит переход страны на новый технологический уровень, поскольку все сверхмагнитные, сверхлегкие, сверхтвердые, сверхжаростойкие и высокопрочные конструкционные материалы создаются на основе или с использованием редких и редкоземельных элементов. Непосредственное отношение к решению этой задачи имеет разработка высокоселективных сорбентов и экстрагентов для технологий гидрометаллургической переработки руд редких и редкоземельных металлов, которой в рамках госзадания № 10.3031.2017/ПЧ под руководством доктора химических наук В.И. Сачкова занимаются сотрудники СФТИ.

В ИТЦ уже есть хороший задел по созданию подобных технологий. В 2016 г. по заказу Минпроторга РФ вместе с промпартнером – ОАО «Гидрометаллургический завод» (г. Лермонтов) – были разработаны сорбенты, смолы и технология выделения радионуклидов для промышленной технологии редкоземельных металлов. Осенью того же года технология была внедрена на площадке завода. Разрабатываемые высокоселективные сорбенты и экстрагенты помогут осваивать трудные объекты, например такие, как Чинейское месторождение. По запасам ванадийсодержащих титаномагнетитовых руд оно считается одним из крупнейших в мире. Новые материалы и технологии позволят выделять данные элементы в процессе гидрометаллургического обогащения рудного сырья,

получая на выходе редкие металлы и богатую железную руду, соответствующую всем требованиям чугуно-литейных производств. Вместе с тем указанная разработка поможет организовать переработку минерального сырья в труднодоступных регионах Сибири и Заполярья. Континентальные месторождения уже сильно выработаны, поэтому очевидно, что будущее за освоением дна и шельфов морей и океанов. Многие государства включились в борьбу за богатства Арктики. Россия не должна упустить свой шанс для создания стратегических заделов на будущее. Ключевую роль в этом будут играть новые материалы и технологии, созданные учеными. В рамках развития этих направлений ученые ИТЦ СФТИ наладили тесное взаимодействие с Федеральным исследовательским центром комплексного изучения Арктики РАН (г. Архангельск).

У высокоселективных материалов есть еще одна область применения – это рекультивация загрязненных земель и водных объектов. Данная проблема характерна для России и других стран, где происходили экологические катастрофы, подобные Чернобылю, Фукусиме, Семипалатинску. Пустуют огромные территории, которые можно вернуть в сельхозоборот при помощи материалов, дезактивирующих высокотоксичные элементы. Технология их применения довольно проста: сорбент начинает работать сразу после внесения в почву. Такие разработки проведены совместно с промышленным партнером ОАО «Гидрометаллургический завод» на основе их многолетнего опыта и уже апробированы в многотоннажных промышленных масштабах на площадках завода.

Интенсивные работы проводятся в направлении развития новых гидрометаллургических экологических и ресурсоэффективных технологий переработки природного и техногенного минерального сырья. Налажено тесное взаимодействие с ведущими отраслевыми предприятиями России (Уральская горно-металлургическая компания, ООО «ЭН+ групп», «ФосАгро» и др.), Казахстана и Киргизии.

Одной из стратегических задач и наиболее актуальных проблем нефтегазовой отрасли России является добыча трудноизвлекаемой нефти. Она составляет 60–70% от общего запаса ресурсов, имеющихся в стране. Дело в том, что в процессе добычи нефти выделяют три этапа: на первом нефть поступает из пласта под действием естественных сил, поддерживающих высокое давление в пласте. На втором этапе разработка осуществляется за счёт поддержания пластового давления в продуктивных пластах закачкой в них воды или (и) газа. В ходе двух первых этапов удается добыть от 25 до 40% запасов месторождения. Третий этап – добыча трудноизвлекаемой нефти – требует особых технологий для увеличения нефтеотдачи. Без них более половины запасов всех месторождений останутся под землей.

В рамках проекта ФЦП «Разработка технологических решений по комплексной интенсификации добычи трудноизвлекаемого углеродсодержащего сырья» (научный руководитель В.А. Яновский) в ИТЦ разработаны новые реагенты, которые существенно повышают коэффициент извлече-

ния «тяжелой» нефти. В ИТЦ СФТИ удалось создать новые реагенты на основе отечественного сырья, которые в 2,5–3 раза дешевле, при этом не уступают импортным продуктам не только в качестве, но и превосходят их КПД. В состав некоторых из них входят наночастицы, повышающие рабочие характеристики реагента (нанодиоксид кремния, наноуглеродные материалы, наноалмазные частицы и др.). На основе данных реагентов можно создать несколько десятков различных эмульсионных составов, подобрав при этом композицию, оптимально подходящую под то или иное месторождение. Эффективность новых нефтевытесняющих составов подтверждена серией лабораторных экспериментов.

На сегодняшний день ИТЦ СФТИ, являясь одним из самых молодых подразделений института за время своего существования (с 2005 г.), выполнил общий объем научно-исследовательских и хозяйственных работ на сумму более 1 млрд руб., издано более 10 научных монографий по различным направлениям химической науки [11, 12, 13–22], получено более 25 патентов РФ, с 2014 г. организуется и проводится Международный симпозиум по фундаментальным вопросам разведки, добычи, разделения редких и редкоземельных элементов и создания современных материалов на их основе, по итогам которого заключены стратегические соглашения:

– Меморандум о взаимопонимании между Национальной академией наук Республики Армения и Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» от 01.09.2014 г.;

– Меморандум о взаимопонимании между научно-производственным объединением ООО «Экоатом» (Республика Армения) и Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» от 21.08.2014 г.;

– Меморандум о взаимопонимании между Акционерным обществом «Волковгеология» и Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» от 10.05.2016 г.

Подводя итог краткому обзору химико-технологических работ, выполненных в СФТИ ТГУ со дня его основания и во многом определивших научные направления на химическом факультете ТГУ, следует отметить существование в настоящее время ряда перспективных стратегических задач, которые могли бы быть выполнены объединенными химическими коллективами СФТИ и ТГУ, например:

– технологии получения титана, циркония, ниобия, тантала и редкоземельных металлов из рудно-сырьевого потенциала Мурманского сегмента Арктической зоны Российской Федерации (МС АЗР) с созданием функциональных материалов стратегического назначения на их основе. Новые сварочные материалы для арктических условий с использованием наноматериалов и нанотехнологий. Комплексная гидрометаллургическая тех-

нология переработки титаномагнетитовых и эвдиалитовых руд уникальных месторождений-гигантов МС АЗР;

– исследование аспектов ядерной, радиационной и экологической безопасности региональных объектов обращения с радиоактивными отходами и отработанным ядерным топливом атомных флотов с подземными комплексами размещения;

– качественные и количественные аспекты закономерностей накопления радиоизотопов, тяжелых металлов и других токсикантов в донных осадках рек и зоны смешения речных и морских вод;

– создание наноструктурированных материалов для очистки акваторий от нефти и нефтепродуктов и многие другие.

На сегодняшний день геополитические и стратегические вызовы в области развития технологий химических производств, материалов, биотехнологий, медицины и фармацевтики и других делают необходимым консолидацию совместных усилий научных коллективов Томского государственного университета в направлении разработки и реализации объединенной концепции современного развития химического направления и смежных отраслей знаний.

Литература

1. Химический факультет Томского государственного университета (к 75-летию образования) / ред. Ю.Г. Слизов. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2007. 152 с.
2. Фоминых С.Ф., Куш В.В., Потекаев А.И. Организация СФТИ и его деятельность в предвоенный период: исторический очерк // Сибирский физико-технический институт: История создания в документах и материалах (1928–1941 гг.). Томск, 2005. 340 с.
3. Усанович М.И. Исследование в области теории растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата : Наука, 1970. 363 с.
4. Кудрявцева В.М. Сибирский физико-технический институт // Журнал технической химии. 1932. Т. 2, вып. 1.
5. Петров С.М., Майдановская Л.Г. О самовозгорании каменных углей // Труды Сибирского физико-технического института. 1936. Т. 4, вып. 3.
6. Максимова Н.К., Севастьянов Е.Ю., Сергейченко Н.В., Черников Е.В. Полупроводниковые тонкопленочные газовые сенсоры. Томск : Изд-во НТЛ, 2016. 164 с.
7. Вяткин А.П., Кривов М.А., Лаврентьева Л.Г. История организации и становления научного направления по физике полупроводников в Томском университете и Сибирском физико-техническом институте // Вестник ТГУ. 2005. № 285. С. 3–12.
8. Турубаров С.В. Фотокаталитическая селекция изотопов углерода на поверхности полупроводниковых наночастиц : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кемерово, 2011. 134 с.
9. Лысак Г.В. Создание и физико-химическое исследование систем «наночастицы (Ag, TiO₂, SnO₂, TiO₂/SnO₂) – полипропиленовый волокнистый носитель» : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2011. 18 с.
10. Мелентьев С.В. Резистивный материал на основе углероднаполненного полиуретана : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2014. 18 с.
11. Мариненко Е.П., Сачков В.И., Хохлов В.А. Неводные методы переработки оксидных тепловыделяющих элементов. Ч. I: Фторирование оксидов урана и десублимация гексафторида урана. Томск : Изд-во Том. гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники, 2010. 123 с.

12. Буйновский А.С., Лазарчук В.В., Мариненко Е.П., Сачков В.И. Неводные методы переработки оксидных тепловыделяющих элементов. Ч. II: Теория и практика ректификационной и сорбционно-термической очистки гексафторида урана от примесей. Томск : Изд-во Том. гос. ун-та систем управления и радиоэлектроники, 2011. 170 с.
13. Андриенко О.С., Сачков В.И., Яновский В.А. Практические методы введения фтора в органические соединения. Томск : Изд-во НТЛ, 2010. 176 с.
14. Аврамчик А.Н., Андриенко О.С., Ануфриева С.И. и др. Современные технологии редкометальной и редкоземельной промышленности / под ред. Л.И. Леонтьева, В.И. Сачкова. Томск : Изд-во НТЛ, 2016. 312 с.
15. Буйновский А.С., Жуков А.С., Малиновская Т.Д. и др. Синтез дисперсных металлоксидных материалов. Кн. 1: Плазмохимический метод получения оксидов иттрия и церия / отв. ред. Т.Д. Малиновская. Томск : Изд-во НТЛ, 2014. 140 с.
16. Ворожцов А.Б., Жуков А.С., Малиновская Т.Д., Сачков В.И. Синтез дисперсных металлоксидных материалов. Кн. 1: Плазмохимический метод получения оксидов титана и циркония / отв. ред. Т.Д. Малиновская. Томск : Изд-во НТЛ, 2014. 168 с.
17. Указ Президента Российской Федерации от 01.12.2016 г. № 642 «О стратегии научно-технологического развития Российской Федерации». М. : Кремль, 2016. 25 с. URL: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/41449>
18. Абовян М.Ю., Большухин В.А., Буйновский А.С. и др. Функциональные оксидные материалы на основе редких и редкоземельных металлов / под ред. М.А. Казаряна, В.И. Сачкова. Томск : Изд-во НТЛ, 2014. 120 с.
19. Андриенко О.С., Буйновский А.С., Косова Н.И. и др. Радионуклиды в технологии переработки концентратов редких и редкоземельных металлов / под ред. Н.П. Лаверова. Томск : Изд-во НТЛ, 2015. 280 с.
20. Казарян М.А., Коновалов К.Б., Косова Н.И. и др. Жидкотопливные антитурбулентные присадки / под ред. акад. М.А. Казаряна. Томск : Изд-во НТЛ, 2014. 112 с.
21. Айрапетян В.С., Акопян А.К., Акопян К.Е. и др. Редкие и редкоземельные металлы: технологии, функциональные материалы и применение / под ред. А.С. Буйновского, М.А. Казаряна, В.И. Сачкова. Томск : Изд-во НТЛ, 2014. 560 с.
22. Казарян М.А., Бохан П.А., Бучанов В.В. и др. Оптическое и лазерно-химическое разделение изотопов в атомарных парах. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. 224 с.

Авторский коллектив:

Сачков Виктор Иванович, д-р хим. наук, доцент, зав. Инновационно-технологическим центром Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: itc@spti.tsu.ru

Каракчиева Наталья Ивановна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru

Малиновская Татьяна Дмитриевна, д-р хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: itc@spti.tsu.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 8, 21-37. DOI: 10.17223/24135542/8/2

T.D. Malinovskaya, V.I. Sachkov, N.I. Karakchieva

Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)

**The importance and role of Siberian-Physical Technical Institute
in the development of chemistry in Tomsk State University**

The article describes the history of chemistry becoming and developing as a science at Tomsk State University, with historical data on leading researchers and

the work they engaged in. Since 1928, the formation and development of chemical science and chemical education at the first higher educational institution in Siberia became closely connected with the opening that year of the first scientific institution beyond the Urals, the Siberian Physical–Technical Institute (SFTI), which in 1932 was included in the system of Tomsk State University (TSU). In the 1930s, this association could already be regarded as a scientific and educational complex, which throughout the world is called a research university. The emergence of the topics of scientific research and the reasons for the allocation of individual departments in the 1930s are described. For the entire period of formation, the subjects of the Institute were grouped in the following laboratories: laboratory of molecular physics, laboratory of physical chemistry, radio-laboratory, laboratory of electronic phenomena, x-ray laboratory, theoretical department, and laboratory of electronic chemistry of organic compounds. The last of them was from June 1, 1933, separated from the Institute and included in the complement of the Department of Organic Chemistry of TSU as an independent research laboratory of organic chemistry at the Chemical Faculty of TSU. The works of M.I. Usanovicha, L.E. Sabininoq, B.V. Tronov, L.G. Maidanovskaya, G.V. Mayer, N.A. Prilegaeva, A.N. Soldatov, and V.A. Presnov are described, as are the works performed at the Innovation of Technology Center of SPTI (ITC SPTI)(head of the laboratory, Doctor of Chemical Sciences V.I. Sachkov) and others. To date, ITC SPTI, one of the youngest subdivisions of the Institute since its inception in 2005, has performed a general volume of research and contract work of more than 1 billion Rub, has published more than 10 monographs on different areas of chemical science, and received more than 25 patents of the Russian Federation. Since 2014, an international symposium has been organized and conducted on fundamental questions of exploration, production, and separation of rare and rare-earth elements and creation of modern materials based on them. The topics of the works presented are enumerated along with the basic results of the projects, and monographs prepared and published.

Keywords: *Chemical Faculty of Tomsk State University; the history of the Siberian Physical-Technical Institute.*

References

1. Khimicheskiy fakultet Tomskogo gosudarstvennogo universiteta (k 75-letiyuobrazovaniya) / Red. YU.G. Slizhov. Tomsk: Izd-voTom. gos. un-ta. 2007, p.152 .
2. Fominykh S.F., Kushch V.V., Potekaev A.I. Organizatsiya SFTI I ego deyatelnost v predvoennyy period: istoricheskiy ocherk. Sibirskiy fiziko-tekhnicheskii institut: Istoriya sozdaniya v dokumentakh I materialakh (1928-1941 gg.). 2005, Tomsk, p. 340.
3. Usanovich M.I. Issledovanie v oblasti teorii rastvorov i teorii kislot i osnovaniy. Alma-Ata: Nauka, Kaz. SSR. 1970, p. 363.
4. Kudryavtseva V.M. Sibirskiy fiziko-tekhnicheskii institute. Zhurnal tekhnicheskoy khimii. 1932, 2 (1).
5. Petrov S.M., Maydanovskaya L.G. O samovozgoranii kamennykh ugley. Trudy Sibirskogo fiziko-tekhnicheskogo instituta. 1936, 4(3).
6. Maksimova N.K., Sevastyanov E.Yu., Sergeychenko N.V., Chernikov E.V. Poluprovodnikovye tonkoplenochnye gazovye sensory. Tomsk: izd-vo NTL. 2016, p. 164.
7. Vyatkin A.P., Krivov M.A., Lavrenteva L.G. Istoriya organizatsii i stanovleniya nauchnogo napravleniya po fizike poluprovodnikov v Tomskom universitete i Sibirskom fiziko-tekhnicheskom institute. Vestnik TGU. 2005, 285, 3-12.
8. Turubarov S.V. Fotokataliticheskaya selektsiya izotopov ugleroda na poverkhnosti poluprovodnikovykh nanochastits: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk: 02.00.04 / S.V. Turubarov; Tomskiygos. un-t. Kemerovo, 2011, p.134.

9. Lysak G.V. Sozdanie I fiziko-khimicheskoe issledovanie sistem "nanochastitsy (Ag, TiO₂, SnO₂, TiO₂/SnO₂) – polipropilenovyy voloknistyy nositel" avtoreferat dis. ... kandidata khimicheskikh nauk: 02.00.04 / Tomsk, 2011, p. 18.
10. Melentev S.V. Rezivivnyy material na osnove uglerodnopolnennogo poliuretana avtoreferat dis. ... kandidata tekhnicheskikh nauk: 05.16.09. Tomsk, 2014, p. 18.
11. Marinenko E.P., Sachkov V.I., Khokhlov V.A. () Nevodnye metody pererabotki oksidnykh teplovydelyayushchikh elementov. CH. I. Ftirovanie oksidov urana i desublimatsiya geksaftorida urana. Tomsk: Izd-vo Tomsk. gos. un-ta system upr. I radioelektroniki. 2010, p. 123.
12. Buynovskiy A.S., Lazarchuk V.V., Marinenko E.P., Sachkov V.I. Nevodnye metody pererabotki oksidnykh teplovydelyayushchikh elementov. CH. II. Teoriya i praktika rektifikatsionnoy i sorbtzionno- termicheskoy ochistki geksaftorida urana ot primesey / Tomsk: Izd-vo Tomsk. gos. un-ta sistemupr. iradioelektroniki. 2011, p. 170.
13. Andrienko O.S., Sachkov V.I., Yanovskiy V.A. Prakticheskie metody vvedeniya flora v organicheskie soedineniya. Tomsk: Izd-vo NTL; 2010, p. 176.
14. Avramchik A.N., Andrienko O.S., Anufrieva S.I. i dr. Sovremennye tekhnologii redkometalnoy i redkozemelnoy promyshlennosti / pod red. Chlena Prezidiuma RAN L.I. Leonteva, d-ra khim. nauk V.I. Sachkova. Tomsk: Izd-vo NTL. 2016. P. 312.
15. Buynovskiy A.S., Zhukov A.S., Malinovskaya T.D. i dr. Sintez dispersnykh metalloksidnykh materialov. Kniga 1. Plazmokhimicheskii metod polucheniya oksidov ittriya i tseriya / otv. Red. T.D. Malinovskaya. Tomsk: Izd-vo NTL. 2014, p. 140.
16. Vorozhtsov A.B., Zhukov A.S., Malinovskaya T.D., Sachkov V.I. Sintez dispersnykh metalloksidnykh materialov. Kniga 1. Plazmokhimicheskii metod polucheniya oksidov titana i tsirkoniya / otv. Red. T.D. Malinovskaya. Tomsk: Izd-vo NTL. 2014, P. 168.
17. <http://www.kremlin.ru/acts/bank/41449>
18. Abovyan M.Yu., Bolshukhin V.A., Buynovskiy A.S., i dr. Funktsionalnye oksidnye materialy na osnove redkikh i redkozemelnykh metallov / pod red. akad. NAN RA, d-ra fiz.-mat. nauk, professora M.A. Kazaryana, d-ra khim. nauk V.I. Sachkova. Tomsk: Izd-vo NTL. 2014, P. 120.
19. Andrienko O.S., Buynovskiy A.S., Kosova N.I. i dr. Radionuklidy v tekhnologii pererabotki kontsentratorov redkikh i redkozemelnykh metallov / pod red. d-ra geol.-min. nauk, akademika N.P. Laverova. Tomsk: Izd-vo NTL. 2015, P. 280.
20. Kazaryan M.A., Konovalov K.B., Kosova N.I. i dr. Zhidkotoplivnye antiturbulentnye prisadki / pod red. akad. NAN RA, d-ra fiz.-mat. nauk, professora M.A. Kazaryana. Tomsk: Izd-vo NTL. 2014, P. 112.
21. Ayrapetyan V.S., Akopyan A.K., Akopyan K.E. i dr. Redkie i redkozemelnye metally: tekhnologii, funktsionalnye materialy i primeneniye / pod red. d-ra tekhn. nauk, professora A.S. Buynovskogo, akad. NAN RA, d-ra fiz.-mat. nauk, professora M.A. Kazaryana, d-ra khim. nauk V.I. Sachkova. Tomsk: Izd- voNTL. 2014, P. 560.
22. Kazaryan M.A., Bokhan P.A., Buchanov V.V. i dr. Opticheskoe i lazerno-khimicheskoe razdeleniye izotopov v atomarnykh parakh. M.: FIZMATLIT. 2010, P. 224.

Information about authors:

Sachkov Victor I., Professor of Science, Head of Innovative-Technical Center of Siberian Physico-Technical Institute of Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: itc@spti.tsu.ru

Karakchieva Natalia I., Ph.D, Senior Researcher, Innovative-Technical Center of Siberian Physico-Technical Institute of Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: kosovanatalia@yandex.ru

Malinovskaya Tatyana D., Professor of Science, Leading Researcher of Innovative-Technical Center of Siberian Physico-Technical Institute of Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: itc@spti.tsu.ru

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.128.3

DOI: 10.17223/24135542/8/3

Ю.А. Иванова, Р.В. Петров, С.И. Решетников, Л.А. Исупова

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)

Исследование окислительной конденсации метана на Sr_2TiO_4 катализаторах: влияние методов приготовления

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН
(проект № 0303-2016-0004).

Выполнен синтез титаната стронция Sr_2TiO_4 различными методами (соосаждение, осаждение на оксид титана, цитратный). Образцы, охарактеризованные методами РФА, ртутной порометрии и БЕТ, имели перовскитоподобную структуру, были хорошо окристаллизованы, удельная поверхность составляла от 0,6 до 3 м²/г. Каталитическая активность определена в реакции окислительной конденсации метана в диапазоне температур 700÷900°С. Показано, что наибольший выход C_2 -углеводородов обеспечивают образцы, полученные соосаждением или осаждением K_2CO_3 .

Ключевые слова: окислительная конденсация метана; слоистый перовскит; Sr_2TiO_4 ; синтез; осаждение; цитратный метод.

Окислительная конденсация метана (ОКМ) является одним из перспективных способов получения этан-этиленовой смеси непосредственно из природного газа, минуя стадию получения синтез-газа. Сдерживающим фактором для практической реализации процесса является невысокий выход целевых продуктов, который по экспериментальным данным не превышает 26% при конверсии более 35% и селективности 65–75% [1, 2]. Согласно теоретическим расчетам [3, 4] для процесса ОКМ существует предельный выход, который составляет 36% суммарно для этана и этилена. Поэтому одной из основных задач является поиск эффективных каталитических систем, позволяющих увеличить выход целевых продуктов. Процесс является гомогенно-гетерогенным: на активных центрах катализатора происходит активация метана, т.е. образование метильных радикалов CH_3 , а их дальнейшая рекомбинация протекает уже в газовой фазе с образованием C_2 -углеводородов [5, 6]. Катализатор для ОКМ должен обладать незначительной окислительной активностью / подвижностью решеточного кислорода для того, чтобы эффективно активировать метан, но при этом вносить минимальный вклад в процесс глубокого окисления углеводородов.

Наиболее часто в составе активного компонента катализатора активации метана используются оксиды элементов щелочных, щелочноземельных металлов, а также La, W, Mn, Ti, Al, Ce, Sm, Zn, Zr, в качестве носителей наиболее часто выступают SiO₂, MgO, La₂O₃, TiO₂, BaO, CaO, SrO [7]. В работе [8] было показано, что оксидная система Sr₂TiO₄, модифицированная катионами алюминия, полученная механохимическим методом и после прокаленная при 1100°C, может выступать в качестве основы для разработки перспективных катализаторов для реакции ОКМ в интервале температур 850–900°C. Оксидное соединение Sr₂TiO₄ относится к семейству перовскитоподобных слоистых титанатов Раддлсдена–Попера [9]. В последние годы интерес к перовскитоподобным структурам растет, они часто оказываются более эффективными, чем однокомпонентные оксидные системы, поскольку стабильны и, кроме того, за счет модифицирования позволяют влиять на энергию связи кислорода в структуре и, следовательно, на активность. Значительное влияние на активность может оказывать и метод приготовления. Обычно титанат стронция Sr₂TiO₄ получают спеканием TiO₂ и SrCO₃, взятых в стехиометрическом соотношении, при температуре 1400°C. Поиск новых методов синтеза, альтернативных твердотельным методам [10], направлен на получение катализаторов с заданными свойствами (химическим и фазовым составом, микроструктурой, термической стабильностью, оптимальной текстурой и другими характеристиками), которые оказывают влияние на эффективность процесса (совокупность высокой конверсии метана и селективности по этилену и этану).

Целью работы являлось исследование влияния способа приготовления титана стронция со структурой слоистого перовскита – Sr₂TiO₄ – на физико-химические и каталитические свойства катализаторов в реакции конденсации метана.

Экспериментальная часть

Методы приготовления катализаторов. Синтез каталитической системы стехиометрического состава Sr₂TiO₄ был проведен различными методами. Прекурсор – гексахлортитановую кислоту H₂TiCl₆ – получали при смешении TiCl₄ с концентрированной HCl, раствор разбавляли водой до требуемых объемов.

Образец O1 – Sr₂TiO₄ – был получен путем осаждения из совместного раствора H₂TiCl₆ и Sr(NO₃)₂, в качестве осадителя использовали 0,5 М раствор K₂CO₃. Осаждение вели при комнатной температуре до pH = 9,5, затем осадок отфильтровывали и промывали до pH = 7. Осадок сушили в течение 10 ч при температуре 120°C.

Образец C1 – Sr₂TiO₄ – был получен осаждением нитрата стронция в присутствии диоксида титана. Для этого готовили суспензию TiO₂ в растворе Sr(NO₃)₂, а в качестве осадителя использовали 0,5М раствор (NH₄)₂CO₃. Осаждение вели при комнатной температуре до pH = 8–8,5, затем осадок отфильтровывали и промывали до pH = 7. Осадок сушили в

течение 10 ч при температуре 120°C. Предварительно TiO_2 был измельчен с помощью шаровой мельницы в течение 90 с с ускорением 40g.

Образец С2 – Sr_2TiO_4 – был получен осаждением нитрата стронция в присутствии диоксида титана. Для этого готовили суспензию TiO_2 в растворе $Sr(NO_3)_2$, в качестве осадителя использовали 0,4 М раствор K_2CO_3 . Осаждение вели при комнатной температуре до $pH = 9.5$, затем осадок отфильтровывали и промывали до $pH = 7$. Осадок сушили в течение 10 ч при температуре 120°C. Предварительно TiO_2 был измельчен с помощью шаровой мельницы в течение 90 с с ускорением 40 g.

Образец К1 – Sr_2TiO_4 – был получен путем образования комплексоната титана и стронция с цитратными лигандами лимонной кислоты (ЛК). В общий раствор $Sr(NO_3)_2$ и H_2TiCl_6 добавляли избыток лимонной кислоты в мольном соотношении $(Sr+Ti):ЛК = 1:3$. Раствор выпаривали на песочной бане до образования вязкой смолы при температуре 200°C, затем смолу выжигали в муфельной печи при 300°C 1 ч до образования черной твердой массы, которую растирали в порошок.

Все полученные образцы прокаливали 4 ч при температуре 900°C и затем 4 ч при 1100°C.

Определение каталитической активности. Экспериментальное определение активности и селективности катализаторов в реакции окислительной конденсации метана проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора (рис. 1).

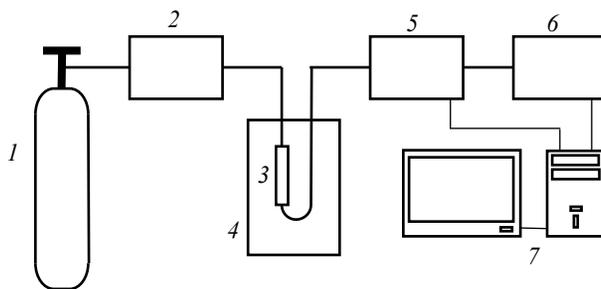


Рис. 1. Схема установки каталитической окислительной конденсации метана:

- 1 – баллон; 2 – регулятор расхода газа; 3 – реактор с катализатором;
4 – высокотемпературная печь; 5 – хроматограф ЛХМ 80; 6 – хроматограф Цвет 500;
7 – блок обработки данных

Заранее приготовленная смесь реагентов (CH_4 3,9% (мол.) и O_2 1,1% (мол.) в N_2) из баллона 1 через регулятор расхода газа 2 поступала в реактор с катализатором 3 при давлении, близком к атмосферному. Кварцевый реактор обогревался высокотемпературной электропечью 4 с псевдооживленным слоем песка. После реактора отбирали пробы реакционной смеси, которые в режиме online поступали на анализ в хроматографы ЛХМ-80 5 и Цвет-500 6 с детекторами по теплопроводности, соединенные последова-

тельно. В качестве газа-носителя использовался гелий. Газы CO₂ и углеводороды C₂ разделяли на колонке с полимерным сорбентом HayeSep C (2 м × 3 мм), а H₂, O₂, N₂, CH₄ и CO – на аналогичной колонке с цеолитом 5A (3 м × 3 мм) при температуре колонок 60 и 90°C соответственно. Исследования для определения каталитической активности в процессе ОКМ проводили в следующих условиях: температура $T = 700\text{--}900^\circ\text{C}$, давление $P = 0,1$ МПа, навеска катализатора 0,4 г фракции 0,25–0,5 мм, объемная скорость подачи реакционной смеси 30 л/ч.

Методы исследования. Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы получены на дифрактометре Bruker D8 (Германия) с использованием излучения CuK α ($\lambda = 1,5418$). Каждый образец сканировался по точкам с интервалом $0,05^\circ$ в диапазоне 2θ от 10 до 70° Å. Фазовый состав определяли при сопоставлении экспериментальных рентгенограмм с базой данных JCPDS. Расчет структурных параметров проводили с помощью программы FullProff.

Пористую структуру катализаторов определяли методом ртутной порометрии под давлением на приборе AutoPore IV 9500 V1.09. Удельную поверхность образцов определяли из данных по десорбции азота методом БЭТ.

Результаты и их обсуждение

На рентгенограммах (рис. 2) всех приготовленных образцов присутствуют интенсивные рефлексы, соответствующие пространственной группе I4/МММ, которая типична для перовскитоподобной структуры Sr₂TiO₄ с параметрами решетки 3.884, 3.884, 12.6 Å. В таблице приведены рассчитанные параметры кристаллической ячейки структуры Sr₂TiO₄ и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для полученных образцов. Образцы хорошо окристаллизованы, рассчитанный размер ОКР составляет от 500 до 610 Å. Параметры решетки всех образцов близки к литературным данным авторов [11].

Наблюдаемые незначительные расхождения в параметрах решетки могут быть обусловлены концентрационными или структурными неоднородностями в приготовленных оксидах. Так, соосаждение (образец О1) из раствора, содержащего ионы [TiCl₆]²⁻ и Sr²⁺ с сильно отличающимися характеристиками растворимости образующихся карбонатов, по-видимому, не позволяет получить однородный предшественник. Согласно справочным данным Sr₂CO₃ – это малорастворимое вещество с произведением растворимости $6,6 \cdot 10^{-9}$, в то время как любые растворимые в воде соединения Ti⁴⁺ мгновенно гидролизуются с образованием нерастворимого TiO₂ уже при pH = 7, что может приводить к неравномерному распределению Sr₂CO₃ и TiO₂ в осадке. Использование в качестве осадителей (NH₃)₂CO₃ или K₂CO₃ (образцы С1 и С2) также может оказывать влияние из-за различий в спексаемости оксидов при термообработке.

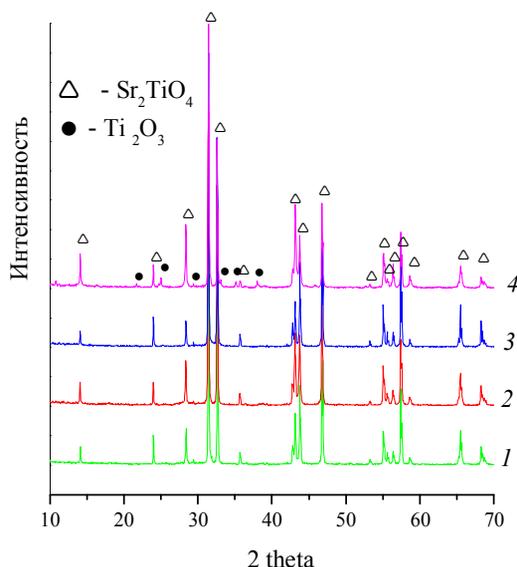


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: 1 – O1; 2 – C2; 3 – C1; 4 – K1

Приготовление образца K1 цитратным методом выявило наличие примесной фазы Ti₂O₃, образующейся, по-видимому, в процессе выгорания органической составляющей при прокаливании предшественника – металл-органического комплекса (таблица). Таким образом, особенности методов приготовления оказывают влияние на структуру и текстуру конечного оксида – титаната стронция.

Исследуемые катализаторы, приготовленные различными способами, различаются удельной поверхностью (таблица). Доказано, что наибольшая удельная поверхность формируется в образце, полученном осаждением нитрата стронция в присутствии TiO₂ осадителем (NH₄)₂CO₃, а наименьшая – в образце, полученном с использованием комплексоната титана и стронция с цитратными лигандами. Удельная поверхность образцов варьируется в интервале от 0,6 до 3 м²/г, а средний размер пор – от 0,22 до 1,59 мкм. Величина S_{уд} растет в ряду K1 < O1 < C2 < C1, а средний размер пор, напротив, увеличивается в ряду C1 < C2 < O1 < K1. Образец K1 обладает минимальной величиной удельной поверхности и наибольшим размером пор, что можно объяснить образованием относительно крупных кристаллитов с плотной упаковкой. Образец C1, напротив, характеризуется максимальной величиной удельной поверхности и минимальным размером пор, что свидетельствует об образовании более мелких частиц перовскита в этом образце при синтезе. Использование в качестве осадителя K₂CO₃ (образцы O1 и C2) приводит к понижению относительно (NH₃)₂CO₃ величины удельной поверхности образцов, увеличению размера ОКР и увеличению среднего размера пор; по-видимому, наличие примеси калия в образцах C2 и O1 способствует их лучшей спекаемости по сравнению с об-

разцом С1. Наличие в образцах органических лигандов (образец К1), как и калия, также, по-видимому, способствует спеканию оксида.

Текстурные и структурные характеристики образцов

Образец	Средний размер пор, мкм	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Фазовый состав	Тип решетки	Параметры ячейки, Å a = b, c	ОКР, Å
O1	0,86	0,8	Sr ₂ TiO ₄	I4/МММ	3,8886 3,8886 12,6014	550
C2	0,47	1,3	Sr ₂ TiO ₄	I4/МММ	3,8854 3,8854 12,5891	500
C1	0,22	3	Sr ₂ TiO ₄	I4/МММ	3,8871 3,8871 12,5991	610
K1	1,59	0,6	Sr ₂ TiO ₄ (примесь Ti ₂ O ₃)	I4/МММ	3,8856 3,8856 12,5810	560

Таким образом, используемые методики – (i) совместное осаждение из водного раствора, (ii) осаждение из водного раствора в присутствии суспензии TiO₂ с использованием в качестве осадителей (NH₃)₂CO₃ или K₂CO₃, а также (iii) образования комплексоната титана и стронция с цитратными лигандами – позволяют получать хорошо окристаллизованные, практически однофазные титанаты стронция со структурой слоистого перовскита, различающиеся величиной удельной поверхности (0,6–3 м²/г), средним размером пор (0,22–1,59 мкм) и, по-видимому, дефектностью.

Для определения активности катализаторов часто используют смесь, состоящую из метана и кислорода [12]. Однако в этом случае при протекании сильно экзотермического процесса даже в лабораторном реакторе возникают трудности с отводом тепла и обеспечением условий, близких к изотермическим. При испытании образцов катализатора, проявляющих различную активность и селективность, суммарный тепловой эффект будет различаться, следовательно, и профили температуры в реакторе могут быть различными, что затруднит трактовку данных по активности катализаторов. Для снижения тепловыделения и обеспечения корректности сравнительных характеристик катализатора (активность, селективность) активность определяли в низкоконцентрированной смеси следующего состава: CH₄ = 3,9% (мол.), O₂ = 1,1% (мол.) и N₂ = 95% (мол.). Результаты испытаний катализатора приведены на рис. 3–5.

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость влияния температуры реакции на выход Y_{C_2} C₂-углеводородов (этана, этилена). Получено, что при увеличении температуры в диапазоне 700–900°C на всех исследуемых катализаторах происходит увеличение выхода C₂-углеводородов. Однако при температуре выше 800°C более высокий выход, равный 13,7%

при конверсии 25,4% и селективности 53,8%, продемонстрировал катализатор О1, что практически в 2 раза выше, чем у катализаторов С1, С2, и почти в 3 раза, чем у катализатора К1. С другой стороны, относительная селективность этилена $S_{C_2H_4}/S_{C_2}$ для исследуемых образцов катализатора несколько отличается (рис. 4). Для катализатора К1 при низких температурах образуется только этан, и лишь при температуре $T > 850^\circ\text{C}$ происходит резкое образование этилена, относительная селективность $S_{C_2H_4}/S_{C_2}$ которого при 900°C составляет 29,3%. Для остальных катализаторов в исследуемом диапазоне температур относительная концентрация этилена составляет 30÷40%.

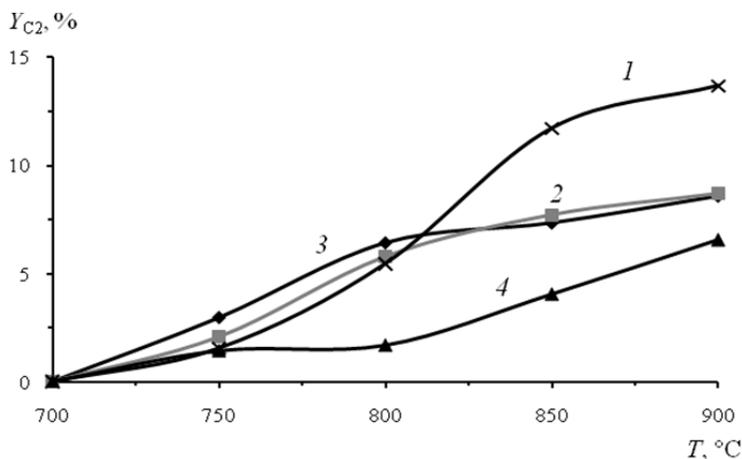


Рис. 3. Влияние температуры реакции на выход C_2 -углеводородов Y_{C_2} : 1 - О1; 2 - С2; 3 - С1; 4 - К1

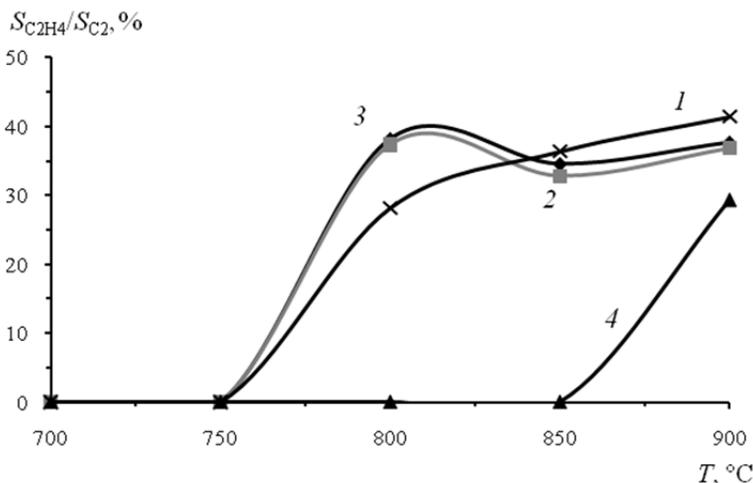


Рис. 4. Влияние температуры реакции на относительную селективность по этилену $S_{C_2H_4}/S_{C_2}$: 1 - О1; 2 - С2; 3 - С1; 4 - К1

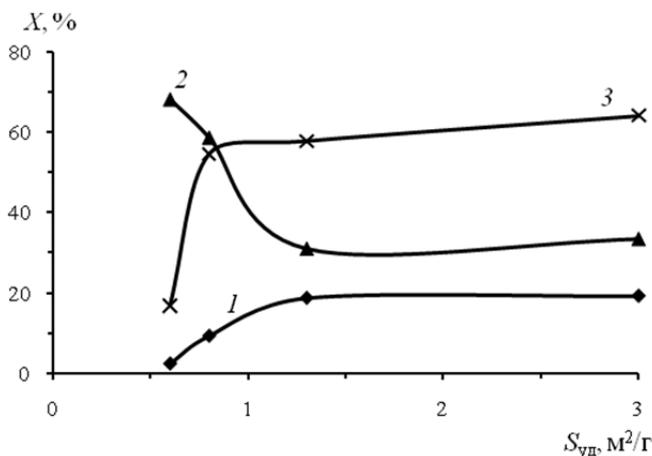


Рис. 5. Зависимость показателей процесса от поверхности катализаторов при 800°C:
 1 – конверсия метана X_{CH_4} ; 2 – селективность S_2 -углеводородов S_{C_2} ;
 3 – выход S_2 -углеводородов Y_{C_2} , увеличенный в 10 раз

Для образцов, характеризующихся величиной удельной поверхности в интервале $S_{уд} = 0,6-1,3 \text{ м}^2/\text{г}$, можно отметить наличие прямо пропорциональной зависимости конверсии метана от величины их удельной поверхности. Дальнейшее увеличение удельной поверхности $S_{уд}$ до $3 \text{ м}^2/\text{г}$ не приводит к заметному увеличению активности (рис. 5). Типичной для реакций парциального окисления углеводородов является зависимость селективности от конверсии, которая снижается по мере увеличения конверсии за счет окисления продуктов до оксидов углерода. Выход S_2 -углеводородов в изученных условиях процесса для катализаторов, имеющих $S_{уд} = 1,3-3,0 \text{ м}^2/\text{г}$, при температуре 900°C остается постоянным и составляет ~8,6% при конверсии ~15,5% и селективности ~41%.

Заключение

Проведено исследование Sr_2TiO_4 образцов, приготовленных различными методами: совместное осаждение из водного раствора, осаждение из водного раствора в присутствии суспензии TiO_2 различными осадителями, а также образование комплексоната титана и стронция с цитратными лигандами. По данным РФА исследованные образцы оксидов имели структуру слоистого перовскита. Все образцы хорошо окристаллизованы и имеют размеры ОКР от 500 до 610 Å. Удельная поверхность образцов составляла от 0,6 до $3 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер пор – от 0,22 до 1,59 мкм. Показано, что наибольшая поверхность формируется при использовании метода осаждения из водного раствора суспензии TiO_2 осадителем $(NH_4)_2CO_3$, а наименьшая – при использовании метода образования комплексоната титана и стронция с цитратными лигандами. Наименьший средний размер

пор (0,22 мкм) наблюдается у образца, полученного методом осаждения из водного раствора в присутствии суспензии TiO_2 осадителем $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а наибольший средний размер пор (1,59 мкм) – методом образования комплексона титана и стронция с цитратными лигандами. Определена каталитическая активность образцов в реакции окислительной конденсации метана в диапазоне температур 700–900°C. Показано, что в условиях проведенных экспериментов наиболее активными катализаторами являются образцы, полученные соосаждением (образец О) или осаждением в присутствии суспензии TiO_2 осадителем K_2CO_3 (образец С2), что требует дальнейших исследований.

Литература

1. Cherrak A., Hubaut R., Barbaux Yo. Catalytic oxidative coupling of methane and surface-potential measurements over pure samarium oxide: evidence for a heterogeneous C_2 yield limitation // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1992. Vol. 88, is. 21. P. 3241–3244.
2. Sahebdeifar S., Ravanchi M.T., Gharibi M., Hamidzadeh M. Rule of 100: An inherent limitation or performance measure in oxidative coupling of methane? // *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012. Vol. 21, is. 3. P. 308–313.
3. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М. : Наука, 1998. 361 с.
4. Arutyunov V.S., Basevich V.Ya., Vedenev V.I. Kinetic limit of C-2 hydrocarbons yield at gas-phase oxidative coupling of methane // *Natural Gas Conversion Iv*. 1997. Vol. 107. P. 351–354.
5. Dissanayke D., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Site differentiation in homolytic vs. heterolytic activation of methane over Ba/MgO catalysts // *Journal of Catalysis*. 1994. Vol. 146, is. 2. P. 613–615.
6. Ломоносов В.И., Синев М.Ю. Механизм и кинетика процесса окислительной конденсации метана // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57, № 5. С. 652–684.
7. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М. : Красанд, 2011. 640 с.
8. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P. Oxidative methane coupling over Mg, Al, Ca, Ba, Pb-promoted SrTiO_3 and Sr_2TiO_4 : Influence of surface composition and microstructure // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 485. P. 10–19.
9. Ruddlesden S.N., Popper P. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure // *Acta Crystallographica*. 1958. Vol. 11, is. 1. P. 54–55.
10. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: A toolbox of solid-state reactions // *Chemistry of Materials*. 2002. Vol. 14, is. 4. P. 1455–1471.
11. Miwa K., Kagomiya I., Ohsato H., Sakai H., Maeda Y. Electrical properties of the $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ solid solutions // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, is. 13–15. P. 4287–4290.
12. Махлин В.А., Подлесная М.В., Дедов А.Г., Локтев А.С., Тельпуховская Н.О., Моисеев И.И. Окислительная димеризация метана: кинетика, математическое моделирование и оптимизация процесса на La/Ce катализаторах // *Российский химический журнал*. 2008. Т. LII, № 5. С. 73–79.

Авторский коллектив:

Иванова Юлия Анатольевна, канд. хим. наук, ведущий инженер лаборатории катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: ivanova@catalysis.ru

Петров Роман Владимирович, канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: petrov@catalysis.ru

Решетников Сергей Иванович, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: reshet@catalysis.ru

Исупова Любовь Александровна, д-р хим. наук, заведующая лабораторией катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: isupova@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 8, 38–48. DOI: 10.17223/24135542/8/3

Yu.A. Ivanova, R.V. Petrov, S.I. Reshetnikov, L.A. Isupova

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia)

Investigation of oxidative coupling of methane on Sr₂TiO₄ catalysts: influence of preparation methods

Oxidative coupling of methane (OCM) is one of the promising ways of obtaining ethane–ethylene mixture directly from natural gas, without the stage of synthesis gas production. The main task is to search for effective catalytic systems that allow achieving a high yield of the target products. The process is homogeneous–heterogeneous: Activation of methane occurs on active catalyst centers, i.e. the formation of methyl radicals CH₃, and their further recombination proceeds in the gas phase with the formation of C₂-hydrocarbons. In recent years, interest in the perovskite-like structures of Sr₂TiO₄ has increased, because they are often more effective than single-component oxide catalysts. Their catalytic activity depends on the properties of the catalysts, which are formed at the stage of preparation.

In this work, the effect of the preparation of Sr₂TiO₄ catalyst samples on their physico-chemical and catalytic properties was studied.

The samples were characterized by XRD, mercury porosimetry, and BET methods. According to the XRD method, the samples studied had a crystalline phase with a perovskite-like structure, and all samples were well crystallized. The specific surface area of the samples was 0.6 to 3 m²/g, and the average pore size was 0.22 to 1.59 μm. It is shown that the highest surface is formed using the precipitation method from the aqueous solution of the TiO₂ suspension by the precipitant (NH₄)₂CO₃, and the lowest surface is formed using the method of formation of titanate and strontium complexate with citrate ligands. The smallest pore size, 0.22 μm, is observed in the sample obtained by precipitation from the aqueous solution of the TiO₂ suspension with the precipitant (NH₄)₂CO₃, and the largest pore size, 1.59 μm, is by the method of formation of titanate and strontium complexate with citrate ligands.

The catalytic activity was tested in the reaction of oxidative condensation of methane at 700–900°C. It is shown that, under the conditions of the experiments, the most active catalysts are samples precipitated by K₂CO₃, which requires further study. It is shown that under conditions of the experiments, the most active catalysts are those obtained by coprecipitation or precipitation in the presence of a suspension of a K₂CO₃ precipitator.

Keywords: *oxidative coupling of methane; layered perovskite oxide Sr₂TiO₄; synthesis; precipitation; citrate method; suspension.*

References

1. Cherrak A., Hubaut R., Barbaux Yo. Catalytic oxidative coupling of methane and surface-potential measurements over pure samarium oxide: evidence for a heterogeneous C₂ yield limitation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1992, 88(21), 3241–3244.
2. Sahebdehfar S., Ravanchi M.T., Gharibi M., Hamidzadeh M. Rule of 100: An inherent limitation or performance measure in oxidative coupling of methane? *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012, 21(3), 308–313.
3. Arutyunov V.S., Krylov, O.V. *Okislitelnye prevrashcheniya metana*. Moscow. Nauka. 1998, 361 p. In Russian
4. Arutyunov V.S., Basevich V.Ya., Vedenev V.I. Kinetic limit of C-2 hydrocarbons yield at gas-phase oxidative coupling of methane. *Natural Gas Conversion Iv*. 1997, 107, 351–354.
5. Dissanayke D., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Site differentiation in homolytic vs. heterolytic activation of methane over Ba/MgO catalysts. *Journal of Catalysis*. 1994, 146(2), 613–615.
6. Lomonosov V.I., Sinev M.Yu. Oxidative coupling of methane: mechanism and kinetics. *Kinetic and catalysis*. 2016, 57(5), 647–676.
7. Arutyunov V.S. *Okislitel'naya konversiya prirodnogo gaza*. Moscow. Krasand. 2011, 640 p. (in Russian)
8. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P. Oxidative methane coupling over Mg, Al, Ca, Ba, Pb-promoted SrTiO₃ and Sr₂TiO₄: Influence of surface composition and microstructure. *Applied Catalysis A: General*. 2014, 485, 10–19.
9. Ruddlesden S.N., Popper P. The compound Sr₃Ti₂O₇ and its structure. *Acta Crystallographica*. 1958, 11(1), 54–55.
10. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: A toolbox of solid-state reactions. *Chemistry of Materials*. 2002, 14(4), 1455–1471.
11. Miwa K., Kagomiya I., Ohsato H., Sakai H., Maeda Y. Electrical properties of the Sr₂Ru_{1-x}Ti_xO₄ solid solutions. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, 27(13–15), 4287–4290.
12. Makhlin V.A., Podlesnaya M.V., Dedov A.G., Loctev A.S., Telpukhovskaya N.O., Moiseev I.I. () Oxidative dimerization of methane: kinetics, mathematical model and optimization of process on La/Ce catalysts. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*. 2008, LII(5), 73–79. In Russian

Information about the authors:

Ivanova Yuliya A., PhD, lead engineer, Laboratory of Catalysts and Supports for High-temperature Processes, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: ivanova@catalysis.ru

Petrov Roman V., PhD, researcher, Laboratory of Catalysts and Supports for High-temperature Processes, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: petrov@catalysis.ru

Reshetnikov Sergey I., D. Sc. in Chemistry, leading researcher, Laboratory of Catalysts and Supports for High-temperature Processes, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: reshet@catalysis.ru

Isupova Lyubov A., D. Sc. in Chemistry, head of the laboratory, Laboratory of Catalysts and Supports for High-temperature Processes, Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: isupova@catalysis.ru

УДК 620.184:542.93

DOI: 10.17223/24135542/8/4

Г.В. Шляхова^{1,2}, С.А. Баранникова^{1,3}, М.А. Кузнецов⁴, Л.Б. Зуев³

¹ *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск, Россия)*

² *Северский технологический институт НИЯУ МИФ (г. Северск, Россия)*

³ *Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Россия)*

⁴ *Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Юрга, Россия)*

Влияние на микроструктуру наплавленного металла наноструктурированных порошков

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Государственной академии наук в 2017–2020 гг. и гранта Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 17-08-00751-а.

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния наноструктурированных порошков-модификаторов на микроструктуру и коррозионную стойкость сварных соединений. Показано, что при введении наноструктурированных модификаторов уменьшается размер дендрита, образуется наиболее равновесная структура, что повышает коррозионную стойкость сварных швов.

Ключевые слова: *наноструктурированные порошки; сварочная ванна; защитный газ; дуговая сварка; микроструктура.*

Введение

Известно, что коррозионная стойкость сварных соединений ниже коррозионной стойкости основного металла. Часто можно наблюдать и прямое разрушение сварных соединений вследствие структурной коррозии в наплавленном металле и зоне термического влияния. Свой вклад в снижение эксплуатационных свойств вносят и условия эксплуатации сварных швов. Все это в комплексе является основной причиной разрушения сварных соединений трубопроводов, аппаратов химической, энергетической и металлургической промышленности [1–2].

На практике для управления структурообразованием и механическими свойствами сварных соединений [3–4] используется намеренное введение в расплав тугоплавких частиц для увеличения числа центров индуцированной кристаллизации, которое приводит к измельчению зерна при затвердевании. Такой прием применяется и для измельчения структурных составляющих наплавленного металла [3, 5]. Введение непосредственно в сварочную ванну нанодисперсных металлических и неметаллических порошков-модификаторов повышает эффект управления микроструктурой.

Среди известных физических методов получения наноразмерных порошков особое место занимает метод электрического взрыва проводника

(ЭВП), являющийся импульсным быстропротекающим процессом. Этим методом получают не только порошки чистых металлов, но и порошки различных соединений на основе металлов (карбиды, оксиды, нитриды, сульфиды и др.) [6–7]. Частицы имеют сферическую форму, распределение частиц по размерам подчиняется нормально-логарифмическому закону, средний размер частиц лежит в диапазоне 100–500 нм.

Известно, что одно из наиболее перспективных направлений применения этих порошков – модификация свойств различных материалов [8].

Опираясь на имеющиеся результаты, в данной работе мы исследовали вопрос влияния наноструктурированных порошков на микроструктуру сварного шва и его коррозионную стойкость.

Экспериментальная часть

В экспериментальных исследованиях была произведена сварка образцов, изготовленных из стали 12Х18Н10Т, плавящимся электродом по схеме, описанной в работах [9–11]. Образцы наплавлялись по двум различным технологиям: наплавка в среде аргона проволокой сплошного сечения с добавлением наноразмерного порошка вольфрама (W); наплавка в среде аргона проволокой сплошного сечения с добавлением наноразмерного порошка молибдена (Mo). Режимы сварки для всех вариантов одинаковы.

Для исследования микроструктуры были изготовлены поперечные шлифы на каждом образце. При изготовлении шлифов использовались механическая шлифовка и полировка на алмазной пасте АСМ 10/7–1/0 и химическое травление в «царской водке» (смесь концентрированных азотной HNO_3 и соляной HCl кислот, взятых в соотношении 1:3). Исследование проводилось методом оптической металлографии на микроскопе Neophot-21 с записью изображений при помощи цифровой камеры Genius VilecaCam.

Проведение испытаний на коррозионную стойкость сварных образцов проводили по ГОСТ 6032 в растворе серной и сернокислрой меди в присутствии металлической меди и фтористого натрия [10].

Помимо этого изучение структуры сварного шва до и после испытаний на коррозионную стойкость осуществлялось на атомно-силовом микроскопе Solver PH47-PRO контактным методом. Суть метода заключается в том, что кантилевер непосредственно касается поверхности образца и повторяет её рельеф по мере прохождения поверхности.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Травление шлифов по указанному режиму позволило выявить микроструктуру и наплавленного, и основного металла. Структура основного металла во всех случаях соответствует структуре горячекатаной нержавеющей стали 12Х18Н10Т (рис. 1). Она представлена полиэдрическими сдвойникованными зёрнами, средний размер которых составляет 31 ± 16 мкм. В обоих образцах на границе раздела наблюдаются дефекты в

виде непроваренных макрополостей диаметром до 800 мкм и микрорастрескивание длиной до 700 мкм.

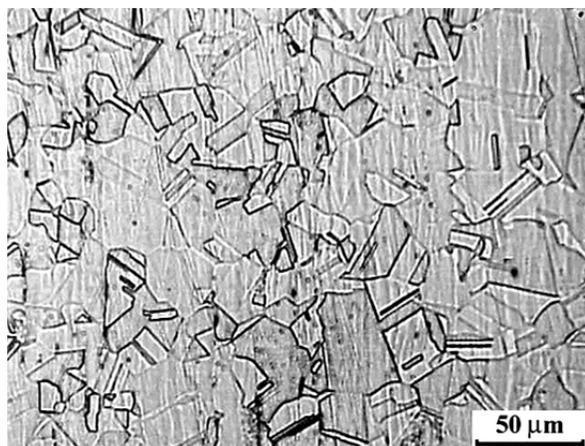


Рис. 1. Структура основного металла

Зона термического влияния во всех образцах имеет четко выраженную границу и одинаковую ширину (рис. 2).

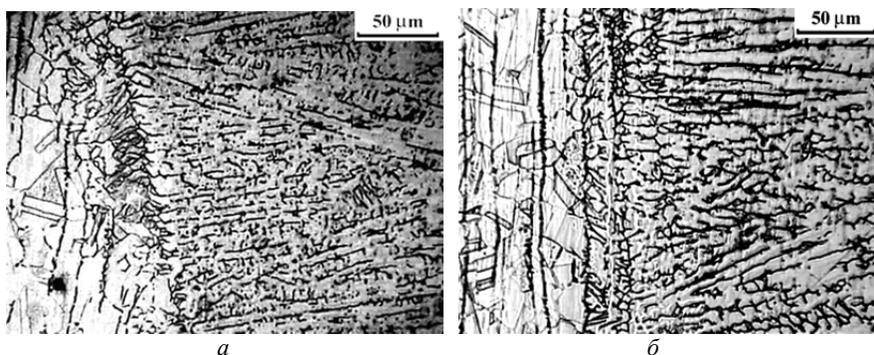


Рис. 2. Граница сплавления основной металл – наплавленный металл:
а – наплавка с добавлением наноразмерного порошка Mo; *б* – наплавка с добавлением наноразмерного W

Наплавленный металл условно можно разделить на две зоны, структура которых существенно различна. Более детально структурные составляющие этих слоев исследовали методом атомно-силовой микроскопии.

Основной микроструктурной составляющей первого слоя являются сравнительно короткие, разветвленные и не имеющие преимущественной ориентации дендриты. Наиболее ярко слой неориентированных дендритов выражен в образце, модифицированном вольфрамом. На рис. 3, *а* в 3D-изображении хорошо видно, что они не имеют ярко выраженной ориента-

ции. В образце, модифицированном наноструктурированным порошком вольфрама, ширина границ дендритов такая же, как и в образце с молибденом. Общий вид и ориентация коротких, сильно разветвленных, не имеющих ориентации дендритов аналогичен общему виду образца, модифицированного молибденом. Однако в узлах, где соприкасаются соседние дендриты, она уменьшается до 2 мкм. Толщина данного слоя в образце составляет $\approx 1,2$ мм, т.е. 30% от общей. Далее этот слой плавно переходит в следующий слой ориентированных дендритов.

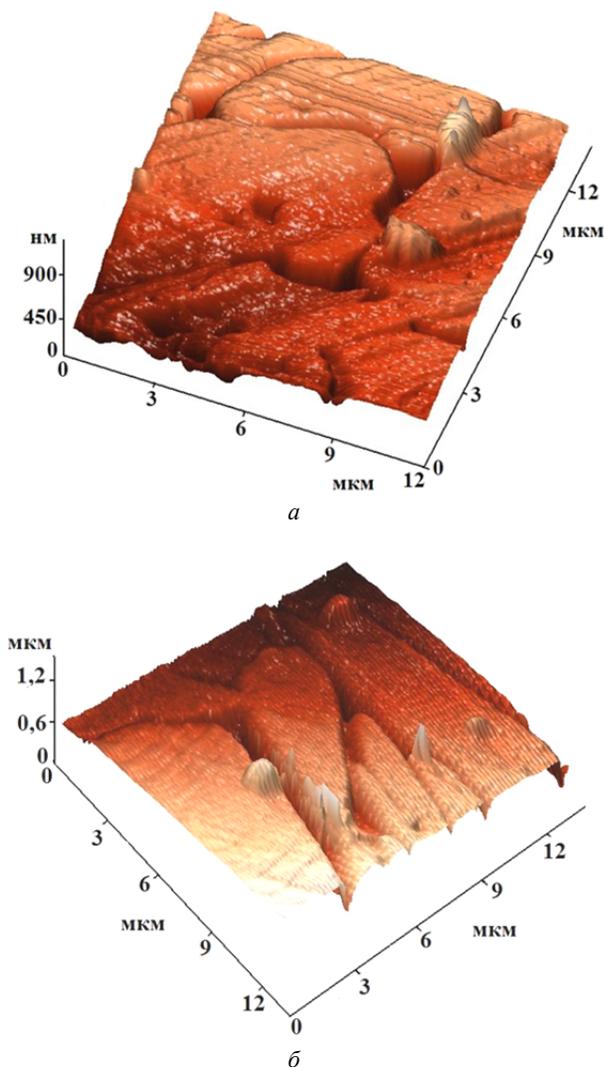


Рис. 3. АСМ-изображения слоя неориентированных дендритов: *а* – наплавка с добавлением наноразмерного Мо; *б* – наплавка с добавлением наноразмерного W

Результаты обработки АСМ-изображений показали, что ширина границ дендритов не превышает 330 нм (рис. 3, б). Разветвления дендритов в слое образца с добавлением нанопорошка Мо имеют небольшую длину (5–15 мкм).

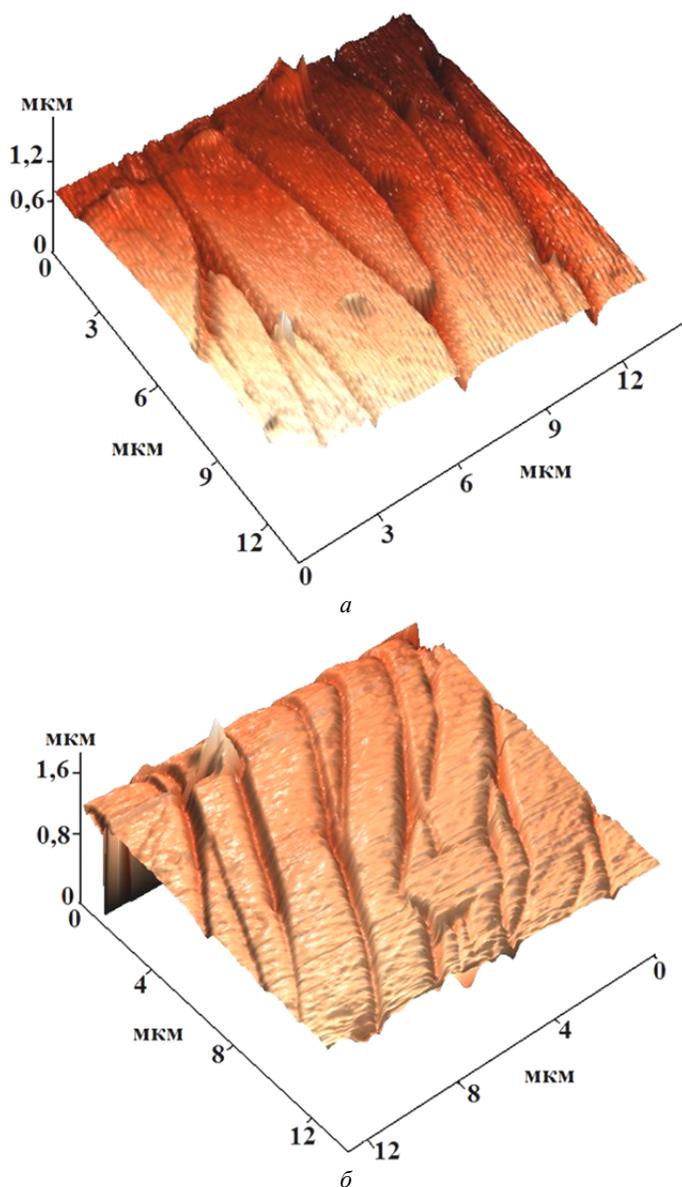


Рис. 4. АСМ-изображения слоя ориентированных дендритов:
а – наплавка с добавлением наноразмерного порошка Мо;
б – наплавка с добавлением наноразмерного W

Ориентация длинных осей дендритов во втором слое нормальна к границе сплавления. В обоих образцах (и с молибденом, и с вольфрамом) вблизи границы сплавления образуются полосы, разделенные промежутками свободной поверхности. Однако в образце, модифицированном нанопорошком молибдена, в каждой полосе длинные оси дендритов практически параллельны, а разветвленность практически отсутствует (см. рис. 4, а). В то же время в образце, где в качестве модификатора применялся вольфрам, полосы дендритов не наблюдались, но здесь очень четко выражена параллельность длинных осей (см. рис. 4, б).

Испытания на коррозионную стойкость проводили на образцах, выполненных в трех режимах сварки: с добавлением наномодификаторов W и Mo и без добавок.

Результаты исследований сварных швов при испытаниях на коррозионную стойкость представлены в таблице.

Результаты коррозионной стойкости сварных швов

Время, мин	Глубина травления, мкм		
	Без добавок	Mo	W
30	60	40	25
70	130	75	55
110	205	150	110
140	140	250	200

Исследования на атомно-силовом микроскопе показали, что травление происходит не по границам зерен, а по всей поверхности образца. В зависимости от ориентации зерен их поверхность стравливалась слабее или сильнее. Так как травление зерен происходило с различной скоростью, оценивали среднюю глубину травления на разных образцах: без наномодификатора – 330 мкм; с добавлением нанопорошка W – 200 мкм; с добавлением нанопорошка Mo – 250 мкм (рис. 5).

Из рис. 5 и таблицы хорошо видно, что глубина травления дендритов зависит от времени нахождения в агрессивной среде. Так, наибольшее влияние коррозионная среда оказала на образец без добавок модификатора, в то время как наименьшая глубина травления была зафиксирована у образца с добавлением нанопорошка вольфрама.

Оценка наплавленного металла проводилась по глубине вытравливания междендритных промежутков. Они во всех образцах в агрессивной среде вытравливались сильнее. Глубина вытравленных канавок в среднем составила 40 мкм, а ширина достигала максимум 2 мкм. Таким образом, порошковый наномодификатор на эти параметры значимого влияния не оказал.

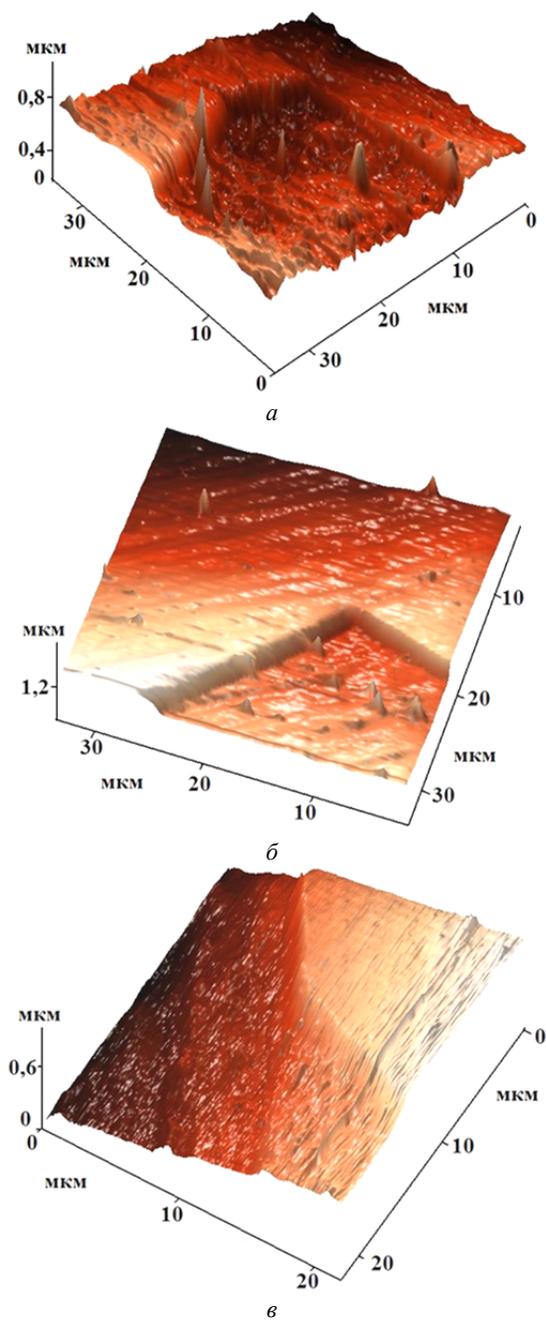


Рис. 5. АСМ-изображения зерен в зоне термического влияния:
a – без добавок; *б* – наплавка с добавлением наноразмерного порошка Mo;
в – наплавка с добавлением наноразмерного W

Заключение

Согласно общепринятым представлениям, чем больше проявляется дендритное строение наплавленного металла и чем более грубое строение дендритов, тем хуже эксплуатационные характеристики сварного шва. С этих позиций сварной шов в образце, модифицированном нанопорошком молибдена, уступает образцу, модифицированному вольфрамом, наименьшая глубина травления отмечена также у образца, модифицированного наноструктурированным порошком вольфрама, он меньше всего подвергался растравливанию при коррозионных испытаниях. Наименее стойким оказался образец без модификатора.

Литература

1. Коломийцев Е.В. Коррозионно-усталостная прочность тавровых соединений стали 12X18H10T и методы ее повышения // Автоматическая сварка. 2012. № 12. С. 41–43.
2. Кривоносова Е.А., Синкина Е.А., Горчаков А.И. Влияние типа покрытия электрода на коррозионную стойкость металла шва стали 08X18H10T // Сварочное производство. 2012. № 4. С. 38–41.
3. Лившиц Л.С. Металловедение для сварщиков (сварка сталей). М. : Машиностроение, 1979. 253 с.
4. Соколов Г.Н., Лысак И.В., Трошков А.С., Зорин И.В., Горемыкина С.С., Самохин А.В., Алексеев А.Н., Цветков Ю.В. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 6. С. 41–47.
5. Рябчиков И.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. О качественных характеристиках модификаторов // Сталь. 2007. № 6. С. 18–23.
6. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия вузов. Физика. 1996. № 4. С. 114–136.
7. Кузнецов М.А., Зернин Е.А., Колмогоров Д.Е., Шляхова Г.В., Данилов В.И. Строение, морфология и дисперсность металла, наплавленной дуговой сваркой плавящимся электродом в аргоне в присутствии наноструктурированных модификаторов // Сварка и диагностика. 2012. № 6. С. 8–10.
8. Еремин Е.Н. Применение наночастиц тугоплавких соединений для повышения качества сварных соединений из жаропрочных сплавов // Омский научный вестник. 2009. № 3. С. 63–67.
9. Кузнецов М.А., Шляхова Г.В., Данилов В.И., Зернин Е.А., Карцев Д.С. Коррозионная стойкость сварных соединений, полученных с применением электровзрывных нанопорошков неорганических материалов // Сварка и диагностика. 2016. № 2. С. 16–19.
10. Кузнецов М.А., Журавков С.П., Зернин Е.А., Яворовский Н.А. Структурообразование сварных соединений в присутствии нанопорошка молибдена // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57, № 9/3. С. 123–127.
11. Kuznetsov M.A., Barannikova S.A., Zernin E.A., Filonov A.V., Kartsev D.S. Methods for defining the concentration of nanostructured powders in protective gas and its effect on the microstructure of deposit metal // Applied Mechanics and Materials. 2015. Vol. 770. P. 28–33.

Авторский коллектив:

Шляхова Галина Витальевна, канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории физики прочности Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск, Россия);

доцент кафедры «Машины и аппараты химических и атомных производств» Северского технологического института – филиала НИЯУ МИФИ (г. Северск, Россия). E-mail: shgv@ispms.tsc.ru

Бараникова Светлана Александровна, д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физики прочности Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук; профессор кафедры «Механика деформируемого твердого тела» Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: bsa@ispms.tsc.ru

Зуев Лев Борисович, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. лабораторией физики прочности Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук; профессор кафедры «Теория прочности и проектирования» Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: lbz@ispms.tsc.ru

Кузнецов Максим Александрович, канд. техн. наук, сотрудник кафедры сварочного производства Юргинского технологического института филиала Национального исследовательского Томского политехнического университета (г. Юрга, Россия). E-mail: kvznechik85@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 8, 49-58. DOI: 10.17223/24135542/8/4

G.V. Shlyakhova^{1,2}, S.A. Barannikova^{1,3}, M.A. Kuznetsov⁴, L.B. Zuev¹

¹ *Institute of Strength Physics & Materials Science, SB RAS (Tomsk, Russia)*

² *Seversk Technological Institute Branch of State Autonomous Educational Institution of Higher Education National Research Nuclear University MEPhI (Seversk, Russia)*

³ *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

⁴ *Yurga Institute of Technology of the National Research Tomsk Polytechnic University (Yurga, Russia)*

Effect on the microstructure of deposit metal nanostructured powders

The experimental results of the effect of nanostructured powder modifier on the microstructure and corrosion resistance of weldments are presented. Specimens were fused by two methods: welding by solid cross-section wire, with the addition of nanosized tungsten powder in a medium of argon (W); and welding by solid cross-section wire, with the addition of nanosized molybdenum powder in a medium of argon (Mo). Welding conditions were the same in both methods. The joint welds were studied by an optical metallography method using the Neophot 21 microscope. Corrosion tests of the welded specimens were conducted according to State Standard 6032. Weld composition study before and after corrosion tests was performed using the Solver PH47-PRO atomic-force microscope by the contact method. The weld metal has a layered structure, which is caused by changes in the heat dissipation conditions while it moves deeper into the melt pool. It is shown that the addition of nanostructured modifiers leads to decrease in the size of the dendrite and the best equilibrium structure is formed, which increases the corrosion resistance of weldments.

It has been observed that through the addition of nanostructured powder of Mo and W into metal weld, intercrystalline corrosion of the welding joint does not occur. It is established that the increase in corrosion resistance increasing with the modified surface of layer results from the different orientation of dendrites and crystallography. The lowest depth of etching was found in a sample modified with tungsten nanopowder; therefore, during corrosion tests, it was least affected by etching. The greatest impact on the environment was on the sample without additives of nanomodifiers. Thus, the weld joint in the specimens modified by molybdenum nanopowder is inferior to the sample modified by tungsten.

Keywords: *nanostructured powders; weldpool; shielding gas; arc welding; microstructure.*

References

1. Kolomiytsev E.V. Corrosion and fatigue durability tavyvykh of compounds of steel 12X18H10T and methods of her increase. Automatic welding. 2012, 12, 41–43.
2. Krivososova E.A., Sinkina E.A., Gorchakov A.I. Influence like electrode covering on corrosion resistance of metal of a seam of steel 08X18H10T. Welding production. 2012, 4, 38–41.
3. Livshits L.S. Metallurgical science for welders (welding of staly). M.: Mechanical engineering, 1979, 253 p.
4. Falcons G.N., Lysak I.V., Troshkov A.S., Zorin I.V., Goremykina S.S., Samokhin A.V., Alekseev A.N., Tsvetkov Yu.V. Modifying of structure of the built-up metal nanodisperse carbides of tungsten. Physics and chemistry of processing of materials. 2009, 6, 41–47.
5. Hazel grouses I.V., Panov A.G., Korniyenko A.E. About qualitative characteristics of modifiers. M. Steel. 2007, 6, 18–23.
6. Yavorovsky N.A. Receiving ultradisperse powders by method of electric explosion. News of higher education institutions. Physics. 1996, 4, 114–136.
7. Smiths M.A., Zernin E.A., Kolmogorov of E., Shlyakhova G.V., Danilov V.I. A structure, morphology and dispersion of metal, the built-up arc welding by the melting electrode in argon in the presence of the nanostructured modifiers. Welding and diagnostics. 2012, 6, 8–10.
8. Eremin E.N. Application of nanoparticles of refractory connections for improvement of quality of welded connections from heat resisting alloys. Omsk scientific bulletin. 2009, 3, 63–67.
9. Smiths M.A., Shlyakhov G.V., Danilov V.I., Zernin E.A., Kartsev D.S. Corrosion resistance of welded compounds of the electroexplosive nanopowders of inorganic materials received with application. Welding and diagnostics. 2016, 2, 16–19.
10. Smiths M.A., Zhuravkov S.P., Zernin E.A., Yavorovsky N.A. Structurization of welded connections in the presence of molybdenum nanopowder. News of higher education institutions. Physics. 2014, 57(9/3), 123–127.
11. Kuznetsov M.A., Barannikova S.A., Zernin E.A., Filonov A.V., Kartcev D.S. Methods for defining the concentration of nanostructured powders in protective gas and its effect on the microstructure of deposit metal. Applied Mechanics and Materials. 2015, 770, 28–33.

Information about authors:

Shlyakhova Galina V., Ph.D of technics science, Researcher of Laboratory of Strength Physics, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS; docent of Department Machines and Devices of Chemical and Nuclear Industries of Seversk Technological Institute, branch NRNU MEPhI (Tomsk, Russian Federation). E-mail: shgv@ispms.tsc.ru

Barannikova Svetlana A., Doctor of physical and mathematical sciences, Leading Researcher of Laboratory of Strength Physics, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS; Professor of Department Mechanics of deformable solids of Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: bsa@ispms.tsc.ru

Zuev Lev B., Doctor of physical and mathematical sciences, Professor, head of Laboratory of Strength Physics, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS; professor of Department Theory of Strength and Design of Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lbz@ispms.tsc.ru

Kuznetsov Maksim A., Ph.D of technics science, Employee of the Welding Department of the Yurga Technological Institute, branch of Tomsk State University (Yurga, Russian Federation). E-mail: kvznychik85@mail.ru

Н.А. Колпакова, Е.Н. Дьяченко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)*

Термодинамика процесса селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения с золотом в приближении теории регулярных растворов

С точки зрения термодинамики рассмотрен процесс электроокисления висмута и золота из бинарного электролитического осадка висмут–золото с поверхности графитового электрода (ГЭ). На основе теории регулярных растворов рассчитан равновесный потенциал сплава висмут–золото и проведено сравнение с равновесным потенциалом BiO^+/Bi . Рассчитанное значение равновесного потенциала висмута равно 0,01 В. Экспериментально наблюдаемый процесс электроокисления висмута из сплава с золотом наблюдается при 0,15 В, что указывает на необратимый характер электродного процесса электроокисления висмута из интерметаллического соединения (ИМС) BiAu_2 . Показано, что определение висмута методом инверсионной вольтамперометрии можно проводить как по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом, так и по пику электроокисления золота с поверхности ГЭ. Модифицирование ГЭ висмутом увеличивает чувствительность определения золота по пику электроокисления золота.

Ключевые слова: *регулярный раствор; теплота смешения компонентов; метод инверсионной вольтамперометрии; модифицированный электрод; сплав висмут–золото.*

Введение

Из литературных данных известно, что для электроконцентрирования ионов золота (III) можно использовать различные углеродсодержащие электроды [1–4]. Чувствительность определения элемента методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) можно повысить, если использовать углеродсодержащие электроды, модифицированные металлами [5]. В качестве металлов-модификаторов часто используют ртуть, висмут, золото и др.

При совместном электроосаждении элементов на поверхности электрода формируются однофазные или двухфазные бинарные осадки, представляющие собой твердый раствор или интерметаллическое соединение. На сегодняшний день вопросы, каков фазовый состав электролитического осадка на поверхности электрода и как этот состав влияет на характер вольтамперных кривых, до сих пор не решен. Это связано с невозможностью использования рентгенофазового анализа, или электронографии, ввиду малых количеств образующегося на электроде вещества. Как правило, электролитические осадки состоят всего из 4–10 атомных слоев.

Не решены вопросы, сколько и какие ИМС образуются на поверхности электрода в процессе предэлектролиза? Для случая осаждения двух и более металлов на поверхность твердого электрода картина анодного окисления полученного осадка может в значительной степени усложняться, так как продукты взаимодействия компонентов на стадии электролиза могут быть достаточно разнообразны. Окисление такой сложной металлической системы может протекать по нескольким механизмам с образованием новых фазовых структур при обеднении соединения селективно растворяющимся компонентом [6]. Взаимодействие компонентов может приводить к смещению и исчезновению фазовых пиков элементов, формированию на вольтамперных кривых дополнительных пиков тока, в том числе пиков элементов, которые никак не проявлялись в отсутствие второго компонента. Для выяснения характера протекающих в каждом случае процессов фазообразования необходим индивидуальный подход, который должен включать анализ не только поляризационных характеристик металлических осадков, но и анализ их фазового состава. Достоверные результаты в этом случае может дать расчет с использованием термодинамической теории сплавов. В общем виде решение такой задачи провести достаточно сложно. Обычно термодинамическое описание процесса электроокисления компонента из сплава проводят в приближении теории регулярных растворов [7]. Эта теория хорошо описывает термодинамическое поведение реальных растворов бинарных амальгамных систем [8–10].

Из литературных данных известно, что висмут и золото могут образовывать на поверхности графитового электрода интерметаллическое соединение BiAu_2 [11]. В работе [12] показано, что в системе висмут–золото на анодной вольтамперной кривой появляется дополнительный пик при потенциалах, более положительных, чем пик электроокисления висмута. Ток этого пика зависит как от концентрации ионов висмута (III), так и от концентрации ионов золота (III). Авторы работы [13] предполагают, что дополнительный пик обусловлен селективным электроокислением висмута из интерметаллического соединения BiAu_2 .

Целью данной работы было описать термодинамику процесса селективного электроокисления висмута из интерметаллического соединения с золотом в приближении теории регулярных растворов и оценить возможность использования висмута как модификатора графитового электрода.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований и записи вольтамперных кривых использовался вольтамперметрический анализатор ТА-4 (ООО «НПП «Томьаналит», г. Томск) в комплекте с персональным компьютером.

Электрохимическая ячейка состояла из 3 электродов. Индикаторный электрод представлял собой графитовый электрод (ГЭ), импрегнированный полиэтиленом. Электрохимическая очистка поверхности электрода от осадков золота проводилась в течение минуты при потенциале +1,1 В.

В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались насыщенные хлорсеребряные электроды, заполненные 1 М раствором KCl. Перемешивание раствора в процессе электролиза осуществлялось автоматически путем вибрации рабочего электрода, что предусмотрено используемыми анализаторами.

Электроосаждение бинарных электролитических осадков проводилось при потенциале минус 1 В в течение 60 с из растворов 1 М HCl, содержащих ионы висмута (III) и золота (III). Электроокисление осадков проводилось при линейном изменении потенциала ($V = 30$ мВ/с) в области потенциалов от минус 0,2 В до плюс 1,0 В.

Результаты и их обсуждение

Характерные вольтамперные кривые электроокисления осадков висмут–золото, зависящие от концентрации ионов висмута в растворе, представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, при электроокислении осадка висмут–золото на вольтамперных кривых наблюдаются три пика. Электроокисление висмута с поверхности ГЭ в электролите 1 М HCl наблюдается при потенциале $-0,08$ В; пик при потенциале $+0,8$ В совпадает с пиком электроокисления осадков золота с поверхности ГЭ; пик при потенциале $+0,15$ В, ток которого зависит как от концентрации ионов золота (III) в растворе, так и от концентрации ионов висмута (III).

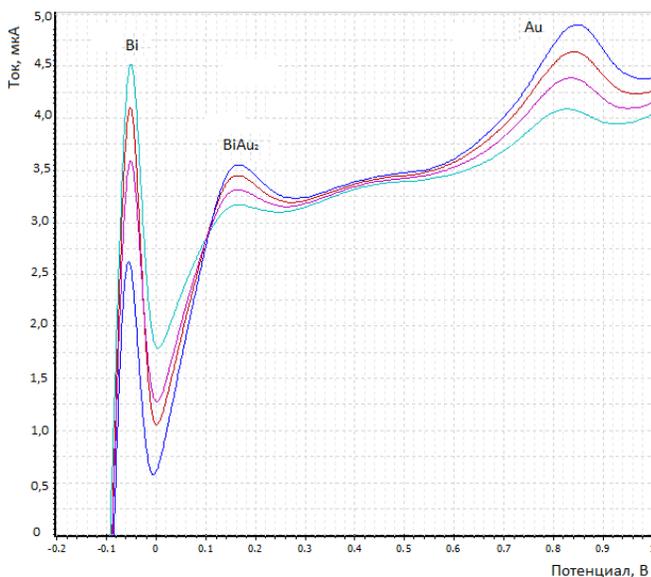


Рис. 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут–золото с поверхности ГЭ. Условия опытов: фон 1М HCl; $E_э = -1,0$ В; $\tau_э = 100$ с; $v = 30$ мВ/с; $C_{Bi^{3+}} = 100$ мг/л; $C_{Au^{3+}} = 0,02$ мг/л; 0,04 мг/л; 0,06 мг/л; 0,08 мг/л

Ток дополнительного анодного пика (при $E_{па} = 0,15$ В) увеличивается пропорционально содержанию ионов золота (III) в растворе при постоянном содержании ионов висмута (III) в растворе до определенного предела (рис. 2). При этом происходит уменьшение тока электроокисления висмута с поверхности ГЭ.

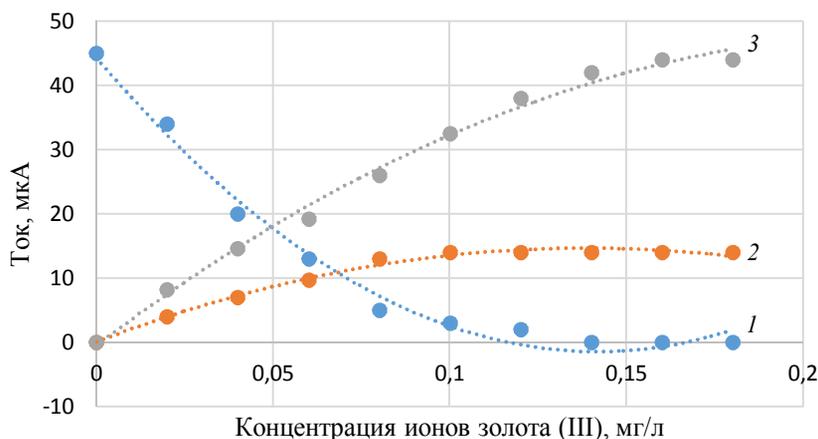


Рис. 2. Зависимость токов электроокисления висмута с поверхности ГЭ (1) и токов селективного электроокисления висмута из ИМС $BiAu_2$ (2, 3) от концентрации ионов золота (III) в растворе. Условия опытов: фон 1 М НСl, $E_э = -1,0$ В; $\tau_э = 100$ с; $v = 60$ мВ/с; $C_{Bi^{3+}}$: 1 – 50 мг/л; 2 – 100 мг/л

Из рис. 2 видно, что при увеличении ионов висмута (III) в растворе и соответственно металла висмута на электроде при постоянном времени электролиза предел на калибровочной кривой смещается в сторону больших содержаний ионов золота (III) в растворе (рис. 2, 2).

В электролитическом осадке на поверхности ГЭ золото и висмут могут взаимодействовать между собой с образованием на поверхности графитового электрода интерметаллического соединения $BiAu_2$ [11]. На то, что пик при потенциале 0,15 В связан с электроокислением осадков висмута с поверхности осажденного на ГЭ золота указывает тот факт, что суммарная площадь под пиками электроокисления висмута с поверхности ГЭ и осадков висмута с поверхности электроосажденного золота равна площади под пиком электроокисления висмута с поверхности ГЭ.

Поскольку образование сплава на поверхности электрода типа твердого раствора или ИМС связано с изменением свободной энергии компонентов А и В ($\Delta G_{см}$) из-за выигрыша теплоты смешения, то их равновесные потенциалы смещаются в положительную область на $\Delta G_{см} / zF$ В. Уравнение, связывающее изменение равновесного потенциала сплава электроотрицательного компонента из ИМС (ΔE) с составом ИМС (X_i), получено исходя из следующих соображений. Из литературных данных [14] извест-

но, что изменение парциальной энергии Гиббса при образовании твердого раствора или ИМС равно

$$\overline{\Delta G}_{i\text{см}} = RT \ln X_i - (1 - X_i)^2 \Delta H_{\text{см}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ – интегральная теплота смешения компонентов при образовании ИМС; X_i – мольная доля компонента в сплаве. Тогда смещение равновесного потенциала сплава при образовании на электроде твердого раствора или ИМС в приближении теории регулярных растворов ($\Delta S_{\text{см}} = 0$) [8] можно рассчитать по соотношению

$$\Delta E_p = E_p - E_p^{\text{см}} = \frac{RT}{zF} \ln X_i - \frac{(1 - X_i)^2}{zF} \Delta H_{\text{см}}, \quad (2)$$

где E_p – равновесный потенциал электроотрицательного компонента в чистой фазе; $E_p^{\text{см}}$ – равновесный потенциал электрод – сплав металлов; X_i – мольная доля электроотрицательного компонента в сплаве. Для ИМС BiAu₂ мольная доля золота равна 0,67, а висмута – 0,33.

Равновесный потенциал электрод–сплав металлов рассчитывается по формуле

$$E_{A^{z+}/A-B}^p = E_{A^{z+}/A}^p - \Delta E. \quad (3)$$

Интегральную теплоту смешения компонентов в приближении регулярных растворов можно рассчитать по соотношениям [8]:

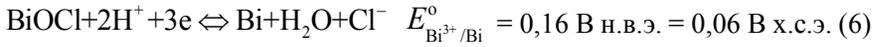
$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta \overline{H}_1^\infty \cdot X_1 \cdot (1 - X_1), \quad (4)$$

$$\Delta \overline{H}_1^\infty = z[\varepsilon_{12} - 1/2(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})], \quad (5)$$

где ε – энергии разрыва химических связей [15]: $\varepsilon_{\text{Bi-Au}} = 296\,596,4$ Дж/моль; $\varepsilon_{\text{Au-Au}} = 229\,040$ Дж/моль; $\varepsilon_{\text{Bi-Bi}} = 200\,406$ Дж/моль. Электроотрицательности металлов взяты из справочника [16]: $\chi_{\text{Au}} = 2,54$; $\chi_{\text{Bi}} = 1,9$; $z = 5$ – число единичных связей атомов висмута на поверхности сплава с границиклической кристаллической (ГЦК) структурой для поверхностного сплава [7].

Рассчитанное по соотношению (5) значение парциальной теплоты смешения висмута с золотом ($\Delta \overline{H}_1^\infty$) равно 409 367 Дж/моль. Теплота смешения висмута и золота, рассчитанная по формуле (4), равна 90 511 Дж/моль. Смещение равновесного потенциала висмута из ИМС с золотом, рассчитанное по формуле (2), составило минус 0,04В.

Согласно литературным данным в хлоридных электролитах в 0,1 М растворе HCl висмут находится в виде комплексов BiOCl, процесс восстановления которых описывается уравнением [17]:



$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^p = 0,06 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{a_{\text{BiOCl}} \cdot c_{\text{H}^+}^2 \cdot \gamma_{\text{H}^+}^2}{c_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}}$$

При концентрации ионов висмута (III) $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ в 1 М растворе HCl $\gamma = 0,806$; $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^p = -0,007 \text{ В}$.

Равновесный потенциал висмутового электрода, находящегося в ИМС с золотом, равен

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi-Au}}^p = E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^{\circ} - \Delta E = -0,007 - (-0,04) = 0,033 \text{ В х.с.э.} \quad (7)$$

Экспериментально наблюдаемый пик селективного электроокисления висмута из электролитического осадка с золотом на 0,11 В более положителен, чем рассчитанное значение равновесного потенциала висмута для ИМС BiAu_2 . Учитывая, что электроокисление висмута относится к необратимо протекающим процессам, такое перенапряжение селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2 вполне реально.

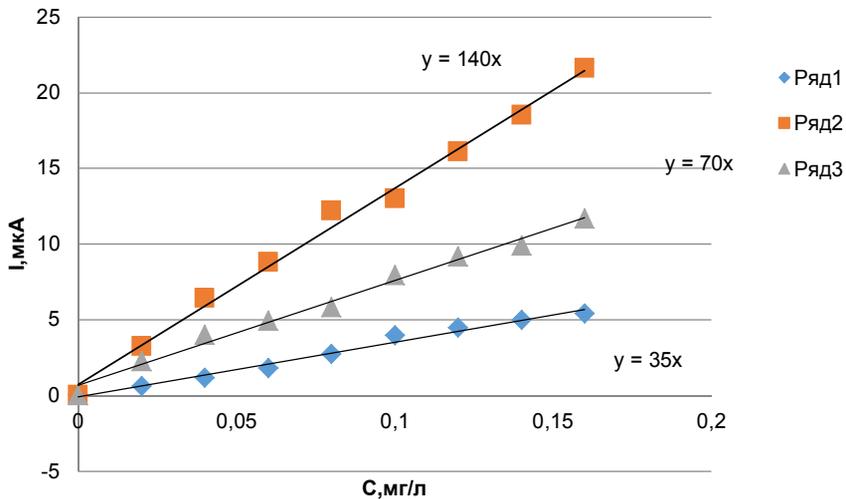


Рис. 5. Зависимость токов электроокисления от концентрации ионов золота (III) в растворе: ряд 1 – токи электроокисления золота с поверхности графитового электрода; ряд 2 – токи электроокисления золота с поверхности графитового электрода, модифицированного висмутом; ряд 3 – токи селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu_2

Так как пик при потенциале 0,15 В зависит от концентрации ионов золота (III) при постоянной концентрации висмута, то его можно использовать как аналитический сигнал для определения содержаний золота мето-

дом ИВ наряду с пиком электроокисления золота с поверхности ГЭ, который происходит при потенциале 0,8 В в 1 МНСl.

Необходимо было решить вопрос, как лучше определять золото методом ИВ: используя ГЭ или модифицированный висмутом ГЭ? На рис. 5 приведены зависимости токов анодных пиков электроокисления золота с поверхности ГЭ (ряд 1) и тока селективного электроокисления висмута из ИМС (ряд 2) от концентрации ионов золота (III) в растворе.

Как видно из полученных данных, отношение тангенсов угла наклона калибровочных прямых (ряд 2 и ряд 1) равны двум. Это говорит о том, что чувствительность определения золота по пику электроокисления золота с поверхности графитового электрода, модифицированного висмутом, в два раза больше, чем по пику селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu₂.

Как видно из рис. 5, чувствительность определения ионов золота (III) по пику селективного электроокисления висмута из ИМС BiAu₂ в два раза меньше, чем по пику электроокисления золота на модифицированном золотом ГЭ, и в четыре раза больше, чем на немодифицированном ГЭ. Увеличение чувствительности определения золота при модифицировании ГЭ висмутом связано с увеличением поверхности ГЭ при модифицировании.

Выводы

1. Рассчитан равновесный потенциал сплава висмут–золото в приближении теории регулярных растворов.

2. Анодный потенциал электроокисления висмута из сплава с золотом всего на 0,01 В положительнее, чем равновесный потенциал сплава висмут–золото, что подтверждает факт образования на ГЭ на стадии предэлектролиза электролитического осадка фазового состава Au₂Bi.

3. Определение золота методом ИВ можно проводить как по пику электроокисления золота ($E_{na} = 0,8$ В), так и по пику селективного электроокисления висмута из ИМС с золотом ($E_{na} = 0,15$ В).

4. Для ИВ-определения тока пика селективного электроокисления модификатора из сплава с определяемым элементом нужно стремиться выбрать модификатор, который образует ИМС с определяемым элементом, в котором мольная доля модификатора была бы больше, чем мольная доля определяемого элемента.

Литература

1. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М. : Мир, 1980. 278 с.
2. Горчаков Э.В., Колпакова Н.А., Карачаков Д.М. Электроокисление осадка палладий–золото и аналитическое определение компонентов сплава // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 161–164.
3. Носкова Г.Н., Захарова Э.А., Чернов В.И., Заичко А.В., Елесова Е.Е., Кабакаев А.С. Свойства и применение золотоуглеродсодержащих композитных электродов в электрохимических методах анализа // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 320, № 3. С. 109–115.

4. Брайнина Х.З., Стожко Н.Ю., Шалыгина Ж.В. Сенсор для определения электроположительных элементов // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57, № 10. С. 1116–1121.
5. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М. : БИНОМ, 2010. 416 с.
6. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж : Воронеж. ун-т, 1988. 205 с.
7. Андреев Ю.А. Электрохимия металлов и сплавов. М. : Высшее образование и наука, 2016. 314 с.
8. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш., Дергачева М.Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем. Алма-Ата : Наука Каз. ССР, 1977. 343 с.
9. Каплин А.А., Климачев Г.В., Слепченко Г.Б. Теория вольтамперограмм обратимого электроокисления взаимодействующих компонентов концентратов на ртутных электродах. Регулярные растворы // Журнал аналитической химии. 1987. Т. 42, № 10. С. 1812–1816.
10. Климачев Г.В., Слепченко Г.Б. Теория электроокисления сложных амальгам // Электрохимия. 1992. Т. 44, № 6. С. 119–125.
11. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. М. : Наука, 1979. Т. 4. 576 с.
12. Колпакова Н.А., Горчаков Э.В., Габдурахманова Э.М., Глызина Т.С. Оценка фазового состава электролитических осадков, содержащих платину и золото // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51, № 5. С. 203–208.
13. Глызина Т.С., Колпакова Н.А. Изучение фазовой структуры и элементного состава электролитического осадка золото–висмут // Материалы I Всероссийской конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов». Новосибирск, 2009. С. 189.
14. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М. : Янус-К, 1997. 384 с.
15. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. акад. В.Н. Кондратьева. М. : Наука, 1974. 351 с.
16. Краткая химическая энциклопедия. М. : Сов. энцикл., 1963. Т. 2. 1086 с.
17. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. Л. : Химия, 1981. 488 с.

Авторский коллектив:

Колпакова Нина Александровна, д-р хим. наук, профессор кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: nak@tpu.ru

Дьяченко Елена Николаевна, аспирант кафедры физической и аналитической химии Института природных ресурсов Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: endyachenko@tpu.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 8, 59-67. DOI: 10.17223/24135542/8/5

N.A. Kolpakova, E.N. Dyachenko

National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)

Thermodynamics of selective electro-oxidation of bismuth from an intermetallic compound with gold in the approximation of the theory of regular solutions

The process of electro-oxidation of bismuth and gold from binary electrolytic bismuth-gold precipitate from the surface of a graphite electrode (GE) is considered

from the point of view of thermodynamics. The equilibrium potential of the bismuth-gold alloy was calculated and a comparison with the equilibrium BiO^+/Bi potential was made based on the theory of regular solutions. The calculated value of the equilibrium potential of bismuth equaled 0.01 W. An experimentally observed process of electrolysis of bismuth from an alloy with gold occurred at 0.15 W, which indicates the irreversible character of the electrode process of bismuth electro-oxidation from the intermetallic compound (IMC) BiAu_2 . It is shown that the determination of bismuth by the method of inversion voltammetry can be carried out both by the peak of selective electro-oxidation of bismuth from the IMC with gold and by the peak of electro-oxidation of gold from the surface of the GE. Modification of the GE by bismuth increases the sensitivity of the determination of gold by the peak of the electro-oxidation of gold.

Keywords: *regular solution, heat of mixing components, inversion voltammetry, modified electrode, bismuth-gold alloy.*

References

1. Vydra F., Shtulik K., Yulakova E. Inversion voltammetry. M.: Mir, 1980. 278 p.
2. Gorchakov E.V., Kolpakov N.A., Karachakov L.M. Electro-oxidation of palladium-gold precipitate and analytical determination of alloy components. *Polzunovskij vestnik*. 2008, 3, 161–164.
3. Noskova G.N., Zackarova E.A., Chernov V.I., Zaichko A.V., Elesova E.E., Kabakaev A.S. Properties and application of gold-carbon composite electrodes in electrochemical methods of analysis. *Bulletin of Tomsk Polytechnic University*. 2012, 320(3), 109–115.
4. Braynina Kh. Z., Stozhko N. Yu., Shalyagina Zh. V. Sensor for the determination of electropositive elements. *Journal of Analytical Chemistry*. 2002, 57(10), 1116–1121.
5. Budnikov G. K., Evtugov G.A., Maystrenko V.N. Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine. M.: BINOM. 2010. 416 p.
6. Marshakov I.K., Vvedensky A.V., Kondrashin V.Yu., Bokov G.A. Anodic dissolution and selective corrosion of alloys. Voronezh: Voronezh University. 1988. 205 p.
7. Andreev Yu.A. Electrochemistry of metals and alloys. M.: PH «Higher Education and Science». 2016. 314 p.
8. Kozin L.F., Nigmatova R. Sh., Dergacheva M. B. Thermodynamics of binary amalgam systems. Alma-Ata: Science of Kaz. SSR. 1977. 343 p.
9. Kaplin A.A., Klimacheva G.V., Slepchenko G.B. The theory of voltammograms of reversible electro-oxidation of interacting components of concentrates on mercury electrodes. Regular solutions. *Journal of Analytical Chemistry*. 1987, 42(10), 1812–1816.

Information about authors:

Kolpakova Nina A., doctor of chemical sciences, Professor of the Department of Physical and Analytical Chemistry of the Institute of Natural Resources of Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: nak@tpu.ru

Dyachenko Elena N., post-graduate student of the Department of Physical and Analytical Chemistry of the Institute of Natural Resources of Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: endyachenko@tpu.ru

БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.655.4-31

DOI: 10.17223/24135542/8/6

А.Л. Попов¹, О.Г. Татарникова², Т.О. Шекунова¹, Н.Р. Попова¹,
А.Е. Баранчиков³, В.К. Иванов^{3,4}, В.В. Козик⁴

¹ Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН (г. Пуцино, Россия)

² Институт биофизики клетки РАН (г. Пуцино, Россия)

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (г. Москва, Россия)

⁴ Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Россия)

Исследование воздействия нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$), на функциональное состояние и жизнеспособность клеток линии NCTC clone L929

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы № 15-34-70019 «мол_а_мос» и гранта РФФИ № 16-34-60248 мол_а_дк.

Впервые проанализированы коллоидная стабильность наночастиц $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ в различных биологических средах и их влияние на функциональное состояние мышечных фибробластов линии NCTC clone L929. Определена локализация наночастиц в клетках. В широком диапазоне концентраций $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ не проявляет цитотоксичности и не вызывает увеличения уровня активных форм кислорода в клетках. При концентрациях 10^{-4} М $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ снижает уровень дегидрогеназной активности, что, однако, не приводит к гибели клеток.

Ключевые слова: нанокристаллический диоксид церия; гадолиний; цитотоксичность; активные формы кислорода; МТТ-тест.

Введение

Диоксид церия находит широкое применение во многих промышленных приложениях, в том числе в составе абразивов [1], катализаторов [2] и топливных элементов [3]. Высокий уровень кислородной нестехиометрии и связанная с этим редокс-активность, а также низкая токсичность и биосовместимость делают нанокристаллический диоксид церия весьма перспективным материалом и для биомедицинских приложений. Показано, что наночастицы диоксида церия обладают антиоксидантными [4], кардиопротекторными [5], гепатопротекторными [6], геропротекторными [7], генопротекторными [8], радиопротекторными [9] свойствами, способны

выступать в качестве эффективных УФ-фильтров [10] и стимулировать пролиферацию клеток *in vitro* [11–12]. Допирование диоксида церия различными металлами, в частности гадолинием, приводит к изменению физико-химических характеристик наночастиц и придает им новые функциональные свойства. Как известно, ион Gd^{3+} имеет 7 неспаренных электронов ($^8S_{7/2}$) и обладает высоким магнитным моментом (7,94 μB), что позволяет использовать гадолинийсодержащие соединения в качестве контрастирующих агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ). Оксид гадолиния в нанокристаллическом состоянии является одним из перспективных контрастирующих агентов для МРТ, поскольку он характеризуется более высоким значением констант продольной релаксации по сравнению с хелатными комплексами Gd^{3+} [13]. Следует отметить, что оксид гадолиния существенно менее токсичен, чем соли гадолиния [14–15]. Допирование диоксида церия ионами Gd^{3+} позволяет повысить его кислородную нестехиометрию [16], а следовательно, и антиоксидантную активность, что открывает новые направления использования данного соединения в биомедицинских целях. В связи с этим возникает необходимость комплексного исследования влияния диоксида церия, допированного гадолинием, на функциональное состояние и жизнеспособность клеток. В настоящей работе было впервые проведено исследование влияния стабилизированных водных золей наночастиц $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ на функциональное состояние мышечных фибробластов линии NCTC clone L929.

Экспериментальная часть

Синтез золя $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ ($x = 0,2$) был выполнен по методике, описанной ранее [17], включающей дополнительную стабилизацию цитратом аммония. Для очистки от примесей 1 мл золя (0,01 М) смешали с 2 мл изопропилового спирта (70%) и нагревали в течение 30 мин при температуре $\sim 80^\circ C$ при перемешивании. Далее раствор центрифугировали при 9 000 g в течение 10 мин при $20^\circ C$ и полученный осадок редиспергировали в 500 мкл изопропилового спирта (99,9%). Эту процедуру повторили трижды. Полученный осадок высушили в сушильном шкафу при $50^\circ C$, а затем редиспергировали в 500 мкл деионизованной воды. Золь довели до pH 7.2 10%-ным водным раствором аммиака.

Определение гидродинамического диаметра наночастиц в зольях проводили методом динамического светорассеяния на анализаторе N5 Submicron Particle Size Analyser «Beckman Coulter». Оценку проводили для дисперсий на основе деионизованной воды, культуральной среды F12 (HEPES) и культуральной среды F12 (HEPES), содержащей 5%-ную эмбриональную телячью сыворотку (ЭТС). ζ -потенциал золей измеряли с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK).

Спектры поглощения водного золя наночастиц $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ регистрировали с использованием УФ-спектрофотометра Lambda-45 (Perkin Elmer, USA).

Анализ цитотоксичности проводили на линии клеток из коллекции клеточных культур Института биофизики клетки РАН: NCTC clone L929 – фибробласты, полученные из клеток подкожной соединительной ткани мышей С3Н/An (Flow Laboratories, Великобритания, J. Nat.Cancer Inst. 1948, 9, 229). Клетки высевали в 96-луночные планшеты в плотности 20 тыс/см² в среде ДМЕМ/F12 (1:1) с добавлением 5%-ной эмбриональной телячьей сыворотки (ЭТС) и 100 Ед/мл пенициллин/стрептомицина и культивировали в условиях 5%-ной СО₂ и температуре 37°С.

Уровень дегидрогеназной активности клеток оценивали с помощью МТТ-теста. Клетки высевали в 96-луночные планшеты и культивировали в течение 24 и 72 ч в атмосфере, содержащей 5% СО₂ при 37°С. Через 6 ч после посева клеток среда заменялась на среду, содержащую наночастицы Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y} в концентрациях 10⁻⁴–10⁻⁹ М. В качестве контроля использовали клетки со средой, но без добавления Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}. В качестве отрицательного контроля использовали лунки с клетками, в которые вносили 10% ДМСО (10 мкл). Через 24 и 72 ч после внесения наночастиц Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y} среду во всех лунках заменяли на среду, содержащую 3-4,5-диметилтиазол-2-ил-2,5-дифенилтетразол (5 мкг/мл), а затем проводили МТТ-тест по стандартной методике [18]. Оптическую плотность определяли на длине волны λ = 540 нм с использованием фотоколориметра «BIO-RAD model 680».

Концентрацию свободной лактатдегидрогеназы, которая обнаруживается в культуральной среде в случае повреждения клеточной мембраны, оценивали колориметрически. Клетки высевали в 96-луночные планшеты и культивировали в течение 24 ч в атмосфере, содержащей 5% СО₂ при 37°С. Через 6 ч после посева клеток среду заменяли на среду, содержащую наночастицы Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y} в концентрациях 10⁻⁴–10⁻⁹ М. В качестве положительного контроля использовали клетки со средой, но без добавления Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}. В качестве отрицательного контроля использовали лунки с клетками, в которые вносили Тритон X-100 (10 мкл). Через 24 ч после внесения наночастиц Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y} определяли уровень лактатдегидрогеназы в культуральной среде в соответствии с протоколом производителя (The Thermo Scientific™ Pierce™ LDH Cytotoxicity Assay Kit). Оптическую плотность растворов определяли на длине волны λ = 490 нм и λ = 640 нм с использованием фотоколориметра Microplate Reader Thermo Multiskan Ascent 96 & 384 (Thermo Fisher Scientific, United Kingdom).

Анализ уровня АФК проводили с помощью 2',7'-дихлорфлуоресцеин диацетата – красителя, который диффундирует через липидную мембрану в клетку и впоследствии окисляется внутриклеточными АФК, образуя сильнофлуоресцирующий дихлорфлуоресцеин. Клетки предынкубировали с наночастицами Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y} в различных концентрациях в течение 24 ч в 96-луночном планшете, после чего среду заменяли на раствор Хэнкса, содержащий 2,7-DCFH-DA (100 мкМ) (Sigma, USA). В качестве отрицательного контроля использовали 1 мМ раствор перекиси водорода (Sigma, USA). Анализ проводили по окрашиванию клеток специфическим флюо-

ресцентным красителем дигидроэтидиумом (60 мкМ) (Sigma, USA). Интенсивность флуоресценции детектировали с использованием планшетного ридера FLUOstar OPTIMA, BMG LABTECH (Offenburg, Germany) при 485 нм/520 нм для 2',7'-дихлорфлуоресцеин диацетата и 370 нм/420 нм для дигидроэтидиума.

Конфокальную микроскопию проводили с использованием микроскопа LSM 510 META (Zeiss, Германия). Клетки высевали в чашки Петри μ -35 mm (Ibidi, Germany) при плотности 25 тыс/см². Через 24 ч после посева в культуру клеток вносили золь наночастиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ в концентрации 10^{-6} М путем замены культуральной среды. После 6 ч инкубации клеток с наночастицами проводили микрофотосъемку, перед этим трижды промыв клетки фосфатно-солевым буфером.

Для оценки соотношения живых и мертвых клеток в культуре использовали набор L-7007 LIVE/DEAD BacLight Bacterial Viability Kit (Invitrogen), содержащий красители SYTO 9 (окрашивает все клетки, $\lambda = 485/498$ нм), и пропидий йодид (окрашивает ядра мертвых клеток, $\lambda = 535/617$ нм). Окраску клеток осуществляли путем замены культуральной среды DMEM/F12 с 5% ЭТС на среду, содержащую смесь красителей в концентрации 1 мкл/мл. Наблюдение за морфологией и флуоресцентной окраской проводили на инвертированном микроскопе LSM-510 (Carl Zeiss). Микрофотосъемку осуществляли с использованием цифрового фотоаппарата Power Shot A620 (Canon). Подсчет окрашенных клеток проводили с использованием программы Image J.

Статистическую обработку результатов проводили методами вариационной статистики. Определяли среднее значение величин и среднеквадратичное отклонение от среднего значения. Достоверность различий между группами оценивали по *U*-критерию Манна-Уитни.

Результаты и обсуждение

Перспективы использования наночастиц диоксида церия в биомедицинских приложениях определяются его особыми физико-химическими характеристиками, в первую очередь высоким уровнем кислородной нестехиометрии, что обуславливает активность данного соединения в окислительно-восстановительных реакциях в клетке [19]. При этом, в отличие от классических антиоксидантов, наночастицы диоксида церия через определенный промежуток времени после взаимодействия с субстратом способны восстанавливать степень своей кислородной нестехиометрии, что позволяет им многократно участвовать во внутриклеточных редокс-процессах, инактивируя широкий спектр свободных радикалов и активных форм кислорода (АФК) [20, 21].

Редокс-активность наночастиц CeO_2 определяется многочисленными факторами: методом синтеза, природой использованных прекурсоров и поверхностно-активных веществ и т.д. Существует ряд работ, демонстрирующих в определенных условиях токсические эффекты наночастиц диок-

сида церия в моделях *in vitro* и *in vivo*, что связывает с их способностью генерировать АФК [22, 23]. Поведение CeO_2 в живых системах определяется такими физико-химическими характеристиками, как размер частиц, заряд их поверхности, присутствие на поверхности тех или иных лигандов [24]. В частности, взаимодействие наночастиц диоксида церия с компонентами культуральной среды может кардинально влиять на процессы пролиферации частиц в клетку и дальнейшие биологические эффекты внутри клетки [25].

Из-за своего небольшого размера наночастицы имеют высокое соотношение поверхности к объему, что придает им большую адсорбционную емкость в отношении молекул, таких как аминокислоты, белки, сахара, присутствующих в биологических средах. Вполне возможно, что взаимодействие с этими молекулами может блокировать участки на поверхности наночастиц. Как показали Сингх и соавт. [26], каталитическая активность наночастиц диоксида церия сильно зависит от состава культуральной среды или используемых буферов. Так, использование фосфатного буфера для диспергирования наночастиц диоксида церия приводит к значительному снижению СОД-миметической активности и дозозависимому возрастанию каталазоподобной активности наночастиц диоксида церия. При этом использование сульфатных и карбонатных буферов не оказывает влияния на энзимоподобную активность наночастиц диоксида церия.

Из-за большого соотношения площади поверхности к объему наночастицы склонны к агрегации, особенно в биологических средах. Это нередко приводит к изменению физико-химических характеристик и биологической активности наночастиц. Для оценки влияния состава среды на коллоидно-химические характеристики зольей (гидродинамический диаметр, распределение по размерам и агрегативная устойчивость) в настоящей работе были приготовлены суспензии наночастиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ в деионизованной воде, культуральной среде F12, а также в культуральной среде F12, содержащей 5%-ную эмбриональную телячью сыворотку. Было установлено, что в деионизованной воде (рН 7.2) гидродинамический диаметр частиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ составляет 3,2 нм (88,9% в пробе) и 11,1 нм (6,4% в пробе). ζ -потенциал зольей $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ составил около -55 мВ (рис. 1, з), что указывает на их высокую стабильность. Использование в качестве растворителя культуральной среды F-12 приводит к некоторому увеличению гидродинамического диаметра частиц (до $\sim 6-7$ нм), а также к появлению в пробе небольшого количества агрегатов размером от 45 до 60 нм, при этом их процентное содержание весьма незначительно: 1–2% (рис. 1, а–в).

Альбумин, являющийся основным белковым компонентом сыворотки, предположительно адсорбируется на поверхности наночастиц диоксида церия и формирует так называемую «белковую корону». Другие компоненты культуральной среды также вносят свой вклад в агрегативную устойчивость наночастиц допированного диоксида церия.

МТТ (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолий) тест использовали для анализа жизнеспособности клеточной линии NCTC clone L929

в присутствии наночастиц $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$. Данный анализ основан на восстановлении в живых клетках митохондриальными дегидрогеназами растворимого желтого тетразолия с образованием нерастворимых фиолетовых кристаллов формазана. Таким образом, скорость образования кристаллов формазана прямо пропорциональна числу жизнеспособных клеток.

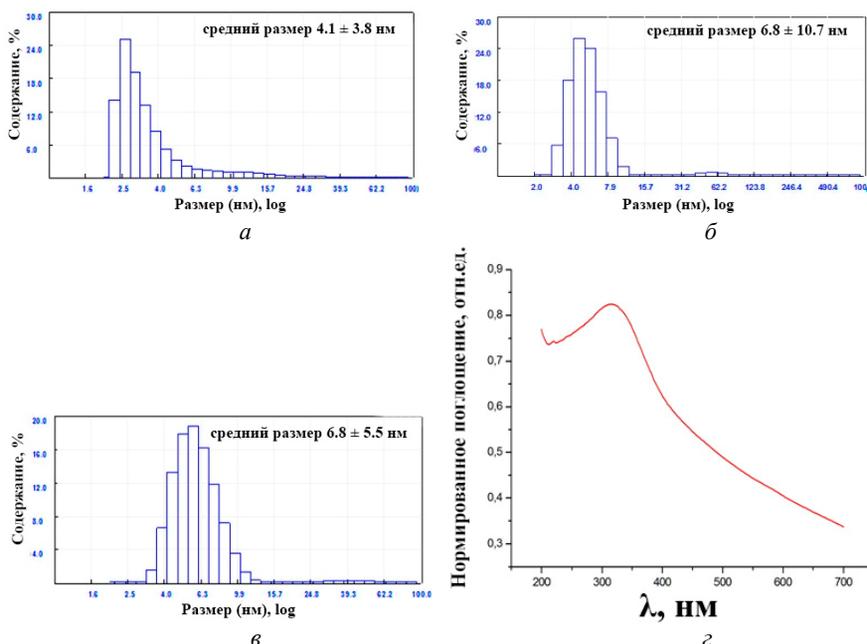


Рис. 1. Распределения частиц по размерам (а, б, в) и спектр поглощения в УФ-видимой области (г) для золя наночастиц $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ (0,001 М): (а) в H_2O MQ (pH = 7,2), (б) в среде F12 (HEPES), (в) в среде F12 (HEPES) + 5% FBS

Нами показано, что наночастицы допированного диоксида церия в диапазоне концентраций 10^{-5} – 10^{-9} М незначительно снижают уровень дегидрогеназной активности клеток после 24 ч культивирования, при этом максимальная концентрация (10^{-4} М) приводит к достоверному 20%-ному снижению уровня дегидрогеназной активности по результатам МТТ-теста. Отметим, что многочисленные публикации [27, 28] свидетельствуют о том, что позитивное воздействие на живые системы оказывают малые (микро- и наномолярные) концентрации наночастиц диоксида церия.

Из рис. 2, б видно, что инкубация клеток с наночастицами $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ в течение 72 ч только в концентрации 10^{-4} М приводит к достоверному снижению уровня дегидрогеназной активности по сравнению с контролем. Это показывает, что наночастицы $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ в высоких концентрациях (10^{-4} М) при длительном культивировании способны вызывать некоторые токсические эффекты и влиять на внутриклеточный метаболизм. Цитотоксический эффект при высоких концентрациях может быть связан с агрегацией

цией наночастиц в крупные агломераты. Можно также выдвинуть предположение о том, что снижение митохондриальной метаболической активности связано с разобщением дыхательной цепи и нарушением ее функционирования. Вместе с тем не происходит нарушения целостности митохондриальной мембраны и падения уровня митохондриального потенциала, что подтверждается отсутствием апоптотических процессов в клетке. При этом более низкие концентрации наночастиц (10^{-6} – 10^{-9} М) не вызывают токсического эффекта, а напротив, обладают стимулирующим эффектом, что подтверждается увеличением количества клеток при анализе ростовой кривой (рис. 2, в).

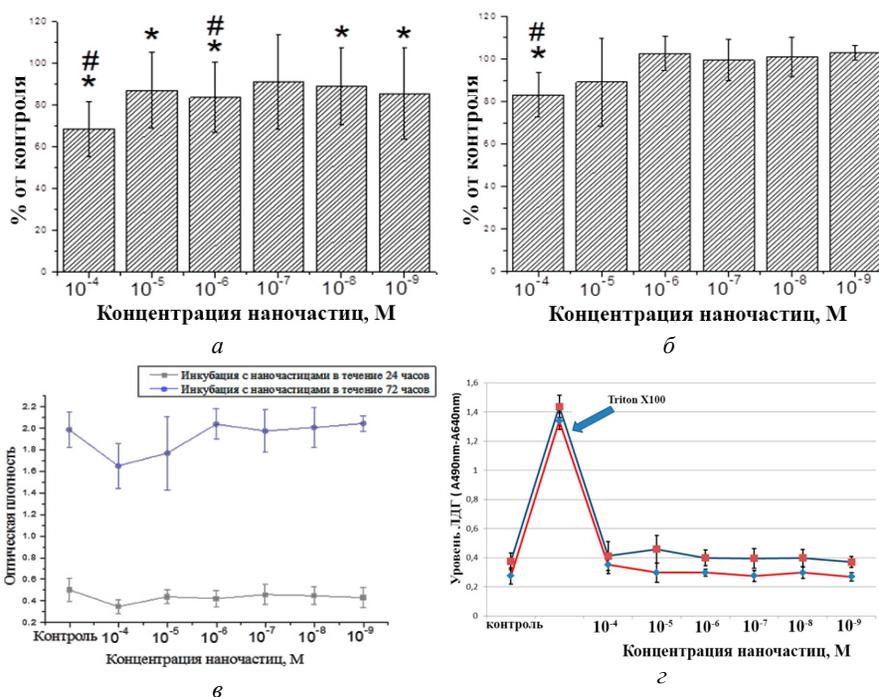


Рис. 2. Зависимость количества жизнеспособных клеток NCTC clone L 929 (в % от контроля) в МТТ-тесте от концентраций наночастиц $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ (10^{-4} – 10^{-9} М) через 24 ч (а) и 72 ч (б) после добавления наночастиц; в – зависимость оптической плотности клеток линии NCTC clone L 929 в МТТ-тесте от концентраций наночастиц (10^{-4} – 10^{-9} М) через 24 и 72 ч после добавления наночастиц; г – уровень лактатдегидрогеназы через 24 (красный цвет) и 72 (синий цвет) ч инкубации с наночастицами $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ (10^{-4} – 10^{-9} М). (* – статистически достоверные различия по *t*-критерию Стьюдента ($p < 0,05$); # – статистически достоверные различия по *U*-критерию Манна–Уитни ($p < 0,05$))

Дополнительные исследования показали, что культивирование клеток с наночастицами $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ во всем диапазоне исследованных концентраций (10^{-4} – 10^{-9} М) не приводит к увеличению уровня лактатдегидрогеназы

в культуральной среде (см. рис. 2, *з*), что подтверждает отсутствие нарушений целостности клеточных мембран.

Высокие уровни дегидрогеназной активности и увеличение количества клеток в лунках, содержащих наночастицы $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$, подтверждают более активную пролиферацию клеток, что может быть связано с косвенным влиянием наночастиц диоксида церия на внутриклеточные сигнальные пути. Действительно, недавние публикации показывают, что наночастицы диоксида церия способны ускорять пролиферацию клеток в культуре. Предположительно, один из механизмов, лежащих в основе стимуляции пролиферативной активности, заключается в способности наночастиц диоксида церия выступать в качестве эффективного антиоксиданта и снижать базовый уровень АФК в клетке.

Хорошо известно, что высокий уровень АФК в процессе клеточного роста препятствует активной пролиферации клеток [29]. При этом нестехиометричный диоксид церия способен регулировать уровень АФК, стимулируя пролиферативную функцию, что может быть использовано в разработке технологий эффективного культивирования МСК для клеточной терапии. С другой стороны, имеются сведения, подтверждающие способность наночастиц диоксида церия эффективно адсорбировать ионы Ca^{2+} [30].

Ca^{2+} является важным элементом внутриклеточных сигнальных путей, а также определяет активность некоторых ферментативных систем, и поэтому уровень внутриклеточного Ca^{2+} очень жестко регулируется внутриклеточными органоидами. В нормальных здоровых клетках концентрация Ca^{2+} в цитоплазме остается очень низкой. Приток Ca^{2+} из внеклеточных источников и/или его высвобождение из эндоплазматического ретикулума имеют значительные физиологические эффекты. Показано, что активация кальпаина, кальций-зависимой цистеиновой протеазы, может происходить при попадании в цитоплазму наночастиц диоксида церия.

Существуют два предположения о возможных механизмах адсорбции ионов кальция на наночастицах CeO_2 : первый механизм связан с непосредственной адсорбцией ионов Ca^{2+} на поверхности наночастиц, второй – с адсорбцией ионов Ca^{2+} на сывороточном альбумине, являющемся кальций-связывающим белком. Известно, что наночастицы диоксида церия активно адсорбируют на своей поверхности сывороточный альбумин [31], поэтому действительно способны вносить ионы Ca^{2+} в цитоплазму клетки, тем самым активируя кальций-зависимые киназы и запуская некоторые внутриклеточные процессы.

Для оценки соотношения количества мертвых и живых клеток в культуре использовали метод дифференцированного флуоресцентного окрашивания (рис. 3, табл. 1), используя набор L-7007 LIVE/DEAD BacLight Bacterial Viability Kit (Invitrogen). Метод дифференцированного флуоресцентного окрашивания основан на мониторинге жизнеспособных клеток в зависимости от целостности их мембраны. Краситель SYTO 9 окрашивает все клетки в культуре (зеленое окрашивание), в то время как нарушение целостности мембраны обеспечивает ее проницаемость для селективного ДНК-красителя пропидия иодида (красное окрашивание ядра).

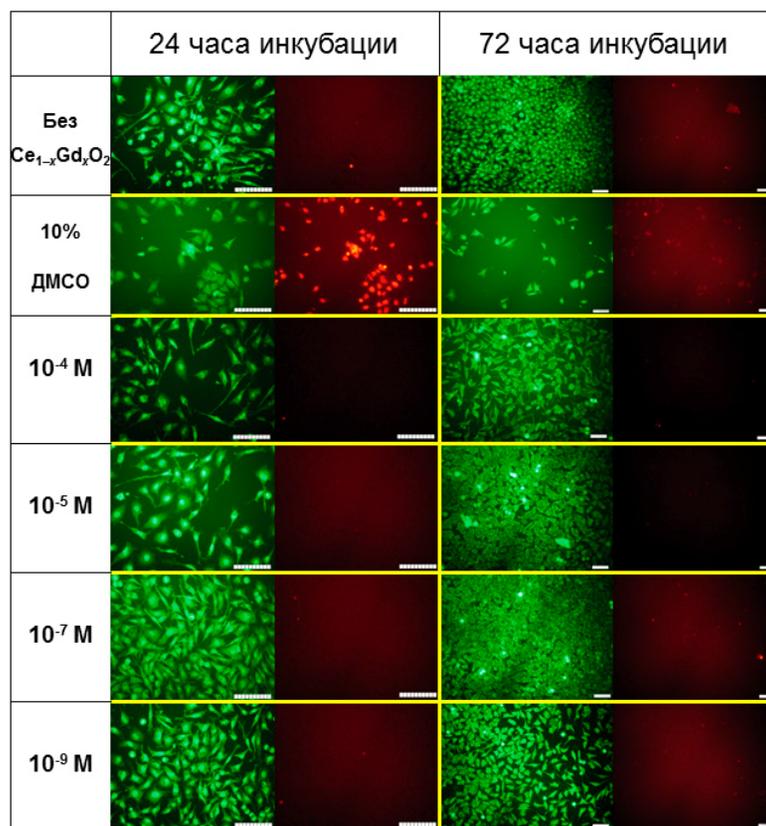


Рис. 3. Микрофотографии клеток линии NCTC clone L929 при культивировании с различными концентрациями наночастиц $Ce_{1-x}Gd_xO_2$ (10^{-4} – 10^{-9} М) в течение 24 и 72 ч. Флуоресцентное окрашивание набором L-7007 LIVE/DEAD

Результаты подсчета количества мертвых клеток (положительно окрашенных на пропидий иодид) по микрофотографиям

Показатель	Общее кол-во клеток		Количество мертвых		Процентное соотношение мертвых клеток	
	24 ч	72 ч	24 ч	72 ч	24 ч	72 ч
Контроль	1 000	1 000	28	39	2,8	3,9
ДМСО	1 100	1 100	1012	–*	92	–*
10^{-4} М	1 000	1 000	29	36	2,9	3,6
10^{-5} М	1 000	1 000	26	32	2,6	3,2
10^{-7} М	1 200	1 100	27	37	2,7	3,7
10^{-9} М	1 200	1 200	24	35	2,4	3,5

* Структуры клеток разрушены и лизированы. Отсутствие яркой структурированной окраски ядер не позволяет произвести точный подсчет количества мертвых клеток.

Показано, что обработка клеток 10%-ным ДМСО в качестве положительного контроля приводит к 100%-ной гибели клеток через 24 ч инкубации, при этом через 72 ч инкубации интенсивность окрашивания ядер зна-

чительно снижается, это связано с тем, что структуры клетки к этому моменту полностью лизированы и разрушены. Наночастицы $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ во всем диапазоне исследованных концентраций не вызывают появления клеток, окрашенных пропидий иодидом; аналогичный результат наблюдается для лунок, в которые не вносили наночастицы допированного диоксида церия. Подсчет количества живых/мертвых клеток показал отсутствие цитотоксического эффекта наночастиц диоксида церия, допированного гадолинием, во всем диапазоне исследованных концентраций (10^{-4} – 10^{-9} М).

Одним из основных видов цитотоксического действия наноматериалов является их способность индуцировать развитие окислительного стресса в клетке [32]. Физико-химические свойства наночастиц, включая размер, форму, структуру, заряд поверхности, являются ключевыми факторами, определяющими способность генерировать АФК и свободные радикалы, вызывая повреждение внутриклеточных структур клетки [33]. Механизмы токсического действия наночастиц включают в себя прямую генерацию активных форм кислорода и свободных радикалов (в основном по механизму реакции Фентона) или же косвенную, через нарушение нормального функционирования митохондриального комплекса и разобщение дыхательной цепи. При этом активные формы кислорода также играют важную роль во многих физиологических процессах в клетке, которые включают в себя внутриклеточную передачу сигналов, экспрессию генов и регуляцию активности белков. Изменение концентрации внутриклеточных АФК способно активировать редокс-чувствительные транскрипционные факторы, такие как NRF2 или NFκB, что приводит к развитию каскада киназных реакций и активации экспрессии большого количества генов [34].

Нами проведено исследование уровней внутриклеточных активных форм кислорода и свободных радикалов при культивировании клеток с наночастицами допированного диоксида церия. Показано, что в диапазоне использованных концентраций (10^{-5} – 10^{-9} М) наночастицы $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ не вызывают повышение уровней внутриклеточных АФК (рис. 4) и супероксид-анион радикала (рис. 5). Эти данные согласуются с результатами оценки уровня лактатдегидрогеназы при инкубации с наночастицами диоксида церия (см. рис. 2, *з*). Низкие значения уровней АФК и лактатдегидрогеназы, а также отсутствие положительно окрашенных на пропидий иодид клеток подтверждают, что наночастицы $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ не участвуют в процессах перекисного окисления липидов, не вызывают повреждений мембран клеток и не приводят к развитию апоптотических процессов в клетке.

Методом конфокальной микроскопии показано, что наночастицы диоксида церия проникают в клетку, при этом подтверждена их цитоплазматическая и лизосомальная локализация (рис. 6). Показано, что наночастицы не проникают в ядро, что подтверждает отсутствие генотоксического эффекта и способности вызывать повреждения ДНК.

Таким образом, проведенное исследование продемонстрировало, что наночастицы диоксида церия, допированного гадолинием, проникают в клетку и имеют цитоплазматическую и лизосомальную локализацию.

Культивирование клеток линии NCTC clone с наночастицами $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ в диапазоне концентраций 10^{-5} – 10^{-9} М не приводит к увеличению доли мертвых клеток и уровня лактатдегидрогеназы по сравнению с контролем, что свидетельствует об отсутствии цитотоксического действия. Отклонение результата МТТ-теста при концентрации 10^{-4} М не является критическим, так как это не приводит к увеличению количества мертвых клеток или развитию апоптотических процессов в культуре.

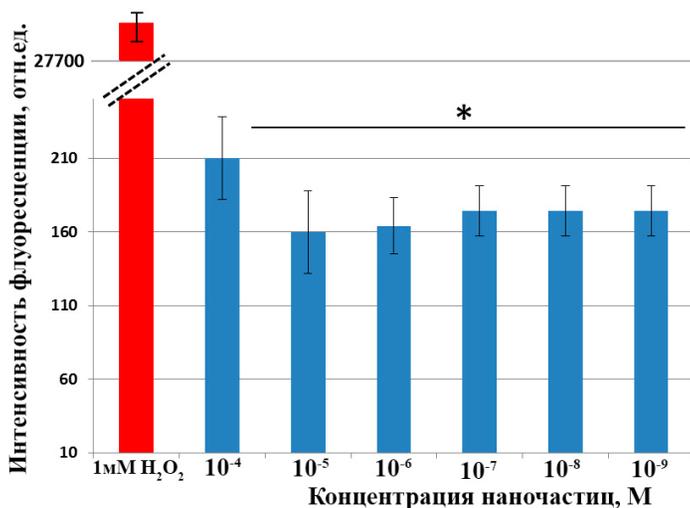


Рис. 4. Уровень внутриклеточных АФК в культуре клеток линии NCTC clone L929 при культивировании с различными концентрациями наночастиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ (10^{-4} – 10^{-9} М). Окрашивание 2,7-дихлорфлуоресцеин диацетатом. Клетки культивировали с наночастицами в течение 24 ч. 1 мМ H_2O_2 – положительный контроль.
* Достоверные различия с контролем по *U*-критерию Манна–Уитни, $p < 0,05$

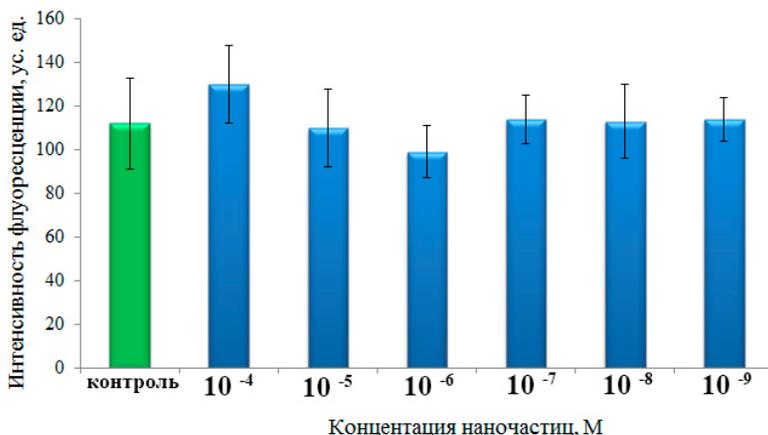


Рис. 5. Уровень супероксид анион-радикала в культуре клеток линии NCTC clone L929 при культивировании с различными концентрациями наночастиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ (10^{-4} – 10^{-9} М). Окрашивание дигидроэтидином (60 мкМ). Клетки культивировали с наночастицами в течение 24 ч. Контроль – клетки без добавления наночастиц

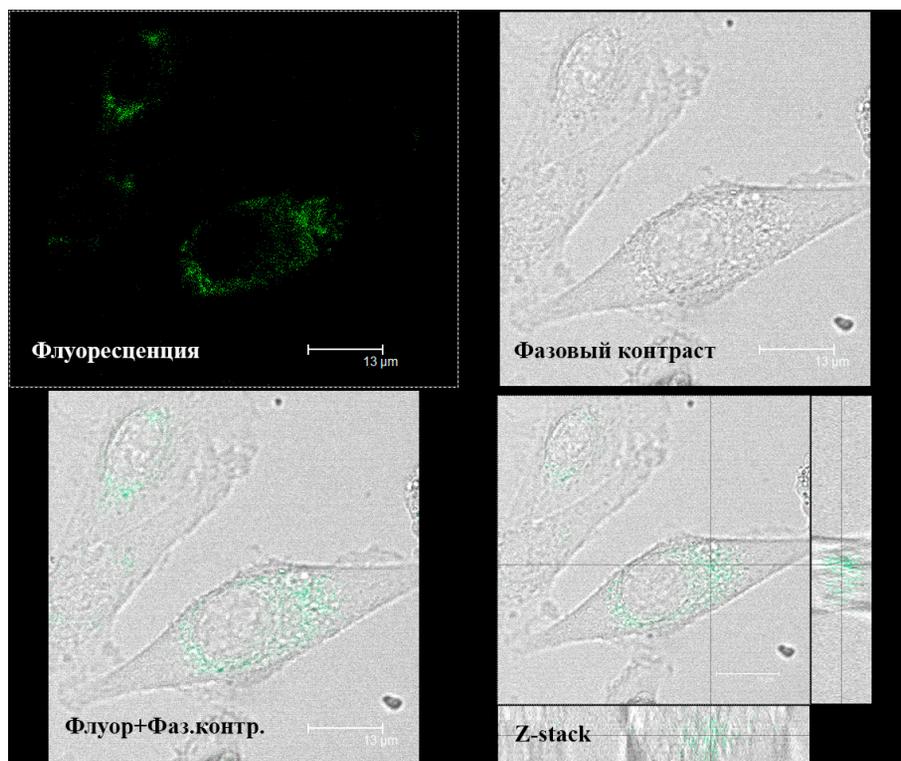


Рис. 6. Микрофотографии клеток линии NCTC clone L929 после 6 ч культивирования с наночастицами $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ (10^{-6} М)

Неорганические наноматериалы все чаще используются в терапии широкого круга социально значимых заболеваний, начиная от заболеваний опорно-двигательного аппарата и заканчивая онкологическими заболеваниями [35, 36]. Публикации последнего десятилетия дают возможность говорить о больших перспективах использования нанокристаллического диоксида церия в ряде биомедицинских применений. Уникальные редокс-свойства, низкая токсичность и высокая биосовместимость обеспечивают высокую эффективность в предотвращении развития состояния окислительного стресса в клетке.

Выбор методики синтеза и использование различных прекурсоров в значительной степени определяют направление биомедицинского использования наночастиц диоксида церия. Допирование нанокристаллического диоксида церия ионами гадолиния позволяет значительно изменить физико-химические характеристики CeO_2 , в частности кислородную нестехиометрию, которая в свою очередь играет основную роль при участии во внутриклеточных окислительно-восстановительных реакциях. Именно это обуславливает необходимость проведения комплексного тестирования влияния данного наноматериала на биологические объекты. Отметим, что

существуют две основные парадигмы токсического влияния наноматериалов на клеточные структуры и организм в целом [37]. Первая парадигма учитывает окислительное действие наноматериалов и их способность генерировать АФК [38]. Повреждения, вызываемые наночастицами, могут быть результатом и других физико-химических процессов [39]. Одним из примеров является способность наночастиц адсорбировать на своей поверхности белки и образовывать так называемую «белковую корону», формирование которой зависит от размера, формы и поверхностных характеристик наночастиц: заряда, природы функциональных групп, а также избыточной свободной энергии [40, 41]. Негативные эффекты могут возникать вследствие нарушения структуры белков, их фибрилляции, тиол-шивания и потери ферментативной активности. Таким образом, токсичность наночастиц может зависеть от состава окружающей среды и адсорбированных на их поверхности молекул и ионов, а также способности самих наночастиц генерировать АФК напрямую или опосредованно, через нарушения митохондриальной электрон-транспортной сети.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые проведен комплексный анализ цитотоксического действия наночастиц диоксида церия, допированного гадолинием. Нами показано, что гидродинамический диаметр наночастиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$, диспергированных в культуральной среде, содержащей эмбриональную сыворотку, составляет 6–7 нм. Подтверждена внутриклеточная цитоплазматическая и лизосомальная локализации наночастиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$. Оценка уровней АФК при культивировании клеток с наночастицами $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ выявила отсутствие достоверных различий с контрольными значениями во всем исследованном диапазоне концентраций наночастиц (10^{-4} – 10^{-9} М). В диапазоне концентраций 10^{-5} – 10^{-9} М наночастицы диоксида церия, допированного гадолинием, не вызывают снижения уровня дегидрогеназной активности в клетках линии NCTC clone L929 после 24 и 72 ч культивирования. Наночастицы в концентрации 10^{-4} М после 24 ч культивирования снижают уровень дегидрогеназной активности, однако дальнейший анализ методом дифференциального флуоресцентного окрашивания и оценка уровня лактатдегидрогеназы не выявили достоверных различий с контролем по количеству мертвых и поврежденных клеток. Проведенный предварительный анализ позволяет сделать вывод об отсутствии острого токсического эффекта у наночастиц $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$, однако перспективы их биомедицинского применения могут быть определены только после комплексного их исследования в моделях *in vitro* и *in vivo*.

Литература

1. Killbourn В.Т. Cerium: a guide to its role in chemical technology. NY : Molycorp, 1992.
2. Антонова А.А., Жилина О.В., Каграманов Г.Г., Киенская К.И., Назаров В.В., Петропавловский И.А., Фанасюткина И.Е. Синтез и некоторые свойства гидрозолей диоксида церия // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63, № 6. С. 728–734.

- Dewage H., Wu B., Tsoi A., Yufit V., Offer G., Brandona N. A novel regenerative hydrogen cerium fuel cell for energy storage applications // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 9446–9450.
- Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Baranchikov A.E., Ryabova A.V., Ivanov V.K. Cerium fluoride nanoparticles protect cells against oxidative stress // *Mater. Sci. Eng. C*. 2015. Vol. 50. P. 151–159.
- Niu J., Azfer A., Rogers L., Wang X., Kolattukudy P. Cardioprotective effects of cerium oxide nanoparticles in a transgenic murine model of cardiomyopathy // *Cardiovasc Res*. 2007. Vol. 7 (3). P. 549–559.
- Amin K.A., Hassan M.S., Awad el-S.T., Hashem K.S. The protective effects of cerium oxide nanoparticles against hepatic oxidative damage induced by monocrotaline // *Int. J. Nanomedicine*. 2011. Vol. 6. P. 143–149.
- Kong L., Cai X., Zhou X., Wong L., Karakoti A., Seal S., McGinnis J. Nanoceria extend photoreceptor cell lifespan in tubby mice by modulation of apoptosis/survival signaling pathways // *Neurobiol. Dis.* 2011. Vol. 42 (3). P. 514–523.
- Rubio L., Annangi B., Vila L., Hernández A., Marcos R. Antioxidant and anti-genotoxic properties of cerium oxide nanoparticles in a pulmonary-like cell system // *Arch. Toxicol*. 2016. Vol. 90 (2). P. 269–278.
- Popov A., Zaichkina S., Popova N., Rozanova O., Romanchenko S., Smirnov A., Ivanova O., Mironova E., Selezneva I., Ivanov V. Radioprotective effects of ultra-small citrate-stabilized cerium oxide nanoparticles *in vitro* and *in vivo* // *RSC Adv*. 2016. Vol. 6. P. 106141–106149.
- Zholobak N., Shcherbakov A., Vitukova E., Yegorova A., Scripinets Y., Leonenko I., Baranchikov A., Antonovich V., Ivanov V. Direct monitoring of the ROS-cerium dioxide nanoparticles interaction in living cells // *RSC Adv*. 2014. Vol. 4. P. 51703–51710.
- Popov A., Ermakov A., Savitseva I., Selezneva I., Poltavtseva R., Zarskiy E., Poltavtsev A., Stepanov A., Ivanov V., Sukhikh G. Citrate-stabilized nanoparticles of CeO₂ stimulate proliferation of human mesenchymal stem cells *in vitro* // *Int. J. Nanomech. Sci. Tech*. 2016. Vol. 7. P. 1–12.
- Popov A.L., Popova N.R., Selezneva I.I., Akkizov A.Y., Ivanov V.K. Cerium oxide nanoparticles stimulate proliferation of primary mouse embryonic fibroblasts *in vitro* // *Mater. Sci. Eng. C*. 2016. Vol. 68. P. 406–413.
- Estelrich J., Sánchez-Martín M., Busquets M. Nanoparticles in magnetic resonance imaging: from simple to dual contrast agents // *Int. J. Nanomedicine*. 2015. Vol. 10. P. 1727–1741.
- Louis C., Bazzi R., Marquette C.A., Bridot J., Roux S., Ledoux G., Mercier B., Blum L., Perriat P., Tillement O. Nanosized hybrid particles with double luminescence for biological labeling // *Chem. Mater*. 2005. Vol. 17. P. 1673–1682.
- Bridot J., Faure A., Laurent S., Riviere C., Billotey C., Hiba B., Janier M., Josserand V., Coll J., Elst L.V., Muller R., Roux S., Perriat P., Tillement O. Hybrid gadolinium oxide nanoparticles: multimodal contrast agents for *in vivo* imaging // *J. Am. Chem. Soc*. 2007. Vol. 129. P. 5076–5084.
- Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013. Т. 4 (1). С. 78–82.
- Гасымова Г.А., Иванова О.С., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Синтез водных зелей нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2011. Т. 2 (3). С. 113–120.
- Черепович В.С., Шахлевич Е.В., Антоненко Е.В., Лоткова Е.С., Романовская Т.В., Гринев В.В. Оптимизация критических параметров МТТ-теста для оценки клеточной и лекарственной цитотоксичности // *Белорусский медицинский журнал*. 2006. № 2 (16). С. 106–108.

19. Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Kopitsa G.P., Tret'yakov Yu.D. Oxygen Nonstoichiometry of Nanocrystalline Ceria // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55(3). P. 325–327.
20. Dowding J., Dosani T., Kumar A., Seal S., Self W. Cerium oxide nanoparticles scavenge nitric oxide radical ($\cdot\text{NO}$) // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 4896–4898.
21. Xue Y., Luan Q., Yang D., Yao X., Zhou K. Direct Evidence for Hydroxyl Radical Scavenging Activity of Cerium Oxide Nanoparticles // *Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115 (11). P. 4433–4438.
22. Park B., Donaldson K., Duffin R., Tran L., Kelly F., Mudway I., Morin J., Guest R., Jenkinson P., Samaras Z., Giannouli M., Kouridis H., Martin P. Hazard and risk assessment of a nanoparticulate cerium oxide-based diesel fuel additive – a case study // *Inhal. Toxicol.* 2008. Vol. 20 (6). P. 547–566.
23. Kumari M., Kumari S., Grover P. Genotoxicity analysis of cerium oxide micro and nanoparticles in Wistar rats after 28 days of repeated oral administration // *Mutagenesis.* 2014. Vol. 29 (6). P. 467–479.
24. Ould-Moussa N., Safi M., Guedeau-Boudeville M., Montero D., Conjeaud H., Berret J. *In vitro* toxicity of nanocerium: effect of coating and stability in biofluids // *Nanotoxicology.* 2014. Vol. 8. P. 799–811.
25. Maiorano G., Sabella S., Sorce B., Brunetti V., Malvindi M., Cingolani R., Pompa P. Effects of cell culture media on the dynamic formation of protein-nanoparticle complexes and influence on the cellular response // *ACS Nano.* 2010. Vol. 4. P. 7481–7491.
26. Singh S., Dosani T., Karakoti A., Kumar A., Seal S., Self W. A phosphate-dependent shift in redox state of cerium oxide nanoparticles and its effects on catalytic properties // *Biomaterials.* 2011. Vol. 32 (28). P. 6745–6753.
27. Colon J., Herrera L., Smith J., Patil S., Komanski C., Kupelian P., Seal S., Jenkins W., Baker C. Protection from radiation-induced pneumonitis using cerium oxide nanoparticles // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine.* 2009. Vol. 5. P. 225–231.
28. Zholobak N., Sherbakov O., Babenko L., Bogorad-Kobelska O., Bubnov R., Spivak M., Ivanov V. The perspectives of biomedical application of the nanocerium // *EPMA J.* 2014. Vol. 5 (Suppl 1). P. A136.
29. Muller F., Lustgarten M., Jang Y., Richardson A., van Remmen H. Trends in oxidative aging theories // *Free Radic. Biol. Med.* 2007. Vol. 43. P. 477.
30. Horie M., Nishio K., Kato H., Fujita K., Endoh S., Nakamura A., Miyauchi A., Kinugasa S., Yamamoto K., Niki E., Yoshida Y., Hagihara Y., Iwahashi H. Cellular responses induced by cerium oxide nanoparticles: induction of intracellular calcium level and oxidative stress on culture cells // *J. Biochem.* 2011. Vol. 150 (4). P. 461–471.
31. Patil S., Sandberg A., Heckert E., Self W., Seal S. Protein adsorption and cellular uptake of cerium oxide nanoparticles as a function of zeta potential // *Biomaterials.* 2007. Vol. 28 (31). P. 4600–4607.
32. Pujalté I., Passagne I., Brouillaud B., Tréguer M., Durand E., Ohayon-Courtès C., L'Azou B. Cytotoxicity and oxidative stress induced by different metallic nanoparticles on human kidney cells // *Part. Fibre Toxicol.* 2011. Vol. 8. P. 10.
33. Quinteros M., Cano Aristizábal V., Dalmasso P., Paraje M., Páez P. Oxidative stress generation of silver nanoparticles in three bacterial genera and its relationship with the antimicrobial activity // *Toxicol. In Vitro.* 2016. Vol. 36. P. 216–223.
34. Selvaraj V., Nepal N., Rogers S., Manne N., Arvapalli R., Rice K., Asano S., Fankhanel E., Ma J., Shokuhfar T., Maheshwari M., Blough E. Inhibition of MAP kinase/NF- κ B mediated signaling and attenuation of lipopolysaccharide induced severe sepsis by cerium oxide nanoparticles // *Biomaterials.* 2015. Vol. 59. P. 160–171.
35. Leonavičienė L., Kirdaitė G., Bradūnaitė R., Vaitkienė D., Vasiliauskas A., Zabulytė D., Ramanavičienė A., Ramanavičius A., Ašmenavičius T., Mackiewicz Z. Effect of Gold Nanoparticles in the Treatment of Established Collagen Arthritis in Rats // *Medicina (Kaunas).* 2012. Vol. 48 (2). P. 91–101.

36. Gao Y., Chen K., Ma J., Gao F. Cerium oxide nanoparticles in cancer // *Onco. Targets Ther.* 2014. Vol. 7. P. 835–840.
37. Xia T., Kovoichich M., Liong M., Mädler L., Gilbert B., Shi H., Yeh J., Zink J., Nel A. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties // *ACS Nano.* 2008. Vol. 2 (10). P. 2121–2134.
38. Colvin V. The Potential Environmental Impact of Engineered Nanomaterials // *Nat. Biotechnol.* 2003. Vol. 21. P. 1166–1170.
39. Cedervall T., Lynch I., Lindman S., Berggard T., Thulin E., Nilsson H., Dawson K., Linse S. Understanding the Nanoparticle-Protein Corona Using Methods to Quantify Exchange Rates and Affinities of Proteins for Nanoparticles // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2007. Vol. 104. P. 2050–2055.
40. Chen M., von Mikecz A. Formation of Nucleoplasmic Protein Aggregates Impairs Nuclear Function in Response to SiO₂ Nanoparticles // *Exp. Cell Res.* 2005. Vol. 305. P. 51–62.
41. Linse S., Cabaleiro-Lago C., Xue W., Lynch I., Lindman S., Thulin E., Radford S., Dawson K. Nucleation of Protein Fibrillation by Nanoparticles // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2007. Vol. 104. P. 8691–8696.

Авторский коллектив:

Попов Антон Леонидович, младший научный сотрудник лаборатории роста клеток и тканей Института теоретической и экспериментальной биофизики РАН (г. Пушкино, Россия). E-mail: antonpopovleonid@gmail.com

Татарникова Ольга Геннадьевна, младший научный сотрудник лаборатории роста клеток и тканей Института биофизики клетки РАН (г. Пушкино, Россия). E-mail: knopka1606@list.ru

Шекунова Таисия Олеговна, аспирант Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (г. Москва, Россия). E-mail: tasiok@mail.ru

Попова Нелли Рустамовна, канд. биол. наук, научный сотрудник лаборатории изотопных исследований Института теоретической и экспериментальной биофизики РАН (г. Пушкино, Россия). E-mail: nellipopovaran@gmail.com

Баранчиков Александр Евгеньевич, канд. хим. наук, зав. лабораторией синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Института общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова (г. Москва, Россия). E-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Иванов Владимир Константинович, чл.-кор. РАН, директор Института общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова (г. Москва, Россия). E-mail: van@igic.ras.ru

Козик Владимир Васильевич, д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: vkozik@mail.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 8, 68-87. DOI: 10.17223/24135542/8/6

**A.L. Popov¹, O.G. Tatarnikova², T.O. Shekunova¹, N.R. Popova¹,
A.E. Baranchikov³, V.K. Ivanov^{3,4}, V.V. Kozik⁴**

¹ *Institute of Theoretical and Experimental Biophysics of the Russian Academy of Sciences (Pushchino, Russian Federation)*

² *Institute of Cell Biophysics of the Russian Academy of Sciences (Pushchino, Russian Federation)*

³ *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation)*

⁴ *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)*

The influence of nanocrystalline gadolinium-doped ceria (Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}) on the functional status and viability of NCTC clone L929 cells

In the present study, the effect of citrate-stabilized nanocrystalline Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y} aqueous sols on the functional status of NCTC clone L929 murine fibroblasts was studied for the first time.

The hydrodynamic diameter of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ nanoparticles in the deionized water (pH 7.2) was 3.2 nm (88.9% in the sample) and 11.1 nm (6.4% in the sample), and ζ -potential was about -55 mV, which indicates very high stability of the sol. In the F-12 culture medium, $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ particle size increased to $\sim 6-7$ nm, and a certain number of aggregates ranging from 45 to 60 nm appeared, while their percentage was very small, 1–2%.

Nanoparticles of gadolinium-doped ceria in the concentration range of 10^{-5} – 10^{-9} M slightly reduced the level of dehydrogenase activity in the cells after 24 h of cultivation. The use of maximum concentration (10^{-4} M) resulted in a significant (20%) decrease in the level of dehydrogenase activity compared to the control. Thus, high concentrations of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ nanoparticles can cause some toxic effects and affect intracellular metabolism upon their cultivation. Meanwhile, the deviation of the MTT assay result at 10^{-4} M concentration was not critical, since the administration of the nanoparticles did not lead to an increase in the number of dead cells or to the development of apoptotic processes in the cell culture. Lower concentrations of nanoparticles (10^{-6} – 10^{-9} M) did not cause a toxic effect, but on the contrary, exhibited a stimulating effect, which led to an increase in the number of cells. Cultivation of cells with $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ nanoparticles in the entire range of concentrations (10^{-4} – 10^{-9} M) did not lead to an increase in the level of lactate dehydrogenase in the culture medium. This confirmed that there was no damage to the cell membranes.

We studied the influence of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ nanoparticles (10^{-5} – 10^{-9} M) on the levels of intracellular reactive oxygen species and free radicals in the cells. It was shown that in this range of concentrations, gadolinium-doped ceria did not provoke an increase in the levels of intracellular ROS and superoxide anion-radical.

Confocal microscopy showed that cerium dioxide nanoparticles penetrated the cells, and their cytoplasmic and lysosomal localization was confirmed. It was shown that the nanoparticles did not penetrate the nucleus, which confirmed the absence of genotoxic effect and DNA damage.

Thus, our preliminary analysis allowed concluding that $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ nanoparticles did not possess any acute toxic effect; however, the prospects of their biomedical application can be determined only after a complex study *in vitro* and *in vivo*.

Keywords: nanocrystalline ceria; gadolinium; cytotoxicity; reactive oxygen species; MTT assay.

References

1. Killbourn B.T. Cerium: a guide to its role in chemical technology. NY: Molycorp, 1992.
2. A.A. Antonova, O.V. Zhilina, G.G. Kagramanov, K.I. Kienskaya, V.V. Nazarov, I.A. Petropavlovskii, I.E. Fanasyutkina Synthesis and Some Properties of Cerium Dioxide Hydrosols. *Coll. J.* 2001, 63(6), 662–667.
3. Dewage H., Wu B., Tsoi A., Yufit V., Offer G., Brandona N. A novel regenerative hydrogen cerium fuel cell for energy storage applications. *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3, 9446–9450.
4. Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Baranchikov A.E., Ryabova A.V., Ivanov V.K. Cerium fluoride nanoparticles protect cells against oxidative stress. *Mater. Sci. Eng. C.* 2015, 50, 151–159.
5. Niu J., Azfer A., Rogers L., Wang X., Kolattukudy P. Cardioprotective effects of cerium oxide nanoparticles in a transgenic murine model of cardiomyopathy. *Cardiovasc Res.* 2007, 7(3), 549–559.
6. Amin K.A., Hassan M.S., Awad el-S.T., Hashem K.S. The protective effects of cerium oxide nanoparticles against hepatic oxidative damage induced by monocrotaline. *Int. J. Nanomedicine.* 2011, 6, 143–149.

- Kong L., Cai X., Zhou X., Wong L., Karakoti A., Seal S., McGinnis J. Nanoceria extend photoreceptor cell lifespan in tubby mice by modulation of apoptosis/survival signaling pathways. *Neurobiol. Dis.* 2011, 42(3), 514–523.
- Rubio L., Annangi B., Vila L., Hernández A., Marcos R. Antioxidant and anti-genotoxic properties of cerium oxide nanoparticles in a pulmonary-like cell system. *Arch. Toxicol.* 2016, 90(2), 269–278.
- Popov A., Zaichkina S., Popova N., Rozanova O., Romanchenko S., Smirnov A., Ivanova O., Mironova E., Selezneva I., Ivanov V. Radioprotective effects of ultra-small citrate-stabilized cerium oxide nanoparticles *in vitro* and *in vivo*. *RSC Adv.* 2016, 6, 106141–106149.
- Zholobak N., Shcherbakov A., Vitukova E., Yegorova A., Scripinets Y., Leonenko I., Baranchikov A., Antonovich V., Ivanov V. Direct monitoring of the ROS-cerium dioxide nanoparticles interaction in living cells. *RSC Adv.* 2014, 4, 51703–51710.
- Popov A., Ermakov A., Savintseva I., Selezneva I., Poltavtseva R., Zaraisky E., Poltavtsev A., Stepanov A., Ivanov V., Sukhikh G. Citrate-stabilized nanoparticles of CeO₂ stimulate proliferation of human mesenchymal stem cells *in vitro*. *Int. J. Nanomech. Sci. Tech.* 2016, 7, 1–12.
- Popov A.L., Popova N.R., Selezneva I.I., Akkizov A.Y., Ivanov V.K. Cerium oxide nanoparticles stimulate proliferation of primary mouse embryonic fibroblasts *in vitro*. *Mater. Sci. Eng. C.* 2016, 68, 406–413.
- Estelrich J., Sánchez-Martín M., Busquets M. Nanoparticles in magnetic resonance imaging: from simple to dual contrast agents. *Int. J. Nanomedicine.* 2015, 10, 1727–1741.
- Louis C., Bazzi R., Marquette C.A., Bridot J., Roux S., Ledoux G., Mercier B., Blum L., Perriat P., Tillement O. Nanosized hybrid particles with double luminescence for biological labeling. *Chem. Mater.* 2005, 17, 1673–1682.
- Bridot J., Faure A., Laurent S., Riviere C., Billotey C., Hiba B., Janier M., Jossierand V., Coll J., Elst L.V., Muller R., Roux S., Perriat P., Tillement O. Hybrid gadolinium oxide nanoparticles: multimodal contrast agents for *in vivo* imaging. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 5076–5084.
- Gil D.O., Dolgoplova E.A., Shekunova T.O., Sadovnikov A.A., Ivanova O.S., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. Fotoprotekturnye svoystva tverdykh rastvorov na osnove dioksida ceriya [Photoprotector properties of ceria-based solid solutions]. *Nanosistemy: fizika, khimiya, matematika* [Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics]. 2013, 4(1), 78–82. In Russian
- Gasymova G.A., Ivanova O.S., Baranchikov A.Ye., Sherbakov A.B., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. Sintez vodnykh zoley nanokristallicheskogo dioksida ceriya, dopirovanogo gadolinium. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2011, 2(3), 113–120. In Russian
- Charapovich V.S., Valochnik E.V., Antanenko E.V., Lotkova E.S., Romanovskaya T.V., Grinev V.V. Optimization of the critical parameters of the MTT-assay to assess cell- and drug-mediated cytotoxicity. *Meditsinskiy zhurnal.* 2006, 2(16), 106–108. In Russian
- Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Kopitsa G.P., Tretyakov Yu.D. Oxygen nonstoichiometry of nanocrystalline ceria. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010, 55(3), 325–327.
- Dowding J., Dosani T., Kumar A., Seal S., Self W. Cerium oxide nanoparticles scavenge nitric oxide radical (NO). *Chem. Commun.* 2012, 48, 4896–4898.
- Xue Y., Luan Q., Yang D., Yao X., Zhou K. Direct evidence for hydroxyl radical scavenging activity of cerium oxide nanoparticles. *Phys. Chem. C.* 2011, 115(11), 4433–4438.
- Park B., Donaldson K., Duffin R., Tran L., Kelly F., Mudway I., Morin J., Guest R., Jenkinson P., Samaras Z., Giannouli M., Kouridis H., Martin P. Hazard and risk assessment of a nanoparticulate cerium oxide-based diesel fuel additive – a case study. *Inhal. Toxicol.* 2008, 20(6), 547–566.

23. Kumari M., Kumari S., Grover P. Genotoxicity analysis of cerium oxide micro and nanoparticles in Wistar rats after 28 days of repeated oral administration. *Mutagenesis*. 2014, 29(6), 467–479.
24. Ould-Moussa N., Safi M., Guedeau-Boudeville M., Montero D., Conjeaud H., Berret J. *In vitro* toxicity of nanoceria: effect of coating and stability in biofluids. *Nanotoxicology*. 2014, 8, 799–811.
25. Maiorano G., Sabella S., Sorce B., Brunetti V., Malvindi M., Cingolani R., Pompa P. Effects of cell culture media on the dynamic formation of protein-nanoparticle complexes and influence on the cellular response. *ACS Nano*. 2010, 4, 7481–7491.
26. Singh S., Dosani T., Karakoti A., Kumar A., Seal S., Self W. A phosphate-dependent shift in redox state of cerium oxide nanoparticles and its effects on catalytic properties. *Biomaterials*. 2011, 32(28), 6745–6753.
27. Colon J., Herrera L., Smith J., Patil S., Komanski C., Kupelian P., Seal S., Jenkins W., Baker C. Protection from radiation-induced pneumonitis using cerium oxide nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. 2009, 5, 225–231.
28. Zholobak N., Sherbakov O., Babenko L., Bogorad-Kobelska O., Bubnov R., Spivak M., Ivanov V. The perspectives of biomedical application of the nanoceria. *EPMA J*. 2014, 5(1), A136.
29. Muller F., Lustgarten M., Jang Y., Richardson A., van Remmen H. Trends in oxidative aging theories. *Free Radic. Biol. Med*. 2007, 43, 477.
30. Horie M., Nishio K., Kato H., Fujita K., Endoh S., Nakamura A., Miyauchi A., Kinugasa S., Yamamoto K., Niki E., Yoshida Y., Hagihara Y., Iwahashi H. Cellular responses induced by cerium oxide nanoparticles: induction of intracellular calcium level and oxidative stress on culture cells. *J. Biochem*. 2011, 150(4), 461–471.
31. Patil S., Sandberg A., Heckert E., Self W., Seal S. Protein adsorption and cellular uptake of cerium oxide nanoparticles as a function of zeta potential. *Biomaterials*. 2007, 28(31), 4600–4607.
32. Pujalté I., Passagne I., Brouillaud B., Tréguer M., Durand E., Ohayon-Courtès C., L’Azou B. Cytotoxicity and oxidative stress induced by different metallic nanoparticles on human kidney cells. Part. *Fibre Toxicol*. 2011, 8, 10.
33. Quinteros M., Cano Aristizábal V., Dalmasso P., Paraje M., Páez P. Oxidative stress generation of silver nanoparticles in three bacterial genera and its relationship with the antimicrobial activity. *Toxicol. In Vitro*. 2016, 36, 216–223.
34. Selvaraj V., Nepal N., Rogers S., Manne N., Arvapalli R., Rice K., Asano S., Fankhanel E., Ma J., Shokuhfar T., Maheshwari M., Blough E. Inhibition of MAP kinase/NF- κ B mediated signaling and attenuation of lipopolysaccharide induced severe sepsis by cerium oxide nanoparticles. *Biomaterials*. 2015, 59, 160–171.
35. Leonavičienė L., Kirdaitė G., Bradūnaitė R., Vaitkienė D., Vasiliauskas A., Zabulytė D., Ramanavičienė A., Ramanavičius A., Ašmenavičius T., Mackiewicz Z. Effect of Gold Nanoparticles in the Treatment of Established Collagen Arthritis in Rats. *Medicina (Kaunas)*. 2012, 48(2), 91–101.
36. Gao Y., Chen K., Ma J., Gao F. Cerium oxide nanoparticles in cancer. *Onco. Targets Ther*. 2014, 7, 835–840.
37. Xia T., Kovochich M., Liong M., Mädler L., Gilbert B., Shi H., Yeh J., Zink J., Nel A. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS Nano*. 2008, 2(10), 2121–2134.
38. Colvin V. The Potential Environmental Impact of Engineered Nanomaterials. *Nat. Biotechnol*. 2003, 21, 1166–1170.
39. Cedervall T., Lynch I., Lindman S., Berggard T., Thulin E., Nilsson H., Dawson K., Linse S. Understanding the nanoparticle-protein corona using methods to quantify exchange rates and affinities of proteins for nanoparticles. *Proc. Natl. Acad. Sci*. 2007, 104, 2050–2055.

40. Chen M., von Mikecz A. Formation of Nucleoplasmic Protein Aggregates Impairs Nuclear Function in Response to SiO₂ Nanoparticles. *Exp. Cell Res.* 2005, 305, 51–62.
41. Linse S., Cabaleiro-Lago C., Xue W., Lynch I., Lindman S., Thulin E., Radford S., Dawson K. Nucleation of protein fibrillation by nanoparticles. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2007, 104, 8691–8696.

Information about authors:

Popov Anton L., Junior Research Fellow, Institute of Theoretical and Experimental Biophysics of the Russian Academy of Sciences (Pushchino, Russian Federation). E-mail: antonpopovleonid@gmail.com

Tatarnikova Olga G., Junior Research Fellow, Institute of Cell Biophysics of the Russian Academy of Sciences (Pushchino, Russian Federation). E-mail: knopka1606@list.ru

Shekunova Taisiya O., post-graduate student, Lomonosov Moscow State University (Moscow, Russian Federation). E-mail: tasiok@mail.ru

Popova Nelli R., PhD, Research Fellow, Institute of Theoretical and Experimental Biophysics of the Russian Academy of Sciences (Pushchino, Russian Federation). E-mail: nellipopovaran@gmail.com

Baranchikov Alexander E., PhD, head of the laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation). E-mail: a.baranchikov@yandex.ru

Ivanov Vladimir K., corresponding member of the Russian Academy of Sciences, director of Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russian Federation). E-mail: van@igic.ras.ru

Kozik Vladimir V., Professor, head of the Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: vkozik@mail.ru

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 547-313+54.057
DOI: 10.17223/24135542/8/7

В.В. Ботвин, Н.С. Огнева, М.А. Поздняков, А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет (г. Томск, Россия)

Исследование механизма образования циклических диэфиров молочной и гликолевой кислот как мономеров для синтеза биоразлагаемых полиэфиров

Предложен новый механизм межмолекулярной циклизации олигомеров молочной и гликолевой кислот. Проведены синтезы с использованием механических смесей олигомеров молочной и гликолевой кислот при соотношениях 75:25, 50:50 и 25:75% соответственно. Методами ИК-, ЯМР¹H и ¹³C-спектроскопии и ВЭЖХ подтверждено наличие в реакционных смесях 3-метилгликолида, являющегося продуктом межмолекулярной гетероциклизации олигомеров молочной и гликолевой кислот.

Ключевые слова: олигомеры оксикарбоновых кислот; циклизация; гетероциклизация; гомоциклизация; гликолид; лактид; 3-метилгликолид.

Ежегодно в мире увеличивается потребление биоразлагаемых полимеров и сополимеров на основе молочной и гликолевой кислот, а предприятия по их производству непрерывно укрупняются. Эта тенденция обусловлена тем, что материалы на основе таких полимеров и сополимеров широко применяются в медицине в качестве шовного материала, для создания фиксирующих винтов, штифтов и костных имплантатов в ортопедии и травматологии. Биоразлагаемые сополимеры используются в фармакологии в качестве полимерной оболочки лекарств пролонгированного действия. В легкой и пищевой промышленности на основе полилактида и сополимеров лактида и гликолида производят одноразовую посуду и упаковочные материалы [1].

Вместе с тем практически отсутствуют исследования, посвященные синтезу, изучению кинетических и термодинамических параметров и закономерностей, физико-химических свойств лактида и гликолида как мономеров, из которых получают высокомолекулярные полилактид и полигликолид. В частности, вопрос, касающийся механизма образования циклических диэфиров – лактида и гликолида, остается открытым до сих пор. Встречающиеся в патентах и публикациях представления о механизмах превращения олигомеров оксикарбоновых кислот в соответствующие цик-

лические диэфиры не подтверждены экспериментальными доказательствами. Связанные с циклическими диэфирами молочной и гликолевой кислот исследования являются актуальными как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения, а новые экспериментальные данные позволят лучше понять природу и механизмы для эффективного управления процессами синтеза олигомеров оксикарбоновых кислот, их диэфиров, синтеза полимеров и сополимеров.

Работа посвящена исследованию механизма циклизации олигомеров молочной и гликолевой кислот в соответствующие циклические диэфиры.

Механизм циклизации олигомеров молочной и гликолевой кислот в лактид и гликолид практически не описан. В работе [2], например, предложен механизм получения лактида из олигомеров молочной кислоты в присутствии октоата олова. Авторы рассматривают процесс циклизации как внутримолекулярную переэтерификацию, протекающую по механизму нуклеофильной атаки углерода карбонильной группы, имеющего частичный положительный заряд, атомом кислорода концевой гидроксильной группы той же молекулы олигомера (рис. 1).

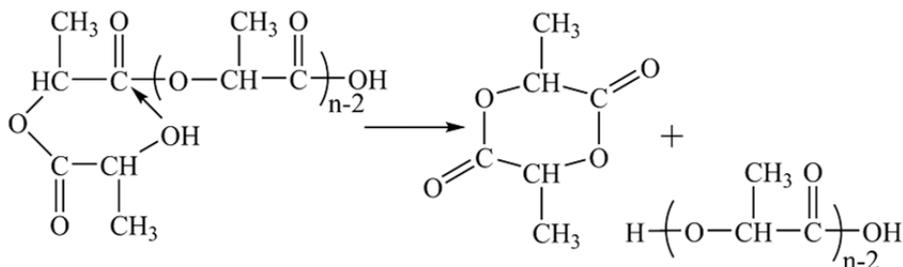


Рис. 1. Внутримолекулярный механизм образования циклического диэфира молочной кислоты

Авторы работ [3–5] предлагают аналогичный механизм циклизации, однако не приводят однозначные экспериментальные доказательства. Взаимодействие структурных единиц одной химической природы по межмолекулярному механизму, приводящее к образованию соответствующих циклических диэфиров (гликолида или лактида), правомерно назвать *гомоциклизацией* олигомеров гликолевой либо молочной кислот (рис. 2). Мы предположили, что *гетероциклизацией* олигомеров оксикарбоновых кислот завершается взаимодействие особым образом ориентированных в пространстве структурных единиц двух соседних молекул разной природы (рис. 3). Поверхность катализатора, видимо, является причиной благоприятной ориентации реагирующих молекул олигомеров.

В соответствии с вышесказанным для доказательства межмолекулярного механизма *гетероциклизации* простым и вместе с тем оригинальным является способ проведения реакций в механических смесях олигомеров разной химической природы. Поэтому мы использовали тщательно приго-

товленную механическую смесь олигомеров молочной (ОМК) и гликолевой кислот (ОГК), имея в виду, что 3-метилгликолид (3-МГ) может образоваться только при взаимодействии двух разных по природе соседних молекул олигомеров (межмолекулярный механизм, рис. 3).

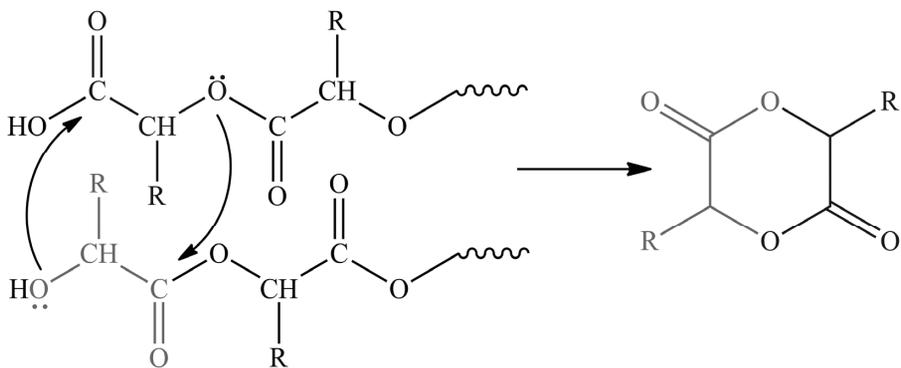


Рис. 2. Гомоциклизация олигомеров молочной ($R=CH_3$) и гликолевой ($R=H$) кислот по межмолекулярному механизму

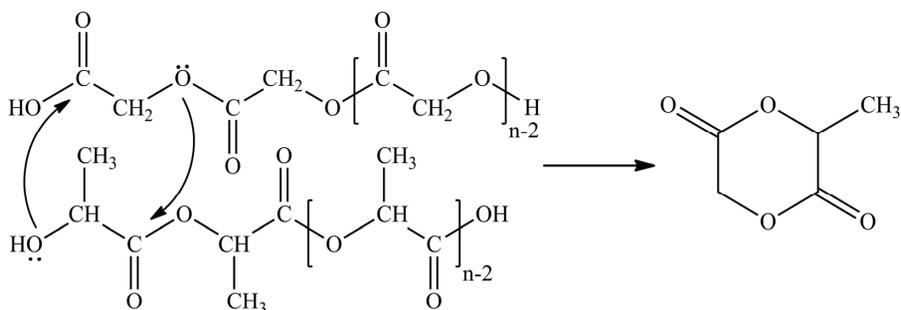


Рис. 3. Межмолекулярный механизм гетероциклизации ОМК и ОГК

Экспериментальная часть

Синтез ОМК, ОГК и диэфиров на их основе. Исходными веществами для синтеза олигомеров служили 70%-ный водный раствор гликолевой кислоты (Acros Organics) и 80%-ный водный раствор *l*-молочной кислоты (Purac). Синтез олигомеров проводили по методике [6].

ЯМР 1H : а) ОГК – 4,87 (2H, мульт.); б) ОМК – 1,55 (3H, дублет), 5,08 (1H, квадруплет).

Гель-проникающая хроматография: а) ОГК – $\overline{M}_n = 600$ г/моль; $D = 1,8$; б) ОМК – $\overline{M}_n = 800$ г/моль; $D = 1,4$.

Для доказательства механизма гетероциклизации ОМК и ОГК в начале готовили механические смеси олигомеров (ОМК/ОГК = 25:75; 50:50; 75:25%) с добавлением 1 масс.% катализатора ZnO, синтеза проводили

при температуре 210–220°C и давлении 7–10 мм рт.ст. в течение 40–60 мин. По завершении синтезов определяли выход продукта-сырца и проводили его идентификацию.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD с рабочей частотой 400 и 100 МГц при 25°C (растворитель – дейтерированный хлороформ). ИК-спектры поглощения смесей продуктов циклизации регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} . Состав продуктов циклизации определяли методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Shimadzu LC 20 Prominence, колонка – Agilent ZORBAX eclipse plus C8 250×4,6 мм, 5 мкм.

Результаты и их обсуждение

Выходы продуктов циклизации при соотношениях в смесях ОМК/ОГК = 75:25; 50:50; 25:75% составили 91,3; 92,6 и 90,2% соответственно. ИК-спектры продуктов циклизации всех трех систем содержат преимущественно полосы поглощения функциональных групп циклических диэфиров: 3600 cm^{-1} (ν_{OH}), 3000–2800 cm^{-1} (ν_{CH_3} , ν_{CH_2} , ν_{OH}), 1750 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1400–1100 cm^{-1} ($\nu_{\text{C(=O)-C-O}}$), 900–800 cm^{-1} (колебания кольца).

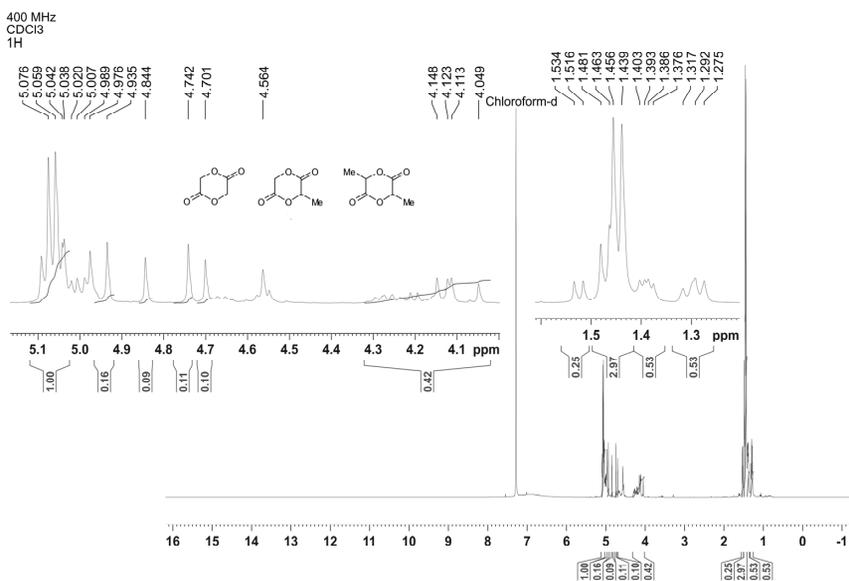


Рис. 4. ЯМР ^1H спектр продуктов циклизации, полученных из смеси ОГК:ОМК = 25:75%

ЯМР-спектры и хроматограммы продуктов всех трех систем имеют близкий набор сигналов и пиков, отличающихся только интенсивностью. Для краткости характеристика продуктов проведена на примере одной си-

стемы, полученной при соотношении ОГК:ОМК = 25:75%. ЯМР ^1H спектр сложно однозначно интерпретировать, поскольку сигналы протонов циклических диэфиров налагаются из-за близости значений химических сдвигов, с чем столкнулись также авторы [7] (см. рис. 4). Так, сигналы протонов метильной и метиновой групп лактида и 3-МГ налагаются в области 1,42–1,48 м.д. (дублеты) и 5,01–5,11 м.д. (квадруплеты) соответственно.

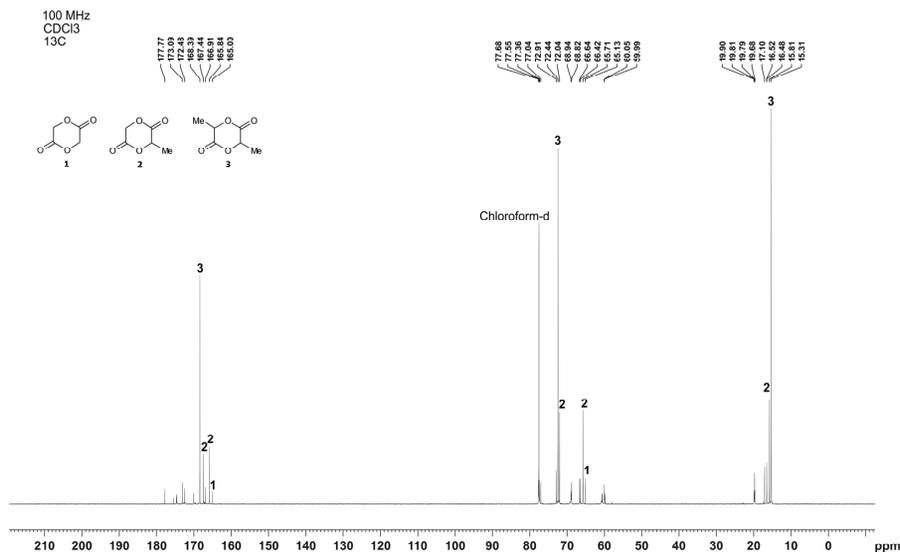


Рис. 5. ЯМР ^{13}C спектр продуктов циклизации, полученных из смеси ОГК:ОМК = 25:75%

Напротив, спектры ЯМР ^{13}C однозначно подтверждают наличие в реакционной смеси трех разных по структуре циклических диэфиров – гликолида, лактида и 3-МГ (рис. 5). Так, они содержат сигналы атомов углерода метильных групп лактида и 3-МГ при 15,5 и 15,8 м.д., сигналы атомов углерода метиленовых групп гликолида и 3-МГ при 65,1 и 65,7 м.д., а также сигналы атомов углерода метиновых групп 3-МГ и лактида при 72,0 и 72,5 м.д. соответственно. Спектр содержит сигналы атомов углерода карбонильных групп гликолида в области 165,0 м.д., 3-МГ – в области 165,8 и 167,4 м.д., лактида – в области 168,8 м.д.

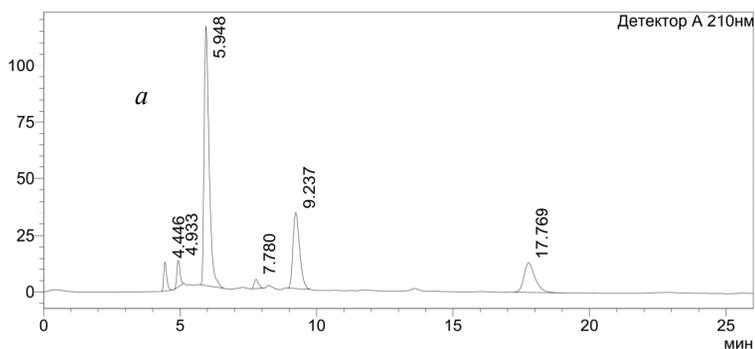
По окончании процессов реакционные смеси содержат гликолевую и молочную кислоты, гликолид, лактид, которые имеют времена удерживания 4,4; 4,9; 5,9; 17,8 мин соответственно, а также 3-МГ со временем удерживания 9,2 мин. Содержание компонентов реакционных смесей приведено в таблице.

Разделение и количественное определение продуктов циклизации проводили методом ВЭЖХ. На рис. 6 представлены хроматограммы продуктов циклизации при трех соотношениях ОМК:ОГК.

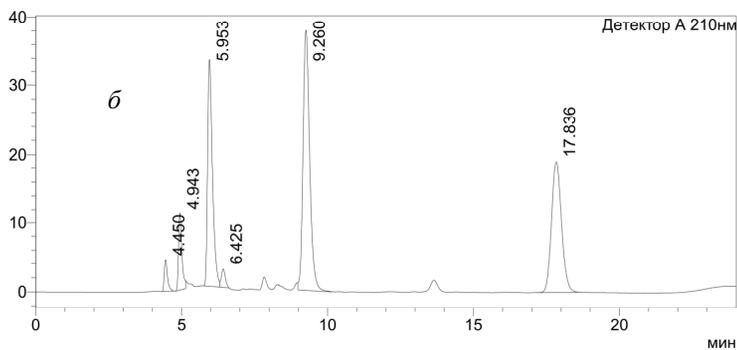
Содержание основных и побочных продуктов циклизации в реакционных смесях

№	Вещество	Время удерживания, мин	Соотношение ОГК/ОМК, %		
			25/75	50/50	75/25
1	Гликолевая кислота	4,4	3,7	2,1	1,3
2	Молочная кислота	4,9	3,6	5,6	5,5
3	Гликолид	5,9	55,5	24,4	4,5
4	3-МГ	9,2	21,5	37,7	25,0
5	Лактид	17,8	14,0	28,6	57,2

мВ



мВ



мВ

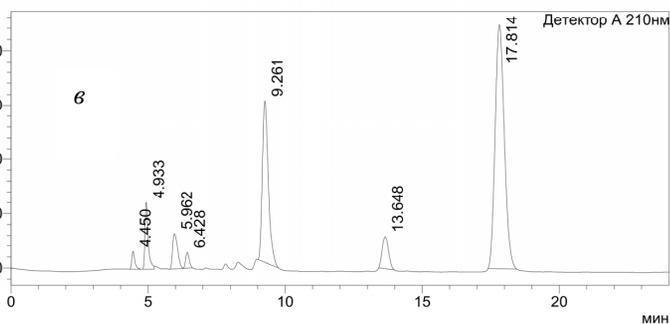


Рис. 6. Хроматограммы ВЭЖХ продуктов циклизации олигомеров: ОГК:ОМК = 75:25% (а), 50:50% (б), 25:75% (в)

Таким образом, реакционная смесь содержит 3-МГ, который является основным продуктом межмолекулярной *гетероциклизации*, а также гликолид и лактид, которые могут образовываться как в результате межмолекулярной *гомоциклизации* олигомеров, так и путём внутримолекулярной циклизации олигомерных молекул молочной и гликолевой кислот.

Заключение

В работе предложен и обоснован новый механизм межмолекулярной *гетероциклизации* олигомеров молочной и гликолевой кислот. Результаты исследования продуктов реакций механических смесей олигомеров различного состава с помощью нескольких независимых физико-химических методов (ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C , ВЭЖХ) подтвердили наличие в реакционных смесях значительного количества 3-метилгликолида (~38%) – главного продукта межмолекулярной *гетероциклизации* олигомеров двух кислот. Помимо 3-метилгликолида смеси продуктов реакций также содержат гликолид и лактид, которые могут образовываться как путём межмолекулярной *гомоциклизации* олигомеров молочной либо гликолевой кислот, так и в процессе внутримолекулярной циклизации олигомерных молекул соответствующих кислот.

Литература

1. Jamshidian M., Tehrani E., Imran M., Jacquot M., Desobry S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies // *Comprehensive Reviews*. 2010. Vol. 10, № 5. P. 552–571.
2. Пат. US5332839. Н. Benecke, R. Markle; R. Sinclair. Catalytic production of lactide directly from lactic acid. 26.06. 1994.
3. Huang W., Qi Y., Cheng N. et al. Green synthesis of enantiomerically pure L-lactide and D-lactide using biogenic creatinine catalyst // *Polymer Degradation and Stability*. 2014. Vol. 101. P. 18–23.
4. Yoo D., Kim D. Synthesis of Lactide from Oligomeric PLA: Effects of Temperature, Pressure, and Catalyst // *Macromolecular Research*. 2006. Vol. 14, № 5. P. 510–516.
5. Noda M., Okuyama H. Thermal Catalytic Depolymerization of Poly(L-Lactic Acid) Oligomer into LL-Lactide: Effects of Al, Ti, Zn and Zr Compounds as Catalysts // *Chem. Pharm. Bull.* 1999. Vol. 47, № 4. P. 467–471.
6. Ботвин В.В., Шаповалова Е.Г., Зенкова Е.В., Поздняков М.А. Синтез олигомеров гликолевой и молочной кислот // Сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». 2013. С. 266–268.
7. Пат. US3960152. Т. Augurt, М. Rosensaft, V. Perciaccante. Surgical sutures of unsymmetrically substituted 1,4-dioxane-2,5-diones. 01.06.1976.

Авторский коллектив:

Поздняков Максим Александрович, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: mks123@yandex.ru

Огнева Надежда Сергеевна, студентка кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: ognewan@mail.ru

Ботвин Владимир Викторович, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: botvinilo1991@gmail.com

Филимошкин Анатолий Георгиевич, д-р хим. наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск, Россия). E-mail: filag05@rambler.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 8, 88-96. DOI: 10.17223/24135542/8/7

M.A. Pozdniakov, N.S. Ogneva, V.V. Botvin, A.G. Filimoshkin

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation)

Synthesis Mechanism of Cyclic Diesters of Lactic and Glycolic Acids as Monomers for Biodegradable Polyesters Generation

Consumption of biodegradable polymers and copolymers based on lactic and glycolic acids has increased annually throughout the world, and the manufacturing enterprises for their production are continually expanding. This is because materials based on such polymers and copolymers are widely used in medicine as suture material and to fix screws, pins, and bone implants in orthopedics and traumatology, as well as polymeric shells of drug delivery systems in pharmacology.

In publications devoted to lactide and glycolide synthesis, most researchers consider the process of cyclization to be intramolecular transesterification proceeding through the nucleophilic attack of a carbonyl group having a partial positive charge of carbon by the terminal hydroxyl group of the oligomer. We have suggested that the cyclization of oligomers of the carboxylic acids can occur by an intermolecular mechanism as well.

To prove it, we used the mechanical mixtures of lactic (LAO) and glycolic acids oligomers (GAO) in the ratio of LAO:GAO = 75:25; 50:50 and 25:75%, respectively. Moreover, in the case of the intermolecular mechanism, we should observe formation of 3-methylglycolide (3-MG) in the reaction products. The presence of 3-MG as the product of intermolecular interaction of LAO and GAO in the resulting mixtures was determined by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance 1H and 13C spectroscopy (NMR) and by high-performance liquid chromatography (HPLC).

IR spectra of cyclization products of all three systems contain characteristic absorption bands related to the cyclic diesters. The results of NMR 13C and HPLC, unlike the results of NMR 1H, unambiguously confirm the presence of 3-MG, as well as glycolide and lactide, in the mixture of the products of cyclization.

Thus, the reaction mixture contains 3-MG that is only the intermolecular cyclization product. The mixture contains glycolide and lactide as well. They can be formed both in the process of intermolecular cyclization of lactic and glycolic acids homo-oligomers and during intramolecular cyclization of each of them.

Keywords: *oligomers of oxycarboxylic acids; cyclization; intermolecular mechanism; glycolide; lactide; 3-methylglycolide.*

References

1. Jamshidian M., Tehrani E., Imran M., Jacquot M., Desobry S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews*. 2010, 10(5), 552–571.
2. Catalytic production of lactide directly from lactic acid. US5332839. Benecke H., Markle R., Sinclair R. 26.06. 1994.

3. Huang W., Qi Y., Cheng N. et al. Green synthesis of enantiomerically pure L-lactide and D-lactide using biogenic creatinine catalyst. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, 101, 18–23.
4. Yoo D., Kim D. Synthesis of Lactide from Oligomeric PLA: Effects of Temperature, Pressure, and Catalyst. *Macromolecular Research*. 2006, 14(5), 510–516.
5. Noda M., Okuyama H Thermal Catalytic Depolymerization of Poly(L-Lactic Acid) Oligomer into LL-Lactide: Effects of Al, Ti, Zn and Zr Compounds as Catalysts. *Chem. Pharm. Bull.* 1999, 47(4), 467–471.
6. Botvin V.V., Shapovalova E.G., Zenkova E.V., Pozdnyakov M.A. Sintez oligomerov glikolevoy i molochnoy kislot. *Sbornik nauchnykh trudov X Mezhdunarodnoy konferentsii studentov i molodykh uchenykh «Perspektivy razvitiya fundamentalnykh nauk»*. Tomsk. 2013. p. 266-268. In Russian
7. Surgical sutures of unsymmetrically substituted 1,4-dioxane-2,5-diones. US3960152. Augurt T., Rosensaft M., Perciaccante V. 01.06.1976.

Information about authors:

Botvin Vladimir V., 2nd year PhD-student, Faculty of Chemistry, Chair of HMC and PC, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: botvinilo1991@gmail.com

Pozdniakov Maxim A., 3rd year PhD-student, Faculty of Chemistry, Chair of HMC and PC, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: mks123@yandex.ru

Ogneva Nadezhda S., 4rd year student, Faculty of Chemistry, Chair of HMC and PC, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: ognewan@mail.ru

Filimoshkin Anatoly G., Dr. of Sc., Professor, Faculty of Chemistry, Chair of HMC and PC, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: filag05@rambler.ru

ДИСКУССИЯ

УДК 532.74

DOI: 10.17223/24135542/8/8

Г.Н. Сидоренко¹, Б.И. Лаптев¹, Н.П. Горленко²,
Ю.С. Саркисов², Л.В. Антошкин³

¹ *Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenia)*

² *Томский государственный архитектурно-строительный университет (г. Томск, Россия)*

³ *Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН (г. Томск, Россия)*

Сравнительная оценка структуры воды и водных растворов этанола с использованием электрофизических методов исследования

Показано, что при температуре 25°C в водно-спиртовых растворах, по сравнению с дистиллированной водой, на частотах в диапазоне частот 0,1–300 кГц происходит пропорциональное повышению концентрации раствора снижение электрической емкости с минимумами на частотах 3–10 кГц, но добротность колебательного контура при резонансных частотах 30, 100 и 300 кГц повышается.

При повышении температуры от 10 до 70°C 4 мол.% водно-спиртового раствора и дистиллированной воды наблюдается увеличение их электрической емкости в диапазоне частот от 0,1 до 30 кГц с максимумом на частоте 3 кГц, однако при частотах 100 и 300 кГц электрическая емкость этих жидкостей снижается.

Изменения электрической емкости и добротности колебательного контура в водно-спиртовых растворах отражают изменение подвижности диполей, структуры растворов и имеют такую же направленность, как при активации дистиллированной воды магнитным полем, а также как при нагревании до 60°C с последующим охлаждением до исходной температуры 20°C без доступа воздуха или при снижении температуры воды до 10°C.

Полученные данные следует учитывать при проведении различных исследований в химии, биологии, медицине и при интерпретации известных эффектов этилового спирта.

Ключевые слова: водно-спиртовые растворы; структурообразование; нагревание; кластеры воды; растворы; электрическая емкость; добротность колебательного контура.

Введение

По мнению большинства ученых, в воде существует трехмерная сетка, образованная молекулами, соединенными водородными связями [1]. Так, показано, что диполи воды в воде и водных растворах либо слабо связаны

между собой, либо ассоциированы, например, в кластеры (ассоциаты), гидратные образования ионов [2–5]. Размеры кластеров могут быть до 10^{-4} м [2–4], а время их жизни составляет от 10^{-11} до 1 с и более. При комнатной температуре частота колебаний одиночных молекул воды достигает максимальной величины – порядка 10^{15} Гц, а ассоциаты молекул воды (кластеры) характеризуются колебаниями в области частот кило- и мегагерц [6, 7]. Показано, что размеры кластеров воды зависят не только от температуры [8], но и от концентрации растворов [4], присутствия дейтерия [9] и других факторов.

Известно, что этиловый спирт также относится к ассоциированным жидкостям благодаря способности их молекул образовывать водородные связи, энергия которых оценивается примерно в 6 ккал/моль [10]. При этом ассоциаты представляют собой линейные цепочки или плоские кольца.

В последние годы на основе новых конструкций емкостных измерительных ячеек с использованием малых реактивных токов разработаны электрофизические методы исследования (определение электрической емкости, резонансных характеристик водных систем). Это позволяет при частотах от 1 до 3 000 кГц и при различных воздействиях оценивать динамику подвижности диполей воды [7, 11], которая, как известно, зависит от соотношения «свободных» и ассоциированных, например, в кластеры и гидратные образования диполей воды.

Цель работы – изучение динамики процессов структурообразования в водно-спиртовых растворах различной концентрации с использованием электрофизических методов исследования в диапазоне частот от 100 до 300 кГц и обобщение полученных ранее результатов.

Экспериментальная часть

В опытах использовали дистиллированную воду с электрической проводимостью 1,5–2,5 мкС/см, $1 \cdot 10^{-4}$ М водный раствор хлорида натрия, а также 2, 4, 8 и 16 мол.%, водные растворы этанола (концентрация указана в мольных процентах). Исследования проведены при температуре жидкостей 25 и 70°C.

Измерительная ячейка (рис. 1) включает стандартный стеклянный цилиндр емкостью 100 мл, в который помещают исследуемые жидкости, а также две обкладки конденсатора из немагнитного материала (площадью 75 см^2 каждая), расположенные вокруг пробирки. Обкладки конденсатора смещены друг относительно друга на 20 мм и не имеют поверхности, расположенной друг напротив друга.

Для оценки динамики снижения температуры при охлаждении жидкостей от 70 до 25°C их нагревали до 80°C, а затем наливали в пробирку, где они охлаждались при комнатной температуре. При этом для уменьшения влияния тепловой конвекции жидкости на динамику снижения температуры пробирку наклоняли под углом 45°.

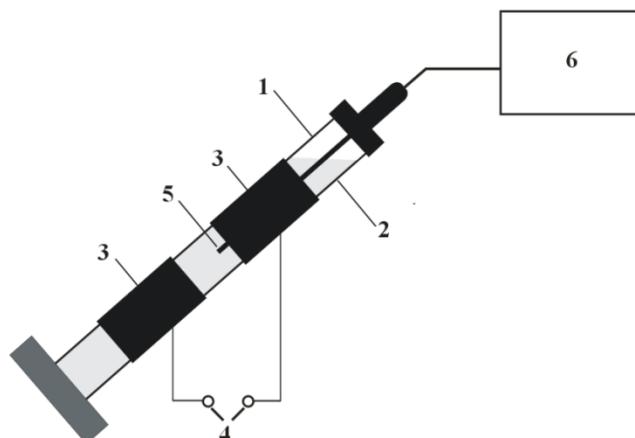


Рис. 1. Схема измерительной ячейки: 1 – стеклянный цилиндр для исследуемой жидкости емкостью 100 мл; 2 – исследуемая жидкость; 3 – обкладки конденсатора из немагнитного материала без непосредственного контакта с изучаемой жидкостью; 4 – клеммы для подключения сигнала от генератора синусоидальных колебаний; 5 – погружной датчик температуры; 6 – цифровой термометр GTN 175/Pt

Установка позволяет измерять электрическую емкость жидкостей (по изменению величины реактивного тока через них и после вычитания из общей емкости конденсатора емкости измерительной ячейки без жидкости), а также определять добротность колебательного контура, образованного переменной индуктивностью и конденсатором при нахождении жидкостей между его изолированными пластинами.

При измерении электрической емкости и проводимости дистиллированной воды и водных растворов частота тока, подводимого к пластинам конденсатора, составляет 0,1, 0,3, 1, 3, 10, 30, 100 и 300 кГц, а плотность тока на обкладках конденсатора ячейки не превышает 30 нА/см^2 . При этом величина напряжения, подводимого к ячейке, уменьшалась обратно пропорционально его частоте. Это, во-первых, обеспечивало постоянную (эталонную) величину измерительного тока через измерительную ячейку при разных частотах генератора в случае подключения между обкладками конденсатора ячейки эталонного конденсатора. Во-вторых, при изменении частоты генератора плотность тока через измерительную ячейку в этом случае зависела только от свойств жидкости, находящейся в ячейке.

При измерении добротности колебательного контура (с включением ячейки с жидкостями между обкладками конденсатора) величины индуктивности устанавливаются на уровне, позволяющем получить резонансную частоту 30, 100 и 300 кГц при плотности тока на пластинах конденсатора не более 100 нА/см^2 .

Реактивный ток через ячейку с водой пропорционален количеству диполей воды, которые способны ориентироваться относительно силовых линий электрического поля при заданной частоте. Известно, что в зависимости от термодинамических условий диполи воды в воде и водных рас-

творях по-разному распределены между кластерами, гидратными образованиями ионов и пулом слабо связанных между собой диполей и, соответственно, имеют различную подвижность.

Поскольку понятие структуры воды и водных систем в общем случае включает знание закономерностей и принципов взаимодействия их молекул [12], то по изменению реактивного тока через измерительную ячейку при различных воздействиях и на различных частотах можно регистрировать не только изменение подвижности диполей воды, но и оценивать изменения структурной организации воды и водных растворов.

Используемая конструкция ячейки в сочетании с малыми плотностями тока и снижением величины напряжения генератора обратно пропорциональна его частоте и позволяет максимально возможно снизить напряженность электрического поля в воде и водосодержащих средах и, вследствие этого, выявить малые изменения подвижности диполей воды и, соответственно, структуры изучаемых жидкостей.

Результаты и их обсуждение

В проведенных ранее исследованиях [7, 11, 13, 14] было показано, что при температуре 20°C и увеличении частоты реактивного тока от 1 до 3 000 кГц электрическая емкость дистиллированной воды монотонно и многократно снижается. Оказалось, что при температуре 25°C электрическая емкость дистиллированной воды имела максимальное значение при частоте 0,1 кГц. При увеличении частоты реактивного тока электрическая емкость дистиллированной воды монотонно снижается. Это уменьшение отмечается уже при частоте 0,3 кГц ($P < 0,001$), а при частоте 10 кГц электрическая емкость уменьшается многократно (рис. 2) и при более высоких значениях частот стабилизируется.

Таким образом, при использовании более низких частот было установлено, что электрическая емкость дистиллированной воды возрастает при снижении частоты от 10 до 0,1 кГц. Полученные данные, так же как и результаты предыдущих исследований [Там же], на наш взгляд, обусловлены существованием в воде взаимосвязанных между собой ассоциатов ее молекул, что снижает подвижность диполей воды и, соответственно, электрическую емкость дистиллированной воды. При этом, как известно, количество кластеров и их размеры зависят от температуры, концентрации растворов, примесей и других факторов [4, 8, 9]. В частности, показано, что размеры кластеров воды уменьшаются при повышении температуры воды и ее растворов [8, 15].

Электрическая емкость водных растворов солей, по сравнению с дистиллированной водой, повышается. Это свидетельствовало об изменении подвижности диполей воды и, соответственно, об изменении структурированности жидкостей.

Практический и теоретический интерес представляет сравнительная оценка изменений электрофизических параметров воды и водно-спиртовых растворов при более низких частотах, а также при повышении температуры.

Эта информация становится более ценной, если измерения охватывают область частотного диапазона, которая характеризуется активным взаимодействием электромагнитного излучения с жидкостью. Следует отметить, что степень освоенности частотных диапазонов не одинакова при исследовании указанных жидкостей, что преимущественно обусловлено отсутствием широкополосных измерительных устройств, и часто измерения проводятся только на одной частоте. Кроме того, систематические исследования частотных зависимостей электрофизических параметров двух полярных жидкостей при изменении температуры в области низких частот практически не проводились, хотя эти сведения позволят более глубоко интерпретировать процессы структурной организации водно-спиртовых растворов и ее трансформации при изменении внешних условий.

На рис. 2 показаны относительные изменения электрической ёмкости различной концентрации водно-спиртовых растворов при различных частотах реактивного тока в диапазоне 0,1–300 кГц. Оказалось, что при повышении концентрации спирта в водном растворе от 2 до 16 мол.% электрическая ёмкость водно-спиртового раствора по сравнению с электрической ёмкостью дистиллированной воды снижалась с минимумами на частотах 3–10 кГц (достоверность различий варьирует от $P < 0,05$ до $P < 0,001$).

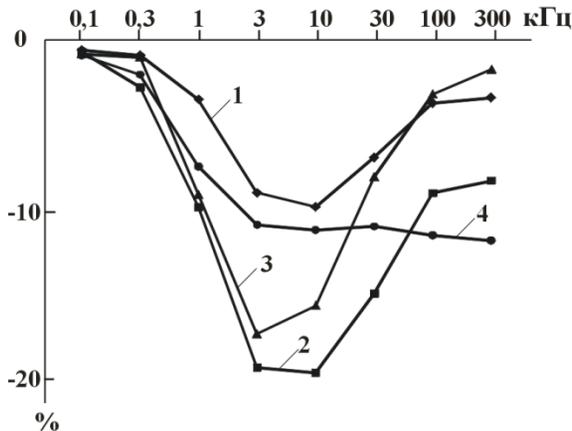


Рис. 2. Относительные изменения (в %) электрической ёмкости различной концентрации водно-спиртовых растворов при различных частотах реактивного тока в диапазоне 0,1–300 кГц: 1 – 2 мол.% водно-спиртовый раствор по сравнению с дистиллированной водой; 2 – 4 мол.% водно-спиртовый раствор по сравнению с 2 мол.% раствором; 3 – 8 мол.% водно-спиртовый раствор по сравнению с 4 мол.% раствором; 4 – 16 мол.% водно-спиртовый раствор по сравнению с 8 мол.% раствором

При возрастании же концентрации спирта в водном растворе до 2 мол.%, а затем от 2 до 4 мол.%, от 4 до 8 мол.% и от 8 до 16 мол.% происходит снижение его электрической ёмкости, которое было максимально выражено на частотах 3 и 10 кГц и составило 9, 18, 16 и 10% соответственно. При использовании 16 мол.% водного раствора этанола, по сравнению с дистиллированной водой, на частотах более 0,3 кГц снижение электриче-

ской емкости раствора было максимально выражено на частотах 3 кГц (-77,8%) и 10 кГц (-76,8%) ($P < 0,001$ во всех случаях).

На рис. 3 показаны относительные изменения добротности колебательного контура водно-спиртовых растворов при различных резонансных частотах. При повышении концентрации спирта в водном растворе до 2 мол.% добротность колебательного контура на частоте 30 кГц увеличилась на 11% ($P < 0,001$). При больших концентрациях водно-спиртовых растворов (4, 8 и 16 мол.%) добротность колебательного контура возросла при всех используемых резонансных частотах ($P < 0,001$ во всех случаях). При 16 мол.% концентрации добротность на частотах 30, 100 и 300 кГц возросла на 63, 48 и 26%.

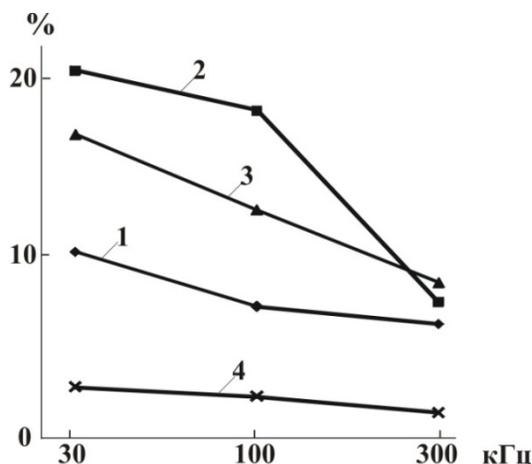


Рис. 3. Относительные изменения (в %) добротности колебательного контура водно-спиртовых растворов при различных резонансных частотах: 1 – 2 мол.% водно-спиртовой раствор по сравнению с дистиллированной водой; 2 – 4 мол.% водно-спиртовой раствор по сравнению с 2 мол.% раствором; 3 – 8 мол.% водно-спиртовой раствор по сравнению с 4 мол.% раствором; 16 мол.% водно-спиртовой раствор по сравнению с 8 мол.% раствором

Интересно отметить, что указанные выше изменения электрической емкости и добротности колебательного контура в водно-спиртовых растворах, по сравнению с дистиллированной водой, имеют такую же направленность, как полученные в ранее проведенных исследованиях сдвиги электрической емкости и добротности колебательного контура при активации дистиллированной воды магнитным полем, при нагревании до 60°C с последующим охлаждением до исходной температуры 20°C без доступа воздуха, а также при снижении температуры воды до 10°C [11, 16].

В связи с этим особый интерес представляет сравнительная оценка изменений электрической емкости дистиллированной воды и водно-спиртовых растворов при изменении температуры, поскольку показано, что как при нагревании, так и при растворении в воде солей происходит

разрушение водных кластеров [4, 8, 15]. В этих случаях разрушение кластеров воды должно сопровождаться увеличением подвижности диполей воды и, соответственно, увеличением электрической ёмкости как дистиллированной воды, так и растворов ее солей.

В проведенном ранее исследовании [13] было показано, что при нагревании от 20 до 40°C электрическая ёмкость дистиллированной воды увеличивается на частотах от 1 до 30 кГц. В этих исследованиях было предположено, что указанные выше изменения электрической ёмкости дистиллированной воды, возможно, обусловлены разрушением взаимосвязанных между собой ассоциатов [2–4], в которых диполи воды связаны между собой и частоты их собственных колебаний при 20°C ниже частот внешнего электрического поля.

На рис. 4 показаны результаты исследований влияния различных частот реактивного тока в диапазоне 0,1–300 кГц на относительные изменения (пФ) электрической ёмкости дистиллированной воды при 70°C по сравнению с 25°C, электрической ёмкости 4 мол.% водно-спиртового раствора при 25°C по сравнению с электрической ёмкостью дистиллированной воды при 25°C и электрической ёмкости 4 мол.% водно-спиртового раствора при 70°C по сравнению с 25°C.

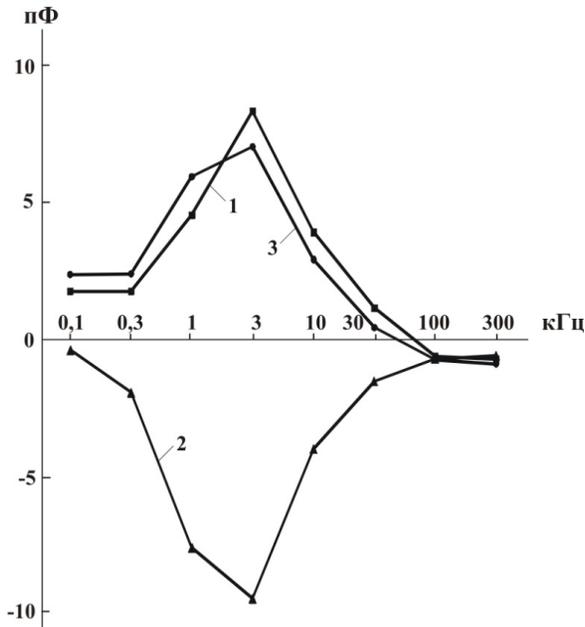


Рис. 4. Влияние различных частот реактивного тока в диапазоне 0,1–300 на относительные изменения (пФ) электрической ёмкости: 1 – электрическая ёмкость дистиллированной воды при 70°C по сравнению с 25°C; 2 – электрическая ёмкость 4 мол.% водно-спиртового раствора по сравнению с электрической ёмкостью дистиллированной воды при 25°C; 3 – электрическая ёмкость 4 мол.% водно-спиртового раствора при 70°C по сравнению с 25°C

Оказалось, что при нагревании дистиллированной воды происходит увеличение ее электрической емкости в диапазоне частот от 0,1 до 30 кГц, которое имеет максимум на частоте 3 кГц (22,5%, $P < 0,001$). Однако при частотах 100 и 300 кГц наблюдалось снижение электрической емкости нагретой дистиллированной воды на 10 и 15% соответственно ($P < 0,05$ в обоих случаях).

В опытах с 10%-ным водным раствором этанола при температуре 25°C, по сравнению с электрической ёмкостью дистиллированной воды, во всем используемом диапазоне частот происходит уменьшение электрической емкости раствора, которое имеет минимум на частоте 3 кГц (25%, $P < 0,001$). При нагревании от 25 до 70°C электрическая емкость 10%-ного водного раствора этанола возрастала в диапазоне частот от 0,1 до 30 кГц и имело максимум на частоте 3 кГц (24%, $P < 0,001$). Однако при частотах 100 и 300 кГц наблюдалось снижение электрической емкости нагретого водного раствора этанола на 13 и 15% соответственно ($P < 0,001$ в обоих случаях).

Как отмечалось выше, в воде и ее растворах диполи воды либо слабо связаны между собой, либо ассоциированы, например, в кластеры, гидратные образования ионов [2–5]. При воздействии внешнего переменного электрического поля диполи воды ориентируются относительно его силовых линий, преодолевая силы внутреннего трения (вязкость). Показано также, что размеры кластеров воды уменьшаются при повышении температуры воды и ее растворов [8, 15], а также при повышении концентрации растворов [4] уже от 10^{-5} М [15].

В проведенном нами ранее исследовании [7] на основании расчетов было показано, что при уменьшении размеров ассоциатов диполей воды от $1,1 \cdot 10^{-6}$ до $1,3 \cdot 10^{-7}$ м частоты их собственных колебаний возрастают от $1,0 \cdot 10^3$ до $5,3 \cdot 10^6$ Гц. Учитывая это, можно предположить, что при нагревании воды уменьшаются как размеры кластеров, так и количество молекул воды, находящихся в ассоциированных образованиях, и, вследствие этого, увеличивается подвижность диполей.

Учитывая это, можно предположить, что возрастание электрической емкости $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора хлорида натрия по сравнению с дистиллированной водой, увеличение при нагревании электрической емкости дистиллированной воды и 10%-ного раствора этанола свидетельствуют о возрастании подвижности диполей воды. Об этом же, очевидно, свидетельствует появление при нагревании на кривых электрической емкости дистиллированной воды и электрической емкости 10%-ного водного раствора этанола локальных максимумов на одной и той же частоте – 3 кГц.

Возрастание подвижности диполей воды, вероятно, является следствием разрушения при повышении температуры относительно крупных кластеров, что и приводит к повышению собственных частот колебаний ассоциатов и, соответственно, к увеличению подвижности диполей воды.

Снижение электрической емкости при нагревании дистиллированной воды на частотах 100 и 300 кГц, возможно, связано с увеличением количе-

ства более мелких кластеров воды, в которых подвижность диполей возрастает на более низких частотах, но еще ограничена на более высоких частотах.

Водно-спиртовые растворы, как известно, представляют собой упорядоченные образования, состоящие из одинаковых (ассоциаты) и разнородных (комплексы) частиц, построенных по типу: $(\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ и $(\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$. Известно, что в области небольших концентраций (до 3,5 мол.% при температуре 25°C) молекулы спирта внедряются в пустоты ажурной структуры воды [10]. Это приводит к усилению межмолекулярных связей между отдельными диполями за счет гидрофобных свойств алкильных групп этанола, что способствует сближению молекул воды.

При увеличении концентрации спирта (более 3,5 мол.%) процесс упрочнения структур завершается, так как свободные полости оказываются полностью занятыми, и происходит развитие процесса разрушения исходной структурной организации воды в результате снижения прочности трехмерной сетки водородных связей. Данный процесс занимает достаточно большой концентрационный интервал на графических зависимостях многих физических параметров состояния водно-спиртовых смесей, в том числе отражается и на зависимости изменения электрической емкости (рис. 2). При этом с повышением температуры уменьшается количество водородных связей и, следовательно, уменьшается количество свободных пустот. При дальнейшем увеличении концентрации спирта структурное состояние нативной воды полностью разрушается вместе с исчезновением водородных связей между молекулами воды. Образуется ассоциативная структура спирта, полости которой заполняют молекулы воды, уже не способные к формированию крупных образований с прочными водородными связями.

С учетом вышеизложенного снижение электрической емкости водных растворов этанола, по сравнению с дистиллированной водой, очевидно, является результатом развития процессов формирования и разрушения в растворе ассоциатов молекул воды и спирта и их комплексных соединений. Повышение добротности колебательного контура водного раствора этанола, по сравнению с дистиллированной водой, очевидно, свидетельствует о формировании в водном растворе этанола таких структур, которые ограничивают подвижность диполей при воздействии реактивного тока, но повышают подвижность диполей в условиях резонанса на частотах 30, 100 и 300 кГц.

При нагревании водного раствора этанола происходит частичное разрушение ассоциатов молекул воды и спирта, повышение подвижности диполей воды и, соответственно, электрической емкости водного раствора этанола.

В проведенных ранее исследованиях [11, 16] было показано, что при активации дистиллированной воды нагреванием от 20 до 60°C с последующим охлаждением до 20°C без доступа воздуха, при ее магнитной обра-

ботке и при снижении температуры до 10°C происходят уменьшение емкости на низких частотах 1–10 кГц и возрастание добротности при резонансных частотах 30, 100 и 300 кГц. Было предположено, что стимулирующее воздействие активированной воды на живые и неживые системы, вероятно, обусловлено такими изменениями структуры водных систем (в частности, внутри и вне клеток), при которых облегчается взаимодействие между процессами в резонансном режиме, но сохраняется стабильность благодаря ограничению подвижности диполей при воздействии нерезонансных частот.

Поскольку аналогичные сдвиги, по сравнению с дистиллированной водой, наблюдались в водном растворе этанола, то и в водных растворах этанола при определенных условиях может облегчаться взаимодействие между процессами в резонансном режиме, но сохраняться стабильность благодаря ограничению подвижности диполей при воздействии нерезонансных частот.

Таким образом, с использованием электрофизических методов исследования (определение электрической емкости и добротности колебательного контура) можно при различных воздействиях оценивать особенности изменения структурной организации воды и водных растворов этанола, обусловленные изменением соотношения свободных и ассоциированных, например, в кластеры и гидратные образования молекул воды. Полученные данные об особенностях структуры водных растворов этанола следует учитывать при проведении различных исследований в биологии и медицине и интерпретации известных эффектов этилового спирта.

Выводы

1. При температуре 25°C в водно-спиртовых растворах, по сравнению с дистиллированной водой, в диапазоне частот 0,1–300 кГц происходит пропорциональное повышению концентрации раствора снижение электрической емкости с минимумами на частотах 3–10 кГц, но добротность колебательного контура при резонансных частотах 30, 100 и 300 кГц повышается.

2. При повышении температуры от 10 до 70°C 4 мол.% водно-спиртового раствора и дистиллированной воды наблюдается увеличение их электрической емкости в диапазоне частот от 0,1 до 30 кГц с максимумом на частоте 3 кГц, однако при частотах 100 и 300 кГц электрическая емкость этих жидкостей снижается.

3. Изменения электрической емкости и добротности колебательного контура в водно-спиртовых растворах, по сравнению с дистиллированной водой, имеют такую же направленность, как при активации дистиллированной воды магнитным полем, при нагревании до 60°C с последующим охлаждением до исходной температуры 20°C без доступа воздуха, а также при снижении температуры воды до 10°C.

4. Полученные данные следует учитывать при проведении различных исследований в химии, биологии, медицине и при интерпретации известных эффектов этилового спирта.

Литература

1. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. Приложение. С. 5–35.
2. Смирнов А.Н., Сыроешкин А.В. Супранадмолекулярные комплексы воды // Российский химический журнал. 2004. Т. 48, № 2. С. 125–135.
3. Сыроешкин А.В., Смирнов А.Н., Гончарук В.В. и др. Вода как гетерогенная структура // Исследовано в России. 2006. С. 843–854. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>.
4. Успенская Е.В. Изучение структуры воды на супрамолекулярном уровне для разработки новых методов стандартизации и контроля качества минеральных вод и жидких лекарственных форм : автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2007. 27 с.
5. Ho M-W. Large Supramolecular Water Clusters Caught on Camera // Water. 2013. № 6. P. 1–12.
6. Людвиг В. Вода как носитель информации // Биологическая медицина. 2003. № 2. С. 4–8.
7. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Процессы структурообразования в воде и водных растворах // Вода и экология. Проблемы и решения. 2012. № 2/3. С. 26–33.
8. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. Влияние температуры на кластеры воды // Химия и технология воды. 2008. Т. 30, № 2. С. 150–158.
9. Гончарук В.В., Смирнов В.Н., Сыроешкин А.В. и др. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды // Химия и технология воды. 2007. Т. 29, № 1. С. 3–17.
10. Алдыбеева А.И., Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Термодинамические свойства водных растворов спиртов // Химия и термодинамика растворов. М. : Изд-во Ленинград. гос. ун-та, 1964. С. 145–164.
11. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В., Кульченко А.К. Современные электрофизические методы исследований структуры воды и водных растворов // Вода и экология. Проблемы и решения. 2014. № 3. С. 21–32.
12. Наберухин Ю.И. Структурные модели жидкостей. Новосибирск : Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 1981. 84 с.
13. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П. и др. Влияние нагревания и концентрации растворов на процессы структурообразования в воде и в водных растворах // Вода и экология. Проблемы и решения. 2012. № 4. С. 43–50.
14. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В. Оценка структуры воды и водных растворов при внешних воздействиях // Вестник новых медицинских технологий. 2015. № 2. С. 88–97.
15. Баранов А.В., Петров В.И., Федоров А.В. и др. Влияние микропримесей NaCl на динамику кластерообразования в жидкой воде: спектроскопия низкочастотного комбинационного рассеяния // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57, вып. 6. С. 356–359.
16. Лаптев Б.И., Сидоренко Г.Н., Горленко Н.П., Саркисов Ю.С., Антошкин Л.В., Кульченко А.К. Электрические свойства воды при внешних воздействиях // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2014. № 9. С. 20–27.

Авторский коллектив:

Сидоренко Галина Николаевна, канд. биол. наук, директор научно-исследовательской фирмы Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenija). E-mail: bornovo@gmail.com

Лаптев Борис Иннокентьевич, д-р биол. наук, профессор, руководитель по развитию научно-исследовательской фирмы Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenija). E-mail: bornovo@gmail.com

Горленко Николай Петрович, доктор техн. наук, профессор кафедры химии Томского архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: gorlen52@mail.ru

Саркисов Юрий Сергеевич, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой химии Томского архитектурно-строительного университета (г. Томск, Россия). E-mail: yu-s-sarkisov@yandex.ru

Антошкин Леонид Владимирович, старший научный сотрудник Института оптики атмосферы имени В.Е. Зуева СО РАН (г. Томск, Россия). E-mail: lant@iao.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 8, 97-109. DOI: 10.17223/24135542/8/8

G.N. Sidorenko¹, B.I. Laptev¹, N.P. Gorlenko², Yu.S. Sarkisov², L.V. Antoshkin³

¹*Nove Tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenija)*

²*Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation)*

³*V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics of Academy of Sciences, Siberian Branch (Tomsk, Russian Federation)*

Comparative evaluation of the structure of water and aqueous solutions of ethanol using electrophysical methods

The modern idea of the structure of water is that in water, there is a complex structural organization, namely, a three-dimensional net formed by molecules that are connected by hydrogen bonds. It is shown that individual water molecules are combined into associates (clusters), which are located in a continuous liquid phase.

It is known that ethyl alcohol also is associated with liquids, owing to the ability of their molecules to form hydrogen connections with energy estimated at 6 kcal/mol [10]. These associates are linear chains or flat rings.

The work studies the dynamics of the processes of structurization in aqueous–alcoholic solutions of various concentrations using electrophysical methods in a frequency range of 100 Hz to 300 kHz and generalization of the results received.

It is shown that at 25°C in water–ethanol solutions, compared with distilled water, at frequencies from 0.1 kHz to 300 kHz a decrease in capacitance occurs that is proportional to the increasing solution concentration with the minima at 3–10 kHz, but the quality factor of the resonant circuit when the resonant frequencies of 30 kHz, 100 kHz, and 300 kHz increases.

With increasing temperature of the water–alcohol solution (4 mol %) and distilled water from 10 to 70°C, their electrical capacity is observed to increase in the frequency range from 0.1 kHz to 30 kHz with a maximum at 3 kHz; however at 100 kHz and 300 kHz, the electrical capacity of these fluids is reduced.

Changes in the electrical capacitance and q-factor resonant circuit in water–alcohol solutions reflect the change in the mobility of the dipoles and in the structure of solutions and have the same tendency as activated distilled water with a magnetic field, as well as when heated to 60°C with subsequent cooling to the initial temperature 20°C without access to air, or by reducing the water temperature to 10°C.

The data obtained should be taken into account when conducting various research in chemistry, biology, and medicine and in the interpretation of the known effects of ethanol.

Keywords: *aqueous–alcohol solutions; structure formation; heating; water cluster electric capacity; Q-factor oscillatory circuit.*

References

1. Malenkov G. Structure and dynamics of liquid water. *Journal structural chemistry*. 2006, 47(app), 5–35.
2. Smirnov A.N., Sirojeshkin A.V. Supramolekular complexes of water. *Rus. chem. journal*. 2004, 48(2), 125–135.

3. Syroeshkin A.V., Smirnov A.N., Goncharuk V.V., etc. Water as heterogeneous structure. 2006, 843–854.
4. Uspenskaja E.V. Studying of structure of water on supramolekular level for development of new methods of standardization and quality assurance of mineral waters and liquid medicinal forms. Abstract. diss. cand. chem. Sci. M. 2007, p.27.
5. Ho M-W. Large Supramolecular Water Clusters Caught on Camera. Water. 2013, 6, 1–12.
6. Ludwig V. Water as a information carrier. Biological medicine. 2003, 2, 4–8.
7. Laptev B.I., Sidorenko G.N., Gorlenko N.P., Sarkisov J.S., Антошкин L.V. The process of structure formation in water and aqueous solutions. Water and ecology. Problems and decisions. 2012, 2/3, 26–33.
8. Goncharuk V., Smirnov V., Malyarenko V. Influence of temperature on water clusters. Journal of Water Chemistry and Technology. 2008, 30 (2), 150–158.
9. Goncharuk V., Smirnov V., Syroyeshkin A., Malyarenko V. Clusters and gigantic heterophase water clusters. Journal of Water Chemistry and Technology. 2007, 29(1), 3–17.
10. Altsybeeva A.I., Belousov V.P., Morachevsky A.G. Thermodynamic property of aqueous solutions of alcohols. In report. Chemistry and thermodynamics of solutions. Publishing house of the Leningrad state university. 1964, 145–164.
11. Laptev B. ., Sidorenko G.N., Gorlenko N. P., Sarkisov Yu.S., Antoshkin L.V., kulchenko A. K. Modern electro-physical investigation methods of water structure and aqueous solutions. Water and ecology. Problems and solutions. 2014, 3, 21–32.
12. Naberukhin, Y.I. Structural models of liquids. Novosibirsk: Publishing house of Novosibirsk state University. 1981, p. 84.
13. Laptev B.I., Sidorenko G.N., Gorlenko N.P. Sarkisov Yu.S. Effect of heating and solution concentration on the structure formation processes in water and aqueous solutions. Water and ecology. Problems and solutions. 2012, 4, 43–50.
14. Laptev B.I., Sidorenko G.N., Gorlenko N.P., Sarkisov J.S., Антошкин L.V. Estimation of structure of water and aqueous solutions at external influences. Bulletin of new medical technologies. 2015, 2, 88–97.
15. Baranov A.V., Petrov V.I., Feodors A.B. et al. Influence of micro impurity of NaCl on dynamics of cluster formation in liquid water: a spectroscopy of low-frequency combinational dispersion. Letters in JETF. 57(6), 356–359.
16. Laptev B., Sidorenko G., Gorlenko N. Sarkisov Yu., Antoshkin L., Kulchenko A. Electric properties of water under external actions. Water treatment, purification, water supply. 2014, 9, 20–27.

Information about authors:

Sidorenko Galina N., PhD of biology, director of Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenija). E-mail: bornovo@gmail.com

Laptev Boris I., DSc of biology, Professor, head of development Nove tehnologije d.o.o. (Ljubljana, Slovenija). E-mail: bornovo@gmail.com

Gorlenko Nikolay P., DSc of technical Science, Professor of chemistry Department of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: gorlen52@mail.ru

Sarkisov Yuriy S., DSc of technical Science, Professor, head of the Department of Chemistry of Tomsk State University of Architecture and Building (Tomsk, Russian Federation). E-mail: yu-s-sarkisov@yandex.ru

Antoshkin Leonid V., senior researcher of V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics of Academy of sciences, Siberian Branch (Tomsk, Russian Federation). E-mail: lant@iao.ru

Учредитель – Томский государственный университет

Научный журнал «Вестник Томского государственного университета. Химия» является профильным периодическим научным изданием. Выделен в самостоятельное периодическое издание из общенаучного журнала «Вестник Томского государственного университета» в 2014 г. «Вестник Томского государственного университета. Химия» – первый профильный журнал по химии в г. Томске и нацелен на повышение публикационной активности научных сотрудников университетов Томской области и не только. Научный журнал принимает к публикации работы, посвященные основным разделам химической науки, изучающих строение и свойства веществ, реакционную химическую способность и превращения твердофазных материалов.

Основные разделы журнала: синтез и свойства веществ и материалов, физико-химические закономерности процессов, структура и свойства соединений, теоретические и структурные (прикладные) вопросы химии, химическая технология, биохимические свойства неорганических и органических соединений. *Рубрики:* рекламная информация (о центрах, отделах, подразделений, событиях и т.п.); популяризация научно-исследовательских работ; методологические аспекты образовательной деятельности в химии высших учебных заведений; дискуссии.

Все статьи, поступающие в редакцию научного журнала «Вестник Томского государственного университета. Химия», подлежат обязательному рецензированию. Редакция принимает статьи от российских и зарубежных авторов на русском или английском языках. Периодичность издания – ежеквартально. Все публикации в журнале (в том числе аспирантов) осуществляются на некоммерческой основе. Полная версия статьи выставляется на сайте журнала в свободном доступе, а также в различных электронных библиотеках. Рассылка экземпляров журнала производится редакцией только по подписке.

По поводу приобретения отдельных номеров журнала необходимо обращаться в ООО «Позитив-НБ» по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 34а, Научная библиотека ТГУ, цокольный этаж. Тел./факс: (3822)-53-40-74. E-mail: pozitiv@sun.tsu.ru

Scientific journal “Tomsk State University Journal of Chemistry” is a profile scientific periodical. In 2014 was separated from general scientific journal “Tomsk State University Journal” and became an independent periodical. “Tomsk State University Journal of Chemistry” is the first profile journal in chemistry and is aimed to increase the publication activity of Tomsk and other region’s researchers.

Scientific journal accepts for publication papers, devoted to the basic areas of chemical science, investigating composition and characteristics of substances, chemical ability for reactions and transformation of solid-phase materials.

The main sections of the journal: Synthesis and properties of substances and materials; Physicochemical regularities of processes; Structure and properties of compounds; theoretical and applied chemistry; Chemical engineering; Biochemical properties of inorganic and organic compounds. *Rubrics:* Discussions; Upcoming events; Promotion of research works; Methods of teaching chemistry in higher educational institutions.

All articles, coming to the editorial board of scientific journal “Tomsk State University Journal of Chemistry”, are subject to obligatory peer review. Editorial board accepts articles from Russian and foreign authors in Russian or English language. Periodicity of publication – quarterly. Term of publication – from half a year after coming of materials. All articles in the journal (including PhD students) are published on non-profit base. Full version of the article is shared on the journal’s site, and in different e-libraries. Editorial board sends out the hard copies of the journal only on the base of subscription.

To buy separate issues of the journal apply to “Pozitiv-NB” Ltd. Address: Tomsk, Lenina ave. 34a, TSU scientific library, ground floor. Tel./Fax: (3822)-53-40-74. E-mail: pozitiv@sun.tsu.ru