МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук»
(ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН)

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК -
ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФИЦ КНЦ СО РАН

(ИХХТ СО РАН)

НАУЧНЫЕ ИТОГИ 2020

Красноярск 2021

Печатается по решению Ученого совета ИХХТ СО РАН.
Подготовлено на основании отчета о научной и научно-организационной деятельности за 2020 год, утвержденного Ученым советом 24 декабря 2020 г.

Адрес: Россия, 660036, г.Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24
Телефоны: (391) 205 19 50; (391) 205 19 24
Факс: (391) 249 41 08
Электронная почта: chem@icct.ru; sekr@icct.ru
Web-page: http://www.icct.ru

СОДЕРЖАНИЕ

СВЕДЕНИЯ ОБ ИНСТИТУТЕ, НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ	5
НАУЧНЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ	6
РУКОВОДСТВО ИНСТИТУТА	7
УЧЕНЫЙ СОВЕТ	7
ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ПРОЕКТАМ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ	8
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ПРОЕКТАМ ПРОГРАММЫ ФНИ ГОСУДАРСТВЕННЫХ АКАДЕМИЙ НАУК за период 2013-2020 годы	14
ЗАКОНЧЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ	20
ПРОЕКТЫ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ	24
Проект V.44.1.7. Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования новых соединений с заданными свойствами, включая комплексы и кластеры благородных металлов и мезопористые материалы	25
Проект V.45.3.3. Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами	44
Проект V.46.1.1. Физико-химические исследования поверхности и межфазных процессов, развитие научных основ высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологичных материалов	79
Проект V.46.4.2. Фундаментальные основы процессов глубокой переработки альтернативного органического сырья (биомасса, торф, ископаемые угли) с получением биологически активных соединений и сорбентов для медицины и ветеринарии, гуминовых веществ и органоминеральных удобрений для сельского хозяйства	117
Проект V.46.4.3. Комплексная переработка возобновляемого органического сырья, включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды	148
ПРОЕКТЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ	177
ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РНФ	178
ПРОЕКТЫ ПО ГРАНТАМ РФФИ	188

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	206
МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО	207
СВЯЗИ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКОЙ	208
Договоры о сотрудничестве	208
Научно-образовательные центры	209
Базовые кафедры	214
Совместные лаборатории	215
Научная школа	217
Базовая школа РАН	217
Популяризация научных знаний	217
Сведения об исследователях, осуществляющих преподавательскую деятельность	219
СВЯЗИ С НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИМИ ИНСТИТУТАМИ	220
СВЯЗИ С ПРОМЫШЛЕННЫМИ ПРЕДПРИЯТИЯМИ	221
КОНФЕРЕНЦИИ, НАУЧНЫЕ СЕМИНАРЫ, ШКОЛЫ	221
ПРИБОРНЫЙ ПАРК	223
ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ УЧЕНОГО СОВЕТА	225
ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА	226
АСПИРАНТУРА	226
УЧАСТИЕ В СОВЕТАХ, ЭКСПЕРТНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ	227
ЧЛЕНСТВО В РЕДКОЛЛЕГИЯХ ЖУРНАЛОВ	228
ПРЕМИИ И НАГРАДЫ	229
ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННАЯ РАБОТА	229
ЕЖЕГОДНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ	230
Проекты государственного задания	230
Проекты дополнительного финансирования	230
Сведения о кадровом составе	234
Наукометрические показатели	234
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 2020	235

СВЕДЕНИЯ ОБ ИНСТИТУТЕ, НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

ИХХТ СО РАН (далее Институт) организован Постановлениями Совета Министров РСФСР № 91 от 19.02.1980, Президиума АН № 315 от 20.03.1980, и Президиума СО АН № 452 от 12.12.1980. Приказом Федерального агентства научных организаций (ФАНО России) № 73 от 21.02.2016 реорганизован в форме присоединения к Федеральному государственному бюджетному научному учреждению «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН) как обособленное подразделение. Осуществляет свою деятельность в соответствии с Уставом ФИЦ КНЦ СО РАН, утвержденным Приказом Министерства науки и высшего образования от 25 июля 2018 года № 387 и Положением об Институте химии и химической технологии СО РАН – обособленном подразделении ФИЦ КНЦ СО РАН, утвержденного директором ФИЦ КНЦ СО РАН 15.10.2018 г.

Научно-методическое руководство деятельностью Института осуществляет РАН в части формирования программы развития Института, формирования государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) и осуществления оценки научной деятельности. Институт входит в состав Объединенного Ученого совета по химическим наукам СО РАН.

Институт обладает квалифицированными научными и инженерно-техническими кадрами. По состоянию на 01.01.2020 г. численность работников Института составляет 200 человек, в т.ч. 106 научных сотрудника, из них 16 докторов, 65 кандидатов наук. В аспирантуре ФИЦ КНЦ СО РАН по специальностям Института обучается за счет бюджетных средств 17 аспирантов.

Институт проводит фундаментальные исследования в соответствии с утвержденным планом научно-исследовательских работ, включающим 5 базовых проектов, в рамках трех программ фундаментальных исследований СО РАН по Программам фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Проводимые работы соответствуют приоритетным направлениям науки, технологий и техники, перечню критических технологий РФ (Указ Президента РФ от 07.07.2011 г. № 899), тематика работ отвечает приоритетным направлениям Стратегии НТР РФ, утвержденной Указом Президента РФ от 1 декабря 2016 г. № 642.

Научные направления деятельности:

- **физико-химические основы новых экологически безопасных металлургических и химико-технологических процессов комплексного извлечения целевых продуктов из поликомпонентного сырья;**
- **физико-химические основы процессов глубокой переработки природного органического сырья, включая растительную биомассу и бурые угли.**

НАУЧНЫЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЯ

- **Лаборатория гидрометаллургических процессов**

(заведующий лабораторией д.х.н. В.И. Кузьмин)

Исследования физико-химических закономерностей поверхностных явлений и гетерофазных химических превращений, создание процессов и комбинированных методов переработки минерального, техногенного и вторичного сырья.

- **Лаборатория каталитических превращений возобновляемых ресурсов**

(заведующий лабораторией д.х.н., проф. РАН О.П. Таран)

Разработка новых подходов и научных основ приготовления эффективных катализаторов с наночастицами переходных металлов, нанесенных на пористые подложки; разработка новых методов приготовления пористых углеродных материалов из природных графитов, антрацитов и растительных полимеров.

- **Лаборатория каталитических превращений малых молекул**

(заведующий лабораторией д.х.н., проф. А.Г. Аншиц)

Разработка новых химико-технологических процессов утилизации отходов угольных электростанций, включающих комплексное извлечение из энергетических зол переменного состава микросферических продуктов постоянного состава и морфологии; разработка научных основ получения новых функциональных материалов с заданными свойствами для различных областей применения, в том числе катализаторов окислительного превращения углеводородного сырья; микросферических стеклокристаллических мембран; высокоэффективных сорбентов; высокопрочных композитных материалов.

- **Лаборатория минеральных ресурсов**

(заведующий лабораторией д.т.н. А.Г. Михайлов)

Фундаментальные исследования вещественного и структурного преобразования в природных и техногенных массивах горных пород; развитие научных основ технологических систем геотехнологической подготовки и разработки месторождений полезных ископаемых; исследование закономерностей разрушения пород взрывом; изучение физико-химических основ обогащения руд цветных, редких и благородных металлов; синтез и испытание новых реагентов.

- **Лаборатория молекулярной спектроскопии и анализа**

(заведующий лабораторией д.х.н., проф. А.И. Рубайло)

Использование совокупности физико-химических и квантово-химических методов для изучения строения, природы химической связи, реакционной способности и механизма реакций новых соединений и материалов.

- **Лаборатория химии природного органического сырья**

(заведующий лабораторией д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов)

Создание новых принципов и методов глубокой переработки возобновляемой древесной биомассы и ископаемых углей в ценные органические продукты и новые материалы на основе комбинирования каталитических, термохимических и экстракционных процессов.

- **Лаборатория физико-химических методов исследования материалов**

(заведующий лабораторией д.х.н. Н.В. Чесноков)

Получение и изучение свойств новых материалов. Аналитическое сопровождение научных исследований института, инструментальный элементный анализ и фазовый анализ минеральных проб и растворов, электронная микроскопия.

РУКОВОДСТВО ИНСТИТУТА

Директор д.х.н., проф. РАН Таран Оксана Павловна

Заместители директора по научной работе:

д.х.н. Кузьмин Владимир Иванович

д.х.н. Чесноков Николай Васильевич

Руководители научных направлений ФИЦ КНЦ СО РАН:

д.х.н., проф. Аншиц Александр Георгиевич

д.х.н., проф. Кузнецов Борис Николаевич

Заместитель директора по общим вопросам Мостовой Александр Викторович

Ученый секретарь к.х.н. Зайцева Юлия Николаевна

УЧЕНЫЙ СОВЕТ

Ученый совет избран на Общем собрании научных работников ИХХТ СО РАН 18.09.2020 г. и утвержден приказом ФИЦ КНЦ СО РАН №153 а/х от 02.11.2020 г. в составе**:**

1. Таран Оксана Павловна, д.х.н., проф. РАН, председатель Ученого совета
2. Зайцева Юлия Николаевна, к.х.н., секретарь Ученого Совета
3. Аншиц Александр Георгиевич, д.х.н., проф.
4. Бурмакина Галина Вениаминовна, д.х.н.
5. Калякин Сергей Николаевич, к.х.н.
6. Кузнецов Борис Николаевич, д.х.н., проф.
7. Кузьмин Владимир Иванович, д.х.н.
8. Маляр Юрий Николаевич, к.х.н.
9. Михайлов Александр Геннадьевич, д.т.н.
10. Михлин Юрий Леонидович, д.х.н., проф.
11. Рубайло Анатолий Иосифович, д.х.н., проф.
12. Тарабанько Валерий Евгеньевич, д.х.н., проф.
13. Фоменко Елена Викторовна, к.х.н.
14. Чесноков Николай Васильевич, д.х.н.
15. Шабанов Василий Филиппович, акад. РАН
16. Шор Елена Александровна, к.х.н.

ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
ПО ПРОЕКТАМ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ

Молекула CO на поверхности биметаллических Pd/Pt нанокластеров

С использованием специальных квантовомеханических DFT моделей наиболее вероятных структур Pd/Pt наночастиц определены особенности адсорбции молекулы зонда CO на наноструктурированной поверхности биметаллических и монометаллических кластеров на примере частиц $Pd_{38-x}Pt_x$ (x=0, 9, 12, 19, 26, 29, 38). В зависимости от состава кластера и позиции на его поверхности энергии связи CO стабильных стационарных поверхностных структур варьируются в интервале 127–228 кДж/моль. Для кластеров с небольшой долей атомов Pt ($D^{Pt} < 0.5$) предпочтительна локализация в ямочных позициях ***2*** (E = 205–207 кДж/моль). Для кластеров с D^{Pt} в интервале 0.5-0.7 предпочтительна терминальная адсорбция CO на атомах Pt в позициях ***3*** (E = 221–228 кДж/моль). При D^{Pt} выше 0.7 предпочтительна мостиковая локализация молекулы CO (позиции ***4***, E = 214–218 кДж/моль). При $D^{Pt}<0.5$ наименьшая энергия рассчитана для CO поверх атомов Pd (позиции ***7***, E = 127–152 кДж/моль), при D_{Pt}=0.5-0.7 в позициях ***3*** на атомах Pd (E = 144–154 кДж/моль), при D^{Pt} = 1 – в ямочной позиции ***9*** (E = 155 кДж/моль). Изменение D^{Pt} приводит к существенным изменениям относительных энергий связи для CO на различных центрах локализации и позволяет регулировать их реакционные характеристики. Предсказаны изменения частот валентных колебаний ν_1(CO) в зависимости от типа поверхностной локализации и D^{Pt}.

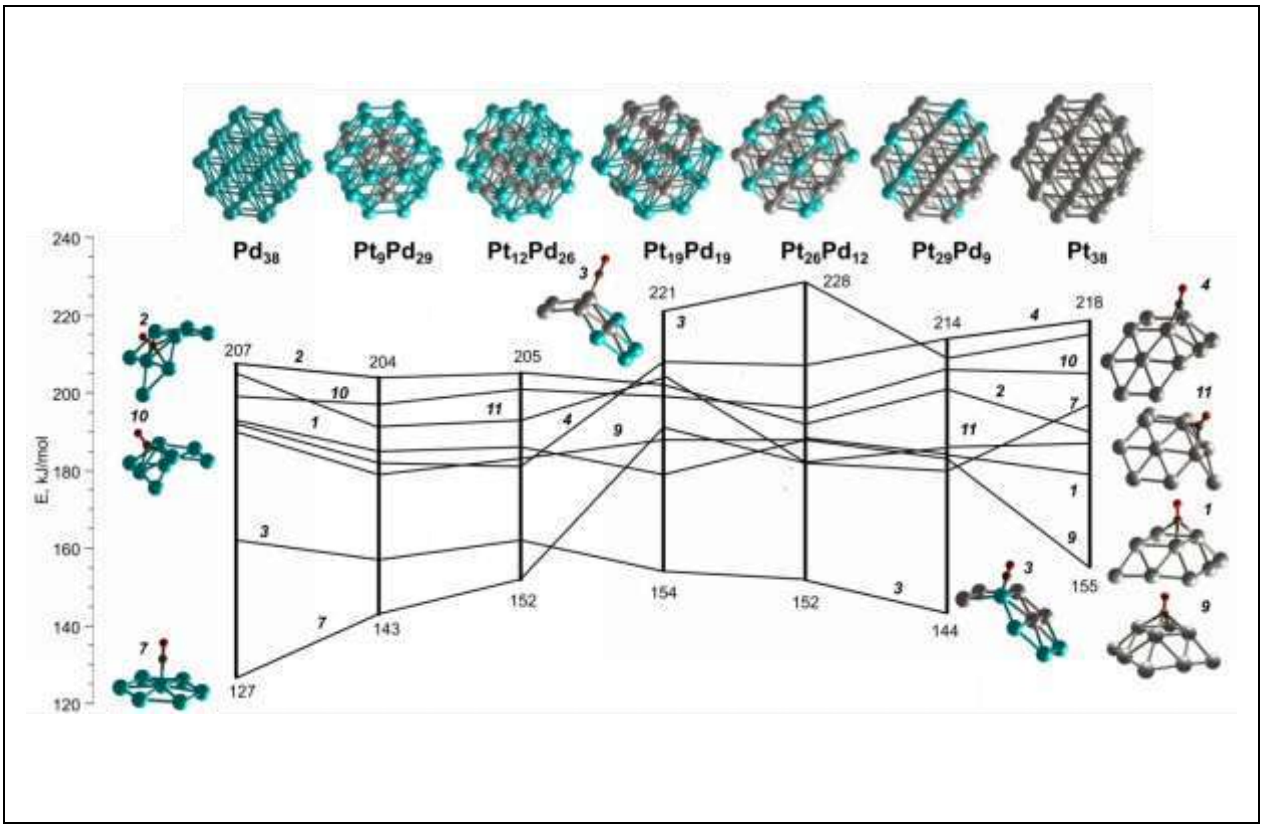


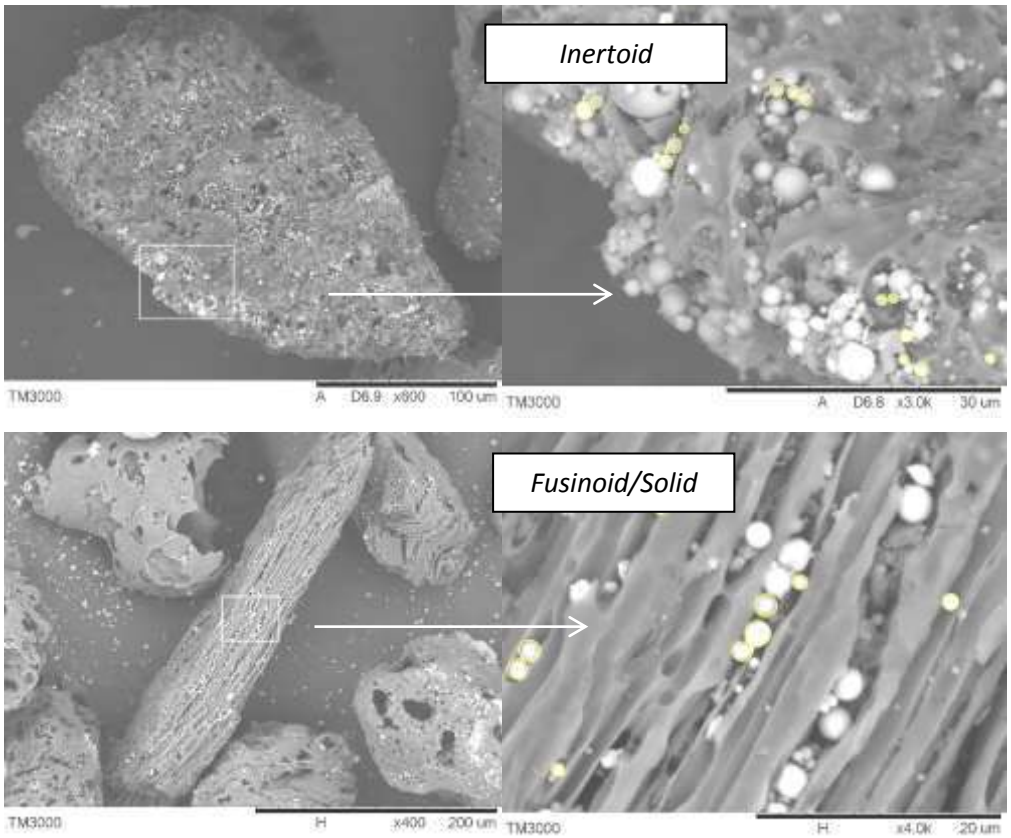
Рисунок 1 – Энергия связи CO на различных центрах локализации поверхности кластеров $Pd_{38-x}Pt_x$ (x=0, 9, 12, 19, 26, 29, 38)

Авторы: д.х.н. В.А. Наслузов, к.х.н. С.С.Лалетина, к.х.н. Е.А. Шор, к.х.н. А.М. Шор

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.45.3.3.

Минеральные прекурсоры микросфер PM_{1-2} углеродных частиц энергетических зол

Впервые выполнено систематическое исследование брутто-составов индивидуальных микросфер размером 1–2 μm, локализованных в несгоревших угольных частицах (рисунок). Установлена характерная взаимосвязь между составом микросфер, структурой углеродной матрицы и мацерально-минеральным составом исходного угля; определены минеральные прекурсоры экологически опасных зольных частиц-аэрозолей и маршруты их образования.



СЭМ-снимки углеродных частиц различных морфологических типов

Показано, что образование микросфер происходит из аутигенных минералов в пористой структуре углеродной частицы. Минеральными прекурсорами основной части PM_{1-2} являются изоморфные смеси смешанослойных минералов ряда «иллит – монтмориллонит» с различной степенью катионного замещения железом и включающие Fe^{3+} в межслоевые позиции. Параметром, контролирующим размер микросфер, является величина внутренних пор, каналов и полостей углеродной матрицы, которые образуются во время удаления летучих веществ в процессе сжигания угля. Формирование углеродных частиц морфологического типа *Inertoid* с ячеистой структурой происходит из мацерала семифюзинит, а *Fusinoid/Solid* с канальной структурой – из мацерала фюзинит. Локализация дисперсных микросфер внутри углеродных частиц положительно сказывается на сокращении выбросов зольных частиц-аэрозолей.

Публикации:

Fomenko E.V., Yumashev V.V., Kukhtetskiy S.V., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. Composition and Mineral Precursors of PM_{1-2} Microspheres Located in Coal Char Particles with Different Morphology // Energy and Fuels. – 2020. – V. 34. – I. 7. – P. 8848-8856. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01345

Авторы: к.х.н. Е.В. Фоменко, В.В.Юмашев, к.т.н. А.М. Жижаев, д.х.н. А.Г. Аншиц

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.45.3.3.

Разработка эффективных потенциалов He и Ne для моделирования диффузионных процессов в силикатных матрицах

Выполнена *ab initio* параметризация эффективных потенциалов атомов He и Ne в кремнеземе, предназначенных для молекулярно-динамического моделирования процессов растворения и диффузии легких инертных газов в силикатных матрицах. В качестве атомной конфигурации использовалась структура $H_{12}Si_{12}O_{30}$ (*double-six ring - D6R*), моделирующая атомное окружение растворенного атома инертного газа (рисунок 1).

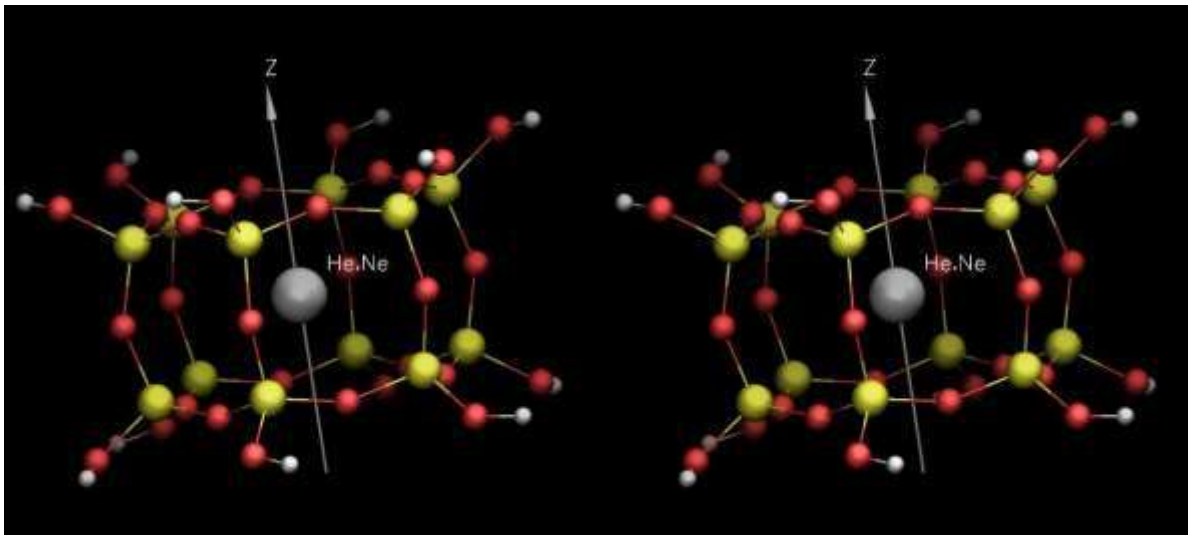


Рисунок 1 - Перекрестная стереопара атомной конфигурации *D6R*

Для тестирования потенциалов была рассчитана растворимость He и Ne в кварцевом стекле в широком диапазоне температур 260–1500 K. Рассчитанные значения растворимости хорошо совпадают с экспериментальными данными (рисунок 2), что подтверждает применимость разработанных потенциалов для решения широкого спектра задач, связанных с моделированием диффузионных процессов в различных силикатных структурах.

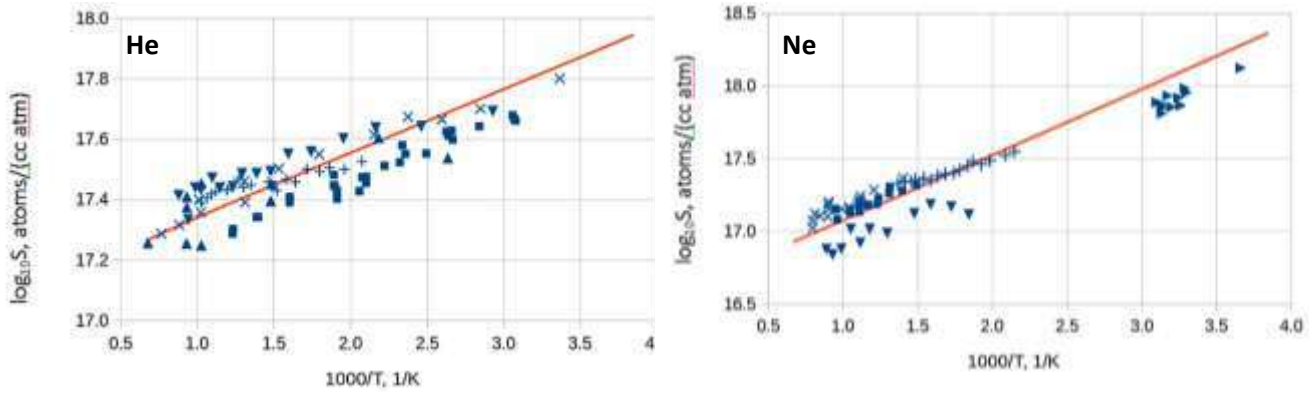


Рисунок 2 - Температурные зависимости растворимости He и Ne в кварцевом стекле: линия – расчетные данные, точки – эксперимент

Публикации: Kukhtetskiy S.V., Fomenko E.V., Rogovenko E.S., Anshits A.G. Ab initio parameterization and testing of He and Ne effective potentials in silica // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – V. 546. – 120282. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120282

Авторы: к.ф.-м.н. С.В. Кухтецкий, к.х.н. Е.В. Фоменко, Е.С. Роговенко, д.х.н.А.Г. Аншиц

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.45.3.3.

Получение пековых веществ сольволизной переработкой каменного угля

Изучены сольволизные превращения спекающегося угля в растворителях - остаточных фракциях продуктов нефте- и углепереработки и их смесях. Установлено, что в среде фракций, содержащих поликонденсированные ароматические углеводороды и гетероциклические соединения, высокие выходы хинолин-растворимых веществ достигаются при температурах 350-380 ^{o}C (рис.1). Эффективное растворение угля реализуется вследствие жидкофазного состояния растворителя и способности угля пластифицироваться при температуре реакции.

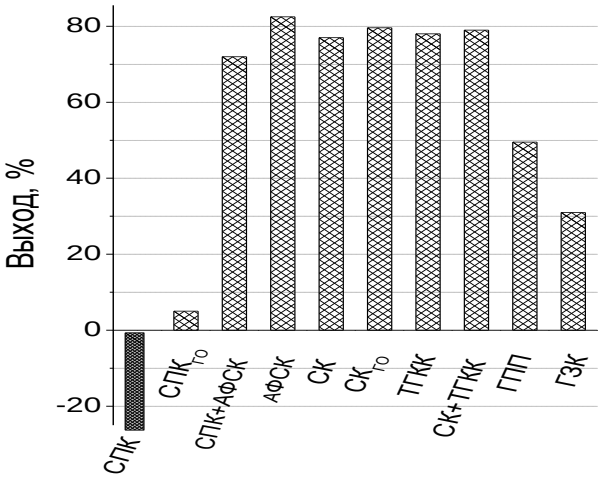


Рисунок 1 - Выход хинолин-растворимых веществ в различных растворителях 380 ^{o}C

На основе смесей остаточных фракций процессов переработки нефти и угля предложены гидрооблагороженные и компаундные растворители, обеспечивающие повышение выхода и качества хинолин-растворимых продуктов (табл.1). При комнатной температуре это твердые пекоподобные вещества полиароматической природы со свойствами, близкими к промышленным пекам. Установлено уменьшение концентрации бенз(а)пирена в пековых продуктах вследствие его химических превращений в условиях сольволиза.

Таблица - Характеристика свойств продуктов, полученных при превращении угля в среде различных растворителей

Растворитель	Содержание нерастворимых (масс.%)		Концентрация бенз(а)пирена, мг/г	Температура размягчения, °С
	в толуоле	в хинолине		
Смола полукоксования, СПК	-	55,0	0,05	не размягчается
СПК гидрооблагороженная, СПК$_{ГО}$	50,8	30,0	0,05	110
Смола коксования, СК	35,6	8,2	4,92	86
Антраценовая фракция, АФСК	26,0	7,1	2,16	78
Тяжелый газойль каткрекинга,ТГКК	22,4	7,9	0,29	88
Газойль пиролизного производства, ГПП	33,0	15,0	0,40	127
Компаундные растворители				
СПК + АФСК	30,9	8,8	1,18	125
СК + ТГКК	27,0	7,1	1,84	82
АФСК + ТГКК	26,3	5,7	1,18	104

Публикации:

Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kuznetsova L.I. *Solvolysis of Bituminous Coal in Coal - and Petroleum Derived Commercial Solvent*s // ACS Omega. 2020. - V.5, Is.24. - P 14384-14393.

Kuznetsov P.N, Perminov N.V., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Kolesnikova S.M., Kamenskii E.S., Pavlenko N.I. Thermal Dissolution of Different-Ranked Coals in Tetralin and the Anthracene Fraction of Coking Tar // Solid Fuel Chemistry. 2020. V. 54,Is. 2. - P.61-68.

Авторы: д.х.н. П.Н. Кузнецов, Е.С. Каменский, к.х.н. Л.И. Кузнецова
Исследования выполнены совместно с ИНиГ СФУ.

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.1.1.

Строение и свойства пористых углеродных материалов из древесной коры

Разработаны подходы, позволяющие комплексно решить задачу утилизации отходов древесной коры с получением углеродных сорбентов медицинского назначения и углеродных материалов для хранения энергии.

Интеграция стадий карбонизации коры и последующей термощелочной активации KOH позволила получить из коры сосны и берёзы нанопористые углеродные материалы, сорбционная ёмкостью по токсинам которых в 2,7 раза превышает ёмкость промышленного активированного угля медицинского назначения. Установлено, что различие в анатомическом составе и строении коры пихты и осины играет важную роль в формировании структуры и электрохимических свойств пористых углеродных материалов на их основе. Максимальная удельная ёмкость полученных углеродных материалов (до 450 Ф/г) выше по сравнению с известными марками углеродов (65-254 Ф/г), применяемых в суперконденсаторах.

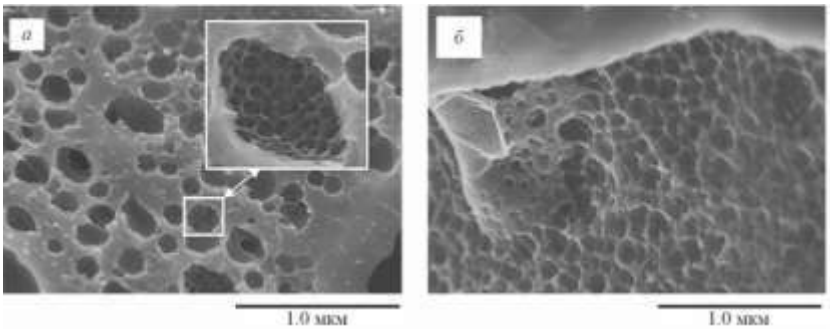


Рисунок 1 - СЭМ-изображения образцов, полученных щелочной активацией луба березы,предварительно карбонизованного при 300 (а) и 500°С (б)

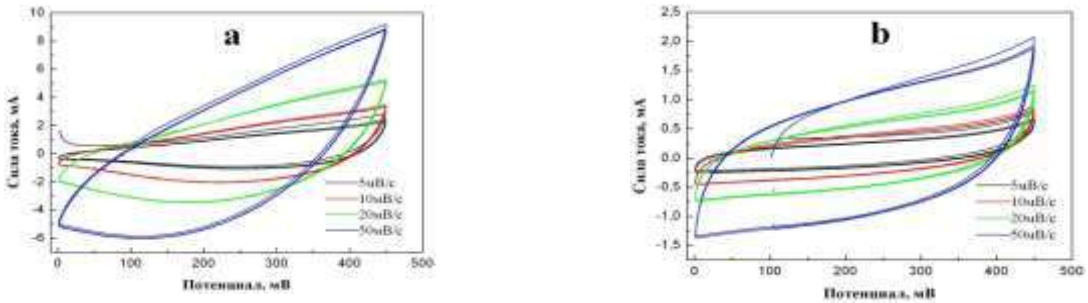


Рисунок 2 – Кривые ЦВА для карбонизированной коры осины (а) и пихты (б), снятые в электролите 3М KOH при различных скоростях развертки

Публикации:

- Tsyganova S.I., Mazurova E.V., Bondarenko G.N., Fitisova O.Yu., Skvortsova G.P. // Biomass and Bioenergy. 2020. V. 142:105759. (Q1)
- Цыганова С.И., Романченко А.С., Фетисова О.Ю., Бондаренко Г.Н., Скворцова Г.П., Королькова И.В., Таран О.П. //Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93(5). С 662–669.
- Микова Н.М., Иванов И.П., Фетисова О.Ю., Кузнецов Б.Н. // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93(9). С. 1349–1358.

Авторы: к.х.н. С.И. Цыганова, к.х.н. О.Ю.Фетисова, к.т.н. И.П. Иванов, к.х.н. Н.М. Микова, д.х.н. Б.Н. Кузнецов, д.х.н. О.П. Таран

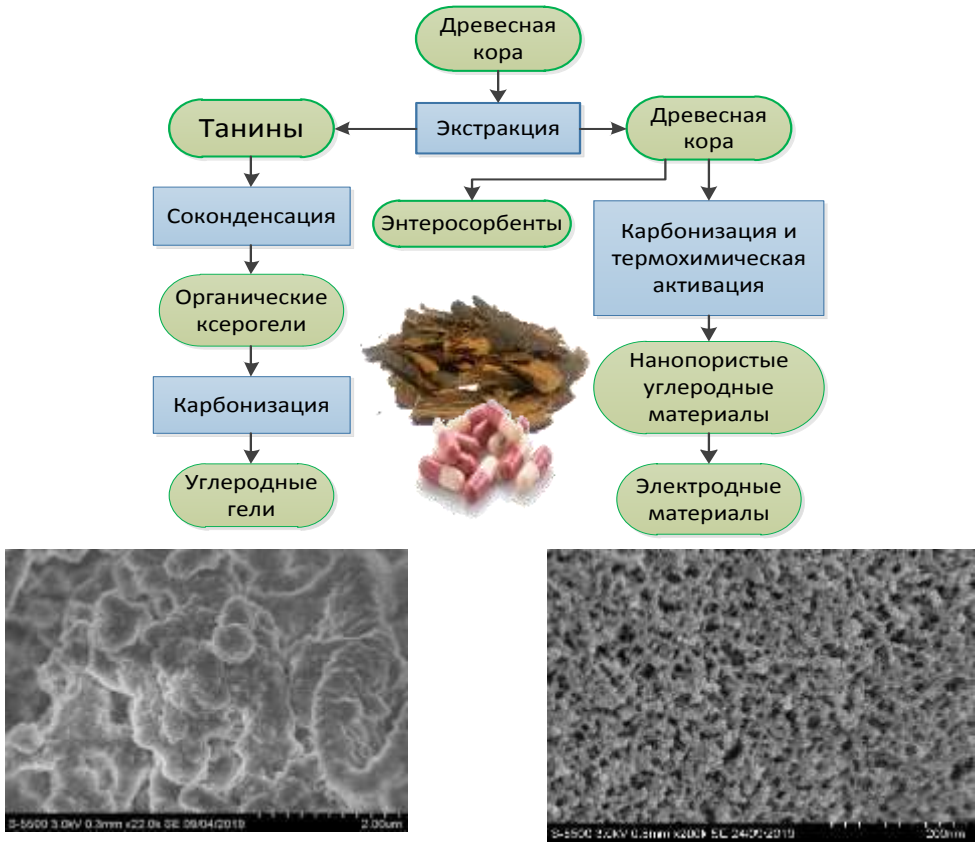
Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.3.2.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
ПО ПРОЕКТАМ ПРОГРАММЫ ФНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫХ АКАДЕМИЙ НАУК
за период 2013-2020 годы

Новые методы получения пористых материалов различного назначения из отходов древесной коры

Разработанные новые подходы к получению пористых материалов из древесной коры основанные на интеграции методов экстракционного извлечения полифенолов (танинов) для синтеза пористых органических, углеродных гелей с уникальными свойствами и последующей переработки проэкстрагированной коры с получением эффективных энтеросорбентов, нанопористых углеродных сорбентов, пористых электродных материалов.

Установлена возможность использования органических ксерогелей в качестве термоизоляционных и огнезащитных материалов, а углеродных аэрогелей – как эффективных сорбентов. Полученные из проэкстрагированной коры энтеросорбенты для лечения и профилактики желудочно-кишечных заболеваний, превышают по своей эффективности промышленные энтеросорбенты Полифепан, Фильтрум, активированный уголь. Сорбционная емкость полученных нанопористых углеродных материалов в 2-3 раза выше, чем промышленного активированного угля. Углеродные материалы, полученные карбонизацией коры с примесями металлов, имеют удельную электрическую емкость, превышающую емкость известных марок углерода, применяемых в суперконденсаторах.



ТФ органический ксерогель

ТФ углеродный ксерогель

СЭМ-изображения образцов органического и углеродного танин-формальдегидных гелей.

Публикации:

- Grishechko L.I., Amaral-Labat G. et.al. Industrial Crops and Products. 41 (2013) 347-355. (Q1)
- Amaral-Labat G., Kuznetsov B.N. et.al. Biomass and bioenergy, 56 (2013), 437-445. (Q1)
- Grishechko L.I., Amaral-Labat G. et.al. RSC Advances, 6 (2016), 65698-65708. (Q2)
- Mikova N. M., et.al. Russian Journal of Applied Chemistry, 92 (10) (2019), 1410−1419.
- Tsyganova S.I., Mazurova E.V., et.al. Biomass and Bioenergy. 142 (2020), 105759. (Q1)
- Цыганова С.И., Романченко А.С., Фетисова О.Ю., Бондаренко Г.Н., Скворцова Г.П., Королькова И.В., Таран О.П. Журнал прикладной химии, 93 (2020), 5, 662-669.

Авторы: д.х.н. Б.Н. Кузнецов, д.х.н. Н.В. Чесноков, д.х.н. О.П.Таран, к.х.н. С.И. Цыганова, к.х.н. Н.М. Микова

Исследования выполнены в рамках базовых проектов V.46.4.2 и V.46.4.3

Жидкие интермедиаты в неклассическом механизме на примере реакций восстановления хлорокомплексов золота и платины

В реакциях восстановления хлорокомплексов золота, платины сульфид- и цитрат ионами в водных растворах обнаружена серия промежуточных продуктов субмикро- и наноразмеров, которые представляют собой флуктуации концентрации пересыщенных растворов («плотные капли»), и их агрегаты, участвующие в неклассическом («двухстадийном») механизме нуклеации и кристаллизации.

Жидкие интермедиаты обладают особыми свойствами, в частности, повышенной адгезией к твердым подложкам, что можно использовать в синтезе различных наноматериалов, и могут переносить благородные металлы в природных флюидах, в т.ч. при рудообразовании.

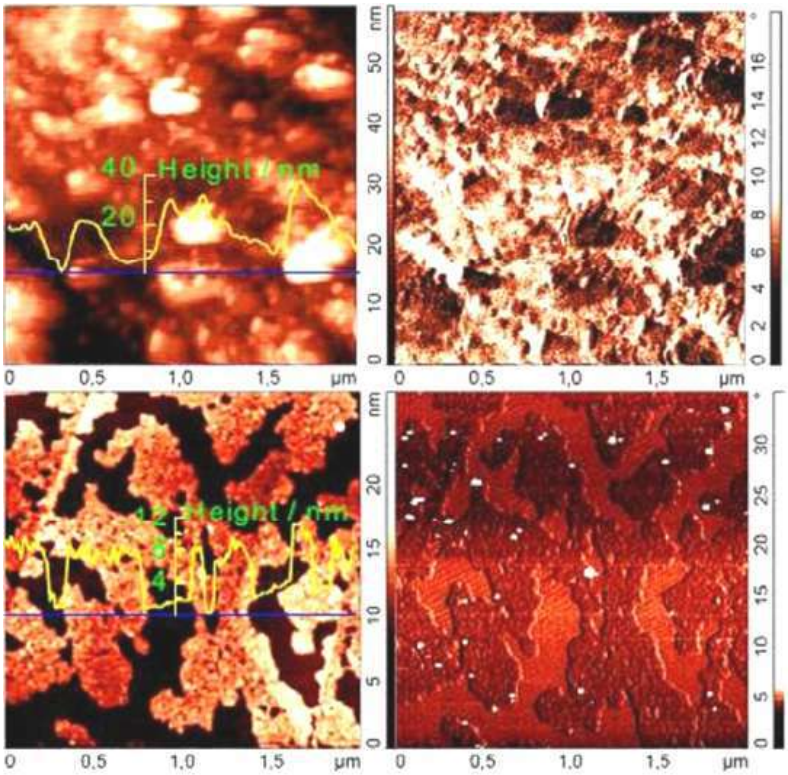


Рисунок - Рельеф и фазовое изображение АСМ продуктов реакции для соотношения $Na_2S/HAuCl_4$ равного 3, полученные in situ через 2 часа после смешивания реагентов (верхний ряд) и ex situ (после высушивания раствора) на высокоориентированном пирографите (нижний ряд)

Публикации:

- Лихацкий М.Н., Карачаров А.А., Романченко А.С., Михлин Ю.Л. // Журнал структурной химии. В песати
- Vorobyev S., Likhatski M., Romanchenko A., Maksimov N., Zharkov S., Krylov A., Mikhlin Yu. // Minerals. 2018. V.8. Issue 8. (Q2)
- Romanchenko A., Likhatski M., Mikhlin Yu. // Minerals. 2018. V.8. Issue12. (Q2)
- Likhatski M., Karacharov A., Kondrasenko A., Mikhlin Yu. // Faraday Discuss. 2015. V.179.(Q2)
- Mikhlin Yu.L., Karacharov A.A., Likhatski M.N., Podlipskaya T., Zizak I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. (Q1)

Авторы: к.х.н. М.Н. Лихацкий, к.х.н. А.А. Карачаров, к.х.н. А.С. Романченко, к.х.н. С.А. Воробьев, д.х.н. Ю.Л. Михлин

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.1.1

Теоретическое изучение роли двойного электрического слоя при гидролизе целлюлозы на твёрдых кислотных катализаторах

Теоретически рассмотрена возможность гидролиза целлюлозы за счет диффузного слоя твердых кислотных катализаторов. Протонирование субстрата диффузными протонами не требует прямого контакта твердых поверхностей. Вычисленная концентрация протонов на расстоянии ≈ 1 нм от сульфокислотного катализатора достаточна для гидролиза целлюлозы. Протонированная целлюлоза электростатически притягивается к поверхности диссоциировавшего катализатора. Энергия такого притяжения к сульфокислотному катализатору достаточна для сохранения постоянного контакта реагирующих частиц.

Описанный процесс происходит у внешней поверхности катализатора, но его внутренний объем также представляет интерес. Была рассмотрена модель диффузного слоя в цилиндрических порах и у внешней поверхности гелеобразной кислоты. Вблизи внешней поверхности геля-кислоты модель предсказывает низкую концентрацию протонов по сравнению с кислотами, обладающими жестким непроницаемым скелетом (например, сульфоуглями). Таким образом, применение гелеобразных кислот для гидролиза целлюлозы представляется нецелесообразным.

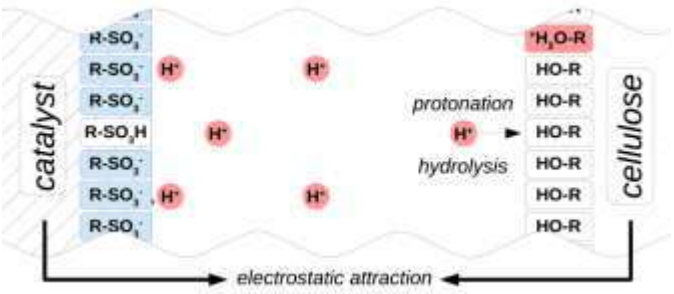


Рисунок 1 – Схема гидролиза твердой целлюлозы на твердом кислотном катализаторе с участием двойного электрического слоя. Протоны катализатора образуют диффузный слой и атакуют целлюлозу без прямого контакта поверхностей. Протонированная целлюлоза притягивается к полианиону катализатора.

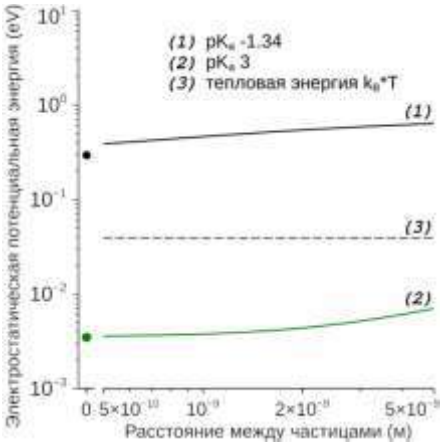


Рисунок 2 – Вычисленная зависимость потенциальной энергии притяжения от расстояния между сферическими частицами. Для сульфонового катализатора (pK -1,34) эта энергия превышает энергию теплового движения.

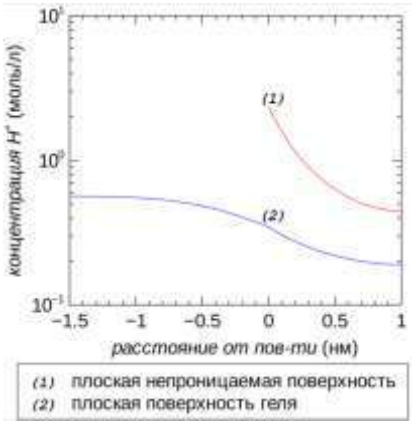


Рисунок 3 – Сравнение рассчитанных профилей концентрации протонов в диффузном слое для плоской непроницаемой поверхности твердой кислоты и для гелеобразной кислоты с плоской поверхностью.

Публикации

– Tarabanko N., Tarabanko V.E., Kukhtetskiy S.V., Taran O.P. Electrical double layer as a model of interaction between cellulose and solid acid catalysts of hydrolysis // ChemPhysChem, 2019 Vol. 20, P.706-718. (Q1)

– Tarabanko N., Tarabanko V.E., Taran O.P. Unidimensional Approximation of the Diffuse Electrical Layer in the Inner Volume of Solid Electrolyte Grains in the Absence of Background Ions // ChemPhysChem, 2020 Vol. 21, P.1925-1933. (Q1)

Авторы: к.х.н. Н.В. Тарабанько, д.х.н. В.Е. Тарабанько, к.ф.-м.н. С.В. Кухтецкий, д.х.н. О.П. Таран

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.4.3.

Новые методы синтеза биологически активных производных бетулина и исследование их комплексообразования с циклодекстринами

Разработаны новые методы синтеза биологически активных производных бетулина, в отличие от традиционных, исключающие трудоемкую стадию выделения бетулина из бересты и использование экологически опасных растворителей. Одностадийные методы синтеза диацетата бетулина, дипропионата бетулина основаны на ацилировании измельченной бересты кислотами, а бетулоновой кислоты - на окислении бересты.

Новые методы синтеза дибензоата, дифталата, дисукцината бетулина, 3-бензоата аллобетулина, 3-фталата аллобетулина и 3-сукцината аллобетулина основаны на этерификации бетулина расплавами соответствующих кислот. Установлено, что дипропионат бетулинола проявляет противоопухолевые свойства.

Впервые исследовано комплексообразование ряда производных бетулина с β-, (2-гидроксипропил)-β- и (2-гидроксипропил)-γ-циклодекстринами (ЦД), (рис.1). Предложен подход по совместному использованию метода растворимости и капиллярного электрофореза (КЭ) для определения констант устойчивости циклодекстриновых комплексов нерастворимых в воде соединений. Полученные результаты важны при оптимизации процессов микрокапсулирования производных бетулина с применением циклодекстринов за счет образования супрамолекулярных комплексов (комплексов «хозяин-гость») для повышения растворимости и биодоступности этих фармакологически активных соединений.

Предложена уникальная стратегия анализа проб неизвестного состава методом КЭ. Для реализации стратегии разработан не имеющий аналогов набор инструментов ElphoSeparation и развиты теоретические представления, касающиеся оптимизации разделения аналитов методом КЭ.

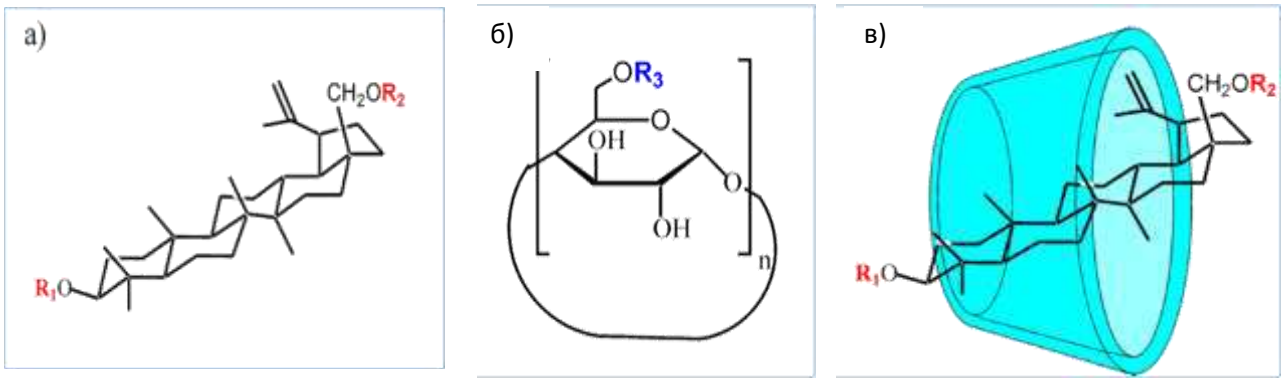


Рисунок 1 - Структурные формулы исследованных эфирных производных бетулина (а), ЦД (б) и возможная схема супрамолекулярного комплекса производных бетулина с ЦД (в). R_1, R_2 = COC_6H_4COOH для 3,28-ди-о-фталата бетулина, $COCH_2CH_2COOH$ для 3,28-дисукцината бетулина, SO_3Na для 3,28-дисульфата бетулина; R_1 = $COCH_3$, R_2 = SO_3Na для 3-ацетат-28-сульфата бетулина. R_3 = H или $–CH_2CHOHCH_3$. n = 7 для β-ЦД и 8 для ГП-γ-ЦД

Публикации:

- Levdansky V.A., Levdansky A.V., Kuznetsov B.N. // Chem. Nat. Compd. 2016. V. 52, №4, P. 766-768.
- Levdansky V.A., Levdansky A.V., Kuznetsov B.N. // Chem. Nat. Compd. 2017. V. 53, № 2. P. 310-311.
- Levdansky A.V., Kondrasenko A.A. et.al. // Chem. Nat. Compd. 2018. V. 54, № 4. P. 806-807.
- Kuznetsova S.A., Kuznetsov B.N., et.al. // Theor. Found. of Chemical Eng. 2018.V.52.N. 4. P.664-669.
- Sursyakova V.V., Levdansky V.A et.al.//Anal. Bioanal. Chem. 2020. V.412, №23. P. 5615–5625. (Q1)
- Sursyakova V.V., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. // Electrophoresis. 2020. V. 41, № 1-2. (Q2)
- Sursyakova V.V., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 112-115. (Q1)
- Sursyakova V.V., Maksimov N.G., et.al. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2018. V. 160. P. 12-18. (Q1)
- Sursyakova V.V., Burmakina G.V., et.al. // Anal. Bioanal. Chem. 2017. V.409, №4. P. 1067–1077. (Q1)

Авторы: д.*х.н. В.А.Левданский, к.х.н. В.В.Сурсякова, к.х.н. А.В.Левданский, д.х.н. С.А. Кузнецова, д.х.н. А.И.Рубайло, д.х.н. Г.В.Бурмакина, к.ф.-м.н. Н.Г.Максимов, д.х.н. Кузнецов Б.Н.*

Исследования выполнены в рамках базовых проектов V.44.1.7. и V.46.4.3.

Кислотное разложение монацита в системах с оксидами (гидроксидами) железа в гидротермальных условиях

Исследовано азотнокислое гидротермальное разложение фосфатов лантаноидов в присутствии оксидов (гидроксидов) железа(3+) при 100-220°С. Определены составы водной и твердой фаз в зависимости от времени, температуры и составов исходных продуктов. Установлено, что в области высоких температур концентрация лантаноидов в растворе максимально возрастает, а железа и фосфора снижается за счет образования нерастворимых гидроксифосфатов сложного состава (рис. 1).

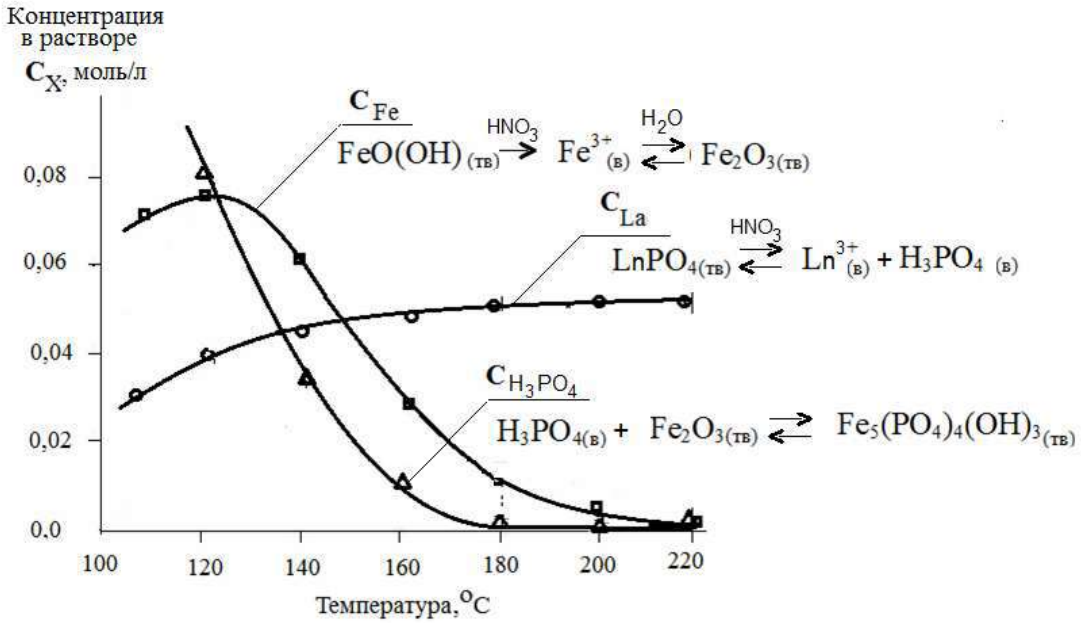


Рисунок 1 – Влияние температуры на состав водного раствора при гидротермальном азотнокислом вскрытии монацита

На основе этих данных разработана технология автоклавной переработки необогатимых железистых редкометальных руд Чуктуконского месторождения с избирательным переводом лантаноидов в раствор и отделением их от основной массы железа и фосфора. Процесс отработан на представительной пробе руды (2015-2016 гг.). Установлено, что на стадии выщелачивания для РЗМ, иттрия, урана и тория извлечение в раствор составляет 90-97% при переходе в водную фазу около 4% фосфора и 6% железа.

Публикации:

- Кузьмин В.И., Кузьмин Д.В., Гудкова Н.В и др. Изучение технологического процесса переработки редкометальных руд Чуктуконского месторождения с использованием азотнокислого автоклавного выщелачивания // Химическая технология.– 2015. - № 7. - С. 425-430.
- Kuzmin V.I., Serdyuk S.S., Lomayev V.G., Flett D.S., et. al. The Chuktukon niobium-rare earth metals deposit: Geology and investigation into the processing options of the ores // Minerals Engineering. - Volume 113, November 2017. - Pages 8-14. (Q1)
- Патент РФ №2551332 «Способ переработки железистых редкоземельных фосфатных руд». Авт.: Кузьмин В.И., Шабанов В.Ф., Кузьмин Д.В. Опубл. 20.05. 2015, Бюл. №14

Авторы: д.х.н. В.И. Кузьмин, к.х.н. Д.В. Кузьмин, к.х.н. Н.В. Гудкова

Исследования выполнены в рамках базового проекта V.46.1.1.

ЗАКОНЧЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ

Проектирование схем противоточных экстракционных каскадов разделения РЗМ с применением бинарных экстрагентов

Разработан процесс разделения РЗМ с использованием бинарных экстрагентов, их применение в противоточных экстракционных каскадах обеспечивает существенное сокращение расхода реагентов в сравнении с катионообменными.

Для бинарных эктрагентов, приготовленных на основе промышленных экстрагентов, получено физико-химическое описание процессов бинарной экстракции РЗМ в широком диапазоне составов и концентраций, данные по концентрационным константам и коэффициентам разделения элементов.

Разработана система расчетов динамического распределения РЗМ по ступеням противоточных экстракционных каскадов для экстрагентов различных типов. Система позволяет оценивать необходимое число ступеней, расход реагентов, эффективность режимов управления каскадом при оптимизации схем разделения РЗМ.

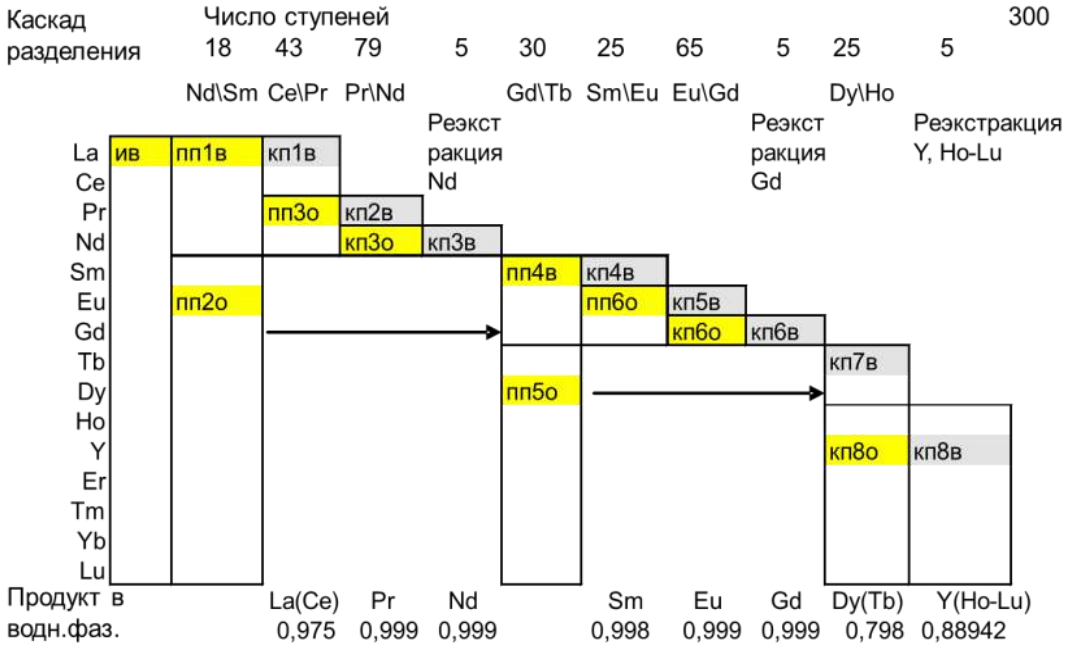


Рисунок 1 – Оптимизированная схема последовательного разделения РЗМ легкой и средней групп (промышленный концентрат карбонатов) с применением бинарных экстрагентов. ПП*в – промежуточные составы водной фазы, ПП*о – промежуточные составы орг. фазы, КП*в – конечные растворы солей индивидуальных РЗМ в водной фазе

Публикации:

- Патент РФ № 2551332 Способ переработки железистых редкоземельных фосфатных руд».
- Kalyakin S.N. et al. Binary Extraction of Lanthanides(III) Nitrates with Carboxylates and Dialkylphosphates of Secondary and Tertiary Amines // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. Т. 50. № 5. С. 878-883.
- Kalyakin S.N. et al. Binary extraction of neodymium nitrate using 2-ethylhexylphosphonic acid 2-ethylhexyl mono ester and tri-n-octylamine // Journal of Molecular Liquids.2019.V. 273. P.45-49

Авторы: к.х.н. С.Н. Калякин, д.х.н. В.И. Кузьмин, М.А. Мулагалеева

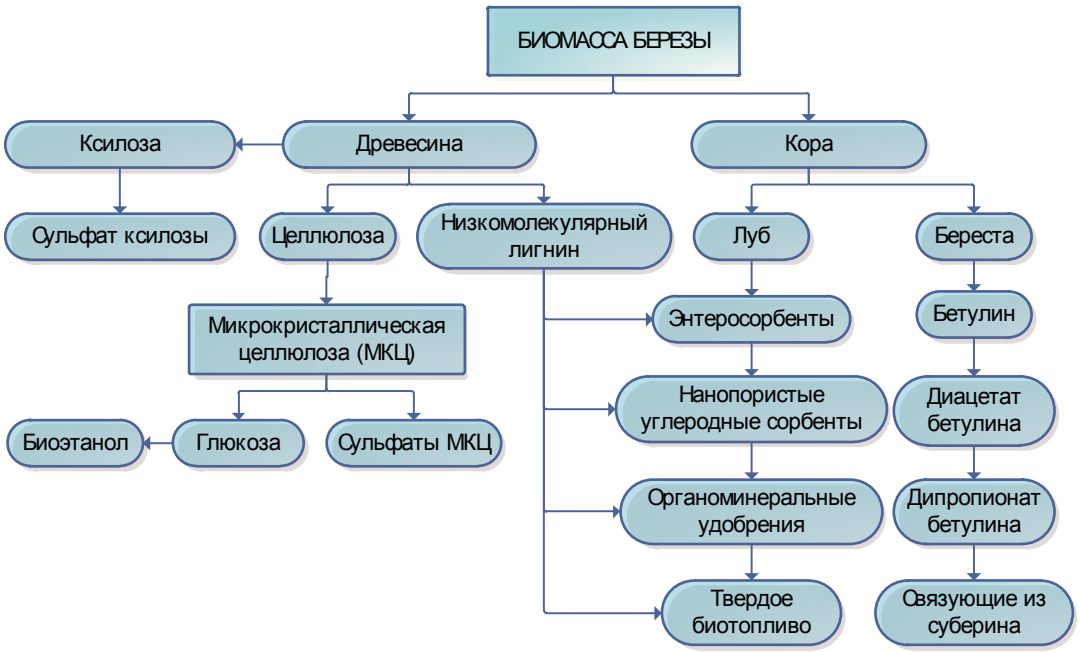
Разработка выполнена в рамках проекта V.46.1.1.

Комплексная переработка биомассы березы в биотоплива, востребованные химические продукты и органоминеральные удобрения

Разработаны фундаментальные основы комплексной переработки биомассы березы, основанные на интеграции в едином технологическом цикле процессов получения из древесины и коры березы биотоплив и продуктов с высокой добавленной стоимостью (биологически активных и других востребованных химических веществ, функциональных материалов и органоминеральных удобрений).

Проведена экспериментальная оптимизация на пилотной установке основных стадий комплексной переработки биомассы березы (древесина, кора) с получением ксилозы, микрокристаллической целлюлозы, глюкозных гидролизатов для синтеза биоэтанола, бетулина, твердого биотоплива, энтеросорбента, органоминерального удобрения. Наработаны опытные партии указанных продуктов, и проведены их исследовательские испытания. Разработан технологический регламент комплексной переработки биомассы березы. Разработка востребована на предприятия лесопромышленного комплекса, в медицине и ветеринарии, сельском хозяйстве.

Преимущества новой технологии по сравнению с аналогичными разработками: безотходность (обеспечивается утилизация всей биомассы березы, включая лигнин и кору); снижение себестоимости производства биотоплив за счет наработки продуктов с высокой с добавленной стоимостью из коры и лигнина; экологичность (в технологическом цикле отсутствуют токсичные, экологически опасные и коррозионно-активные реагенты).



Результаты проращивания семян пшеницы сорта «Новосибирская 15»

Результаты выращивания листовой горчицы сорта «Веснушка»

Пилотная установка

Верхний реактор

Нижний реактор

Публикации:

- Патент РФ 2618892. Кузнецов Б.Н., Судакова И.Г., Кузнецова С.А., Гришечко Л.И., Скворцова Г.П., Веприкова Е.В., Левданский В.А. 2017.
- Патент РФ 2620551. Кузнецов Б.Н., Яценкова О.В., Кузнецова С.А., Судакова И.Г., Гарынцева Н.В., Скрипников А.М. 2017.
- Патент РФ 2620597. Левданский В.А. Левданская А.В., Кузнецов Б.Н. 2017.
- Патент РФ 2629264. Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. 2017.
- Патент РФ 2673751. / Веприкова Е.В., Белаш М.Ю., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. 2018.
- Иванов И.П., Белаш М.Ю., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2017. Т. 10. № 2. С. 269-283.
- Белаш М.Ю., Веприкова Е.В., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Химия в интересах устойчивого развития. 2019. №5. С 453-459.
- Микова Н.М., Иванов И.П., Фетисова О.Ю., Кузнецов Б.Н. Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 9. С. 1301-1310.
- Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2015. 8(3), с. 413-421.
- Веприкова Е.В., Королькова И.В., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Химия растительного сырья. 2018. № 4, с. 299-308.
- Веприкова Е.В., Иванов И.П., Королькова И.В., Чесноков Н.В.. Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 373-380.

Авторы д.х.н. Б.Н. Кузнецов, д.х.н. Н.В. Чесноков, д.х.н. С.А. Кузнецова, д.х.н. В.А. Левданский, к.т.н. И.П. Иванов, к.т.н. И.Г. Судакова, к.х.н. Н.В. Гарынцева, к.т.н. Е.В. Веприкова,
Белаш М.Ю.

Разработка выполнена в рамках проекта V.46.4.3.

ПРОЕКТЫ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЗАДАНИЯ

<u>Программа ФНИ, пункт V.44.</u> Фундаментальные основы химии

<u>Программа СО РАН V.44.1.</u> Изучение физическими методами, включая методы квантовой химии, спиновых меток, спиновой химии, магнетохимии и МР-томографии, элементарных процессов в химии и физико-химических свойств веществ, материалов и биологических объектов

<u>Проект V.44.1.7.</u> Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования новых соединений с заданными свойствами, включая комплексы и кластеры благородных металлов и мезопористые материалы

№ гос.рег. АААА-А17-117021310221-7
№ ИС НИР Минобрнауки РФ 0356-2019-0030
№ ИКРБС 221030900122-6

Научный руководитель проекта д.х.н., проф. А.И. Рубайло

Цель работы: поиск методов направленного синтеза новых соединений, перспективных для получения новых материалов; разработка квантово-химических программ и усовершенствование методик физических методов исследования для изучения строения и свойств веществ и материалов, механизмов их образования.

Объекты исследования: комплексные соединения платины с арабиногалактаном, гетерометаллические μ-фенилвинилиденовые комплексы, комплексы эфирных производных бетулина, продукты адамантилирования нафтолов, биметаллические платина-палладиевые наночастицы.

Методы исследования: ИК, УФ, ЯМР и ЭПР спектроскопия, МР-томография, электрохимические и электрофоретические методы, рентгеноструктурный анализ, метод функционала плотности.

Основой для успешного изучения строения новых соединений и процессов синтеза является использование современных теоретических и экспериментальных методов. Объем проводимых исследований, в которых применяются физические и квантово-химические методы для этих целей во всем мире и России велик, о чем свидетельствует все увеличивающиеся число публикаций по данной тематике, как в высокорейтинговых зарубежных, так и российских научных журналах. Отличительной особенностью проводимых исследований является совмещение направленного синтеза новых веществ и материалов, обладающих уникальными свойствами с изучением их свойств, структуры и химических превращений физическими методами. Это обуславливает актуальность выбранной тематики, как в фундаментальном, так и прикладном аспектах.

Основные результаты: Получен малотоксичный высокоэффективный препарат на основе цисплатина, арабиногалактана и аптамера AS14, обладающий противоопухолевой активностью в отношении асцитных клеток аденокарциномы Эрлиха; на примере 1-адамантил изоцианидного лиганда впервые показана возможность введения изоцианидных C≡N-R заместителей в координационное окружение атома платины биядерных μ-винилиденовых MnPt комплексов; методом капиллярного электрофореза определены константы устойчивости биологически активных эфирных производных бетулина с β-циклодекстрином и гидроксипропил-β-циклодекстрином; синтезированы адамантильные производные 1,4-дигидрокси- и 1-

гидрокси-4-метокси-нафталинов, доказан их состав и строение с помощью ^{1}H, ^{13}C и двумерной ЯМР-спектроскопии; проведено МРТ исследование процессов тепло- и массопереноса в полимерных композиционных мембранах с регулируемой гидрофильностью, впервые на основании расчетов методом функционала плотности определены особенности адсорбции молекулы-зонда CO на поверхности монометаллических Pt_{38} и Pd_{38} и биметаллических наночастиц $Pd_{38-x}Pt_x$ (x=9, 12, 19, 26, 29), предсказаны изменения частот валентных колебаний C-O, обнаружены закономерности изменения энергий связи CO в зависимости от состава кластера и позиции CO на его поверхности.

Проект был запланирован на 2017-2020 годы. Отчет является итоговым. Объем работ, запланированный на 2020 год выполнен полностью.

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Изучение взаимодействия препарата на основе комплекса платины с арабиногалактаном с аптамерами
Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. А.К. Старков

В работе изучено влияние введения аптамера AS14 в препарат на основе цисплатина и арабиногалактана (Cis-AG) на его противоопухолевую активность в отношении асцитных клеток аденокарциномы Эрлиха.

Продукт (Cis-AG-AS14) был получен по следующей разработанной методике. Аптамер AS14 [1] предварительно нагревали в течение 10 минут с последующим охлаждением льдом в течение 10 минут для восстановления конформации. Затем аптамер AS14 смешивали с препаратом Cis-AG и выдерживали в течение 30 минут при комнатной температуре.

Один миллион клеток асцитных аденокарциномы Эрлиха трансплантировали в брюшную полость каждой мыши. Противоопухолевую терапию проводили цисплатином (Cis), препаратом (Cis-AG) и препаратом с аптамером (Cis-AG-AS14), причем концентрация препарата в продукте была в два раза меньше, с четырьмя экспериментальными группами. Первая группа контрольная, вторая с цисплатином (Cis), третья с препаратом (Cis-AG), четвертая с продуктом (Cis-AG-AS14) в течение двух недель.

Для исследования токсичности использовали здоровых мышей. Также как и для определения противоопухолевой активности использовали четыре группы мышей. Токсичность оценивали на основании изменений биохимии крови (аланиноминотрансфераза, щелочная фосфатаза, общий билирубин, глюкоза, холестерин, мочевина).

На основании проведенных исследований были получены следующие результаты. За время терапии в группе мышей, которым вводили цисплатин, пали 60% мышей. В остальных группах падежа не происходило. У 40% мышей из группы, которой вводили препарат (Cis-AG) опухолевые клетки в брюшной полости отсутствовали. У остальных мышей содержание опухолевых клеток было меньше почти в 1,6 млн. раз. У 50% мышей из группы, которой вводили продукт (Cis-AG-

AS14), опухолевые клетки отсутствовали. У остальных мышей содержание их было меньше в 1,8 млн. раз по сравнению с контролем, а объем асцитической жидкости был меньше в 32 раза, что свидетельствует об очень низкой плотности асцитных клеток в асцитической жидкости (таблица 1, рисунок 1).

Таблица 1 - Биологический эффект цисплатина (Cis), препарата Cis-AG и продукта Cis-AG-AS14

№	Экспериментальная группа	Асцитная опухоль, мл	Асцитные клетки, 10^3	Плотность клеток, кл/мкл
1	Контроль	9,70±0,8*	1440000±25600*	1484536±35600*
2	Cis	0	0	0
3	Cis-AG	0,20±0,04	0,9±0,09	4,5±0,5
4	Cis-AG-AS14	0,30±0,05	0,8±0,08	2,7±0,3

*P<0,01

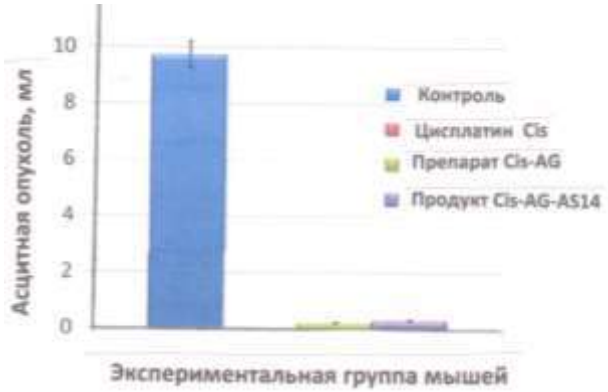


Рисунок 1 - Объём асцитической жидкости (в мл) у мышей разных экспериментальных групп после двух недель терапии

Токсичность цисплатина, препарата и продукта оценивали в течение двух недель на здоровых мышах. После трех-четырех инъекций цисплатина 20 % мышей погибло. В остальных группах гибель мышей не наблюдалась. На рисунке 2 приведены результаты изменения биохимического анализа крови (аланиноминотранфераза, щелочная фосфатаза), из которых видно, что четвертая и контрольная группы практически одинаковы, это означает, что препарат не токсичен.

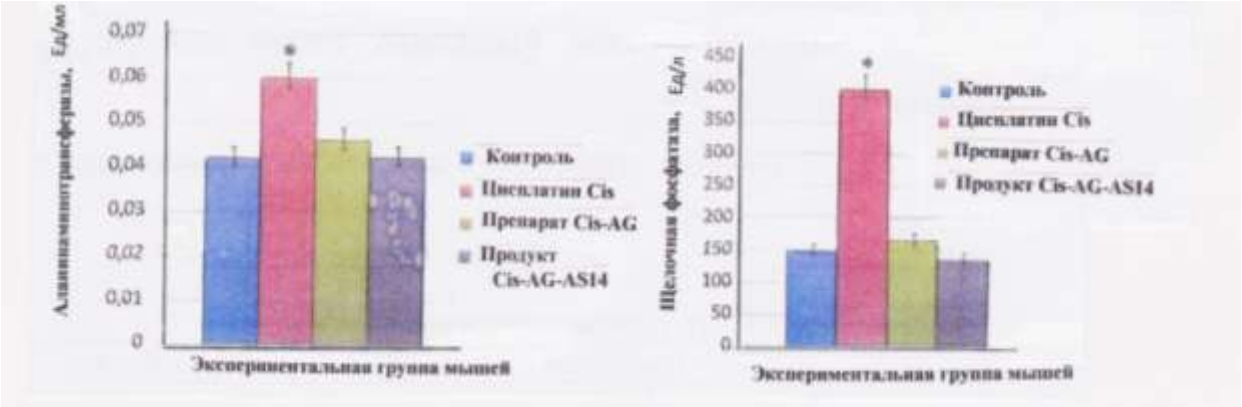


Рисунок 2 - Влияние цисплатина, препарата и продукта на активность ферментов аланиноминотрансфераза, щелочная фосфатаза в крови мышей (*P<0,01)

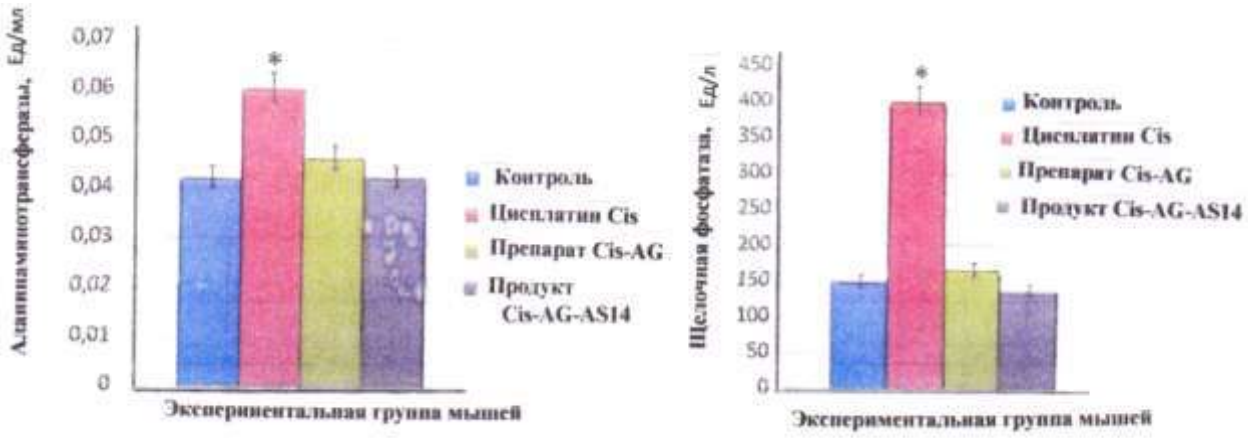


Рисунок 2 - Влияние цисплатина, препарата и продукта на активность ферментов аланиноминотрансфераза, щелочная фосфатаза в крови мышей (* P<0,01)

Результаты исследования показали, что продукт, полученный при взаимодействии препарата на основе комплекса платины и арабиногалактана с аптамером AS14, не обладает токсичностью, более эффективен и может адресно доставляться к опухолевым клеткам.

Раздел 2. Синтез гетерометаллических μ-фенилвинилиденовых комплексов, содержащих MnPt металлоостов и терминальные изоцианатные лиганды при атоме платины, исследование их строения и свойств спектроскопическими и электрохимическими методами

Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. В.В. Верпекин

Разработан метод получения новых биядерных μ-фенилвинилиденовых комплексов $Cp(CO)_2MnPt(\mu\text{-}C{=}CHPh)(L)(CN\text{-}Ad)$ [L = PPh_3 (**1**), $P(OPr^i)_3$ (**2**)] с использованием способности карбонильного лиганда при атоме платины в соединениях $Cp(CO)_2MnPt(\mu\text{-}C{=}CHPh)(CO)(L)$ [L = PPh_3 (**3**), $P(OPr^i)_3$ (**4**)] селективно замещаться на более σ-донорные лиганды. Предложенные методики синтеза комплексов **1** и **2** основаны на реакции 1-адамантилизоцианида с соединениями **3** и **4** (схема 1). Наибольшие выходы целевых продуктов **1** и **2**, порядка 90 – 95%, достигаются при проведении реакций в хлористом метилене, при комнатной температуре.

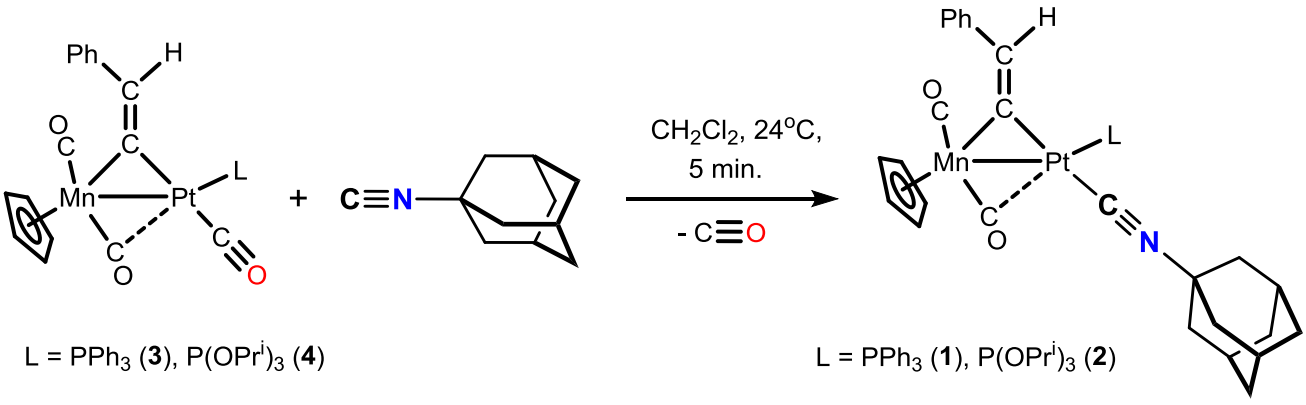


Схема 1

Из сравнения данных спектров ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P новых (**1**, **2**) и исходных комплексов (**3**, **4**) [2, 3] следует, что комплексы **1** и **2** содержат мостиковый винилиден μ-C^1=C^2HPh и терминальный 1-адамантилизоцианид, координированный с атомом платины. В ИК спектрах новых комплексов высокочастотные полосы при 2166 $см^{-1}$ (**1**) и 2173 $см^{-1}$ (**2**) соответствуют валентным колебаниям изоцианидной группы ν(C≡N) (таблица 2). При этом, большая электронодонорная способность лиганда CNAd по сравнению с CO группой приводит к сдвигу полос ν(C≡O) карбонильных лигандов при атоме марганца в комплексах **1** (1938, 1871 $см^{-1}$) и **2** (1928, 1867 $см^{-1}$) в низкочастотную область по сравнению с аналогичными полосами в исходных соединениях **3** (1938, 1871 $см^{-1}$) и **4** (1928, 1867 $см^{-1}$) [2], соответственно.

Таблица 2 - Данные ЯМР и ИК спектроскопии комплексов **1** и **2**

№	ИК, $см^{-1}$, CH_2Cl_2 ν(C≡N), ν(C≡O)	ЯМР (δ, м.д.; *J*, Гц),					
		^{1}H	^{13}C				^{31}P
			μ-C^1=C^2HPh		C_5H_5	C≡N-	
			C^1	C^2			
3	2166, 1916, 1831	4.75с (C_5H_5) 7.76дд (=C^2HPh), $^{4}J_{PH}$ = 12.8, $^{3}J_{PtH}$ = 30.2	261.0 д, J_{PtC} = 868	143.7 д, $^{3}J_{PC}$ = 4.9, $^{2}J_{PtC}$ = 118.3	85.3 с	151.4д, J_{PtC} = 1210	37.7д, J_{PtP} = 4217 [PPh_3]
4	2173, 1916, 1825	4.67 с (C_5H_5) 9.17дд (=C^2HPh), $^{4}J_{PH}$ = 15.3, $^{3}J_{PtH}$ = 26.1	258.5 д, J_{PtC} = 846	142.5 дд, $^{3}J_{PC}$ = 4.2, $^{2}J_{PtC}$ = 128.3	85.4 с	150.1 д, J_{PC} = 1154	131.0д, J_{PtP} = 6469 [$P(OPr^i)_3$]

Методом рентгеноструктурного анализа установлена молекулярная структура комплекса **2** (рисунок 3). Показано, что 1- адамантилизоцианидный лиганд терминально координирован с атомом платины и находится в *транс*-положении относительно винилиденового лиганда, который является мостиковым и σ-связан с атомами платины и марганца. Значения длин связей и валентных углов лиганда C≡N-Ad комплекса **2** находятся в пределах стандартных значений, найденных для моноядерных комплексов платины с изоцианидными лигандами [4, 5].

Редокс-свойства новых комплексов **1** и **2** изучены методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) на Pt и стеклоуглеродном (СУ) электродах, полярографии на ртутном капельном электроде (р.к.э.) и электролиза при контролируемом потенциале. Электрохимические характеристики **1**, **2** приведены в таблице 3, ЦВА соединений **1** и $Pt(PPh_3)_4$ – на рисунке 4.

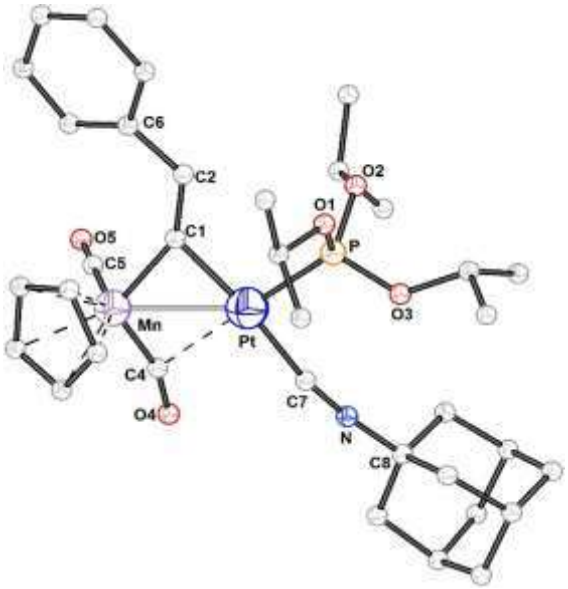


Рисунок 3 – Структура комплекса 2

Таблица 3 - Электрохимические характеристики комплексов **1, 2**

№	$E_{1/2}$, В (n)		
	Окисле ие		Восстан.
	Pt	СУ	Р.к.э.
1	-0.11(1) 0.19(<<1) 0.37(1) 1.10(1)	-0.09(1)[a] 0.39(1)[a] 1.14(1)	-2.25(1) -2.75(<1) -3.02(<1)
2	-0.13(1) 0.18(<<1) 0.36(1) 1.09(1)	-0.12(1)[a] 0.50(<1)[a] 1.14(1)	-2.27(1) -2.76(<1) -3.00(<1)

Примечание n – число электронов, участвующих в электрохимической стадии, а – квазиобратимая стадия.

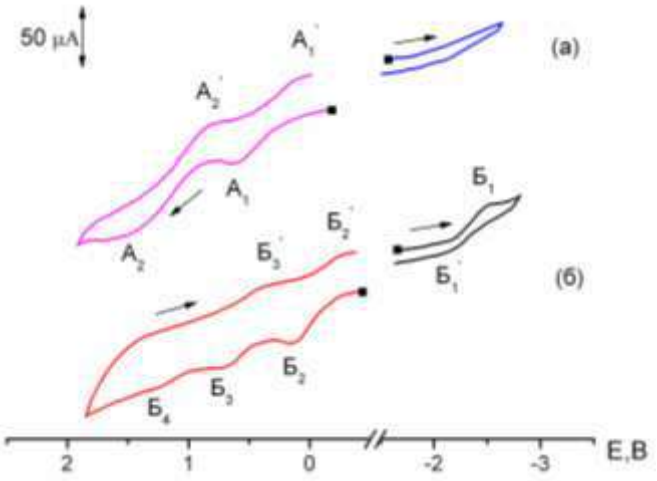


Рисунок 4 - ЦВА комплексов: (а) – $Pt(PPh_3)_4$, (б) – (**1**) на СУ (СУ, MeCN, 0.1 М Et_4NBF_4, Ag/0.1 М $AgNO_3$ в MeCN, С = 2 мМ, V = 25 мВ/с)

Установлено, что первые одноэлектронные стадии окисления и восстановления **1**, **2** квазиобратимы (таблица 3, рисунок 4б, пики $Б'_1$, $Б_1$, $Б'_2$, $Б_2$), что свидетельствует об их устойчивости в редокс-реакциях. Значения $E_{1/2}$ комплексов **1**, **2** смещены в катодную область потенциалов по сравнению с **3**, **4** [6], что согласуется с данными ИК спектроскопии. Дальнейшие редокс-превращения **1**, **2** приводят к отщеплению Pt-содержащего фрагмента и образованию моноядерного винилиденового комплекса марганца по следующей схеме:

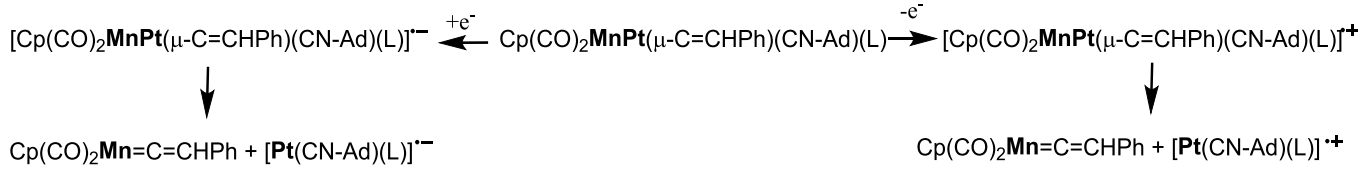


Схема 2.

*Таким образом, впервые показана возможность введения C≡N-R лигандов в координационное окружение атома платины биядерных μ-винилиденовых MnPt комплексов. Синтезированы новые соединения $Cp(CO)_2MnPt(\mu\text{-}C{=}CHPh)(L)(CN\text{-}Ad)$ [L = PPh_3 (**1**), $P(OPr^i)_3$ (**2**)]. Полученные комплексы могут быть использованы для изучения превращений изоцианидных лигандов на биметаллических центрах.*

Раздел 3. Исследование комплексообразования эфирных производных бетулина с β-циклодекстрином и гидроксипропил-β-циклодекстрином
Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. В.В. Сурсякова

Циклодекстрины (ЦД) – макроциклы, построенные из остатков α-1,4-связанных D-глюкопираноз - широко используются для увеличения растворимости и биодоступности плохо растворимых в воде соединений. К таким соединениям относятся и бетулин и его производные – тритерпеноиды лупанового ряда, проявляющие антибактериальную, противовирусную, противораковую и другие виды активности. Ранее было исследовано взаимодействие ряда производных бетулина с β-циклодекстрином [7], (2-гидроксипропил)-β- и γ-циклодекстринами (ГП-β-ЦД и ГП-γ-ЦД) [8-11]. Целью данной работы являлось определение констант устойчивости комплексов 3,28-дифталата (ДФБ), 3,28-дисукцината (ДСкБ) и 3,28-дисульфата бетулина (ДСБ) (рисунок 5) с β-ЦД и ГП-β-ЦД методом аффинного капиллярного электрофореза.

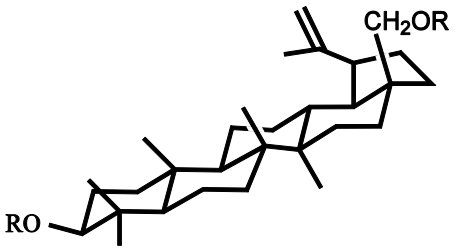


Рисунок 5 - Структурная формула исследованных производных бетулина. R = COC_6H_4COOH для ДФБ, R = $COCH_2CH_2COOH$ для ДСкБ, R = SO_3H для ДСБ

Измерения проводили на приборе КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН - системе капиллярного электрофореза с диодноматричным детектором Agilent 7100 (Agilent Technologies, USA). Были зарегистрированы электрофореграммы производных бетулина с использованием фоновых электролитов с концентрацией β-ЦД или ГП-β-ЦД от 0 до 10 мМ. На рисунке 6а приведен пример электрофореграмм. Рассчитаны эффективные электрофоретические подвижности, скорректированные на изменение вязкости [10]. Установлено, что полученные экспериментальные точки не

описываются с учетом только 1:1 взаимодействия, на рисунке 6б показан пример для ДСБ (точки и пунктирная линия). На основе рассчитанных подвижностей методом нелинейной регрессии с использованием программы OriginPro 8.1 (OriginLab Corporation, Northampton, USA) определены значения констант устойчивости для 1:1 и 1:2 комплексов:

$$\nu_i \cdot \mu_{эфф,i} = \frac{\mu_0 + \mu_{11}\beta_{11}[ЦД]_i + \mu_{12}\beta_{12}[ЦД]_i^2}{1 + \beta_{11}[ЦД]_i + \beta_{12}[ЦД]_i^2}, \quad (1)$$

где υ_i – поправка на изменение вязкости фонового электролита, $\mu_{эфф,\,i}$ - эффективная электрофоретическая подвижность, μ_0, μ_{11} и μ_{12} – ионные подвижности исследуемого соединения, 1:1 и 1:2 комплекса, β_{11} и β_{12} – константы устойчивости 1:1 и 1:2 комплекса; [ЦД] – концентрация ЦД в фоновом электролите.

Как можно видеть из рисунка 6б теоретические кривые, учитывающие образование 1:1 и 1:2 комплексов, хорошо согласуются с экспериментальными точками (сплошная линия и точки).

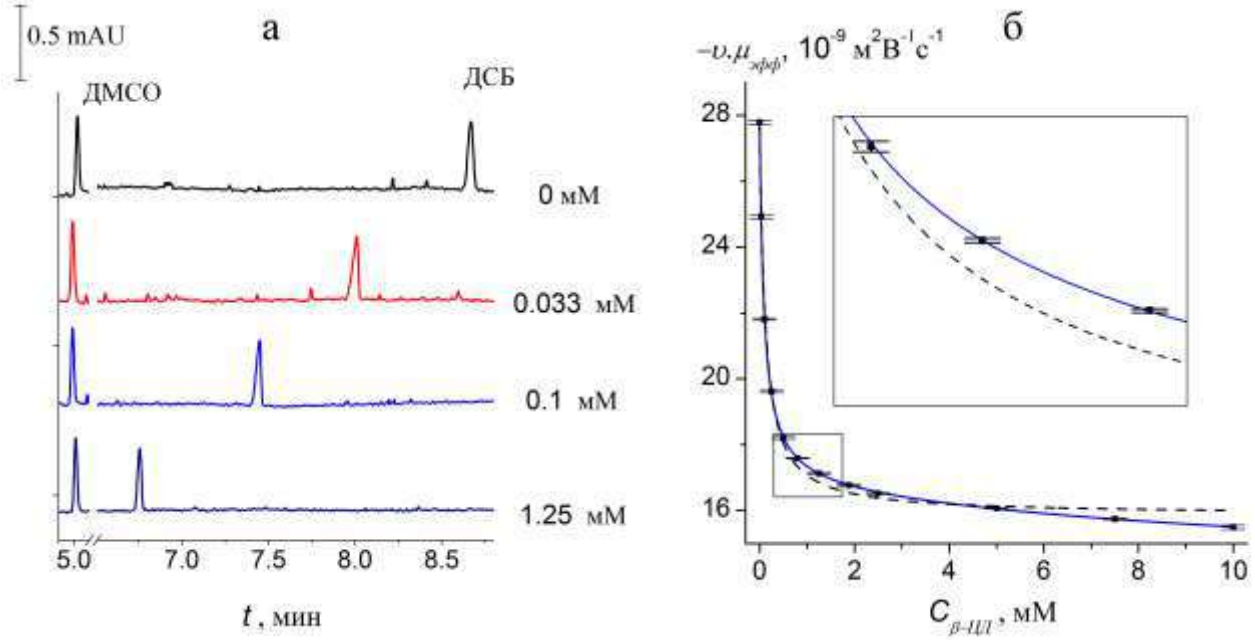


Рисунок 6 - Примеры электрофореграмм ДСБ, полученных при разном содержании β-ЦД в фоновом электролите (а) и зависимости эффективной электрофоретической подвижности ДСБ, скорректированной на изменение вязкости, от концентрации β-ЦД в фоновом электролите (б). В блоке а) вертикальной пунктирной линией показано время, соответствующее a_1 параметру Хаархова Ван дер Линде функции [12]. В блоке б) точки соответствуют экспериментальным значениям, сплошная линия - теоретической зависимости, учитывающей 1:1 и 1:2 комплексообразование, пунктирная линия - теоретической зависимости, учитывающей только 1:1 комплексообразование

Рассчитанные значения констант устойчивости и ионных подвижностей приведены в таблице 4. Константы устойчивости комплексов изученных соединений с ГП-β-ЦД выше на 0.5-0.6 логарифмических единиц по сравнению с константами устойчивости β-ЦД комплексов. Вероятно, это обусловлено тем, что

гидроксипропильные группы создают стерические препятствия для диссоциации комплексов, тем самым увеличивая устойчивость. Как видно из таблицы 4, ДФБ и ДСкБ имеют близкие с учетом погрешности значений констант устойчивости, в то время как константы устойчивости для ДСБ несколько ниже. Так же, как и в случае комплексов этих соединений с ГП-γ-ЦД, это можно объяснить небольшим сродством фталатных и сукцинатных групп к внутренней гидрофобной полости ЦД, которым, в то же время, не обладают сульфо-группы.

Полученное значение константы устойчивости β_{11} для β-ЦД комплекса ДСБ отличается от значения, полученного ранее, но в предыдущем исследовании использовался достаточно узкий диапазон концентраций β-ЦД (до 2 мМ по сравнению с 10 мМ, см. рисунок 6б) и линеаризационный способ «двойных обратных величин», который, как было показано позднее, не позволяет выявить наличие 1:2 комплексов. Однако, значения констант устойчивости для комплексов ДСБ с ГП-β-ЦД совпадают в пределах ошибки со значениями, полученными ранее при выполнении разделения в термостатируемой части капилляра [10] (таблица 4).

Таблица 4 - Логарифмы констант устойчивости для 1:1 и 1:2 комплексов исследованных соединений с β-ЦД и ГП-β-ЦД и ионные подвижности соответствующих анионов при 25 °С. В скобках или после "±" указан 95 % доверительный интервал (n = 3-5)

Аналит/ЦД	Log β_{11}	Log β_{12}	Ионные подвижности (10^{-9} м^2 В$^{-1}$ с$^{-1}$)			Ссылка
			$-\mu_0$	$-\mu_{11}$	$-\mu_{12}$	
ДСБ/β-ЦД	4,04 (4,00-4,08)	5,91 (4,60-6,20)	27,8 ± 0,1	16,7 ± 0,2	13,7 ± 1,9	Данная работа
	3,87 ± 0,01[1]	-	-[2]	-[2]	-[2]	[7]
ДФБ/β-ЦД	4,25 (4,16-4,32)	7,27 (6,73-7,50)	21,2 ± 0,1	14,8 ± 0,7	12,6 ± 0,1	Данная работа
ДСкБ/β-ЦД	4,38 (4,26-4,48)	7,58 (6,90-7,84)	23,1 ± 0,1	15,8 ± 1,0	12,8 ± 0,1	
ДСБ/ГП-β-ЦД	4,61 (4,57-4,64)	7,11 (6,57-7,34)	28,1 ± 0,1	14,9 ± 0,4	11,6 ± 0,6	Данная работа
	4,56 ± 0,01	6,75 ± 0,23	28,0 ± 0,2	14,51 ± 0,07	11,2 ± 1,1	[10]
ДФБ/ГП-β-ЦД	4,85 (4,73-4,95)	8,56 (7,75-8,82)	21,3 ± 0,1	14,4 ± 1,1	11,3 ± 0,1	Данная работа
ДСкБ/ГП-β-ЦД	4,92 (4,86-4,97)	8,54 (8,23-8,72)	23,2 ± 0,1	14,5 ± 0,6	11,39 ± 0,09	Данная работа

[1]Для расчета доверительного интервала использовался другой, отличный от используемого в данной работе, подход.

[2]В тексте статьи [7] ионные подвижности не упомянуты.

Таким образом, методом аффинного капиллярного электрофореза исследовано комплексообразование 3,28-дифталата, 3, 28-дисукцината и 3,28-дисульфата бетулина с β-ЦД и ГП-β-ЦД. Рассчитаны значения констант устойчивости 1:1 и 1:2

комплексов. Полученные результаты важны при оптимизации процессов микрокапсулирования производных бетулина за счет образования супрамолекулярных комплексов (комплексов «хозяин-гость») с β- и ГП-β-ЦД для повышения биодоступности этих фармакологически активных соединений.

Раздел 4. Изучение реакций и установление строения методом ЯМР-спектроскопии адамантильных производных 1,4-дигидрокси- и 1-гидрокси-4-метокси-нафталинов

Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. А.А. Кондрасенко

Исследование свойств и строения адамантана продолжает оставаться одной из наиболее изучаемых областей органической химии в связи обнаружением разнообразных областей практического применение его производных [13-16].

К настоящему моменту системно изучены способы адамантилирования фенолов и нафтолов 1-адамантанолом с использованием концентрированной серной кислоты, трифторуксусной кислоты и ряда других кислотных систем [17]. Однако, взаимодействие адамантана с 1-нафтолом и 1-метоксинафталином ранее систематически не изучалось (ранее опубликован способ адамантилирования 1-нафтола в смеси трифторуксусная кислота/хлороформ [18]).

Для проведения реакции адамантилирования 1-нафтола (**1**) и 1-метоксинафталина (**2**) использовали смесь фосфорной и ледяной уксусной кислот, которая, как было показано ранее, зарекомендовала себя как эффективный катализатор алкилирования в сравнительно мягких условиях. [19] На основании данных ^{1}H, ^{13}C и двумерных корреляционных ЯМР-спектров установлено, что реакция адамантилирования **1** в смеси H_3PO_4/CH_3COOH приводит к образованию 2-(1-адамантил)-1-нафтола (**I**) и 4-(1-адамантил)-1-нафтола (**II**). Адамантилирование **2** в аналогичных условиях приводит только к единственному соединению − 4-(1-адамантил)-1-метоксинафталину (**III**). Это может быть связано с комбинированным стерическим эффектом *пери*-водорода и метоксильной группы, что в результате ингибирует образование 2-адамантил-1-метоксинафталина. Общая схема синтеза соединений **I-III** представлена на рисунке 7.

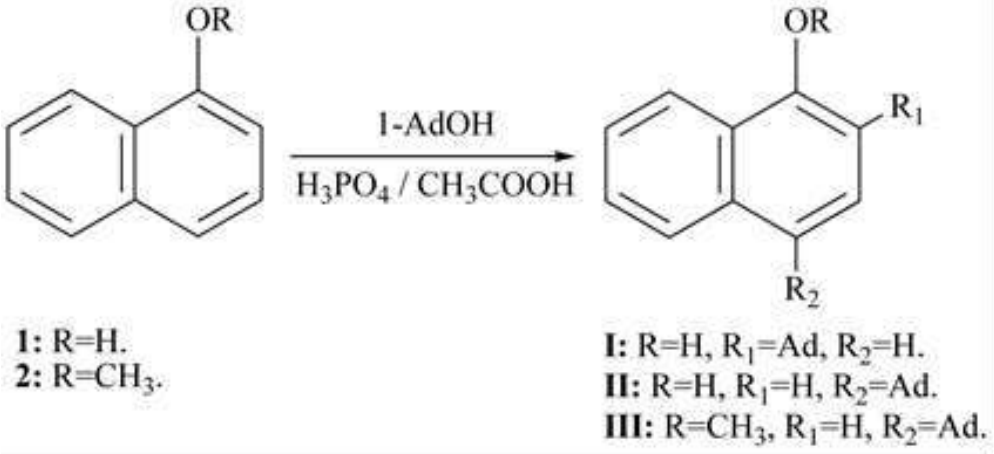


Рисунок 7 - Схема синтеза 2-(1-адамантил)-1-нафтола (**I**), 4-(1-адамантил)-1-нафтола (**II**) и 4-(1-адамантил)-1-метоксинафталина (**III**)

Строение соединений **I-III** установлено с помощью методов ЯМР ^{1}H, ^{13}C и двухмерных корреляционных методик. В частности, с помощью 2D ^{1}H-^{13}C HMBC спектров было подтверждено присоединение адамантана через положение С-4 нафталинового кольца в соединениях **II** и **III**.

Таким образом, была разработана методика синтеза адамантильных производных 1-нафтола и 1-метоксинафталина с использованием кислотной системы H_3PO_4/CH_3COOH. В использованных условиях реакции образующиеся продукты менее вовлечены в дальнейшие окислительные превращения, что контрастирует с результатами реакций с применением традиционных кислотных катализаторов (CF_3COOH, H_2SO_4 и т.п.). Полученные комбинированное соединения ***I-III*** *с ароматическим ядром и адамантильным фрагментом, могут представлять практический интерес, как структурные элементы в перспективных антивирусных соединениях или функциональных материалах.*

Раздел 5. МРТ исследование процессов тепло- и массопереноса в композиционных материалах

Ответственный исполнитель к.х.н., с.н.с. Е.В. Морозов

Полимерные композиционные мембраны, полученные методом электроформования, находят широкое применение во многих отраслях промышленности и технологий. Они демонстрируют высокую взаимосвязанную открытую пористость, малый размер пор, высокое отношение площади поверхности мембраны к объему, высокую прочность, высокую технологичность в производстве и относительно низкую стоимость [20]. Данные композиты применяются в химической промышленности для фильтрации, разделения и дистилляции жидкостей, а также в качестве эффективных сорбентов токсичных и радиоактивных веществ [21, 22]; в текстильной промышленности они используются для создания одежды, эксплуатирующейся в экстремальных арктических и тропических условиях, а также в опасных производствах [23]. Они могут быть использованы в авиа- и космической отрасли в качестве эффективных тепло- и звукоизоляторов [24].

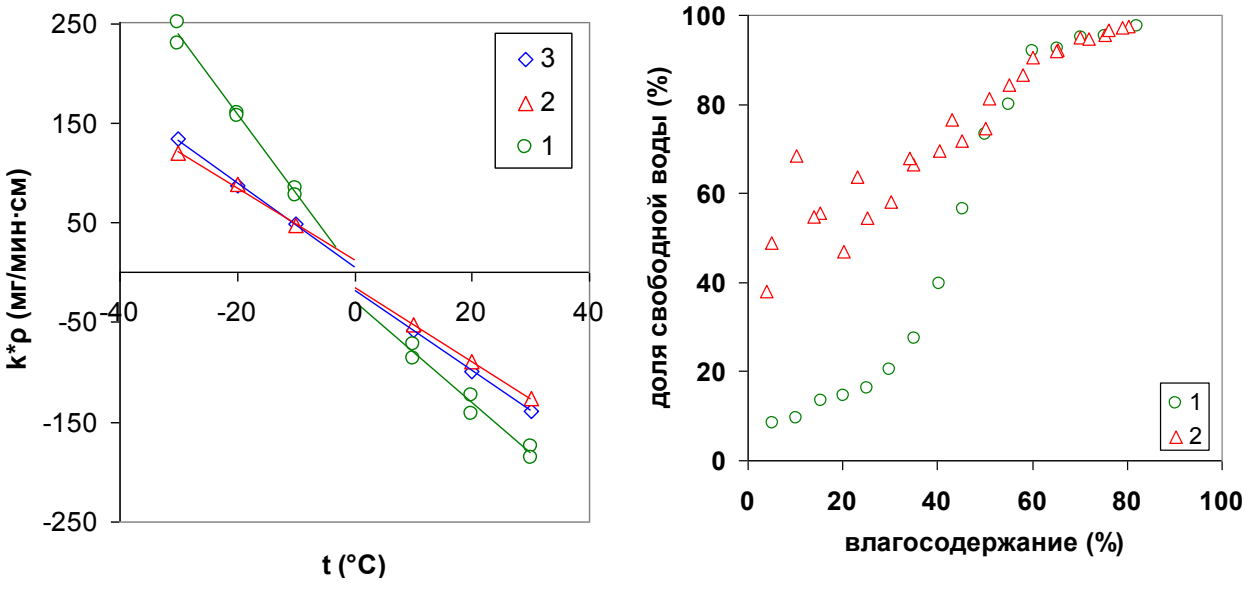
Свойства и эксплуатационные характеристики полимерных композиционных мембран зависят от множества факторов, среди которых содержание воды и ее динамика в объеме материала имеют решающее значение во многих практических приложениях [25, 26]. Несмотря на очевидную актуальность исследований состояния и локальной динамики воды в полимерных материалах, количество методов, позволяющих их эффективно изучать, остается ограниченным. Перспективными методами, способными пролить свет на многие аспекты взаимодействия полимерных композиционных мембран с водой являются ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) и магнитно-резонансная томография (МРТ).

С целью оптимизации свойств конечных изделий на основе полимерных мембран были проведены ЯМР ИГМП и МРТ исследования процессов тепло- и массопереноса в насыщенных водой новых полимерных композиционных мембранах с регулируемой гидрофильностью. Регулируемость достигалась путем использования слоистых композиций из нетканых полимерных волокнистых материалов,

сформированных методом электроформования, различного химического состава. Гидрофильные слои композиции содержали волокна поликапролактона (ПКЛ) с 25% содержанием поливинилпирролидона (ПВП), а гидрофобные – волокна сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ).

Для проведения сравнительного исследования процессов теплопереноса образцы полимерных композиционных мембран были насыщены водой до значения влагосодержания 75 ± 1% по массе, одинакового для всех образцов, после чего производились МРТ измерения процессов замерзания/таяния в температурном интервале от минус 30°С до плюс 30°С. В результате обнаружено, что качественная картина данных процессов в полимерных композиционных мембранах не зависит от наличия, количества и/или геометрии гидрофобных волокнистых слоев. Это объясняется тем, что протекающие процессы затрагивают только фазу воды, которая при этом находится в гидрофильном волокнистом слое.

Количественная оценка изучаемых процессов была произведена путем измерения временной динами площади замерзшей/оттаявшей области на томограмме. Обнаружено, что зависимость изменения площади, занятой замерзшим образцом, от времени процесса таяния или замерзания, представляет собой практически прямую линию, что позволяет определить скорость процесса, *k*, по линейному участку и выразить ее в единицах см^2/мин. Проведенные измерения показали, что, несмотря на идентичную качественную картину протекающих процессов, их количественная сторона в значительной степени зависит от структуры исследуемого образца.



(а) **(б)**

Рисунок 8 - (а) Графики зависимости нормированной скорости процессов замерзания/таяния от температуры для композиций на основе только слоев гидрофильных волокон (1) и сочетания слоев гидрофильных и гидрофобных волокон (2 и 3); (б) графики зависимости доли свободной воды от влагосодержания в данных композициях

На рисунке 8а представлены графики зависимости скорости, *k*, процесса замерзания/таяния от температуры, нормированные на фактическую плотность

образцов, согласно уравнению, описывающему движение теплового фронта в среде [27]. Обнаружено, что зависимость скорости процессов замерзания/таяния от температуры для композиций, содержащих в себе различное количество гидрофобных слоев, практически совпадают. Однако само присутствие гидрофобного слоя в композиции радикально меняет скорость замерзания/таяния – даже введение одного такого слоя приводит к существенному снижению k, рисунке 8а: скорость процесса для образца только на основе гидрофильных волокон значительно выше на всем интервале исследуемых температур. Данный эффект может быть объяснен тем, что введение гидрофобных ВДФ-ТеФЭ волокнистых слоев, не содержащих в себе воду, приводит к разрыву сплошной теплопроводящей среды и торможению теплопереноса на границе двух насыщенных водой слоев ПКЛ/ПВП. Полученные результаты открывают пути оптимизации свойств полимерных композиционных мембран для арктических приложений за счет увеличения тепловой инерционности такого материала.

Для исследования процессов массопереноса в изучаемых композиционных материалах методом ЯМР ИГМП проводились измерения коэффициентов диффузии молекул воды, заключенных в полимерную волокнистую матрицу, в зависимости от влагосодержания образцов. Обнаружено, что вода в материале представлена в различных состояниях, характеризуемых своими значениями коэффициента диффузии D. Для воды в свободном состояния (в макропорах) D составляет ~10^{-9} м^2/с, для воды в частично связанном состоянии (на поверхности волокон) D~10^{-10} м^2/с, а для воды, поглощенной полимерным материалом волокон, D~10^{-12} м^2/с. Измерения показали, что эволюция значений коэффициентов диффузии различных состояний воды при изменении влагосодержания не зависит от наличия гидрофобных слоев в полимерной композиции, однако серьезные отличия были обнаружены в зависимости долей свободной и частично связанной воды. В частности, сравнение зависимостей доли свободной вводы в материале от влагосодержания показало высокие остаточные значения при низких и умеренных значениях влагосодержания в композициях, содержащих гидрофобные слои, рис.8б. Это означает, что при использовании таких мембран в медицинских приложениях позволит значительно улучшить их терапевтический эффект за счет пролонгированного релиза лекарственных форм, содержащихся в активной (доступной для препаратов) воде.

Таким образом, результаты исследования показали, что введение гидрофобного слоя в среду гидрофильных полимерных волокон способно модулировать ключевые свойства мембран – уменьшать скорость замерзания/таяния воды в них при знакопеременном температурном воздействии, а также увеличивать соотношение свободной и связанной воды в мембране при низких значениях влагосодержания. Полученные результаты открывают пути оптимизации свойств полимерных композиционных мембран: для арктических приложений – за счет увеличения тепловой инерционности материала, а для медицинских – за счет регулирования

Раздел 6. Моделирование адсорбции CO на поверхности биметаллических нанокластеров d-металлов

Ответственный исполнитель д.х.н., в.н.с. В.А. Наслузов

Впервые на основании расчетов методом функционала плотности определены особенности адсорбции молекулы-зонда CO на поверхности монометаллических (Pt_{38},Pd_{38}) и биметаллических наночастиц $Pd_{38-x}Pt_x$ (x=9, 12, 19, 26, 29). В зависимости от состава кластера и позиции на его поверхности энергии связи CO стабильных стационарных структур варьируются в интервале 127–228 кДж/моль (рисунок 9). Обнаружено, что наиболее предпочтительна терминальная адсорбция CO в позициях ***3*** на атомах Pt кластеров с соотношением Pd:Pt=1:1 и ~1:2 (E = 221–228 кДж/моль). При более высоком содержании Pt (>70%) предпочтительна мостиковая локализация молекулы CO (позиции ***4***, E = 214–218 кДж/моль). Для кластеров с малой долей атомов Pt (<50%) предпочтительна локализация CO в ямочных позициях на атомах Pd (позиции ***2***, E = 205–207 кДж/моль). Энергии связи в ямочных позициях на гранях с семью атомами металла составляют 181–207 кДж/моль (позиции ***2*** и ***10***). При адсорбции на гранях M4 металлических частиц предпочтительна координация атома углерода к трём атомам металла (позиция ***1***), E в интервале 179 - 195 кДж/моль. E для CO в мостиковых позициях (***4***, ***11***) равны 172 - 218 кДж/моль. E для терминально адсорбированных CO (***3***, ***7***) на атомах Pt и Pd составляют соответственно 180 - 228 и 127 - 162 кДж/моль.

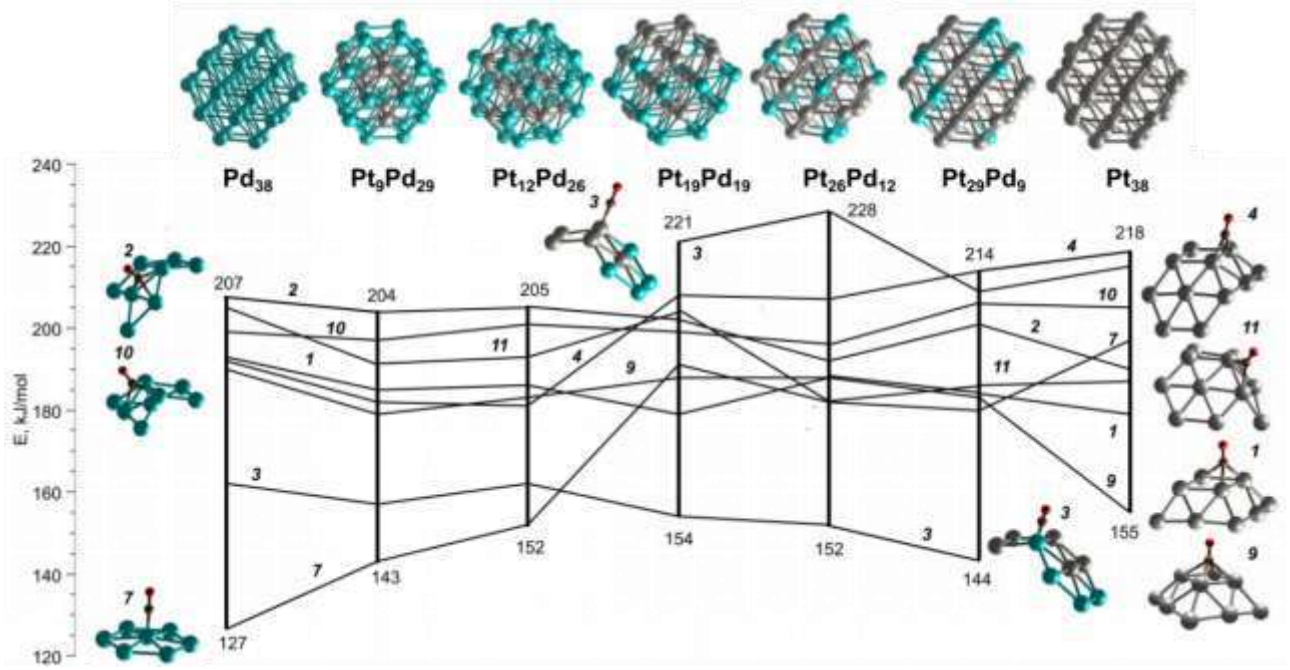


Рисунок 9 - Энергия связи CO на различных центрах локализации поверхности кластеров $Pd_{38-x}Pt_x$ (x=0, 9, 12, 19, 26, 29, 38)

При D^{Pt} < 0.5 наименьшая энергия рассчитана для CO поверх атомов Pd (позиции ***7***, E = 127 – 152 кДж/моль), при D_{Pt} = 0.5 - 0.7 в позициях ***3*** на атомах Pd (E = 144 – 154 кДж/моль), при D^{Pt} = 1 – в ямочной позиции ***9*** (E = 155 кДж/моль).

Изменение D^{Pt} приводит к существенным изменениям относительных энергий связи для CO на различных центрах локализации и позволяет регулировать их реакционные характеристики.

Для интерпретации экспериментальных спектральных данных для всех комплексов рассчитаны частоты валентных колебаний CO. Предсказаны изменения ν_1(CO) в интервале 2004–2024 $см^{-1}$ при терминальной адсорбции поверх атомов M, 1810–1878 $см^{-1}$ – при адсорбции в мостиковых позициях, 1658–1846 $см^{-1}$ – при адсорбции в ямочных позициях (рисунок 10). Наименьшие частоты ν_1(CO) рассчитаны для $2M^{5c}$=**C**=$2M^{5c}$ и M^{5c}-**C**=$2M^{5c}$ комплексов, 1658–1699 и 1674–1729 $см^{-1}$. Два типа M^{6c}-**C**=$2M^{5c}$ комплексов характеризуются частотами 1715–1805 $см^{-1}$ 1725–1846 $см^{-1}$. M^{5c}-**C** комплексы имеют частоты 2004–2030 $см^{-1}$, а M^{6c}-**C** комплексы частоты 2011–2040 $см^{-1}$.

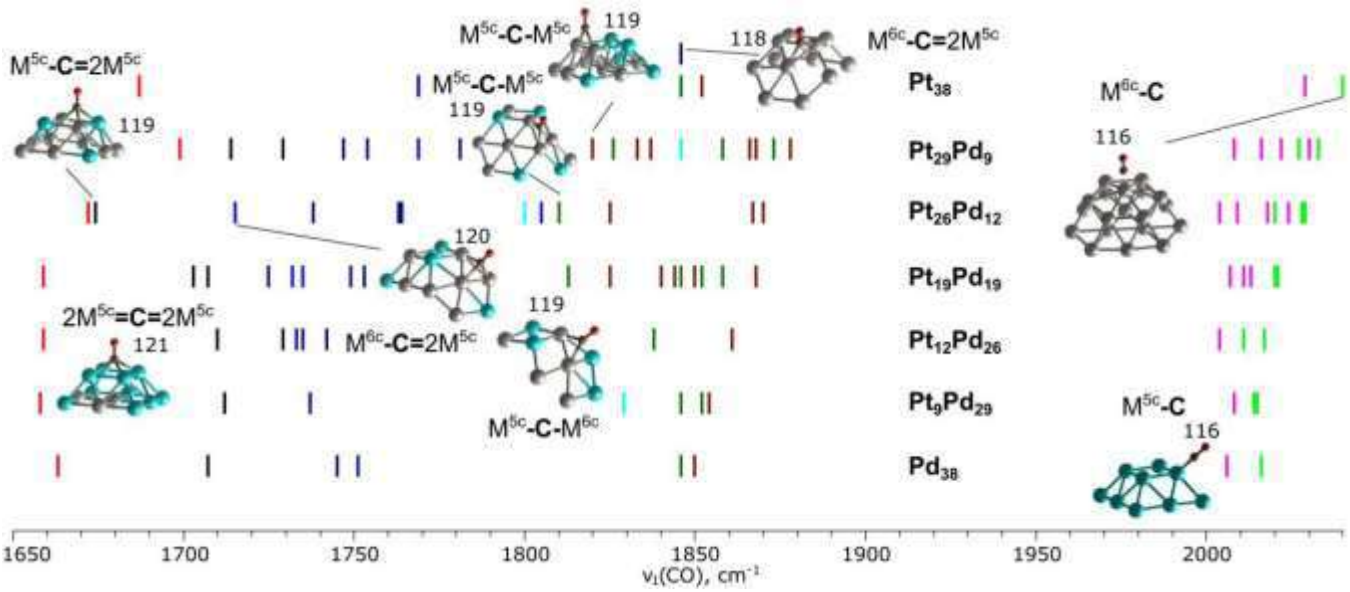


Рисунок 10 - Частоты валентных колебаний CO на различных центрах локализации поверхности кластеров $Pd_{38-x}Pt_x$ (x=0, 9, 12, 19, 26, 29, 38). На рисунках адсорбционных комплексов приведены длины CO связей (пм)

Таким образом, предсказанные изменения частот валентных колебаний C-O в интервале 2004-2024 $см^{-1}$ при терминальной адсорбции на атомах металлов, 1800-1878 $см^{-1}$ – при адсорбции в мостиковых позициях, 1658-1846 $см^{-1}$ – при адсорбции в ямочных позициях, могут быть использованы при интерпретации экспериментальных данных. Обнаруженные существенные изменения энергий связи CO в интервале 127–228 кДж/моль в зависимости от состава кластера и позиции CO на его поверхности позволяют целенаправленно регулировать реакционные характеристики нанокластеров.

Выводы по результатам выполнения этапов 2017- 2020 годов

Проект является продолжением большого цикла экспериментальных и теоретических исследований ранее неизвестных комплексных соединений переходных металлов, включая благородные металлы, и новых материалов с применением физико-химических и квантово-химических методов.

В 2020 году получены следующие результаты (с указанием их связи с результатами 2017-2019 годов):

1. Получен и протестирован на группах мышей малотоксичный препарат на основе цисплатина, арабиногалактана и аптамера AS14, обладающий противоопухолевой активностью в отношении асцитных клеток аденокарциномы Эрлиха. Модифицирование препарата аптамером позволило повысить его эффективность более чем в 2 раза по сравнению с синтезированным ранее препаратом только на основе цисплатина и арабиногалактана.

2. В продолжение исследований по поиску методов синтеза биядерных винилиденовых комплексов MnPt и RePt с элементоорганическими лигандами синтезирован новый биядерный μ-винилиденовый MnPt комплекс с 1-адамантил изоцианидным лигандом при атоме платины. Таким образом, первые показана возможность введения изоцианидных C≡N-R заместителей в координационное окружение атома платины.

3. Методом капиллярного электрофореза исследовано комплексообразование 3,28-дифталата, 3,28-дисукцината и 3,28-дисульфата бетулина с β- и (2-гидроксипропил)-β-циклодекстринами. Данные исследования являются продолжением работ по электрофоретическому определению констант устойчивости комплексов растворимых и нерастворимых в воде производных бетулина с циклодекстринами.

4. В продолжение исследований новых органических соединений с адамантильными заместителями синтезированы адамантильные производные 1,4-дигидрокси- и 1-гидрокси-4-метокси-нафталинов, доказан их состав и строение с помощью ^{1}H, ^{13}C и двумерной ЯМР-спектроскопии.

5. Впервые проведено ЯМР И МРТ исследование процессов тепло- и массопереноса в полимерных композиционных мембранах с регулируемой гидрофильностью, что является продолжением систематических МРТ исследований перспективных композиционных материалов, включая высокопористые керамические материалы, полимерные материалы конструкционного и медицинского назначения, полученные с помощью аддитивных технологий, ледовые композиционные материалы, перспективные для применения в Арктике.

6. Впервые на основании расчетов методом функционала плотности определены особенности адсорбции молекулы-зонда CO на поверхности монометаллических Pt_{38} и Pd_{38} и биметаллических наночастиц $Pd_{38-x}Pt_x$ (x=9, 12, 19, 26, 29), предсказаны изменения частот валентных колебаний C-O, обнаружены закономерности изменения энергий связи CO в зависимости от состава кластера и позиции CO на его поверхности. Данная работа является продолжением работ по развитию моделей наноразмерных кластеров 4d и 5d металлов смешанного состава (Pd, Pt, Rh, Ag, Au), рассматриваемых в качестве катализаторов окисления CO и метанола.

7. За период реализации проекта в 2017-2019 гг. была разработана и апробирована собственная методика синтеза SBA-15, позволяющая не только масштабировать синтез материала, но и сократить время синтеза (патент РФ № 2529549). Методом темплатного синтеза на основе матрицы SBA-15 получены композитные углеродные материалы (СМК-3) и исследованы их электрохимические свойства. Показана перспективность использования мезоструктурированного углерода для электродов электрохимических конденсаторов и для газодиффузионных электродов в процессах двухэлектронного восстановления кислорода. Разработаны методики функционализации поверхности силикатных матриц (MCM-41, SBA-15) серосодержащими группами и изучены их сорбционные, физико-химические свойства, проведено исследование устойчивости полученных материалов в различных водных средах при температурах кипения.

Заключение

В выполнении проекта участвовало 29 штатных сотрудников Института, из них 22 научных сотрудника (3 доктора наук и 17 кандидатов наук) и 7 инженерных работников. Около трети сотрудников (9 человек, в т.ч. 8 - кандидаты наук) – молодые ученые в возрасте до 39 лет. Диссертационные исследования в рамках проекта выполняли 2 аспиранта.

Проводимые работы софинансировались из средств грантов Российского фонда фундаментальных исследований, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, интеграционных проектов СО РАН и программ фундаментальных исследований РАН.

Изучение биологической активности комплексных соединений металлов платиновой группы с арабиногалактаном с целью создания на их основе перспективных фармацевтических субстанций выполнялись совместно с Красноярским государственным медицинским университетом им. В.Ф. Войно-Ясенецкого. МРТ и ЯМР исследования полимерных мембран проводились в сотрудничестве с Национальным исследовательским Томским государственным университетом (г. Томск) и Всероссийским институтом авиационных материалов (г. Москва). Расчеты методом функционала плотности проводились совместно с исследовательской группой проф. Константина Неймана (Университет Барселоны, Испания).

За 2017-2020 гг. выполнено 19 курсовых и 15 дипломных работ студентами Сибирского Федерального Университета.

По материалам исследований в 2020 году Зимониным Дмитрием Валерьевичем защищена диссертация «Редокс-свойства би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения» на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Результаты исследований опубликованы в 70 (из них 17 – в 2020 году) ведущих отечественных и зарубежных журналах и доложены на научных мероприятиях российского и международного уровня, перспективные разработки защищены патентами РФ. Проводимые работы соответствуют либо превышают уровень зарубежных исследований.

Список использованных источников

1. Kolovskaya O.S., Zamay T.N., Zamay A.S. et al. DNA-aptamer/protein interaction as a caurse of apoptosis and arrest of proliferation in Erlich ascites adenocarcinoma cells Biochemistry Moscow-supplement Series B-biomedical Chemistry.- 2014 –Vol.8. - P.60-72.
2. Antonova A.B., et al. Chemistry of vinylidene complexes. V. The Ligand Substitution Reactions at the Platinum Atom in Complexes $Cp(CO)_2MnPt(\mu\text{-}C{=}CHPh)L_2$ // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 105. P. 153–163.
3. Antonova A.B., Verpekin V.V., Chudin O.S., Vasiliev A.D., Pavlenko N.I., Sokolenko W.A., Rubaylo A.I., Semeikin O.V. Chemistry of vinylidene complexes. XXI. Synthesis, spectroscopic and structural study of the RePt and MnPt μ–vinylidene complexes // Inorg. Chim. Acta. – 2013. – Vol. 394. – P. 328–336.
4. Suginome M., Oike H., Shuff P.H., Ito Y. Synthesis of organosilicon macrocycles. Palladium-catalyzed ring-enlargement oligomerization of cyclic disilanes via Si-Si σ-bond metathesis // Organometallics. – 1996. – Vol. 15. – P. 2170-2178.
5. Green M., Howard J.A.K., Murray M., Spencer J.L., Stone F.G.A. Synthesis and crystal and molecular structure of Tris-μ-(t-butyl isocyanide)-tris(t-butyl isocyanide)-triangdo-triplatinum // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1977. – P. 1509–1514.
6. Бурмакина Г.В., Верпекин В.В.; Зимонин Д.В., Чудин О.С., Рубайло А.И. Влияние лигандного окружения атома платины на редокс-свойства биядерных марганец-платиновых фенилвинилиденовых комплексов // Журнал СФУ. Химия. – 2018. – Т. 11. – №4. – С. 543-551.
7. Попова О.В., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Левданский В.А., Рубайло А.И. Определение констант устойчивости комплексов включения производных бетулина с β-циклодекстрином методом капиллярного электрофореза // Доклады Академии наук. - 2015. - Т. 461. № 1. - С. 41-43.
8. Попова О.В., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Максимов Н.Г., Левданский В.А., Рубайло А.И. Исследование растворимости бетулоновой кислоты в присутствии гидроксипропил-γ-циклодекстрина методом капиллярного электрофореза // Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия. - 2016. - Т. 9. № 2. - С. 171-176.
9. Sursyakova V.V., Maksimov N.G., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. Combination of phase-solubility method and capillary zone electrophoresis to determine binding constants of cyclodextrins with practically water-insoluble compounds // J. Pharm. Biomed. Anal. - 2018. - Vol. 160. - P. 12–18.
10. Sursyakova V.V., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. Thermodynamic parameters for the complexation of water-soluble betulin derivatives with (2-hydroxypropyl)-β-cyclodextrin determined by affinity capillary electrophoresis// J. Mol. Liq. - 2019. - Vol. 283. - P. 325-331.
11. Sursyakova V.V., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. Thermodynamic parameters for the complexation of water-insoluble betulin derivatives with (2-hydroxypropyl)-γ-cyclodextrin determined by phase-solubility technique combined with capillary zone electrophoresis // Electrophoresis - 2019. – Vol. 40. - № 12-13. - P. 1656-1661.
12. Le Saux T., Varenne A., Gareil P. Peak shape modeling by Haarhoff-Van der Linde function for the determination of correct migration times: A new insight into affinity capillary electrophoresis. Electrophoresis - 2005. - Vol. 26. № 16. – P. 3094-3104.
13. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. The Lipophilic bullet hits the targets: medicinal chemistry of adamantane derivatives. Chem. Rev. – 2013. - V. 113. – №5. - P. 3516 -3604.
14. Agnew-Francis K.A., Williams C.M. Catalysts containing the adamantine scaffold. Adv. Synth. Catal. - 2016. - V. 358. - P. 675 –700.
15. Stimac A. et al. Adamantane in drug delivery systems and surface recognition. Molecules. – 2017. - V.297. - P. 1-14.
16. Cimodai N. Potentially repurposing adamantanes for COVID-19. J. Med Virology. - 2020. - V. 92. - P. 531–532.
17. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Завьялов Д.В., Порхун В.И., Савельев Е.Н., Потаенкова Е.А., Вострикова О.В., Находк М.А., Киреева А.В., Пичугин А.М. Адамантилирование ароматических и жирноароматических ацетамидов в трифторуксусной кислоте. Известия РАН. Серия Хим. - 2020. - №6. - С. 1096-1101.
18. Sokolenko V.A., Svirskaya N.M., Pavlenko N.I. Adamantylation of 1-and 2-naphthols with 1-adamantanol in trifluoroacetic acid. Russ. J. Org. Chem. - 2007. - V. 43. - P. 782-783.
19. Peterson I.V., Svirskaya N.M., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I. 1-adamantanol alkylation of 1,8- and 1,3-dihydroxynaphthalenes. Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2016. - V. 9. - P. 134-139.
20. Tijing L.D., Woo Y.C., Yao M., Ren J., Shon H.K. Electrospinning for Membrane Fabrication: Strategies and Applications. In Comprehensive Membrane Science and Engineering, Elsevier, 2017, p. 418–444.

21. Дедов А.Г., Белоусова Е.Е., Кащеева П.Б., Беляева Е.И., Омарова Е.О., Лобакова Е.С., Иванова Е.А., Идиатулов Р.К., Генис А.В., Бузник В.М. Эффективные сорбирующие полимерные материалы для сбора нефти и нефтепродуктов. Хим. технология. - 2013. - Т. 10. - № 14. - С. 606–617.
22. Wang X., Li B. Electrospun Nanofibrous Sorbents and Membranes for Carbon Dioxide Capture. In: Ding B., Yu J. (eds) Electrospun Nanofibers for Energy and Environmental Applications. Nanostructure Science and Technology. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.
23. Lee S., Obendorf S.K. Use of Electrospun Nanofiber Web for Protective Textile Materials as Barriers to Liquid Penetration. Text. Res. J. – 2007. – V. 77. - P. 696–702.
24. Zhang H., Jiang S., Duan G., Li J., Li K., Zhou C., Hou H. Heat-resistant polybenzoxazole nanofibers made by electrospinning // Eur. Polym. J. – 2014. – V. 50. P. 61–68.
25. Monnerie L. Mechanical properties of polymeric materials. In Statistical Models for the Fracture of Disordered Media, Elsevier, 1990, 66–76.
26. Zheng G. Influence of moisture content and time on the mechanical behavior of polymer material. Sci. China Ser. E, 2004, 47, 595.
27. Stefanovskiy V.M., Morozov E.V., Bouznik V.M. Study of ground pork thawing dynamics using magnetic resonance imaging. Theory and practice of meat processing. 2019. – V. 4. - №1. – P. 17-20.

<u>Программа ФНИ, пункт V.45.</u> Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов
<u>Программа СО РАН V.45.3.</u> Научные основы синтеза функциональных наноматериалов с заданными химическими свойствами: анализ влияния структуры и химического состава на функциональные характеристики
<u>Проект V.45.3.3.</u> Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами

№ гос.рег. АААА-А17-117021310222-4
№ ИС НИР Минобрнауки РФ 0356-2019-0034
№ ИКРБС 221022400259-9

Научный руководитель проекта д.х.н., проф. А.Г. Аншиц

Объекты исследования: перовскитные и ферритные катализаторы; стеклокристаллические мембранные материалы; высокоэффективные композитные сорбенты; высокопрочные композитные материалы; материалы из ультрадисперсных порошков металлов, технического углерода, высокомолекулярного полиэтилена.

Цель работы: установление взаимосвязи состава, строения активных фаз и функциональных характеристик композитных систем в процессах окислительного превращения метана, пиролиза тяжелого углеводородного сырья, диффузионного выделения гелия из газовых смесей, изоляции радионуклидов в минералоподобных формах, получения высокопрочных композитных материалов, утилизации отходов тепловой энергетики.

Проект выполнялся с 2017 по 2020 год. Настоящий годовой отчет является заключительным по тематике проекта. По результатам опубликовано в соответствии сгосударственным заданием 70 статей, из них 69 в журналах, реферируемых в WoS, в том числе в 2020 году 17 статей и 1 патент РФ.

Важнейшие результаты по проекту: впервые синтезировано соединение $Sr_{2.4}Dy_{0.6}Co_2O_{7-\delta}$ – частично упорядоченная перовскитоподобная фаза Радделсдена-Поппера, каталитически активная в реакциях окисления метана. В системе $CaO–Fe_2O_3$ получены катализаторы процессов окислительного превращения метана: в области $Fe_2O_3 < 60$ мас. % – высокоактивные двухфазные катализаторы $CaO–Ca_2Fe_2O_5$, активными центрами которых является стабилизированная на границе раздела фаз высокотемпературная форма $Ca_2Fe_2O_5$ с объемно-центрированной решеткой; $Fe_2O_3 > 60$ мас. % – катализаторы со структурой «ядро–оболочка», в которых ядро – фаза α-Fe_2O_3, оболочка – активная в образовании C_2-углеводородов фаза $CaFe_2O_4$. На основе алюмосиликатных ценосфер получены стеклокристаллические мембранные материалы для процессов диффузионного выделения гелия и водорода, характеризующиеся высокими значениями селективности: $\alpha(He/H_2) \sim 10$, $\alpha(He/Ne) \sim 10^2$ при 280 °C. Разработаны эффективные потенциалы атомов He и Ne, предназначенные для молекулярно-динамического моделирования процессов растворения и диффузии легких инертных газов в силикатных матрицах. Впервые на основе алюмосиликатных ценосфер и Zr-содержащих соединений синтезированы высокоэффективные сорбенты для процессов изоляции радионуклидов, в том числе

со структурой «ядро–оболочка» за счет создания на поверхности ценосфер наноразмерного покрытия $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$, и композитные цеолиты с топологией каркаса типа анальцим с включениями аморфного ZrO_2, для которых коэффициенты распределения в отношении Cs^+, Sr^{2+} и Nd^{3+} достигают 10^6 мл/г, эффективность извлечения – 99,99 %. Впервые из летучих зол выделены морфологически однородные узкие фракции дисперсных микросфер $d_{ср}$ – 1–10 мкм системы SiO_2–Al_2O_3–FeO–CaO, перспективные для создания новых материалов с заданными свойствами. На основе высококальциевых дисперсных микросфер впервые получены бесцементные композиты с прочностью до 84 МПа. Впервые установлено, что минеральными прекурсорами экологически опасных зольных частиц-аэрозолей PM_{1-2} являются изоморфные смеси смешанослойных минералов ряда «иллит – монтмориллонит».

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Изучение механизма влияния структурного разупорядочения на термодинамические свойства и активность кислорода поверхности в отношении метана

Ответственный исполнитель к.х.н., в.н.с. С.Н. Верещагин

Для изучения влияния структурного разупорядочения на поведение перовскитов и перовскитоподобных фаз на их активность в отношении метана и связь активности с физико-химическими свойствами были использованы монофазные образцы кобальтита $Sr_{0.8}Ln_{0.2}CoO_{3-\delta}$ (Ln= Dy^{3+}, Gd^{3+}) в упорядоченной (рисунок 1.1, структура A, o-P) и разупорядоченной (рисунок 1.1, структура B, d-P) по A-подрешетке форме, а также частично упорядоченная перовскитоподобная фаза Радделсдена-Поппера $Sr_{2.4}Ln_{0.6}Co_2O_{7-\delta}$, в которой слои rock-salt (RS), содержащие только катионы Sr^{2+} чередовались с двумя перовскитными плоскостями со случайным распределением катионов Ln^{3+}/ Sr^{2+} (рисунок 1.1, структура C, RP2).

Впервые синтезировано соединение $Sr_{2.4}Dy_{0.6}Co_2O_{7-\delta}$ – фаза Радделсдена-Поппера второго ряда ($BO{\cdot}2ABO_3$). Проведен рентгеноструктурный анализ восстановленной ($Sr_{2.4}Dy_{0.6}Co_2O_{5.9}$) и окисленной ($Sr_{2.4}Dy_{0.6}Co_2O_{6.67}$) форм, определены места локализации кислородных вакансий и распределение катионов Dy^{3+}/Sr^{2+} по позициям кристаллической решетки. Показано, что, как и в случае Gd-аналога, катионные вакансии локализовались исключительно в двойных перовскитных слоях в окружении катионов Dy^{3+}/Sr^{2+} , а катион Dy^{3+} отсутствовал в слоях RS (рисунок 1.1, C). Полученная фаза охарактеризована методом термического анализа, установлена зависимость нестехиометрии (δ) от температуры в восстановительных и окислительных условиях и определена ее каталитическая активность в отношении окисления метана (таблица 1.1).

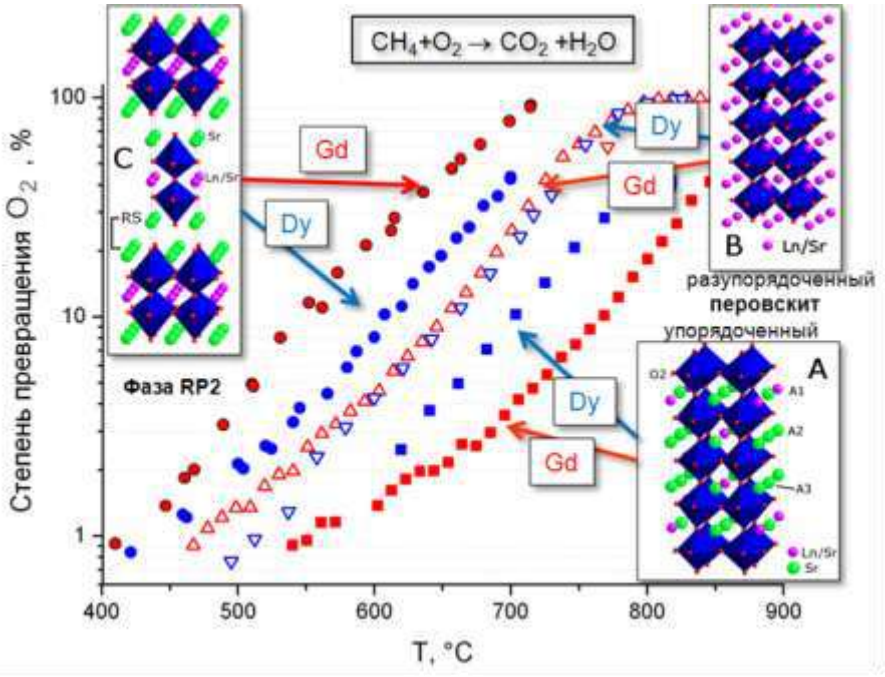


Рисунок 1.1 – Температурные зависимости каталитической активности кобальтитов $Sr_{0.8}Ln_{0.2}CoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2.4}Ln_{0.6}Co_2O_{7-\delta}$ в реакции окисления метана от характера распределения катионов Ln^{3+}/Sr^{2+}: A – упорядоченный перовскит (■,■), B – разупорядоченный перовскит (Δ,∇; do-P), C – частично упорядоченная перовскитоподобная фаза Радделсдена-Поппера второго ряда (•,•). Синие октаэдры обозначают фрагменты CoO_6, зеленые сферы соответствуют катионам Sr^{2+}, фиолетовые – местам локализации катионов Sr^{2+}/Ln^{3+} (Ln= Dy^{3+}, Gd^{3+}). Реакционная смесь $O_2/CH_4/He$=15/30/55 по объему

Таблица 1.1 – Каталитические свойства и удельное сопротивление перовскитов $Sr_{0.8}Ln_{0.2}CoO_{3-\delta}$ и фаз RP2 $Sr_{2.4}Ln_{0.6}Co_2O_{7-\delta}$

Состав	Фаза	R, mΩ·cm	Катализ*				
			T = 600 °C, S_{Cox} = 100 %		T = 800 °C		
			$W\cdot10^6$, моль/г/с	E_a, kJ/mol	X_{O2},%	S_{COx},%	S_{C2}, %
$Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{2.71}$	d-P	38,0	1,16	98,2	98,0	97,48	2,52
$Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{2.63}$	o-P	1,83	0,11	134,9	17,6	85,8	14,2
$Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{2.73}$	d-P	20,5	1,11	95,5	96,5	96,17	3,83
$Sr_{0.8}Dy_{0.2}CoO_{2.63}$	o-P	11,5	0,62	116,1	38,1	97,0	3,00
$Sr_{2.4}Gd_{0.6}Co_2O_{6.23}$	RP2	77,5	5,83	101,8			
$Sr_{2.4}Dy_{0.6}Co_2O_{6.64}$	RP2	36,6	2,10	109,1			

*Реакционная смесь: $O_2/CH_4/He$ = 15/30/55 об. %, активности определены в процессе непрерывного подъема/снижения температуры со скоростью 2 °/мин; R – удельное сопротивление при 227 °C; W_{600} – скорость превращения CH_4; E_a – энергия активации реакции превращения метана; X_{O2} – конверсия кислорода; S_{xxx} – селективность превращения CH_4 в компонент xxx при 800 °C

Активация кислорода на изученных системах сопровождается переносом электронов и изменением валентного состояния (степени окисления) катионов

кобальта. Поэтому, каталитическая активность в реакции окисления CH_4 была сопоставлена с транспортными свойствами исследованных систем. Показано, что как перовскиты $Sr_{0.8}Ln_{0.2}CoO_{3-\delta}$, так и фазы $Sr_{2.4}Ln_{0.6}Co_2O_{7-\delta}$ при температурах катализа являются полупроводниками p-типа, дырочная проводимость которых обеспечивается присутствием катионов Co^{2+}-Co^{3+}-Co^{4+}. Для всех систем наблюдалось существенное увеличение электрической проводимости при повышении температуры и при насыщении образцов кислородом (снижении величины δ); проводимость упорядоченных форм $Sr_{0.8}Ln_{0.2}CoO_{3-\delta}$ перовскитов превышала проводимость разупорядоченных фаз.

Сопоставление каталитических свойств кобальтитов с их электропроводностью показывает, что хотя внутри одного состава перовскитов более высоким значениям скоростей превращения CH_4 соответствует и более высокое удельное сопротивление (таблица 1.1), в целом, величина электропроводности слабо коррелирует с уровнем каталитической активности.

На основании систематического исследования кобальтитов $Sr_{0.8}Ln_{0.2}CoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2.4.}Ln_{0.6}Co_2O_{7-\delta}$ (Ln = Gd, Dy) выявлены механизмы влияния структурного разупорядочения Sr/Ln катионов в А-подрешетке на свойства поверхностного кислорода и каталитическую активность в превращении метана. Структурное разупорядочение А-катионов приводит к изменению долей позиций кислорода с различным соотношением Sr/Ln в лигандном окружении и, как следствие, сопровождается изменением подвижности решеточного кислорода и его энергии связи. Частичное или полное упорядочение А-катионов с одновременным формированием нанодоменных структур сопровождается существенным изменением транспортных свойств (числа и подвижности носителей тока), что оказывает дополнительное влияние на протекание поверхностных окислительно-восстановительных процессов с участием кислорода.

Раздел 2. Установление общих закономерностей влияния состава и структурных характеристик фаз системы $CaO–Fe_2O_3$ на каталитические свойства в процессах превращения метана и тяжелого нефтяного сырья

Ответственные исполнители: к.х.н. Н.П. Кирик, к.х.н. Н.Н. Шишкина

На данном этапе выполнения Проекта исследовано изменение свойств катализаторов оксидной системы $CaO–Fe_2O_3$ в окислительном превращении метана в зависимости от состава и структурных характеристик фаз при варьировании содержания компонентов во всем интервале. Катализаторы получали твердофазным синтезом из реактивных препаратов Fe_2O_3 (о.с.ч.) и CaO (ч.) при 1000 °C (4 ч). Образцы маркировали по содержанию Fe_2O_3 в $CaO–Fe_2O_3$.

По данным РФА при содержании $Fe_2O_3 < 35$ мас. % в образцах содержатся фазы CaO и $Ca_2Fe_2O_5$, в области содержаний Fe_2O_3 45–57 мас. % образцы являются трехфазными и представлены фазами CaO, $Ca_2Fe_2O_5$, $CaFe_2O_4$, в области 60–70 мас. % Fe_2O_3 образцы двухфазны и состоят из фаз $Ca_2Fe_2O_5$ и $CaFe_2O_4$, при содержании $Fe_2O_3 \geq 74$ мас. % образцы содержат фазы $CaFe_2O_4$ и α-Fe_2O_3 (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Химический и фазовый составы, удельная поверхность образцов

Содержание Fe_2O_3, мас. %	Содержание фаз, мас. %				$S_{уд}$, $м^2/г$
	CaO	$Ca_2Fe_2O_5$	$CaFe_2O_4$	α-Fe_2O_3	
0	100				0,79
10,0	84,6	15,4			0,87
20,0	68,4	31,6			0,97
25,0	59,3	40,7			0,82
35,0	39,9	60,1			0,88
45,0	24,9	73,6	1,5		1,02
55,0	4,8	91,3	3,9		0,77
58,7	8,0	90,9	0,9		0,54
60,0		80,9	19,1		0,49
65,0		51,2	48,8		0,56
70,0		17,9	82,1		0,64
74,0			97,5	2,5	0,53
77,7			81,4	18,6	0,55
80,0			72,9	27,1	0,73
85,0			55,2	44,8	0,50
90,0			33,5	66,5	0,42
95,0			16,6	83,4	0,17
100				100	0,27

Значения параметров решетки фаз ферритов кальция в полученных образцах различаются. Для преимущественно двухфазных образцов CaO–$Ca_2Fe_2O_5$ (до 55 мас. % Fe_2O_3) наблюдается изменение параметров феррита – рост *a* и *c*, снижение *b* в интервалах 5,5896–5,5941 Å, 5,4192–5,4238 Å, 14,7930–14,7780 Å. В образцах составов $Ca_2Fe_2O_5$–$CaFe_2O_4$ параметры *a, b* и *c* ферритов варьируются около значений 5,5944, 14,7770 и 5,4237 Å в $Ca_2Fe_2O_5$, 9,2245, 3,0196 и 10,6995 Å в $CaFe_2O_4$. Параметры феррита $Ca_2Fe_2O_5$ в этой группе образцов отличаются от первой, *a* и *c* – выше, *b* – ниже. В двухфазных образцах составов $CaFe_2O_4$–α-Fe_2O_3 (74–90 мас. % Fe_2O_3) параметры *a, b* и *c* фазы $CaFe_2O_4$ варьируются в пределах – 9,2237–9,2253, 3,0194–3,0201 и 10,6975–10,6986 Å, *a* и *c* фазы гематита – 5,0354–5,0360 и 13,7455–13,7478 Å.

В образцах с содержанием Fe_2O_3 55–95 % методом мёссбаэуровской спектроскопии исследовано состояние ионов железа. В структуре феррита $Ca_2Fe_2O_5$ имеется две позиции атомов железа, с октаэдрическим и тетраэдрическим кислородным окружением. Структура феррита $CaFe_2O_4$ содержит две неэквивалентные октаэдрические позиции атомов железа Fe1 и Fe2, позиции Fe1 имеют бóльшие искажения, чем позиции Fe2 [1]. В исследованных образцах в феррите $CaFe_2O_4$ относительная заселённость позиций Fe1 и Fe2 различается, что указывает на возникновение катионных вакансий. Для образцов составов $CaFe_2O_4$–α-Fe_2O_3 увеличение содержания α-Fe_2O_3 приводит к монотонному уменьшению числа вакансий и стабилизации стехиометрии структуры феррита (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Мёссбауэровские параметры спектров образцов. *IS* – химический изомерный сдвиг относительно α-Fe, *QS* – квадрупольное расщепление, *W* – ширина мёссбауэровской линии на полувысоте, *A* – относительная заселённость позиции

Содержание Fe_2O_3, мас. %	IS, ±0.005 мм/с	H, ±5 кЭ	QS, ±0.01 мм/с	W, ±0.01 мм/с	A, % ±3%	Позиция/ фаза
55	0,364	509	−1,09	0,26	48	B-$Ca_2Fe_2O_5$
	0,183	435	1,43	0,24	47	A-$Ca_2Fe_2O_5$
	0,385	–	0,81	0,14	2,0	Fe1-$CaFe_2O_4$
	0,383	–	0,32	0,28	4,4	Fe2-$CaFe_2O_4$
60	0,364	509	−1,09	0,26	39	B-$Ca_2Fe_2O_5$
	0,180	434	1,43	0,24	39	A-$Ca_2Fe_2O_5$
	0,393	–	0,73	0,18	10	Fe1-$CaFe_2O_4$
	0,390	–	0,29	0,26	13	Fe2-$CaFe_2O_4$
70	0,360	509	−1,09	0,30	12	B-$Ca_2Fe_2O_5$
	0,178	435	1,45	0,25	12	A-$Ca_2Fe_2O_5$
	0,373	–	0,72	0,27	41	Fe1-$CaFe_2O_4$
	0,374	–	0,29	0,27	36	Fe2-$CaFe_2O_4$
74	0,383	517	−0,44	0,32	4,0	α-Fe_2O_3
	0,371	–	0,72	0,28	52	Fe1-$CaFe_2O_4$
	0,369	–	0,29	0,26	45	Fe2-$CaFe_2O_4$
77	0,383	517	−0,41	0,21	30	α-Fe_2O_3
	0,379	–	0,73	0,26	36	Fe1-$CaFe_2O_4$
	0,376	–	0,29	0,26	34	Fe2-$CaFe_2O_4$
85	0,381	517	−0,41	0,24	56	α-Fe_2O_3
	0,379	–	0,74	0,26	23	Fe1-$CaFe_2O_4$
	0,376	–	0,30	0,26	21	Fe2-$CaFe_2O_4$
95	0,383	518	−0,41	0,25	82	α-Fe_2O_3
	0,366	–	0,72	0,26	9,0	Fe1-$CaFe_2O_4$
	0,359	–	0,30	0,24	9,0	Fe2-$CaFe_2O_4$

Скорости образования продуктов в процессе превращения метана при изменении содержания Fe_2O_3 в системе $CaO–Fe_2O_3$ представлены на рисунке 2.1. В диапазоне концентраций Fe_2O_3 0–70 мас. % изменение скоростей носит экстремальный характер, с широким максимумом в области 25–58 % Fe_2O_3. Однофазный образец CaO резко отличается по каталитическим характеристикам от ферритосодержащих, в частности, имеет высокие скорости образования CO и H_2. На двухфазных образцах $CaO–Ca_2Fe_2O_5$ (содержание Fe_2O_3 10–35 %) скорости образования всех продуктов возрастают с увеличением содержания фазы $Ca_2Fe_2O_5$. С появлением в образцах фазы $CaFe_2O_4$ (трехфазные образцы) активность начинает снижаться. В области составов двухфазных образцов $CaFe_2O_4–α\text{-}Fe_2O_3$ (содержание Fe_2O_3 74–95 мас. %) скорости образования всех продуктов отличаются незначительно, варьируются в небольших пределах (рисунок 2.1).

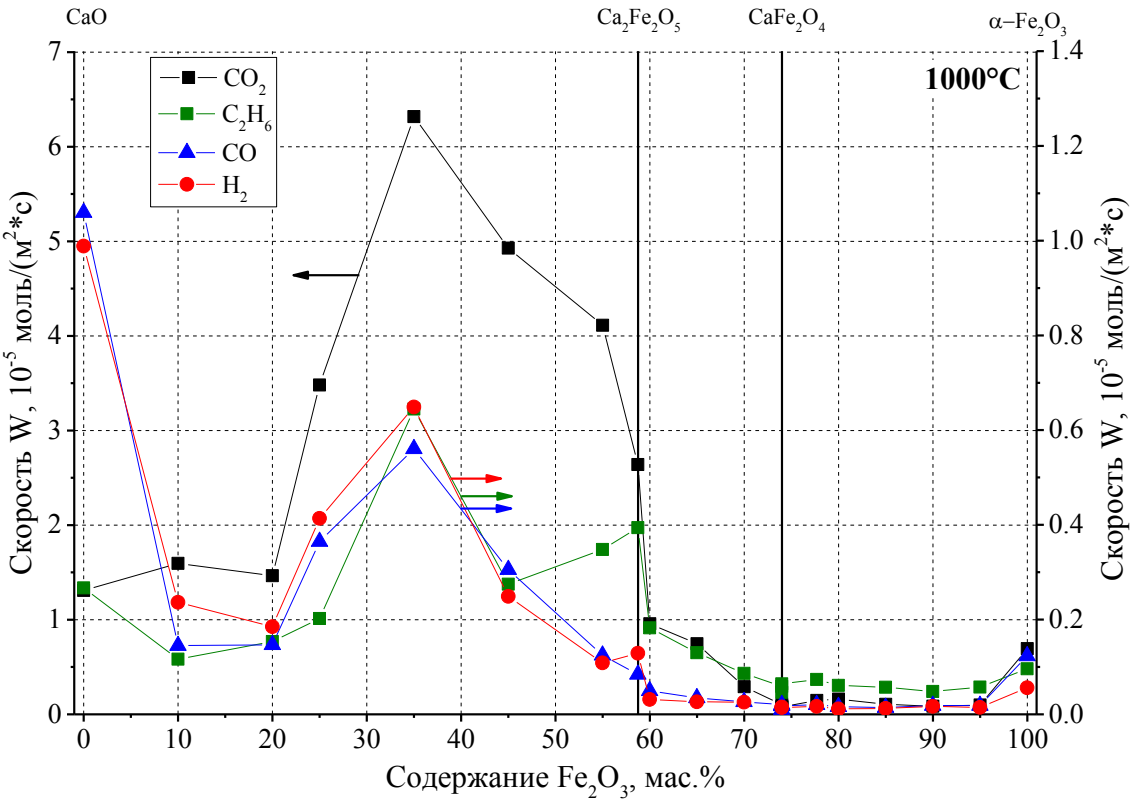


Рисунок 2.1 – Скорости образования CO_2, CO, H_2 и C_2H_6 в процессе окислительного превращения метана при изменении содержания Fe_2O_3 в системе $CaO–Fe_2O_3$: T=750 °C, смесь $CH_4 : O_2 : He = 82 : 9 : 9$ об. %, $X(O_2)$ = 5–10 %, фракция −0,2+0,1 мм

При переходе к монофазному гематиту α-Fe_2O_3, который, как известно, относится к катализаторам глубокого окисления метана, скорости образования CO_2 и CO возрастают, а также несколько растут скорости образования H_2 и C_2H_6. Обращает внимание, что на катализаторах с содержанием Fe_2O_3 74–95 мас. %, в фазовом составе которых количество гематита изменяется в широком интервале 2,5–83,4 мас. %, скорости образования продуктов варьируются в небольшом интервале, изменяясь по C_2H_6, CO и H_2 в 1,4–1,5 раз, по CO_2 – в 2 раза (рисунок 2.1), т.е. появление фазы гематита в катализаторе и увеличение ее содержания не приводит к аддитивному изменению каталитических свойств. Наблюдаемый эффект можно объяснить формированием частиц катализаторов типа «ядро–оболочка», где в качестве ядра выступает фаза α-Fe_2O_3, оболочки – каталитически активная фаза феррита $CaFe_2O_4$.

Таким образом, установлено, что каталитическая активность образцов оксидной системы $CaO–Fe_2O_3$ в окислительном превращении метана изменяется в зависимости от содержания ферритных фаз и их соотношения. Удельная скорость образования C_2-углеводородов, CO и CO_2 в присутствии катализаторов на основе $CaO–Ca_2Fe_2O_5$ выше по сравнению с катализаторами составов $CaFe_2O_4–\alpha$-Fe_2O_3. Каталитические свойства образцов с содержанием Fe_2O_3 до 60 мас. % обусловлены активными центрами, которые стабилизируются на границе раздела фаз $Ca_2Fe_2O_5/CaO$. Фаза $Ca_2Fe_2O_5$ при температуре процесса 750 °C находится в высокотемпературной форме с объемно-центрированной решеткой [2]. Катализаторы с низкой активностью, содержащие $Fe_2O_3 > 60$ %, имеют строение «ядро-оболочка». В

качестве ядра выступает фаза α-Fe_2O_3. Оболочка катализатора – это каталитически активная фаза феррита $CaFe_2O_4$, которая обеспечивает селективность по C_2-углеводородам до 55% по сравнению с 10–16% на катализаторах $CaO–Ca_2Fe_2O_5$.

Для исследования каталитического крекинга тяжелого нефтяного сырья были выбраны образцы из области составов $CaO–Ca_2Fe_2O_5$ с содержанием фазы $Ca_2Fe_2O_5$ 63 и 93 мас. % (маркировка 35 % Fe_2O_3 и 57 % Fe_2O_3). Образец 35 % Fe_2O_3 преимущественно двухфазный, содержит 63 % $Ca_2Fe_2O_5$, 35,5 % CaO, образец 57 % Fe_2O_3 – однофазный, содержит 93 % $Ca_2Fe_2O_5$. Активность катализаторов исследована в крекинге двух типов тяжелого нефтяного сырья: мазута высокопарафиностой нефти с низким содержанием серы, парафинистный мазут (ρ =895,2 кг/м^3, содержание (мас. %): 25,50 смол, 0,37 асфальтенов, 15,71 твердых парафинов), и мазута высокоасфальтенистой сернистой нефти, асфальтенистый мазут (ρ = 976,5 кг/м^3, содержание (мас. %): 37,0 смол, 8,5 асфальтенов).

При 450 °С в крекинге парафинистого мазута образуется 57–73 мас. % светлых фракций, в крекинге асфальтенистого мазута – 49–65 мас. %. Доля бензиновых фракций в светлых продуктах (*k*) крекинга парафинистого мазута на двухфазных образцах выше по сравнению с однофазными, 1,46–1,58 и 0,61–1,15, соответственно. Для светлых продуктов крекинга асфальтенистого мазута наблюдается обратная зависимость, *k* составляет 0,30–0,43 и 0,61. В присутствии всех катализаторов наблюдается достаточно большой суммарный выход газообразных и твердых продуктов, 21–30 и 26–31 мас. % для парафинистого и асфальтенистого мазутов, и низкое содержание фракций, выкипающих > 360 °С.

Исследованное нефтяное сырье существенно различается по содержанию высокомолекулярных парафинов и асфальтенистых веществ, которые считаются прекурсорами коксообразования. На процесс формирования коксогенных отложений влияет также состав катализаторов. Для выяснения влияния компонентов сырья на состояние катализаторов образцы после крекинга мазутов исследованы методом РФА и в процессе термопрограммируемого окисления (ТПО) с синхронным масс-спектрометрическим (МС) анализом продуктов.

РФА катализаторов после крекинга показал, что компоненты нефтяного сырья частично восстанавливают феррит кальция, восстановление Fe^{3+} приводит к появлению фаз Fe_3O_4 и FeS, Ca^{2+} связывается в виде $CaCO_3$ и CaS. Степень восстановления феррита различается. В наибольшей степени восстановленными оказались образцы 35 % Fe_2O_3 после крекинга асфальтенистого мазута и 57 % Fe_2O_3 после крекинга парафинистого мазута, степень восстановления феррита кальция по оценке составила ~ 59, 40 и 37 %.

Анализ данных ТПО катализаторов после крекинга показал существенно бóльшую зауглероженность образцов после крекинга парафинистого мазута и наличие серы в коксогенных отложениях на катализаторах 57 % Fe_2O_3 после крекинга асфальтенистого мазута (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Данные ТПО ферритных катализаторов после крекинга мазутов (7 об. % O_2 в Ar, 40–800 °С, нагрев 10 °/мин)

Образец, % Fe_2O_3	Крекируемый мазут	Кол-во кокса Δm, % [а]	Спектр CO_2^+ (*m/z*=44)[б]		Спектр SO_2^+ (*m/z*=64)	
			$T_{макс.}$, °С	I	$T_{макс.}$, °С	I
35	парафин.	~ 41	390 470 550	пл. инт. инт.	н.р.	
	асфальт.	~ 2	330 400 450 480	инт. инт. пл. инт.	365	сл.
57	парафин.	~ 58	490 550	оч. инт. сл.	400	оч.сл.
	асфальт.	~ 1	300–320 400 460 540	ш. и. сл. инт. пл.	365 460	инт. инт.

[а] – по данным МС; [б] – выделение CO_2 при сгорании кокса, 280-590 °С; I – интенсивности пиков в спектрах ионов CO_2^+, SO_2^+: пл., сл., инт., оч. сл., оч. инт., ш.и., н.р. – плечо; слабый; интенсивный; очень интенсивный; широкий и интенсивный; не регистрируется

Таким образом, проведенные исследования показали, что катализаторы на основе $Ca_2Fe_2O_5$–CaO, содержание фазы $Ca_2Fe_2O_5$ и CaO – 63 и 35,5 %, 93 и 1,5 %, активны при в крекинге тяжелого нефтяного сырья с образованием 57–73 и 49–65 мас. % светлых фракций для парафинистого и асфальтенистого мазутов, что на 11–27 % выше по сравнению системами на основе ферросфер серии В1 и образца 30 % CuO/γ-Al_2O_3, исследованными ранее. Доля бензиновых фракций в светлых продуктах крекинга парафинистого мазута выше на двухфазных катализаторах по сравнению с однофазными, в крекинге асфальтенистого мазута наблюдается обратная зависимость. Коксоотложение на поверхности катализаторов выше в 5–60 раз в крекинге парафинистого мазута. Сера из сырья связывается катализатором с образованием фаз FeS и CaS, частично фиксируется в коксогенных отложениях.

Раздел 3. Исследование диффузионных свойств микросферических стеклокристаллических мембранных материалов на основе ценосфер в отношении неона. Исследование влияния атомной структуры различных модификаций кремнезема на газовую проницаемость и селективность разделения смеси He/Ne

Ответственные исполнители: к.х.н. Е.В. Фоменко, к.ф.-м.н. С.В. Кухтецкий

Исследование проницаемости стеклокристаллической оболочки ценосфер в отношении неона выполнено для узких фракций ценосфер в широком диапазоне изменения макрокомпонентного и фазового состава (мас. %): SiO_2 – 56–68, Al_2O_3 – 21–38, муллит – 1–50, кварц – 0–7, кристобалит – 0–16, анортит – 0–6, стеклофаза – 30–93. Узкие фракции характеризуются преобладающим содержанием глобул определенного морфологического типа: кольцевого строения со сплошной оболочкой до 85 % частиц, кольцевого строения с пористой оболочкой до 95 % частиц, сетчатого строения до 57 % частиц.

Исследования показали, что коэффициенты проницаемости стеклофазы K_{Ne} прямо пропорциональны содержанию в ней оксидов-стеклообразователей G (SiO_2, моль. %). Для узких фракций ценосфер с глобулами кольцевого строения с ростом содержания SiO_2 в интервале 72–90 моль. % K_{Ne} увеличивается на порядок, достигая при 280 °С значений $2{,}8\cdot10^{-18}$ (моль · м)/(м^2 ·с· Па). Для узких фракций ценосфер, содержащих глобулы сетчатого строения, диапазон изменения содержания SiO_2 в стеклофазе составляет 80–91 моль. %, при этом K_{Ne} увеличивается почти в 5 раз, достигая $6{,}7\cdot10^{-17}$ (моль · м)/(м^2 ·с· Па) (рисунок 3.1).

Наблюдается существенное превышение проницаемости неона для фракций ценосфер с глобулами сетчатого строения по сравнению с ценосферами кольцевого строения (рисунок 3.1). Коэффициент проницаемости стеклофазы K_{Ne} оболочки ценосфер фракции, характеризующейся максимальным содержанием сфер сетчатого строения 57 % и минимальным содержанием в стеклофазе ионов–модификаторов 9 моль. % (G = 91 моль. %), превышают аналогичные значения для фракции ценосфер с оболочкой кольцевого строения близкого состава (G = 90 моль. %) в 24 раза.

Значения энергии активации для процесса диффузии неона уменьшаются с ростом содержания SiO_2 в стеклофазе. Наряду с этим, установлено характерное влияние на процесс диффузии неона строения стеклокристаллической оболочки, что может быть связано с формированием межфазных границ. Так, для фракций ценосфер кольцевого строения с тонкой сплошной оболочкой 2–3 мкм $E_a(Ne)$ составляет 37–49 кДж/моль, с пористой оболочкой толщиной 5–6 мкм – 25–32 кДж/моль. Для фракции ценосфер с максимальным содержанием глобул сетчатого строения $E_a(Ne)$ составляет 21 кДж/моль, уменьшаясь после термообработки до 13 кДж/моль. Дополнительная термообработка приводит к кристаллизации в стеклокристаллической оболочке ценосфер дефектных фаз муллита, кристобалита и анортита, сопровождающейся вытеснением ионов-модификаторов из стеклофазы и росту содержания оксида-стеклообразователя SiO_2. В случае ценосфер кольцевого строения кристаллиты муллита формируются на внешней и внутренней поверхности глобул (рисунок 3.2 а-г).

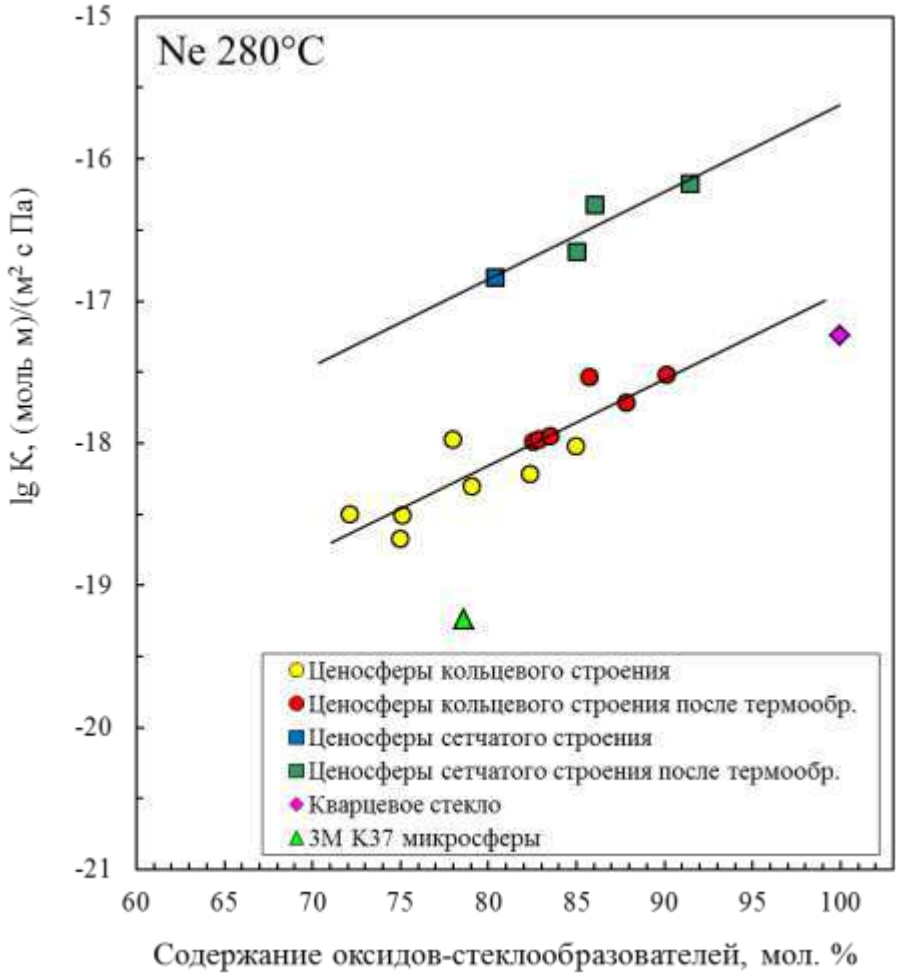


Рисунок 3.1 – Зависимости K_{Ne} стеклофазы ценосфер кольцевого и сетчатого строения от содержания оксидов-стеклообразователей *G* (SiO_2, моль. %)

Для ценосфер сетчатого строения наблюдается не только поверхностная, но и объемная раскристаллизация оболочки с образованием межфазных границ «стеклофаза–кристалл» (рисунок 3.2 д-з), обеспечивающих процесс диффузии неона с меньшей энергией активации. Значения селективности *α(He/Ne)* находятся на высоком уровне, составляя при 280 °С для ценосфер кольцевого строения 74–324, сетчатого – 22–45.

Таким образом, исследование диффузионных свойств микросферических стеклокристаллических мембранных материалов на основе ценосфер в отношении неона показало характерное влияние на процесс диффузии строения стеклокристаллической оболочки: наблюдается существенное превышение K_{Ne} для фракций ценосфер с глобулами сетчатого строения по сравнению с ценосферами кольцевого строения. Значения селективности *α(He/Ne)* соответствует высокому уровню, определяя перспективность использования стеклокристаллических мембранных материалов на основе ценосфер для очистки гелиевого концентрата от неона.

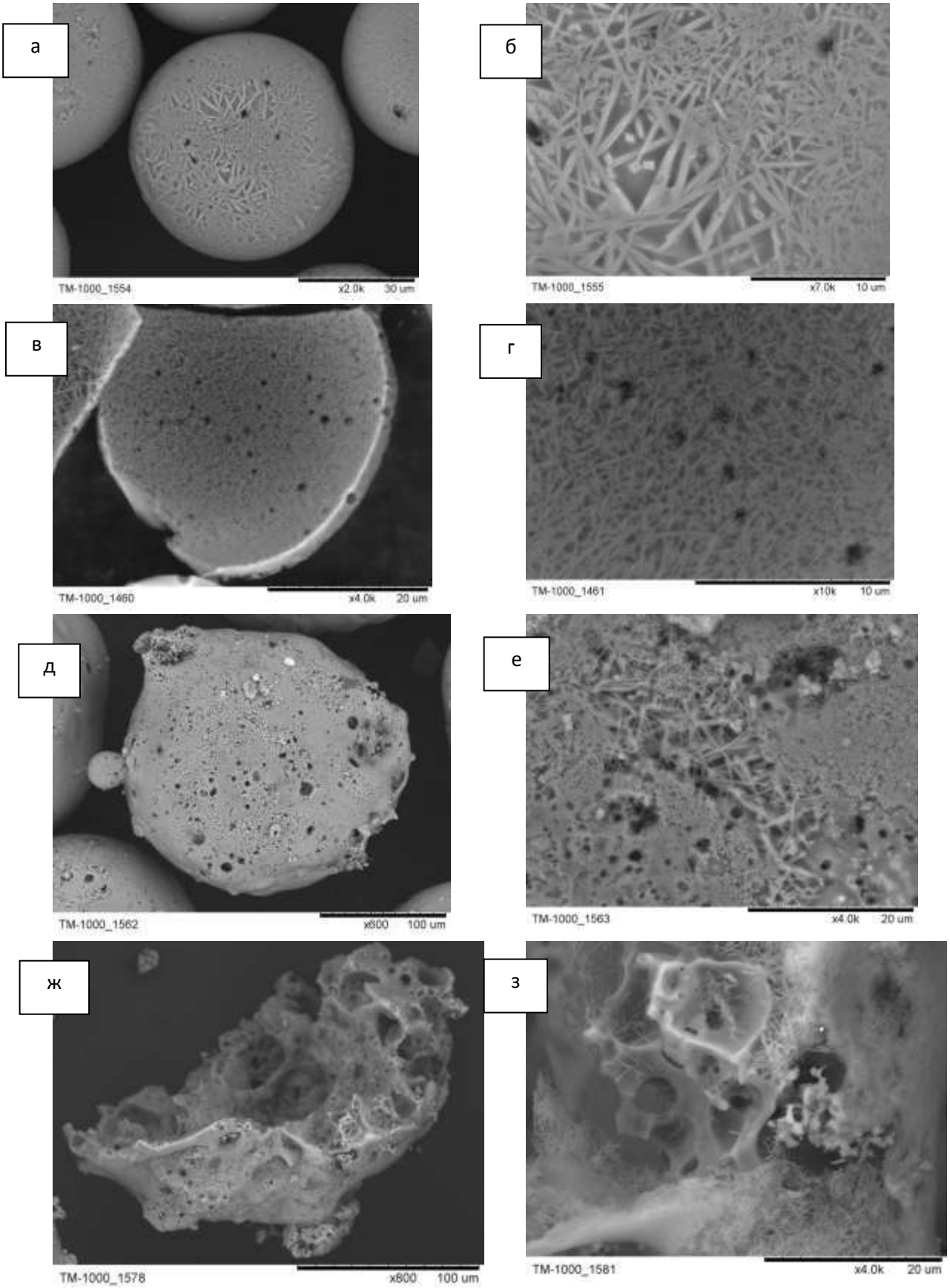


Рисунок 3.2 – СЭМ-снимки ценосфер узких фракций кольцевого строения HMR −0,063+0,05 (а-г) и сетчатого строения HMR −0,25+0,2 (д-з) после удаления поверхностной пленки кислотным травлением HF: а, д – отдельная глобула, б, е – участок ее внешней поверхности, в, г, ж, з – участки внутренней поверхности разрушенных глобул

Для теоретической оценки диффузионных свойств мембранных материалов необходимо знать потенциалы взаимодействия растворенных атомов газа с матрицей. Имеющиеся в литературе потенциалы, как правило, получены в приближении парного взаимодействия и не дают корректных значений энергии атомов, растворенных в конденсированных средах. Поэтому, первой задачей данного этапа была разработка эффективных потенциалов, которые учитывают эффекты взаимодействия атомов гелия и неона со структурными элементами кремнезема (кремний-кислородными тетраэдрами). Для этого использовались *ab initio* квантовохимические расчеты энергий атомов гелия и неона, помещенных в различные точки атомной конфигурации, моделирующей сайты растворимости, характерные для кремнезема. Последующая нелинейная регрессия в многомерном параметрическом пространстве позволила получить все параметры эффективных потенциалов, хорошо описывающие взаимодействие гелия и неона с матрицами из кремний-кислородных тетраэдров. Сравнение растворимости этих газов в стеклах, рассчитанной с использованием полученных потенциалов, с имеющимися в литературе экспериментальными данными, показало высокое качество потенциалов. Потенциальная функция представляет собой потенциал Букингема, гладко сшитый с потенциалом Борна-Майера, для устранения сингулярности в области малых расстояний между частицами. Полученные параметры представлены в таблице 3.1, где A, B и C – параметры потенциала Букингема, r_c – точка сшивки, A_1, B_1 – соответствующие параметры потенциала Борна-Майера.

Для оценки диффузионных свойств полиморфов кремнезема были выбраны следующие модификации: две высокотемпературных фазы – β-кристобалит и β-тридимит, кремниевый содалит и двумерный полиморф, представляющий собой два атомных слоя кремнезема, сшитых между собой мостиковым кислородом. Каждый из объемных полиморфов имеет выраженные сайты растворимости (клетки) разного размера, которые соединены 6-членными кольцами с соседними клетками. У двумерного полиморфа 6-членные кольца находятся на внешних границах пленки.

Таблица 3.1 – Параметры эффективных потенциалов

Параметр	He – Si	He – O	Ne – Si	Ne – O
A, eV	237,7±37,8	1791,7±54,4	9274,3±561,3	2081,0±55,2
B, $Å^{-1}$	3,467±0,5	4,145±0,01	4,174±0,02	3,842±0,01
C, $Å^6$	0	6,641±0,03	4,639±0,72	14,51±0,27
r_c, Å	0	0,873	0,586	0,982
A_1, eV	0	419,1	4406,4	439,7
B_1, $Å^{-1}$	0	2,909	3,166	2,679

Расчеты производились следующим образом. Прямоугольная ячейка, содержащая как минимум одну клетку, разбивалась на большое (1–2 млн) количество элементов (вокселы), образующих трехмерную сетку. В центре каждого воксела рассчитывалась потенциальная энергия пробной частицы (атом гелия или неона), формируя тем самым, 3-мерный потенциальный ландшафт ячейки. Для каждого полиморфа рассчитывалось два ландшафта – для гелия и для неона. На рисунке 3.3 слева изображены стереопары ячеек с несколькими срезами ландшафтов и изоповерхностями на уровне 0,5 eV; справа представлены профили энергии на линиях, параллельных оси Z, проходящей через центр клетки через одно из 6-членных колец.

На рисунке 3.3а представлена клетка кристобалита, которая имеет 4 выхода, образованными 6-членными кольцами, направленные симметрично в вершины тетраэдра. Клетка тридимита имеет два выхода по оси Z и три выхода, расположенные симметрично в плоскости XY. Как видно из диаграммы справа (рисунок 3.3б), потенциальные барьеры этих выходов, образованных 6-членными кольцами, заметно различаются. Клетка содалита содержит 8 одинаковых симметрично ориентированных выходов. Для удобства расчетов, клетки кристобалита и содалита ориентированы так, чтобы как минимум один из выходов был направлен по оси Z.

В предположении жесткости матрицы, пара ландшафтов (один для гелия, второй – для неона) содержит всю информацию для расчета диффузионных характеристик соответствующего материала. Действительно, относительная статсумма по объему клетки Z_v дает коэффициенты растворимости. Согласно теории переходного состояния, статсумма Z_s по поверхности кольца в точке переходного состояния между двумя смежными клетками, отнесенная к Z_v пропорциональна константе скорости равновесной диффузии. Сумма этих констант по всем "дверям" клетки позволяет рассчитать коэффициент диффузии.

Произведение коэффициента растворимости и коэффициента диффузии дает коэффициент проницаемости, а отношение коэффициентов проницаемости для разных газов дает селективность. С целью оценки влияния геометрии атомных конфигураций, диффузионные характеристики были рассчитаны в более широком диапазоне температур 260–1500 K, чем области устойчивости соответствующих полиморфов кремнезема. Результаты расчетов в виде зависимостей коэффициентов проницаемости He и Ne от температуры представлены на рисунке 3.4, значения селективности для системы He/Ne – на рисунке 3.5. Видно (рисунок 3.4), что проницаемость содалита и двумерного полиморфа для He при низких температурах более чем на порядок превышает проницаемость кристобалита и тридимита; для неона эта разница еще больше и составляет 4 порядка.

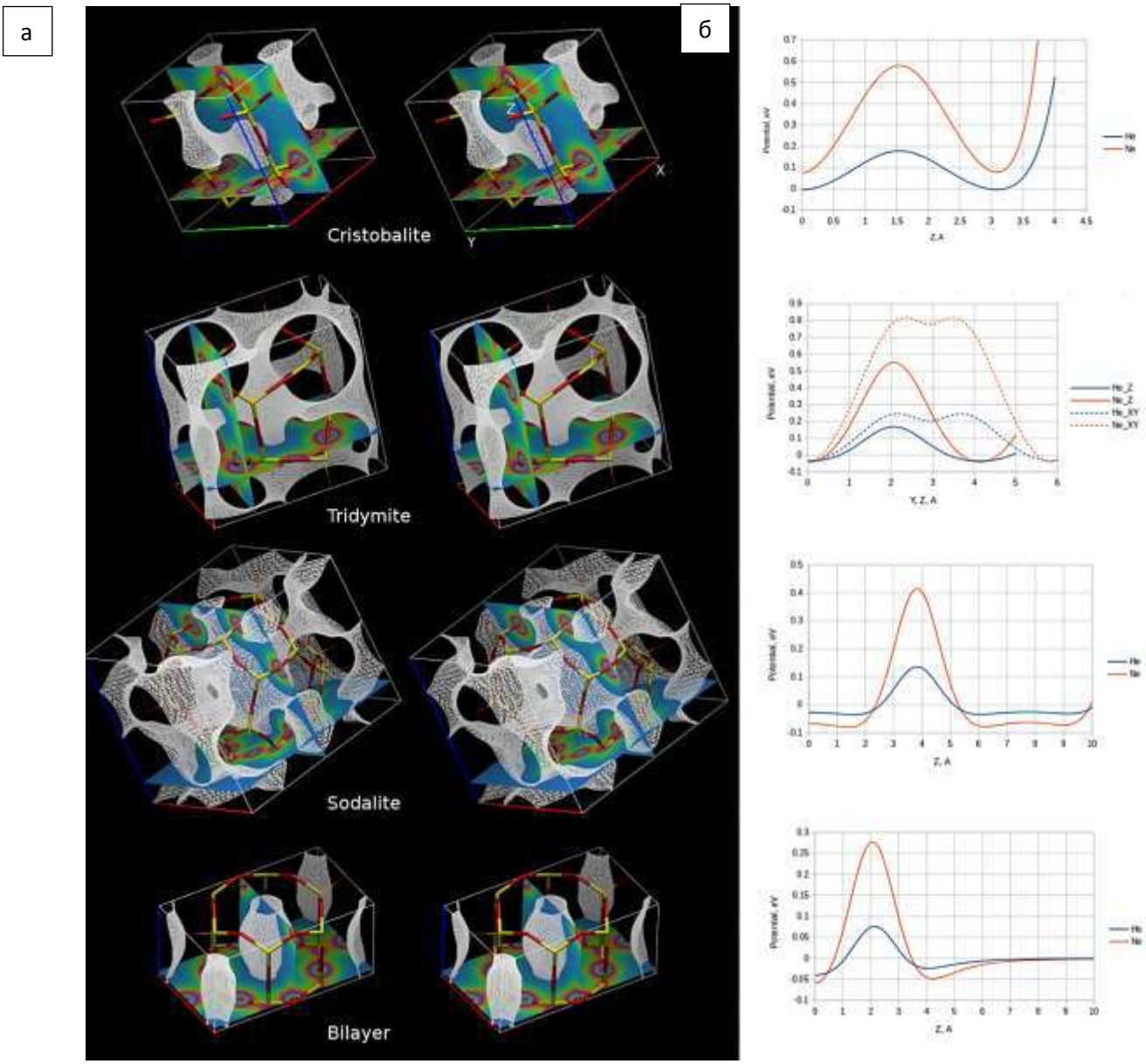


Рисунок 3.3 – Клетки полиморфов кремнезема (а) и диаграммы потенциальных барьеров (б)

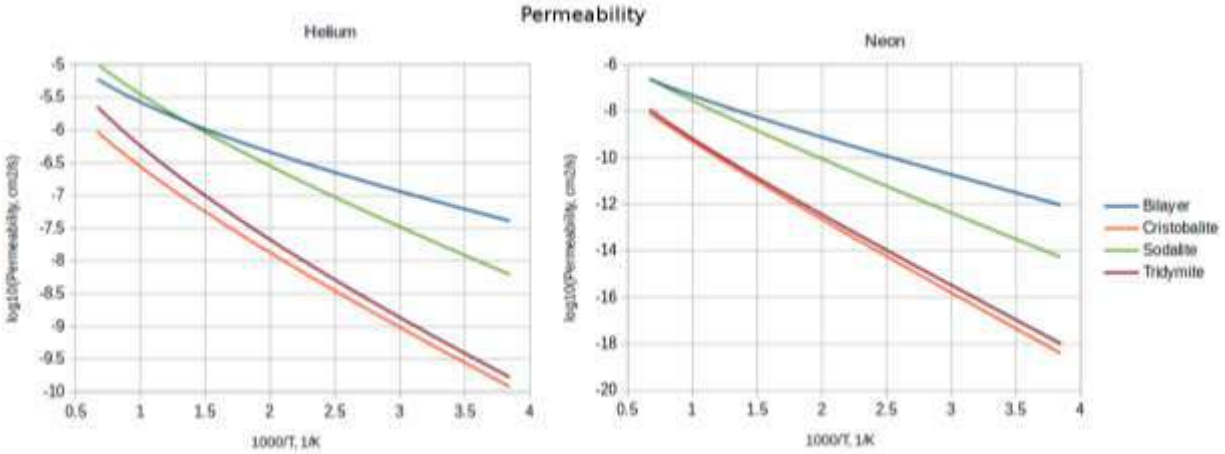


Рисунок 3.4 – Зависимости коэффициентов проницаемости He и Ne для полиморфов кремнезема от температуры

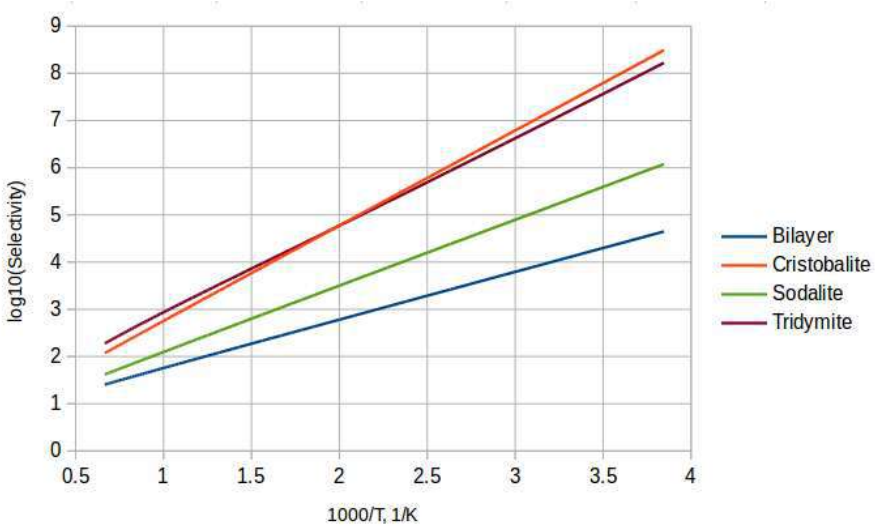


Рисунок 3.5 – Зависимости селективности He/Ne для полиморфов кремнезема от температуры

Следует отметить, что, несмотря на заметное различие объемов и геометрии клеток, проницаемость кристобалита и тридимита практически совпадает. Вероятно, это связано с тем, что этот параметр не зависит от статсуммы по объему клетки и определяется, главным образом геометрией и количеством "дверей", соединяющих смежные клетки.

Селективность всех рассмотренных полиморфов кремнезема очень высока (рисунок 3.5). При низких температурах она достигает 8 порядков для кристобалита и тридимита, 6 порядков – для содалита и 4,5 порядка – для двумерного полиморфа. Содалит и композиты на основе двумерного полиморфа представляются перспективными мембранными материалами для процессов диффузионного разделения смеси He/Ne.

Раздел 4. Изучение влияния условий синтеза на физико-химические характеристики композитного Zr-содержащего анальцима и взаимосвязи ионообменных свойств материала в отношении ряда ионов (Cs^+, Sr^{2+}, Nd^{3+}) с фазовым составом продуктов высокотемпературного твердофазного превращения его обменных форм

Ответственный исполнитель д.х.н. Т.А. Верещагина

На данном этапе выполнения Проекта решалась задача выявления взаимосвязи между составом Zr-содержащего анальцима, сорбционными свойствами в отношении катионов Cs^+, Sr^{2+} и Nd^{3+} и фазовым составом продуктов высокотемпературного твердофазного превращения его обменных форм.

В качестве источника кремния и алюминия для синтеза фаз с топологией каркаса типа анальцим использовалась широкая фракция ценосфер (ρ = 0,38 г/см^3; $D_{ср.}$ = 80 мкм) следующего состава (мас. %): SiO_2 – 67,6; Al_2O_3 – 21,0; Fe_2O_3 – 3,2; кварц – 3,4; муллит – 0,8; кальцит – 0,5; стеклофаза – 95,4 с SiO_2/Al_2O_3 = 3,1 (далее $(SiO_2\text{-}Al_2O_3)_{стекло}$).

Для получения цеолитов с прогнозируемыми свойствами (морфология, размер частиц, чистота фазового состава) наряду с определенным составом реакционной

смеси важным является также температура, продолжительность синтеза, скорость перемешивания, отношение жидкое/твёрдое и пр. [3]. В качестве варьируемого параметра изучали влияние скорости и режима перемешивания на свойства полученного продукта.

Синтез композитного цеолита проводили в автоклаве «BELUGA» (Premex AG, Швейцария) в процессе гидротермальной обработки при 150 °C и аутогенном давлении системы Na_2O-H_2O-$(SiO_2$-$Al_2O_3)_{стекло}$ мольного состава 1,0 SiO_2/0,18 Al_2O_3/0,89 Na_2O/65 H_2O и системы Na_2O-ZrO_2-H_2O-$(SiO_2$-$Al_2O_3)_{стекло}$ состава 1,0 SiO_2/0,18 Al_2O_3/0,89 Na_2O/0,15 ZrO_2/65 H_2O при отношении жидкое (ж) / твёрдое (т) = 5/1 (по объёму), полученной путём добавления ценосфер и аммонийно-цитратного комплекса циркония (IV) к 1–1,5М NaOH. Скорость перемешивания составляла 30 (переменный режим), 50 и 200 (постоянный режим) об/мин. Все продукты рассеяли на ситах с размером ячеек 0,036 мм. Для удаления свободного диоксида циркония фракцию < 0,036 мм обрабатывали ультразвуковым источником (Cole-Parmer Instruments CPX-750, США).

На рисунке 4.1 представлены СЭМ (TM-3000, S5500, Hitachi, Япония) снимки продуктов синтеза в системах Na_2O-H_2O-$(SiO_2$-$Al_2O_3)_{стекло}$ (образец ANA-50) и Na_2O-ZrO_2-H_2O-$(SiO_2$-$Al_2O_3)_{стекло}$ (образцы Zr-ANA-30, Zr-ANA-50, Zr-ANA-200). Детальные исследования морфологии и состава показали, что продукты содержат частицы с икоситетраэдрическим габитусом, типичным для кристаллов анальцима. Образец, полученный без добавления источника ZrO_2, представляет собой полые микросферы, стенка которых состоит из кристаллов анальцима размером 2–7 мкм, при незначительном содержании остаточной стеклофазы (рисунок 4.1 а). Оценка размеров частиц Zr-содержащего анальцима на основании СЭМ снимков показала, что размер частиц, полученных при разных скоростях перемешивания, варьирует в интервале 6–10 мкм и составляет для большинства 8–9 мкм. Исследования, проведенные методами РФА и СЭМ-ЭДС, показали, что для всех образцов кубический анальцим является единственной цеолитной фазой (рисунок 4.2). По данным СЭМ-ЭДС в частицах анальцима присутствует Zr, содержание которого составляет около 5,0–6,0 мас. %. На дифрактограммах Zr-содержащих образцов рефлексов, относящихся к диоксиду циркония, не обнаружено, что может свидетельствовать об аморфном состоянии этого компонента.

Как при низкой (30 об/мин), так и высокой (200 об/мин) скоростях перемешивания реакционной смеси, формируются частицы анальцима с дефектной структурой кристалла (рисунок 4.1). По данным СЭМ наиболее дефектной структурой и более однородным распределением циркониевого компонента по поверхности кристалла характеризуется образец Zr-ANA-30, полученный при самой низкой скорости перемешивания в переменном режиме.

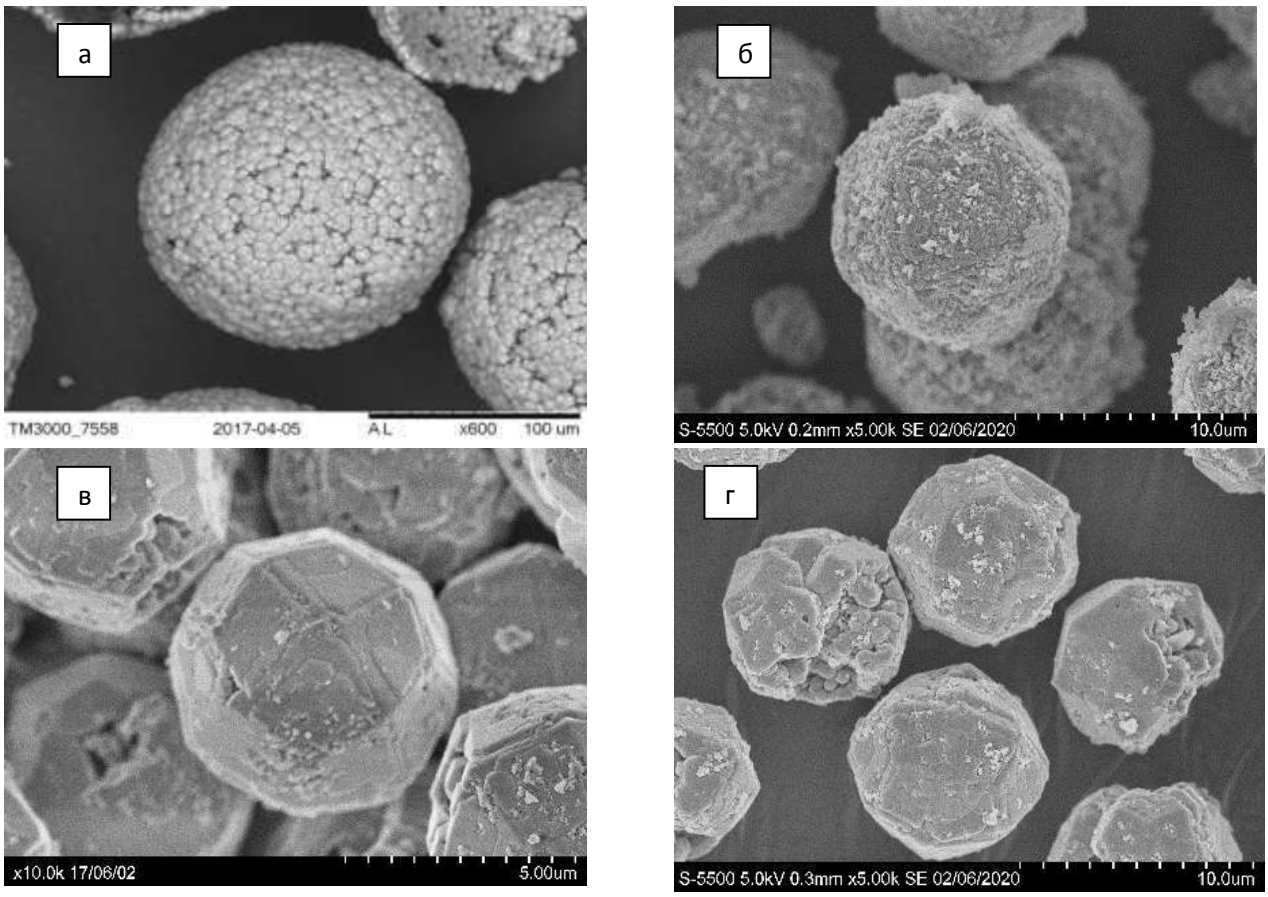


Рисунок 4.1 – СЭМ снимки продуктов синтеза:
а – ANA-50, б – Zr-ANA-30, в – Zr-ANA-50, г – Zr-ANA-200

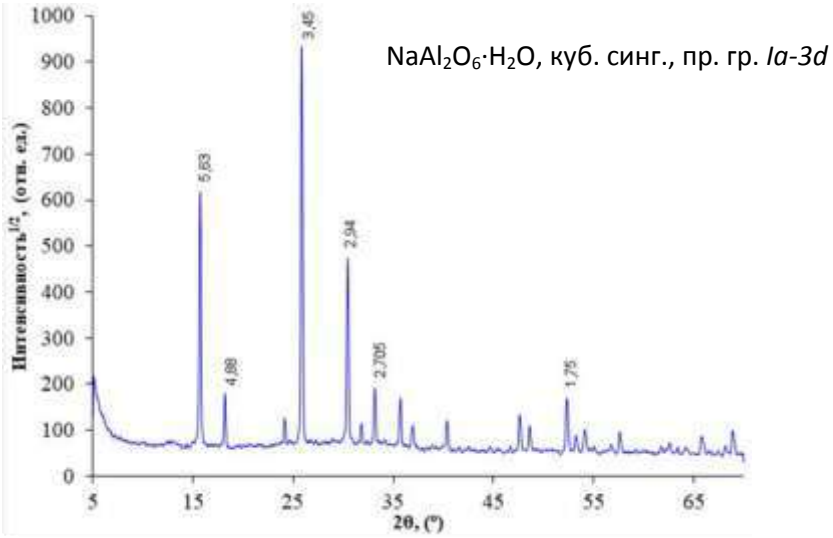


Рисунок 4.2 – Дифрактограмма композиции Zr-ANA-200

Проведена оценка возможности использования продуктов синтеза в качестве сорбентов Cs^+, Sr^{2+} и Nd^{3+}. Определены изотермы сорбции катионов Cs^+, Sr^{2+} и Nd^{3+} при различных pH для анальцима, не содержащего цирконий, и композиций ZrO_2-анальцим, полученных при различных режимах перемешивания (рисунок 4.3, 4.4).

Сорбцию катионов Cs^+, Sr^{2+} и Nd^{3+} проводили в равновесных условиях при комнатной температуре путем контактирования сорбента с раствором $CsNO_3$, $Sr(NO_3)_2$ и $Nd(NO_3)_3$ заданной концентрации в интервале 0,5–50 мг/л, а для образца

Zr-ANA-200 в щелочной среде в интервале 5–500 мг/л. Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат и исходный раствор анализировали на содержание катионов металлов методами атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) (AAS-30, Carl Zeiss, Germany). В области концентраций ниже предела обнаружения методом ААС фильтраты анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS 7500a, Agilent, США). Равновесную сорбционную ёмкость (A_p, мг/г) рассчитывали по разности концентраций в исходном и равновесном растворах (4.1):

$$Ap = \frac{(C_0 - C_p)\cdot V}{m}, \qquad (4.1)$$

где C_0 – исходная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/л; C_P – равновесная концентрация Me^{n+} в растворе, мг/л; V – объём исходного раствора, л; m – масса навески сорбента, г.

Результаты представляли в виде зависимости $A_p = f(C_p)$, апроксимированной уравнением Ленгмюра (рисунок 4.3, 4.4), а эффективность сорбции оценивали на основании величины коэффициента распределения ($K_D = A_p/C_p$, мл/г), рассчитанной для линейной части изотермы при $C_p < 1$ мг/л. Рассчитанная с помощью модели Ленгмюра предельная сорбция (a_m, мг/г), а также значения коэффициента распределения (K_D, мл/г) и эффективности сорбции ($E = (C_0 - C_P) \cdot 100/C_0$, %) приведены в таблице 4.1.

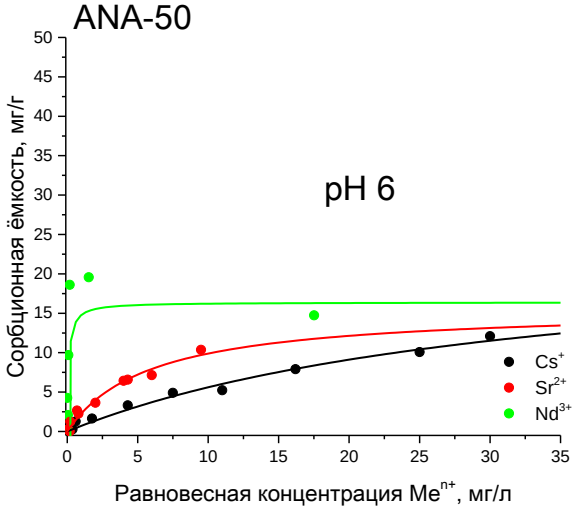


Рисунок 4.3 – Изотермы сорбции Cs^+, Sr^{2+} и Nd^{3+} на ANA-50 при pH = 6 (точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра)

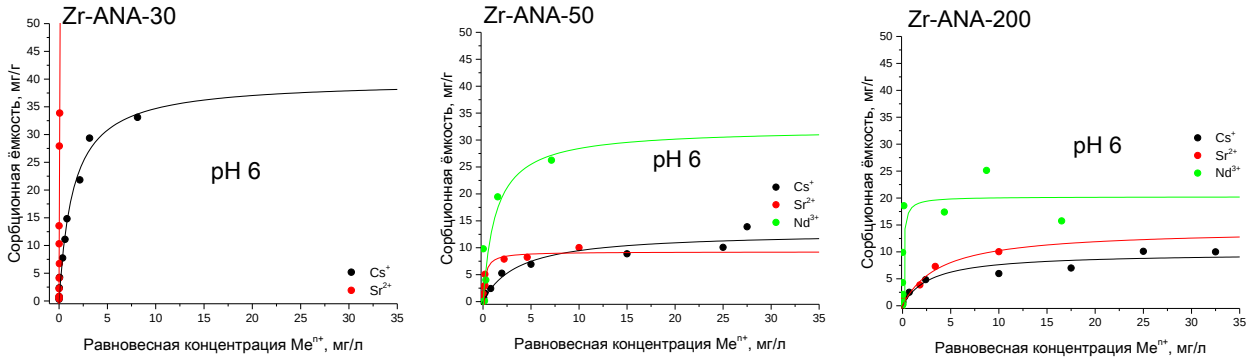


Рисунок 4.4 – Изотермы сорбции Cs^+, Sr^{2+} и Nd^{3+} на композициях Zr-ANA при pH=6 (точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра)

Из представленных на рисунке 4.3 и в таблице 4.1 данных следует, что анальцим, не содержащий Zr, в нейтральной среде проявляет наиболее низкую сорбционную способность в отношении катионов Cs^+, что обусловлено проявлением ионно-ситового эффекта [4]. Наблюдаемая незначительная сорбция катионов Cs^+ связана, скорее всего, с участием в сорбции остаточной стеклофазы, выступающей в качестве подложки для анальцима. Данный образец характеризуется также невысокой ёмкостью в отношении Sr^{2+}, сопоставимой с величиной сорбции катионов Cs^+. Гораздо более эффективно с K_D ~10^5 мл/г анальцим сорбирует катионы Nd^{3+}, что согласуется с литературными данными [5].

По сравнению с образцом, не содержащим цирконий, в нейтральной среде лишь для образца Zr-ANA-30 наблюдается значительное повышение сорбционных параметров в отношении Cs^+ и Sr^{2+} (ёмкость более 40 мг/г, K_D ~ 10^6 мл/г), в то время как сорбционная способность композиций Zr-ANA-50 и Zr-ANA-200 не меняется (рисунок 4.4, таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Параметры уравнения Ленгмюра, значения коэффициента распределения и эффективности процесса сорбции Cs^+, Sr^{2+} и Nd^{3+} для анальцима, не содержащего цирконий, и композиций ZrO_2-анальцим

Образец	pH	Катионы	Параметры уравнения Ленгмюра		Коэффициент распределения K_D, мл/г	Эффективность E, %
			предельная сорбция a_m, мг/г	коэффициент уравнения Ленгмюра K_L, л/мг		
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
ANA-50 (постоянное перемешивание со скоростью 50 об/мин)	6	Cs^+	24,3	0,03	$0{,}9\cdot10^4$	91,9
		Sr^{2+}	15,7	0,17	$0{,}5\cdot10^4$	87,9
		Nd^{3+}	16,4	9,1	$1{,}0\cdot10^5$	99,4
Zr-ANA-30 (переменное перемешивание, со скоростью 30 об/мин)	2	Cs^+	66,5	0,05	$0{,}5\cdot10^4$	86,0
		Sr^{2+}	374	0,01	$0{,}4\cdot10^4$	82,8
		Nd^{3+}	6,8	0,01	$0{,}5\cdot10^2$	7,7
	6	Cs^+	39,7	0,69	$0{,}1\cdot10^6$	99,2
		Sr^{2+}	46,5	25,8	$1{,}3\cdot10^6$	99,9
	10	Cs^+	36,0	0,48	$0{,}5\cdot10^5$	98,5
		Sr^{2+}	36,1	3,9	$2{,}5\cdot10^6$	99,9
Zr-ANA-50 (постоянное перемешивание со скоростью 50 об/мин)	2	Cs^+	26,9	0,11	$0{,}4\cdot10^5$	81,8
		Sr^{2+}	103	0,06	$0{,}9\cdot10^4$	91,7
		Nd^{3+}	6,0	0,01	$2{,}0\cdot10^2$	18,9
	6	Cs^+	12,9	0,28	$0{,}9\cdot10^4$	99,4
		Sr^{2+}	9,3	4,2	$0{,}6\cdot10^5$	99,6
		Nd^{3+}	32,1	0,77	$2{,}0\cdot10^5$	99,8
	10	Cs^+	31,5	0,43	$0{,}3\cdot10^5$	97,2
		Sr^{2+}	36,4	0,75	$3{,}0\cdot10^6$	99,9

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Zr-ANA-200 (постоянное перемешивание со скоростью 200 об/мин)	2	Cs^+	33,3	0,13	$0,5\cdot10^4$	84,8
		Sr^{2+}	235	0,02	$0,4\cdot10^4$	84,1
		Nd^{3+}	1,6	0,20	$2,0\cdot10^2$	17,7
	6	Cs^+	9,8	0,35	$0,5\cdot10^5$	98,4
		Sr^{2+}	14,2	0,26	$1,0\cdot10^6$	99,9
		Nd^{3+}	20,2	9,35	$1,3\cdot10^5$	99,9
	10	Cs^+	65,7	0,01	$0,5\cdot10^4$	87,5
		Sr^{2+}	123,7	0,18	$1,3\cdot10^5$	99,4

В кислой среде все композиции ZrO_2-анальцим характеризуются низкими значениями предельной сорбции в отношении Nd^{3+} и K_D. В то же время, при сопоставимых сорбционных параметрах в случае сорбции Cs^+, существенно возрастает сорбционная ёмкость в отношении катионов Sr^{2+} с максимальным значением для образца Zr-ANA-30. В щелочной среде композиции Zr-ANA-30 и Zr-ANA-50 проявляют близкие сорбционные свойства в отношении Cs^+ и Sr^{2+} – ёмкость 30–36 мг/г и $K_D \sim 10^5$–10^6 мл/г (таблица 4.1).

Для изучения возможности включения сорбированных форм Cs^+, Sr^{2+}, Nd^{3+} в прогнозируемые фазы (полевые шпаты и фельдшпатоиды, Zr-содержащие фазы) и выбора условий их твердофазной кристаллизации композиции, насыщенные катионами Cs^+, Sr^{2+}, Nd^{3+} (Cs/Zr-ANA-200, Sr/Zr-ANA-200 и Nd/Zr-ANA-200), были исследованы методами синхронного термического анализа (STA 449C Jupiter с блоком QMS PulseTA (NETZSCH-GERATEBAU GMBH, Германия). На кривых ДСК экзоэффекты, отвечающие за фазовый переход, наблюдаются в интервале 780–980 °С, поэтому для проведения кристаллизации была выбрана температура 1000 °С. Образцы прокалили при данной температуре в течение 6 часов с медленным подъёмом температуры в течение 4 часов. По данным РФА все продукты твердофазного превращения в качестве основной фазы, содержат фазу нефелина, которая может включать цезий и стронций, а также диоксид циркония тетрагональной модификации и стеклофазу.

Таким образом, изучено влияние условий гидротермального синтеза композитного Zr-содержащего анальцима, в частности, режима перемешивания реакционной смеси, на состав и сорбционные свойства материала в отношении Cs^+, Sr^{2+} и Nd^{3+}. Установлено, что продуктом синтеза является анальцим размером 6–10 мкм с дефектной структурой кристалла, содержащий 5,0–6,0 мас. % Zr, на поверхности которого локализованы частицы аморфного диоксида циркония. Композиция ZrO_2-анальцим, полученная при переменном перемешивании со скоростью 30 об/мин, демонстрирует наиболее высокие сорбционные параметры (ёмкость 40–60 мг/г, $K_D \sim 10^4$–10^6 мл/г) в процессе сорбции катионов Cs^+ и Sr^{2+} в кислой, щелочной и нейтральной средах. Другие композиции, полученные при постоянном перемешивании, характеризуются повышенной сорбционной ёмкостью по сравнению с анальцимом, не содержащим цирконий, лишь в кислой и щелочной средах, что, возможно, связано с различной степенью дефектности кристаллов

анальцима, количеством и состоянием диоксида циркония на поверхности кристаллов анальцима. На всех композициях сорбция катионов Nd^{3+} протекает лишь в нейтральной среде с K_D ~10^5 мл/г и ёмкостью, превышающей в 1,5–2 раза аналогичный показатель для анальцима без циркония. Показано, что при 1000 °С все композиции с сорбированными катионами Cs^+, Sr^{2+}, Nd^{3+} претерпевают твердофазную кристаллизацию с образованием полифазной системы близкого состава, включающей фазы нефелина, способного включать катионы Cs^+ и Sr^{2+}, тетрагонального диоксида циркония и стеклофазу.

Раздел 5. Исследование влияния химического, фазового и гранулометрического состава дисперсных компонентов, включая узкие фракции микросфер системы $CaO–SiO_2–Al_2O_3$, на прочностные свойства композитных материалов
Ответственный исполнитель к.х.н. О.М. Шаронова

Исследованы композитные материалы на основе дисперсных микросферических фракций высококальциевых летучих зол (ВКЛЗ), полученных при промышленном сжигании бурого угля Канско-Ачинского бассейна при температурах 1400–1500 °С на Красноярской ТЭЦ-2. Зольные фракции отобраны с 3 и 4 полей электрофильтров (фракция 3 и 4, соответственно) на установке с эффективностью улавливания ≥ 98 %. Для сравнения использовали портландцемент ПЦ 42.5 Н Красноярского цементного завода.

Из данных по распределению частиц по размерам (рисунок 5.1) следует, что ВКЛЗ фракции 4 имеет значительно меньший размер частиц по сравнению с фракцией 3 и, особенно, с ПЦ. В частности, величина d_{90} составляет около 10 и 30 мкм, а величина d_{50} составляет 4 и 9 мкм для ВКЛЗ фракции 4 и 3, соответственно. В то время как аналогичные характеристики для ПЦ 42.5 Н составляют – d_{90} около 55 и d_{50} – около 20 мкм.

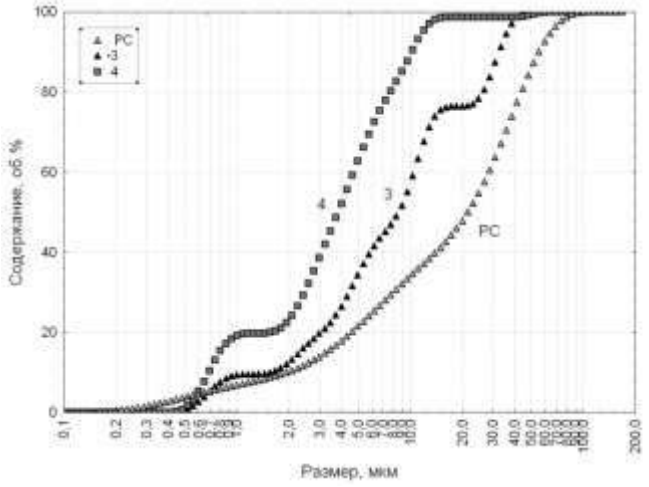


Рисунок 5.1 – Распределение частиц по размерам: 3, 4 – ВКЛЗ фракций 3 и 4, соответственно; РС – цемент ПЦ 42.5Н

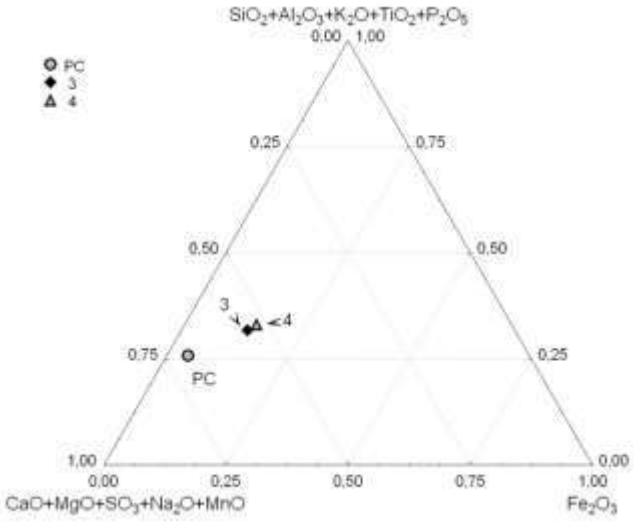


Рисунок 5.2 – Диаграмма химического состава по 11 макрокомпонентам: 3, 4 –ВКЛЗ фракций 3 и 4, соответственно; РС – цемент ПЦ 42.5Н

Анализ данных химического состава в координатах, учитывающих 11 макрокомпонентов (рисунок. 5.2) показывает, что фракции 3 и 4 имеют достаточно близкий состав. При этом они отличаются от ПЦ более высоким содержанием оксида железа Fe_2O_3 и суммы компонентов $SiO_2 + Al_2O_3 + K_2O + TiO_2 + P_2O_5$, но более низким содержанием суммы компонентов $CaO + MgO + SO_3 + Na_2O + MnO$.

Таблица 5.1 – Фазовый состав (мас. %) исходных фракций ВКЛЗ и цемента ПЦ 42.5 Н

Фаза	Фракция 3	Фракция 4	ПЦ 42.5Н
$Ca_2Fe_xAl_yO_5$	13,8	16,9	13,2
$Ca_3Al_2O_6$	14,7	9,9	5,8
$CaSO_4$	5,8	6,5	–
$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	–	–	3,9
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	–	–	0,5
MgO	6,9	5,7	–
α-SiO_2 (кварц)	6,7	5,3	0,5
$CaCO_3$	3,0	4,9	–
$Ca,Mg\ (CO_3)_2$	–	–	2,4
CaO	14,0	4,2	–
$Ca(OH)_2$	–	2,1	–
Феррошпинель	2,6	2,4	–
Ca_3SiO_5	–	–	64,5
Ca_2SiO_4	–	–	9,2
Аморфная фаза	32,6	42,1	–

При близком химическом составе ВКЛЗ фракций 3 и 4, наряду с размером частиц, сильное влияние на свойства может оказывать фазовый состав. Из данных таблицы 5.1 следует, что во фракциях 3 и 4 присутствует одинаковый набор фаз, но наблюдаются некоторые отличия в их содержании. Преобладающим компонентом является аморфная фаза 32,6 и 42,1 мас. %, содержатся клинкерные фазы – трехкальциевый алюминат $3CaO \cdot Al_2O_3$ 14,7 и 9,9 мас. %, алюмоферрит кальция $Ca_2Fe_xAl_yO_5$ 13,8 и 16,9 мас. %, соответственно. Кроме того, в их составе содержится значительное количество несвязанных оксидов CaO, MgO, SiO_2, а также фаз $CaCO_3$ и $CaSO_4$. Для фракции 4 наблюдается пониженное содержание фаз $Ca_3Al_2O_6$, CaO, но повышенное содержание $Ca_2Fe_xAl_yO_5$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ и аморфной фазы. ПЦ имеет качественно другой фазовый состав (таблица 5.1). Главной фазой является трехкальциевый силикат Ca_3SiO_5 (64,5 %), присутствует также двухкальциевый силикат Ca_2SiO_4, а также фазы $Ca_2Fe_xAl_yO_5$ и $Ca_3Al_2O_6$, гидраты сульфата кальция.

Определение прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$) образцов на основе 100 % ВКЛЗ каждой из фракций *3* и *4* при отношении вода : связующее В/С= 0.4 (рисунок 5.3) показало, что величина $\sigma_{сж}$ более чем в 2,5 раза выше в случае фракции 4 (11–36 МПа) по сравнению с фракцией 3 (3,3–14 МПа) при сроках твердения от 3 до 300 суток. При близком химическом составе и относительно слабых отличиях фазового состава более высокая дисперсность фракции 4 является главным фактором более

высокой прочности образцов по сравнению с фракцией 3. Сравнение с образцами на основе 100 %-ного ПЦ (рисунок 5.3), приготовленными в аналогичных условиях, показало, что величина прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$) для образцов на основе ВКЛЗ фракции 4 и, особенно, фракции 3 существенно ниже, чем $\sigma_{сж}$ образцов на основе ПЦ (25–67 МПа). В нем наблюдается высокое содержание (64,5 %) фазы трехкальциевого силиката, при гидратации которого образуется главная упрочняющая фаза цементов – гидросиликаты кальция типа $Ca_xSi(OH)_y \cdot nH_2O$.

Эффективность применения тонкодисперсных минеральных компонентов значительно повышается в комплексе с высокоранговыми полимерными суперпластификаторами, которые изменяя свойства поверхности, обеспечивают эффективное диспергирование микронных и субмикронных частиц в жидкой фазе, более активное образование гидратных упрочняющих фаз и, как следствие, повышение прочности. В составе ПЦ 42.5 Н содержится около 34 % частиц менее 10 мкм, которые будут более эффективно диспергироваться и взаимодействовать с жидкой фазой при добавке суперпластификатора.

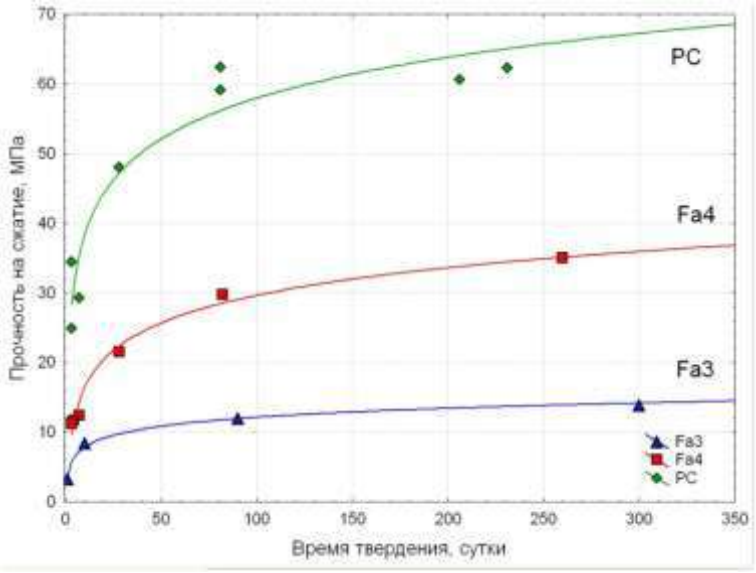


Рисунок 5.3 – Прочность на сжатие для образцов на основе ВКЛЗ фракций 3 и 4 (Fa3 и Fa4) и цемента ПЦ 42.5Н (PC) при отношении В/С = 0,4

Изучены образцы на основе 100% ПЦ с добавкой суперпластификатора Melflux 5581 F в количестве 0,12 % при В/С = 0,25 и установлено, что они имеют значительно более высокую величину прочности $\sigma_{сж}$ 98 и 114 МПа (образец PC на рисунке 5.4), в отличие от образцов без суперпластификатора 49 и 58 МПа при 28 и 100 сутках твердения, соответственно. С практической точки зрения добавка суперпластификатора удорожает применение ПЦ 42.5Н в бетонных технологиях, но представляет интерес для разработок композитных материалов на основе смесей ВКЛЗ–ПЦ с этой добавкой.

Изучены образцы на основе ВКЛЗ фракции 4 с добавкой суперпластификатора Melflux 5581 F в количестве 0,12 % при В/С = 0,25 (100fa на рисунке 5.4). Полученные данные свидетельствуют о том, что прочность образцов возросла до 44 и 68 МПа по

сравнению с 22 и 30 МПа для образцов без суперпластификатора при 28 и 100 сутках твердения, соответственно. Изучены образцы композитных материалов состава ВКЛЗ–ПЦ, полученные в аналогичных условиях, где ВКЛЗ – это фракция 4 с ее содержанием в смеси 60; 70; 80 и 90 % (60fa; 70fa; 80fa и 90fa на рисунке 5.4). Установлено, что величина прочности значительно возрастает при увеличении содержания ВКЛЗ от 60 до 90 %, проходя через максимум при 80 %. Для этого образца (80fa) прочность при 100 сутках существенно превышает даже прочность образца РС, приготовленного с добавкой суперпластификатора Melflux 5581 F.

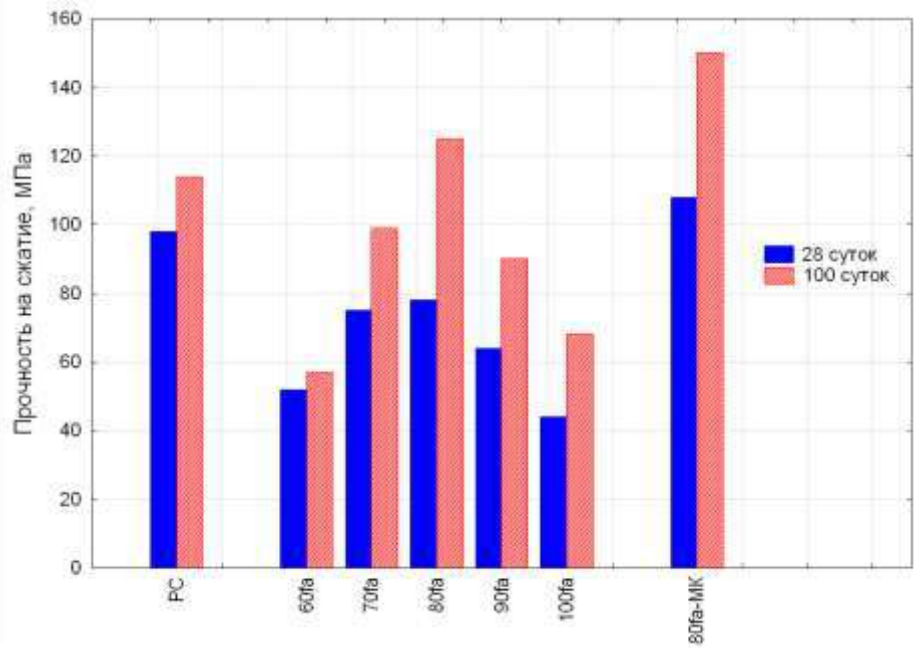


Рисунок 5.4 – Прочность на сжатие образцов с добавкой Melflux 5581 F и В/С = 0,25 при твердении 28 и 100 суток: РС – на основе ПЦ 42.5Н; 60fa, 70fa,80fa, 90fa и 100fa – образцы с содержанием 60; 70; 80; 90 и 100 мас. % ВКЛЗ фракции 4, соответственно; 80fa-МК – 80% фракции 4 и 20% цемента с добавкой 5% микрокремнезема

Образцы еще более высокой прочности, достигающей $\sigma_{сж}$ ~108 и 150 МПа при 28 и 100 сутках твердения (образец 80fa-МК на рисунке 5.4), получены на основе смеси состава ВКЛЗ : ПЦ = 80 : 20 при В/С = 0,25 путем увеличения концентрации суперпластификатора Melflux 5581F до 0,3 % и с добавкой микрокремнезема (МК) в количестве 5 % к смеси. Следует отметить, что эффект повышения прочности возрастает с увеличением сроков твердения.

Таким образом, для композитных материалов на основе дисперсных микросферических фракций высококальциевых летучих зол (ВКЛЗ) базовой системы $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ установлено, что при близком составе увеличение дисперсности приводит к значительному повышению величины прочности. Применение суперпластификатора Melflux 5581F повышает эффективность их гидратационного твердения, значительно улучшая прочностные свойства. При варьировании состава смесей ВКЛЗ–ПЦ установлено, что с увеличением содержания ВКЛЗ от 60 до 90 % их прочностные свойства улучшаются, достигая максимальных значений при 80 %. Для

этого состава получены образцы ультравысокой прочности (108 и 150 МПа при 28 и 100 сутках твердения) с добавкой микрокремнезема.

Раздел 6. Разработка методики реалистической оценки степени неопределенности уточняемых параметров в методе МПР
Ответственный исполнитель Л.А.Соловьёв

Разработана методика реалистичной оценки степени неопределенности уточняемых параметров в методе минимизации производной разности (МПР) для полнопрофильного дифракционного анализа поликристаллических веществ и материалов. Методика основана на использовании остаточной разности между расчётом и экспериментом при вычислении меры неопределенности самих экспериментальных данных. В данном подходе элементы диагональной ковариационной матрицы V_y определяются следующей системой выражений:

$$V_{ynn} = k_D \frac{\Delta_n^{"2}}{\sigma_{yn}^{"2}} \sigma_{yn}^2, \qquad \Delta_n^{"} = \sum_{k=-m_n}^{m_n} c_{m_n k}^{"} \Delta_{n+k}, \qquad \Delta_n = Y_n - I_n, \quad \sigma_{yn}^{"2} = \sum_{k=-m_n}^{m_n} c_{m_n k}^{"2} \sigma_{y,n+k}^2, \quad (6.1)$$

а ковариационная матрица параметров $\mathbf{V}_x$ вычисляется следующим образом:

$$\mathbf{V}_x = k_D \mathbf{B}^{-1} \mathbf{D} \mathbf{B}^{-1},$$

$$D_{ij} = \sum_n V_{ynn} \sum_i \sum_j L_{ni} L_{nj}, \qquad L_{ni} = \sum_l (c_{m_k,n-l}^{'} J_{li}^{'} w_l^{'} + c_{m_k,n-l}^{"} J_{li}^{"} w_l^{"}), \qquad (6.2)$$

$$J_{ni}^{'} = \sum_{k=-m_n}^{m_n} c_{m_n k}^{'} \frac{\partial Y_{n+k}}{\partial x_i}, \quad J_{ni}^{"} = \sum_{k=-m_n}^{m_n} c_{m_n k}^{"} \frac{\partial Y_{n+k}}{\partial x_i}, \quad B_{ij} = \sum_n (J_{ni}^{'} J_{nj}^{'} w_n^{'} + J_{ni}^{"} J_{nj}^{"} w_n^{"}), \qquad (6.3)$$

$$k_D = \frac{\sum \Delta_n^{"2} / \sigma_{yn}^{"2}}{\sum \Delta_n^{"2} / \sigma_{yn}^{"2} - \sum_i \sum_j A_{ij}^{-1} \sum_n \frac{\partial Y_n}{\partial x_i} \frac{\partial Y_n}{\partial x_j} \frac{\Delta_n^{"2}}{\sigma_{yn}^2 \sigma_{yn}^{"2}}}, \qquad (6.4)$$

где Y_n и I_n – расчетные и экспериментальные профильные интенсивности, x_i – варьируемые параметры модели, w_n – весовые множители, $c_{m_n k}^{'}$ и $c_{m_n k}^{"}$ – коэффициенты Савитского-Голлая для 1-й и 2-й производных с интервалом свертки [$-m_n$, m_n], а суммирование в выражении для L_{ni} выполняется по всем точкам профиля, для которых в вычислении производных использовалась n-я точка.

В сравнении с подходом, используемым в методе Ритвельда, разработанная методика позволяет более корректно оценивать степень неопределенности уточняемых параметров за счёт учёта корреляций между соседними точками дифракционного профиля и сохранения взаимосвязи между элементами ковариационной матрицы и остаточной разностью между расчётом и экспериментом.

Тестирование разработанного подхода проведено на серии модельных данных (рисунок 6.1, рисунок 6.2). Проведен расчет нескольких сотен рентгенограмм с наложением статистического шума согласно счётной статистике Пуассона и случайных искажений интенсивностей отдельных точек профиля. Пример модельной рентгенограммы показан на рисунке 6.1.

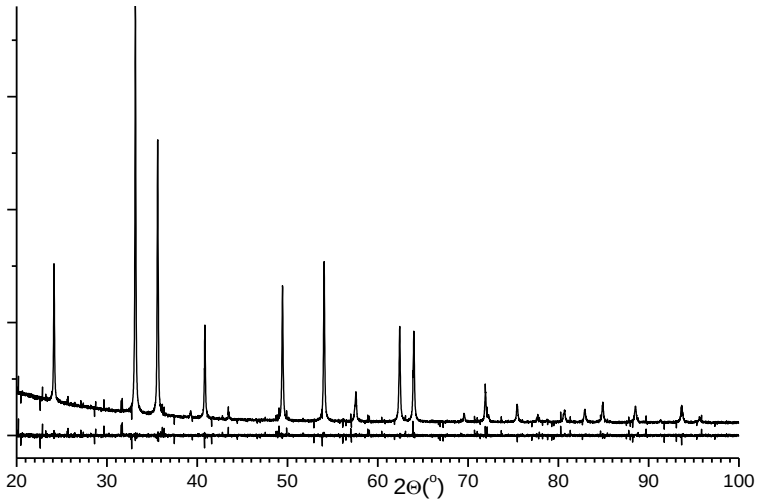


Рисунок 6.1 – Модельная рентгенограмма гематита с наложенным статистическим шумом и случайными искажениями интенсивностей отдельных точек профиля. Внизу показана разностная кривая после уточнения по методу Ритвельда

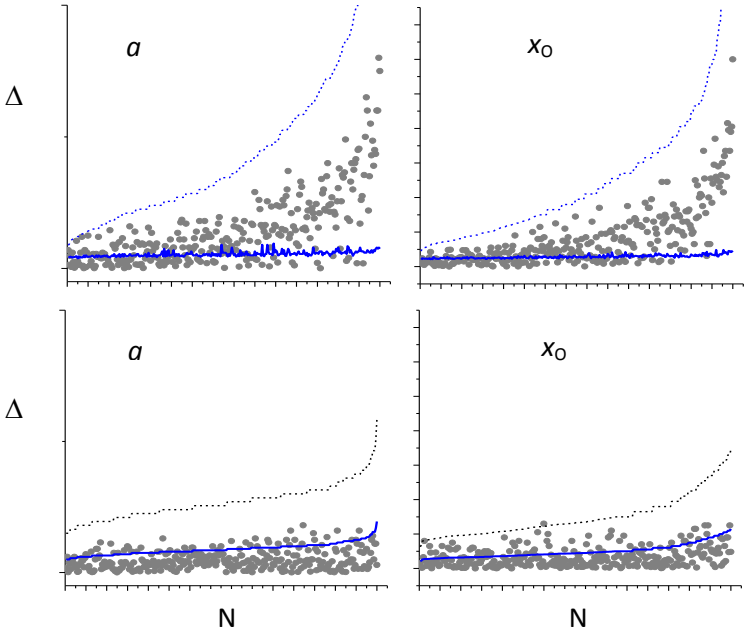


Рисунок 6.2 – Разброс значений структурных параметров гематита, уточнённых методом Ритвельда (верхний ряд) и МПР (нижний ряд) по модельным рентгенограммам со случайными искажениями интенсивностей. Отклонения структурных параметров (параметр решетки a, координата атома кислорода x_O) от исходных значений показаны точками; оценки стандартных отклонений показаны сплошной линией

После наложения шума параметры модели структуры уточнялись методом Ритвельда и МПР и вычислялись их отклонения от исходных значений, а также проводилась оценка степени неопределенности. При внесении в модельные рентгенограммы случайных искажений интенсивностей, оценка стандартных отклонений МПР дает более корректные значения по сравнению с методом Ритвельда, как видно из поведения соответствующих кривых на рисунке 6.2. Кроме того, при применении МПР параметры модели существенно меньше отклоняются от исходных значений, особенно при больших искажениях интенсивностей, что является

следствием подавления влияния экспериментальных погрешностей оптимальной весовой схемой МПР.

В настоящее время разработанная методика оценки степени неопределенности уточняемых параметров МПР активно используется в ходе исследований фазового состава и структуры поликристаллических веществ и материалов по порошковым дифракционным данным. Реалистичная оценка погрешностей является необходимым критерием планирования эксперимента и обеспечивает корректную интерпретацию наблюдаемых трендов и корреляций определяемых параметров, что особенно важно при анализе больших серий исследуемых образцов.

Раздел 7. Применение субхлорида алюминия (AlCl) для получения карбидов алюминия и титана. Изучение влияния режимов субхлоридного восстановления на химический состав и морфологию получаемых продуктов. Изучение электрокаталитического окисления ароматических экополютантов на композиционных анодных материалах.

Ответственные исполнители: Р.Ф. Закиров, д.х.н. В.Л. Корниенко

Карбиды титана и алюминия представляют интерес в производстве твердых сплавов, абразивных материалов и модификаторов для ряда сплавов. Карботермический синтез из оксидов или синтез из элементов, требуют высоких температур, дорогостоящих исходных компонентов (металлических порошков микронного размера), многочасового смешения в шаровых мельницах и размола полученного продукта до нужной крупности. Исследуемый процесс получения дисперсных карбидов титана и алюминия интересен тем, что осуществляется при относительно низкой температуре (до 1250 °C) из доступных реагентов (хлориды алюминия и титана, алюминий, углерод). Данным способом возможно получение смеси карбидов Al_4C_3–TiC.

Восстановление тетрахлорида титана субхлоридом алюминия в присутствии углерода с образованием карбида титана TiC протекает в две стадии. В парах субхлорида алюминия при температуре 1150–1200 °C углерод превращается в Al_4C_3 по реакции:

$$3C + 6AlCl \rightarrow Al_4C_3 + 2AlCl_3 \qquad (7.1)$$

Далее, в присутствии паров тетрахлорида титана алюминий может замещаться титаном с образованием карбида титана и хлорида алюминия:

$$Al_4C_3 + 3TiCl_4 \rightarrow 3TiC + 4AlCl_3 \qquad (7.2)$$

На рисунке 7.1 представлена рентгенограмма образца, полученного при взаимодействии $TiCl_4$ и AlCl в присутствии углерода при 1100 °C, после его обработки в водном растворе при нагревании для удаления оставшегося Al_4C_3. Помимо пиков карбида титана наблюдается пик углерода (26°), который может быть следствием его неполного связывания в карбид.

Для выяснения оптимальных условий получения карбидов алюминия и титана с минимальным содержанием свободного углерода осуществляли стадийный синтез согласно уравнениям (7.1) и (7.2).

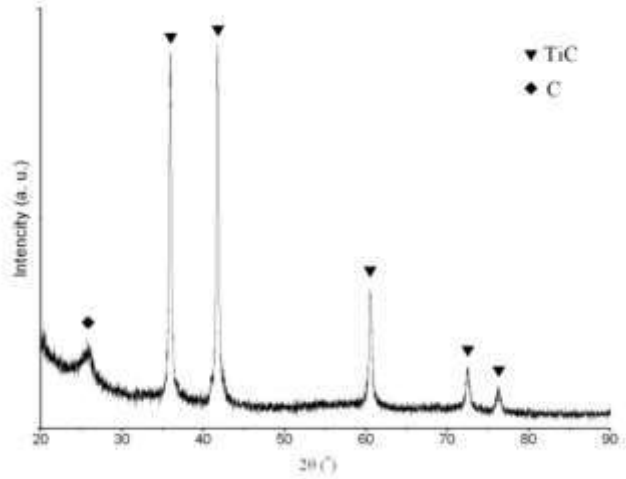
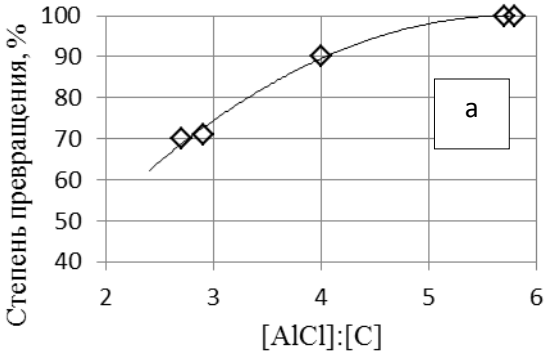


Рисунок 7.1 – Рентгенограмма образца, полученного при взаимодействии углерода (ацетиленовой сажи) с $TiCl_4$ и AlCl

О степени превращения углерода в карбид алюминия судили по изменению массы навески.При осуществлении реакции (7.1) в диапазоне 1000–1100 °С на поверхности сажи обнаруживались капли металлического алюминия, не вступившего во взаимодействие с углеродом, что связано с диспропорционированием AlCl на алюминий и $AlCl_3$. С повышением температуры до 1250 °С диспропорционирование AlCl на поверхности углерода не наблюдалось, и алюминий полностью связывался в карбид. На рисунке 7.2а приведен график зависимости степени превращения углерода в карбид от мольного соотношения [AlCl] : [C].



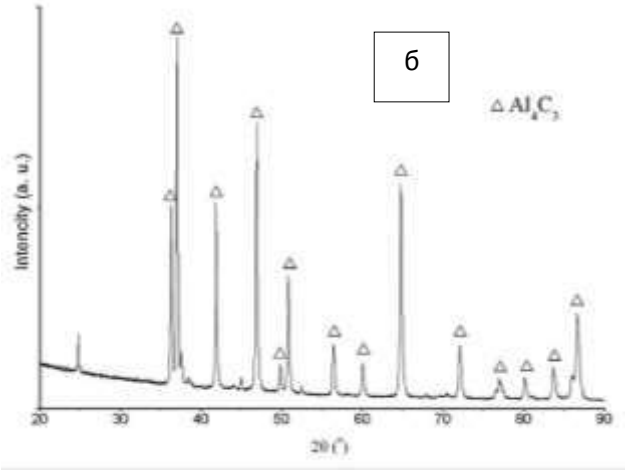


Рисунок 7.2 – Зависимость степени превращения углерода в Al_4C_3 от мольного отношения [AlCl] : [C] (а); рентгенограмма образца, полученного взаимодействием AlCl и углерода при 1250 °С (б)

Полное превращение достигалось при отношении 6 (трехкратном избытке относительно стехиометрии). Данный показатель зависит от конструкции реактора и при повышении эффективности контакта паров AlCl с углеродом может быть снижен, например, при вертикальной компоновке реактора и пропускании паров AlCl через слой. На рисунке 7.2б приведена рентгенограмма продукта, представленная пиками Al_4C_3 с незначительным, около 1%, содержанием металлического алюминия (пик не указан).

На второй стадии полученный карбид алюминия выдерживался в парах тетрахлорида титана в диапазоне температур 700–1000 °С. О скорости превращения судили по изменению массы навески Al_4C_3. При 900 °С процесс полного превращения в TiC заканчивается уже после 60 минут (рисунок 7.3). Частицы полученного карбида титана (рисунок 7.4) имеют субмикронный размер (около 200 нм). Удельная площадь поверхности полученного продукта составляет 24 $м^2/г$.

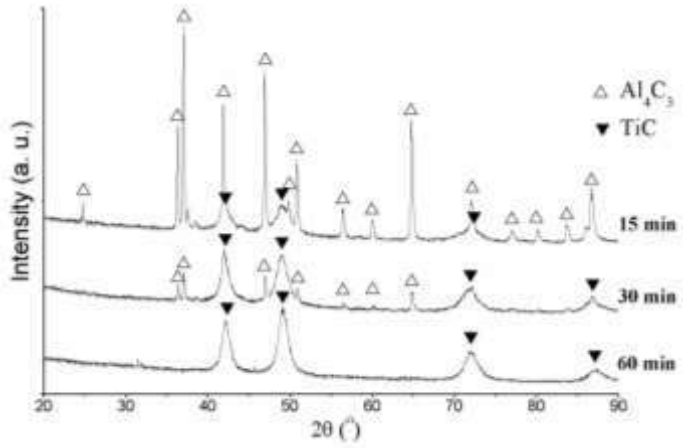


Рисунок 7.3 – Рентгенограммы образцов Al_4C_3, выдержанных в парах $TiCl_4$ при 900 °С

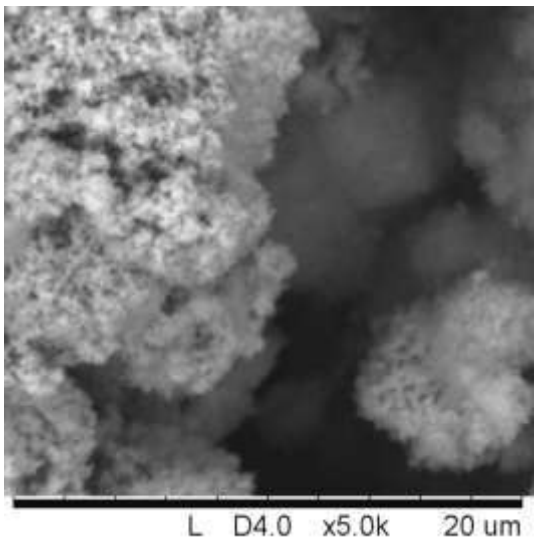


Рисунок 7.4 – Микрофотография полученного карбида титана

Таким образом, формирование карбида титана в системе $TiCl_4$–C–AlCl протекает через стадию образования Al_4C_3. Выход карбида алюминия увеличивается с повышением температуры и достигает 100 % при 1250 °С и трехкратном избытке AlCl. Взаимодействие $TiCl_4$ и Al_4C_3 начинается уже при 700 °С и интенсифицируется с ростом температуры. При этом увеличивается скорость реакции образующегося TiC с тетрахлоридом титана, что является причиной появления свободного углерода. Поэтому эта стадия должна осуществляться при температуре 800–850 °С и постоянном перемешивании слоя Al_4C_3. Добавление водорода в реакционную смесь или применение $TlCl_3$ вместо тетрахлорида приводит к снижению содержания свободного углерода.

Изучен процесс электрокаталитического окисления ароматических экополлютантов (анилин, метиловый оранжевый (МО), хромовый темно-синий (ХТС)) на композиционных анодных материалах: оксидно-свинцовом (Pb/PbO_2), допированном бором алмазном (ДБА) электродах и аноде на основе оксидов рутения и титана (ОРТА).

Анализ кинетических данных по окислению анилина, красителей метилового оранжевого и хромового темно-синего на различных электродах показал, что наиболее эффективным анодным материалом является ДБА-электрод. Так, кажущаяся константа скорости окисления метилового оранжевого (150 мг/л) составила $2{,}4\cdot10^{-3}$, $5{,}6\cdot10^{-3}$ и $1{,}96\cdot10^{-2}$ $мин^{-1}$ для ОРТА, Pb/PbO_2 и ДБА соответственно при плотности тока 50 $мА\cdot см^{-2}$. Высокая окислительная способность ДБА обусловлена слабой адсорбцией гидроксил-радикалов на поверхности электрода, что благоприятствует их

быстрой реакции с органическим субстратом. Вероятной причиной снижения скорости процесса окисления МО на электроде из диоксида свинца может быть более прочная адсорбция $^{\bullet}$OH на гидратированном оксидном слое ($PbO(OH)_2$). Медленная деструкция красителя на ОРТА согласуется с поведением «активных» анодов, адсорбция $^{\bullet}$OH-радикалов на поверхности которых стабилизируется образованием высших оксидов MO_x, что способствует выделению кислорода.

Исследовано влияние природы поллютанта на скорость окисления на ДБА-электроде при плотности тока 50 мА·см$^{-2}$ в кислом электролите (pH 2). Установлено, что наблюдается существенное увеличение скорости окисления органического субстрата, в ряду: анилин < МО < ХТС, кажущиеся константы которых составили $2{,}7\cdot10^{-3}$, $2{,}0\cdot10^{-2}$ и $11{,}7\cdot10^{-2}$ мин$^{-1}$ соответственно. Достаточно низкая скорость окисления анилина по сравнению с азокрасителями, вероятно обусловлена его способностью к полимеризации в ходе прямого окисления на поверхности анода.

Одними из основных параметров, влияющих на эффективность процесса, являются плотность тока/потенциал и концентрация поллютанта. На рисунке 7.5 представлена зависимость кажущейся константы скорости процесса окисления ХТС на ДБА при pH 2 от плотности тока и исходной концентрации красителя. Установлено, что повышение плотности тока приводит к росту кажущейся константы скорости окисления. Так, например, для исходной концентрации 100 мг л$^{-1}$ ХТС $k_{каж}$ выросла в 3,2 раза (с $1{,}98\cdot10^{-1}$ до $6{,}36\cdot10^{-1}$ мин$^{-1}$) при увеличении i от 50 до 125 мА·см$^{-2}$ (рисунок 7.5). Такая тенденция связана с увеличением скорости генерации $^{\bullet}$OH при повышении плотности тока. Кроме того, при высоких плотностях тока в сульфатном растворе возможно образование других окислителей, таких как пероксидисульфат-анион ($S_2O_8^{2-}$) и/или сульфат-радикал ($SO_4^{-\bullet}$), озон (O^3), пероксид водорода (H_2O_2), пергидроксил-радикал ($HO_2^{\bullet}$).

С увеличением исходной концентрации ХТС наблюдается снижение кажущейся константы скорости. При повышении содержания красителя с 50 до 200 мг·л$^{-1}$ и i = 50 мА·см$^{-2}$ $k_{каж}$ уменьшилась более чем в пять раз и составила $3{,}82\cdot10^{-1}$ и $7{,}36\cdot10^{-2}$ мин$^{-1}$ соответственно, что указывает на недостаточное количество гидроксил-радикалов при данном токе.

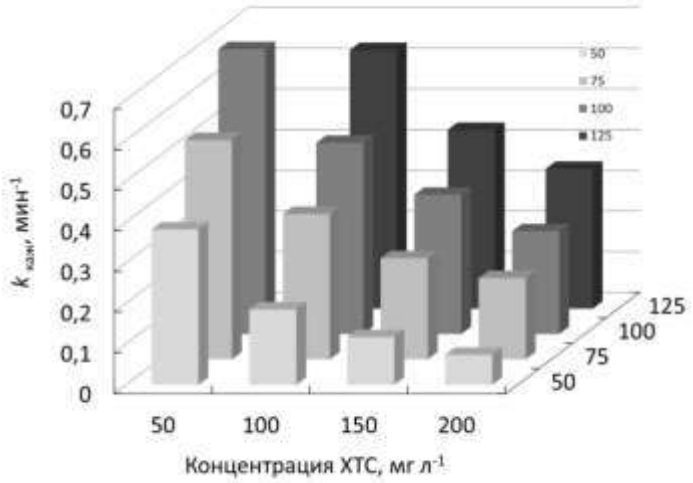


Рисунок 7.5 – Зависимость $k_{каж}$ от плотности тока и исходной концентрации ХТС при электролизе в 0.5 М Na_2SO_4 (pH 2) на ДБА-электроде

Процесс деструкции азокрасителей протекает с образованием ряда промежуточных продуктов. В частности, в УФ спектрах МО и ХТС были идентифицированы производные бензола, фенол-содержащие и хиноидные структуры. Анализ спектров анилина показал наличие интенсивного поглощения в области длин волн, относящихся к *n*-бензохинону и нитробензолу, а также, связанных с образованием отдельных звеньев при формировании полимерного продукта (смолистых веществ). Последним органическим продуктом деструкции являются малотоксичные карбоновые кислоты, которые подвергаются дальнейшему окислению до CO_2 и H_2O.

Заключение

Актуальность проведенных исследований определяется Направлениями из Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации: «а) переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта; б) переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии».

Научная новизна полученных результатов заключается в установлении характера влияния химического, фазового состава, структуры, строения компонентов системы на функциональные характеристики новых микросферических и композитных материалов. Потенциал практического применения научных результатов определяется их востребованностью в комплексе секторов нефте- и газопереработки, атомной и угольной энергетики, строительной индустрии, аэрокосмической промышленности, для электрохимических приложений. По значимости и научной новизне результаты Проекта соответствуют мировому уровню исследований и опубликованы в высокорейтинговых изданиях, индексируемых в международных системах цитирования Web of Science/ Scopus.

В частности, в результате выполнения проекта впервые синтезировано соединение $Sr_{2.4}Dy_{0.6}Co_2O_{7-\delta}$ – частично упорядоченная перовскитоподобная фаза Радделсдена-Поппера, проведен рентгеноструктурный анализ восстановленной $Sr_{2.4}Dy_{0.6}Co_2O_{5.9}$ и окисленной $Sr_{2.4}Dy_{0.6}Co_2O_{6.67}$ форм, определены места локализации кислородных вакансий и распределение катионов Dy^{3+}/Sr^{2+} по позициям кристаллической решетки. Выявлены механизмы влияния структурного разупорядочения Sr/Ln катионов в А-подрешетке кобальтитов $Sr_{0.8}Ln_{0.2}CoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2.4.}Ln_{0.6}Co_2O_{7-\delta}$ (Ln=Gd, Dy) на свойства поверхностного кислорода и каталитическую активность в превращении метана. Установлено, что структурное разупорядочение А-катионов приводит к изменению долей позиций кислорода с различным соотношением Sr/Ln в лигандном окружении и, как следствие, сопровождается изменением подвижности решеточного кислорода и его энергии

связи. Частичное или полное упорядочение А-катионов с одновременным формированием нанодоменных структур сопровождается существенным изменением транспортных свойств, что оказывает дополнительное влияние на протекание поверхностных окислительно-восстановительных процессов с участием кислорода.

Установлены общие закономерности влияния состава и структурных характеристик фаз системы $CaO–Fe_2O_3$ на каталитические свойства в процессе окислительного превращения метана. В области $Fe_2O_3 < 60$ мас. % высокая активность двухфазных катализаторов $CaO–Ca_2Fe_2O_5$ обусловлена активными центрами, стабилизированными в условиях процесса на границе раздела фаз в виде высокотемпературной формы $Ca_2Fe_2O_5$ с объемно-центрированной ячейкой. В области $Fe_2O_3 > 60$ мас. % катализаторы имеют строение «ядро-оболочка»; в качестве ядра выступает фаза α-Fe_2O_3, оболочки – каталитически активная фаза $CaFe_2O_4$, которая обеспечивает селективность по C_2-углеводородам до 55% по сравнению с 10–16% на катализаторах $CaO–Ca_2Fe_2O_5$.

В крекинге тяжелого нефтяного сырья, парафинистого мазута с низким содержанием серы и асфальтенистого сернистого мазута, исследованы катализаторы из области составов $Ca_2Fe_2O_5–CaO$: двухфазный (63 % $Ca_2Fe_2O_5$ и 35,5 % CaO) и однофазный (93 % $Ca_2Fe_2O_5$). Установлено, что наиболее активными являются двухфазные катализаторы, для которых выход светлых продуктов составляет 57–73 мас. %. Максимальное отношение в светлых продуктах бензиновых фракций к дизельным наблюдается на двухфазных катализаторах в крекинге парафинистого мазута и составляет 1,46. Коксоотложение на поверхности катализаторов в 5–60 раз выше в крекинге парафинистого мазута по сравнению с крекингом асфальтенистого мазута. Сера из нефтяного сырья связывается катализатором с образованием фаз FeS и CaS.

Впервые выполнено исследование диффузионных свойств микросферических стеклокристаллических мембранных материалов в отношении неона на примере узких фракций ценосфер в широком диапазоне изменения макрокомпонентного и фазового состава (мас. %): SiO_2 – 56–68, Al_2O_3 – 21–38, муллит – 1–50, кварц – 0–7, кристобалит – 0–16, анортит – 0–6, стеклофаза – 30–93, с преобладающим содержанием глобул кольцевого строения со сплошной оболочкой до 85% частиц, кольцевого строения с пористой оболочкой до 95 % частиц, сетчатого строения до 57 % частиц. Наблюдается существенное превышение проницаемости неона для фракций ценосфер с глобулами сетчатого строения по сравнению с ценосферами кольцевого строения, кварцевым стеклом и синтетическими стеклянными микросферами 3М, что связано с фрагментарным строением оболочки ценосфер и образованием дефектных фаз муллита, кристобалита и анортита. В случае ценосфер кольцевого строения кристаллиты муллита формируются только на внешней и внутренней поверхности глобул. Для ценосфер сетчатого строения наблюдается объемная раскристаллизация оболочки с образованием межфазных границ «стеклофаза – кристалл», что заметно облегчает процесс диффузии. Значения селективности $\alpha(He/Ne)$ соответствует высокому уровню, составляя при 280 °С для ценосфер кольцевого строения 74–324, сетчатого – 22–45. Высокие значения

проницаемости и селективности определяют перспективность использования стеклокристаллических мембранных материалов для диффузионных процессов очистки гелиевого концентрата от неона.

Впервые выполнено теоретическое исследование влияния атомной структуры различных модификаций кремнезема на газовую проницаемость и селективность разделения смеси He/Ne для следующих полиморфов: β-кристобалит, β-тридимит, кремниевый содалит и двумерный полиморф. Установлено, что He-проницаемость содалита и двумерного полиморфа при низких температурах более чем на порядок превышает проницаемость кристобалита и тридимита, для Ne эта разница составляет 4 порядка. Селективность *α(He/Ne)* всех рассмотренных полиморфов кремнезема высока: для кристобалита и тридимита составляет 8 порядков, для содалита – 6 порядков, для двумерного полиморфа – 4,5 порядка. Содалит и композиты на основе двумерного полиморфа представляются перспективными мембранными материалами для процессов диффузионного разделения смеси He/Ne.

В системе Na_2O-ZrO_2-H_2O-(SiO_2-Al_2O_3)$_{стекло}$ (SiO_2/Al_2O_3=3,1) изучено влияние условий гидротермальной обработки на состав и сорбционные свойства в отношении Cs^+, Sr^{2+} и Nd^{3+} цеолитного продукта. Установлено, что продуктом синтеза является анальцим размером 6–10 мкм с дефектной структурой кристалла, содержащий ~ 5,0 мас. % Zr в форме аморфного ZrO_2. Получена композиция ZrO_2-анальцим с более высокими сорбционными параметрами по сравнению с анальцимом (K_D ~ до 10^6 мл/г, E ~ до 99,9 %). Показано, что при 1000 °C $Nd^{3+}/Sr^{2+}/Cs^+$-формы композиции ZrO_2-анальцим претерпевают фазовое превращение с образованием полифазной системы близкого состава на основе фаз нефелина, тетрагонального ZrO_2 и стеклофазы.

Для композитных материалов на основе дисперсных микросферических фракций высококальциевых летучих зол (ВКЛЗ) базовой системы $CaO–SiO_2–Al_2O_3$ установлено, что при близком составе увеличение дисперсности приводит к значительному повышению величины прочности. Применение суперпластификатора Melflux 5581F повышает эффективность их гидратационного твердения, значительно улучшая прочностные свойства. При варьировании состава смесей ВКЛЗ–ПЦ установлено, что с увеличением содержания ВКЛЗ от 60 до 90 % их прочностные свойства улучшаются, достигая максимальных значений при 80 %. Для этого состава получены образцы ультравысокой прочности (108 и 150 МПа при 28 и 100 сутках твердения) с добавкой микрокремнезема.

Разработана методика реалистичной оценки погрешности уточняемых параметров в методе производной разности (МПР) для дифракционного анализа поликристаллических веществ и материалов. Методика основана на использовании разности между расчётом и экспериментом при вычислении меры неопределенности экспериментальных данных. В сравнении с методом Ритвельда, разработанная методика позволяет более корректно оценивать степень неопределенности параметров за счёт учёта корреляций между соседними точками дифракционного профиля и сохранения взаимосвязи между элементами ковариационной матрицы и разностью между расчётом и экспериментом.

Установлено, что формирование карбида титана в системе $TiCl_4$–C–AlCl протекает в две стадии с промежуточным образованием Al_4C_3. Выход карбида алюминия увеличивается с повышением мольного отношения [AlCl] : [C] и температуры, достигая 100 % при 1250 °C. Взаимодействие $TiCl_4$ и Al_4C_3 начинается при 700 °C, а полное превращение наблюдается при 900 °C через 60 минут. Добавление водорода в реакционную смесь или применение $TlCl_3$ вместо тетрахлорида приводит к снижению содержания свободного углерода в конечном продукте.

Исследовано электрокаталитическое окисление ароматических экополлютантов анилин, метиловый оранжевый и хромовый темно-синий на композиционных электродах Pb/PbO_2, ДБА и ОРТА. Показано, что активность электродов в процессе электрохимической конверсии органического субстрата увеличивается в ряду ОРТА < Pb/PbO_2 < ДБА, при этом скорость деструкции поллютантов снижается в ряду ХТС > МО > анилин. Рассчитанная кажущаяся константа скорости увеличивается с увеличением плотности тока и снижением исходной концентрации субстрата. Существенный рост скорости окисления при использовании ДБА-электрода может быть связан с генерацией дополнительных окисляющих частиц, таких как сульфат-радикал, гидропероксид-радикал, озон.

Список использованных источников

1. Tsipis E.V., Pivak Y.V., Waerenborgh J.C., Kolotygin V.A., Viskup A.P., Kharton V.V. Oxygen ionic conductivity, Mössbauer spectra and thermal expansion of $CaFe_2O_{4-\delta}$ // Solid State Ionics. – 2007. – V. 178. – No. 25–26. – P. 1428-1436.
2. Shaula A.L., Pivak Y.V., Waerenborgh J.C., Gaczyñski P., Yaremchenko A.A., Kharton V.V. Ionic conductivity of brownmillerite-type calcium ferrite under oxidizing conditions // Solid State Ionics. – 2007. – V. 177. – No. 33–34. – P. 2923-2930.
3. Barrer R.M. Hydrothermal chemistry of zeolites. New York: Academic Press, 1982, 360 p
4. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 782 с.
5. Rachkova N.G., Taskaev A.I. Immobilization of U, Ra, and Th compounds with analcime-containing rock and hydrolysis lignin // Radiochemistry. – 2011. – V. 53. – No. 3. – P. 314-321.

<u>Программа ФНИ, пункт V.46.</u> Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами

<u>Программа СО РАН V.46.1.</u> Разработка физико-химических основ и методов охраны окружающей среды и переработки техногенных отходов и неорганического сырья на базе принципов «зеленой химии» и каталитических систем

<u>Проект V.46.1.1.</u> Физико-химические исследования поверхности и межфазных процессов, развитие научных основ высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологичных материалов

№ гос.рег. АААА-А17-117021310220-0
№ ИС НИР Минобрнауки РФ 0356-2019-0036
№ ИКРБС 221021900188-0

Научный руководитель проекта: д.х.н. В.И. Кузьмин

Разработка новых технологий переработки руд и органо-минерального сырья остается актуальной проблемой, что связано, в первую очередь, с исчерпанием богатого и переходу к переработке сложного и труднообогатимого сырья. В частности, одной из таких проблем является переработка практически необогатимых редкоземельных руд (Томторское, Чуктуконское и др.), представляющих собой тесно срощенные минералы размером от 0,1 до 10 мкм. Невозможность обогащения таких руд приводит к необходимости прямого энерго-реагентно-затратного вскрытия их, минуя обогащение, что усложняет дальнейшую переработку методами осаждения, сорбции и экстракции. В этой связи для разработки конкурентоспособных производств по переработке поликомпонентных руд сложного состава, в мире проводятся интенсивные исследования, начиная с процессов обогащения и разработки новых подходов к разделению ультрадисперсных минеральных частиц, селективному вскрытию минералов ценных элементов и заканчивая разработкой эффективных методов их извлечения и очистки.

Объекты исследований: сырье цветных, благородных и редкоземельных элементов, минералы цветных и редких металлов, угли, поверхностные и межфазные процессы с участием минеральных компонентов и оксидных композитных систем при флотации, выщелачивании, сорбции, экстракции, цементации и осаждении.

Целью НИР являлось углубленное изучение поверхностных явлений и гетерофазных химических превращений и разработка основ для создания высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологичных материалов.

Проект выполнялся в 2017-2020 годах. Настоящий отчет является заключительным по тематике проекта. Научные исследования проводились с привлечением современных спектроскопических, микроскопических и других методов исследования поверхности и межфазных границ (фотоэлектронный спектрометр SPECS, РФЭС, УФЭС, ЯМР и др.), с применением оригинальных методик, в том числе для исследования систем с высоким пространственным разрешением и in situ, современных приборов и оборудования для синтеза и испытаний материалов; оборудования для гидротермального синтеза; лабораторных проточных и автоклавных технологических установок, предназначенных для исследования кинетических закономерностей термических и каталитических гидрогенизационных превращений угля и др., приборов центров коллективного пользования КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН и Сибирского федерального университета (СФУ). По разделу 1 научно исследовательские работы выполнялись с использованием фотоэлектронной спектроскопии рентгеновской спектроскопии поглощения на российско-германской станции и станции HIKE в центре синхротронного излучения BESSY II, г. Берлин (2017, 2018, 2020). Помимо в 2018 году исследования проводились в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, г. Гренобль, Франция), Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск) и малоуглового рентгеновского рассеяния на Австрийском канале SAXS центра синхротронного излучения ELETTRA (г. Триест, Италия).

Основные результаты исследований в 2020 году: Получены данные о составе субмикронных квазижидких интермедиатов, возникающих при восстановлении хлорокомплексов Au(III) и Pt(IV) в водных растворах, механизме образования наночастиц и нанокомпозитов с их участием. Исследовано получение сульфокатионитов различной емкости гидротермальным разложением катионита Ку-2-8 в воде; получены данные по набухаемости сорбентов в воде и ТБФ, данные разделения разнозарядных катионов металлов при извлечении импрегнированными ТБФ катионитами различной емкости. Разработаны компьютерные модели процессов разделения РЗМ с использованием бинарных экстрагентов на основе солей аминов с алкилфосфорными и алкилфосфиновыми кислотами; использование моделей позволяет существенно упростить оптимизацию схем противоточного выделения индивидуальных РЗМ заданной степени чистоты. Исследованы процессы растворения платины, родия и иридия в солянокислых растворах с добавками окислителей в гидротермальных автоклавных условиях; установлено влияние температуры, дисперсности, природы окислителя и продолжительности процесса на глубину перевода МПГ в раствор. Изучена экстракция палладия дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты из нитратных растворов; установлены составы продуктов; показана возможность использования процесса для отделения палладия от примесей Ni, Cu, Co, Zn, Fe(III). Исследована возможность анионообменного синтеза прекурсоров для получения дисперсных порошков феррита кобальта; определены оптимальные условия получения продуктов; полученный феррит кобальта охарактеризован различными методами. Синтезированы и

охарактеризованы твердые растворы катионов лантана в диоксиде циркония на основе неравновесной тетрагональной модификации; установлено влияния добавок лантана на фазовый состав, состояние поверхностного слоя и каталитические свойства в процессах изомеризации вольфрамированного диоксида циркония. Выполнено сравнительное изучение свойств пековых продуктов превращения угля в среде углеводородных фракций угольного и нефтяного происхождения; найдены условия, позволяющие увеличить глубину переработки углеводородного сырья и получения востребованных ароматических веществ, необходимых для производства ценных углеродных материалов. Получены закономерности формирования вторичных высокодисперсных форм благородных металлов при выветривании сульфидсодержащих техногенных отходов; установлено преобладающее влияние неоднородностей сульфидных минералов на коррозию сульфидов с высвобождением зерен металлов платиновой группы и переход их в шламовую фракцию.

В 2020 году проект выполняли 47 человек из лабораторий гидрометаллургических процессов и проблем освоения недр, из них 32 – научных сотрудника: 7 докторов наук, 22 кандидата наук. Из списка исполнителей 19 сотрудников – молодые ученые в возрасте до 39 лет, из них 10 – кандидаты наук, 7 – аспирантов. В работе принимали участие сотрудники лабораторий рентгеновских и спектральных методов анализа, молекулярной спектроскопии и анализа ИХХТ СО РАН, центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН, бакалавры и магистры СФУ. Всего по тематике проекта опубликованы в соответствии с государственным заданием 107 статей, в том числе в 2020 году – 26 статей, из них в журналах, индексируемых в базе WoS 21 статья при плановом показателе – 18.

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Определение состава и роли субмикронных квазижидких интермедиатов в процессах образования наночастиц и нанокомпозитов
Ответственный исполнитель д.х.н., проф. Ю.Л. Михлин

Наночастицы золота, благородных металлов и их халькогенидов, в т.ч. после иммобилизации на различных подложках, представляют широчайший интерес за счет применения в катализе, биомедицинских, аналитических приложениях, а также благодаря присутствию этих металлов в матрице промышленно значимых сульфидных минералов в наноразмерной форме. Нами изучены изменения, происходящие в растворе после смешивания реагентов - хлорокомплексов Au(III) и Pt(IV) и сульфида, либо цитрата натрия, и были найдены наноразмерные и субмикронные квазижидкие промежуточные продукты, участвующие в неклассическом механизме нуклеации и роста частиц. Применительно к процессам сульфидного восстановления ионов благородных металлов и золота показано, что нуклеация в таких системах сильно заторможена; обнаружен ряд долгоживущих наноразмерных и субмикронных жидких интермедиатов, включая тонкие 2-3 нм жидкие кластеры, глобулы размерами до 50 нм и «плотные капли» размерами до 200 и более нанометров. Целью исследований в данной работе было изучение координационного окружения металлов в промежуточных структурах, возникающих

в реакциях восстановления сульфидом натрия хлорокомплексов Au(III) и Pt(IV) в водных растворах, т.е. *in situ*, и сравнение с результатами, полученными на продуктах, иммобилизованных на подложках.

Химические реактивы, использованные в работе, были квалификации не хуже «чда». Растворы $HAuCl_4$ (в 1М HCl) и H_2PtCl_6 (в 6М HCl) хранили в темноте, рабочие растворы готовили разбавлением деионизованной водой (проводимость не более 0,12 μСм/см) непосредственно перед смешиванием реагентов. В типичном эксперименте в конической колбе на 50 мл смешивали необходимые для задания молярного отношения S/Me = 3:1 объемы растворов соответствующей хлорокомплексной кислоты и сульфида натрия (0,05 М), при общей концентрации металла 0,3 мМ, энергично перемешивали в течение 1 мин и оставляли реагировать при комнатной температуре. Реакционный раствор анализировали методом динамического рассеяния света и измерений дзета-потенциала с помощью прибора ZetaSizer Nano (Malvern), и оптической спектроскопии (спектрометр Shimadzu 3600). АСМ-исследование на микроскопе Solver P-47 (NT-MDT, Russia) выполняли как в жидкостной ячейке, так и после высушивания и промывки высушенной капли раствора на воздухе. Изображения СТМ получены на воздухе. Спектры рентгеновского поглощения (XANES и EXAFS) от реакционного раствора, прекурсоров и металлической фольги на Au и Pt $L_{2,3}$-краях были измерены на канале BM23 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция).

На рисунке 1.1 показаны типичные временные зависимости гидродинамических диаметров рассеивателей для систем в процессе сульфидного восстановления $HAuCl_4$ (рисунок 1.1, а) и H_2PtCl_6 (рисунок 1.1, б), молярное отношение S/Me 3:1, где Me=Au, Pt. Результаты моделирования автокорреляционной функции, полученной в измерениях динамического рассеяния света, с учетом бимодального распределения предполагают укрупнение двух фракций жидких рассеивателей, и постепенную нуклеацию с последующей агрегацией и седиментацией частиц в золотосодержащей системе, тогда как в системе H_2PtCl_6-Na_2S такие процессы существенно заторможены, и промежуточные продукты существуют в течение многих суток.

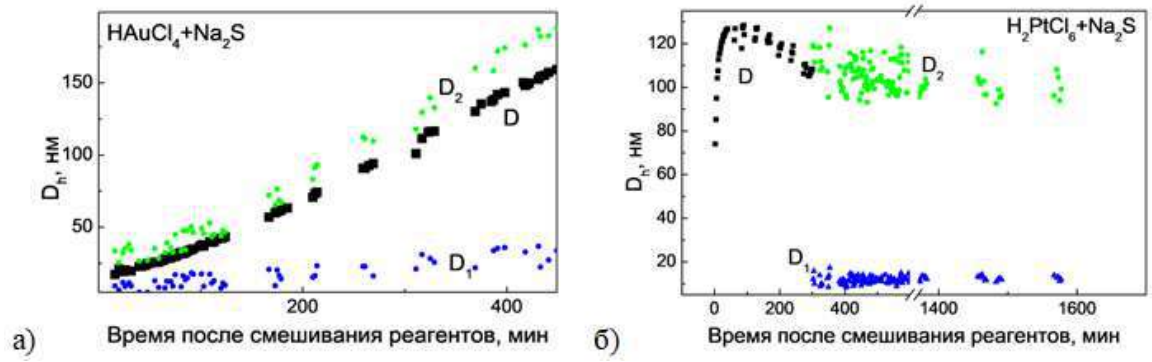


Рисунок 1.1 - Временные зависимости гидродинамического диаметра рассеивателей в реагирующих системах $HAuCl_4$+Na_2S (а) и H_2PtCl_6+Na_2S (б) с молярным отношением [Me]/[S] 3:1 с учетом мономодального (D) и бимодального приближения автокорреляционной функции

Изображения АСМ жидких промежуточных продуктов, иммобилизованных на поверхности ВОПГ из раствора $HAuCl_4$+Na_2S (рисунок 1.2, а - топография, 1.2, б – фазовый контраст), демонстрируют формирование шероховатых деформируемых при простукивании иглой кантилевера жидких промежуточных структур, продукты разложения которых при высушивании на воздухе (рисунки 1.2, в и 1.2, г) образуют тонкую наноструктурированную пленку, состоящую из частиц размерами до 5 нм.

В спектре XANES Au $L_{2,3}$-края, полученном от реакционного раствора через 2 часа после начала реакции, наблюдается, в сравнении со спектром $HAuCl_4$, заметное уменьшение интенсивности и синий сдвиг белой линии, свидетельствующие о заселении d-орбиталей металла по мере восстановления до одновалентного состояния, однако, резонансы формы с энергиями >11,93 кэВ, типичные для спектра металла, отсутствуют; в случае спектра Pt $L_{2,3}$-края (рисунки 1.3, б и 1.3, в) наблюдаемый сдвиг даже через 8 часов реакции довольно мал, что, однако, согласно авторам работы [1], должно отвечать заметному накоплению восстановленных форм Pt(II)-S в растворе.

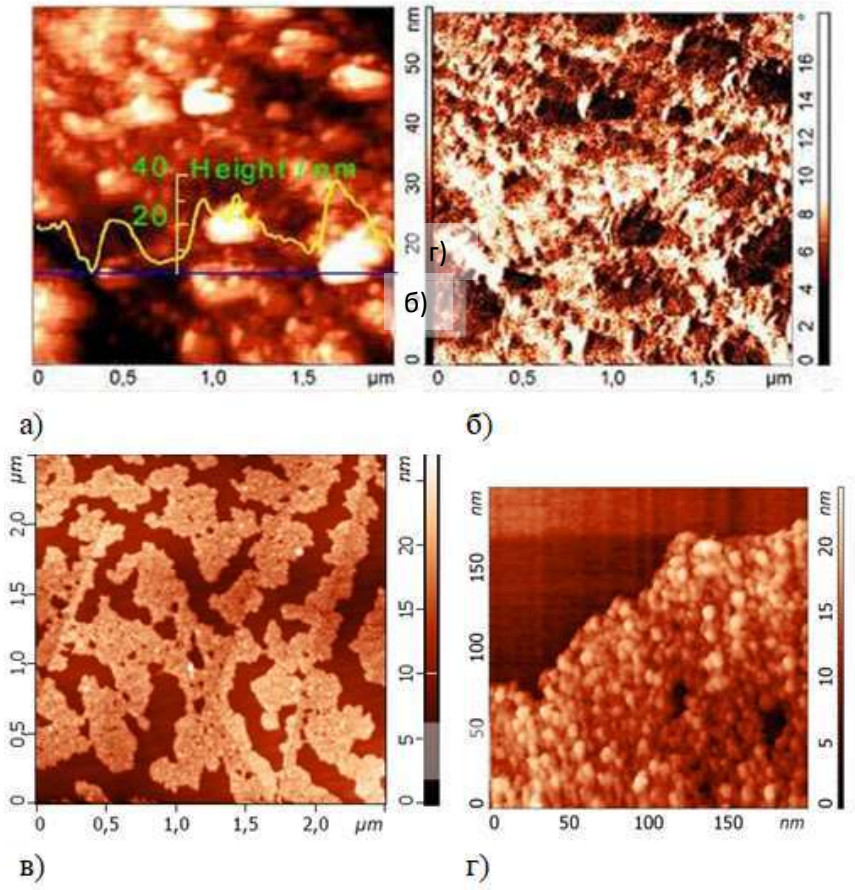


Рисунок 1.2 - Изображения АСМ (а, б, в) и СТМ (г) топографии (а, в, г) и фазового контраста (б), полученные в полуконтактной моде от системы с молярным отношением $Na_2S/HAuCl_4$ 3:1 через 120 минут после смешивания реагентов. Изображения (а, б) – получены in situ, (в, г) – после высушивания продуктов на воздухе

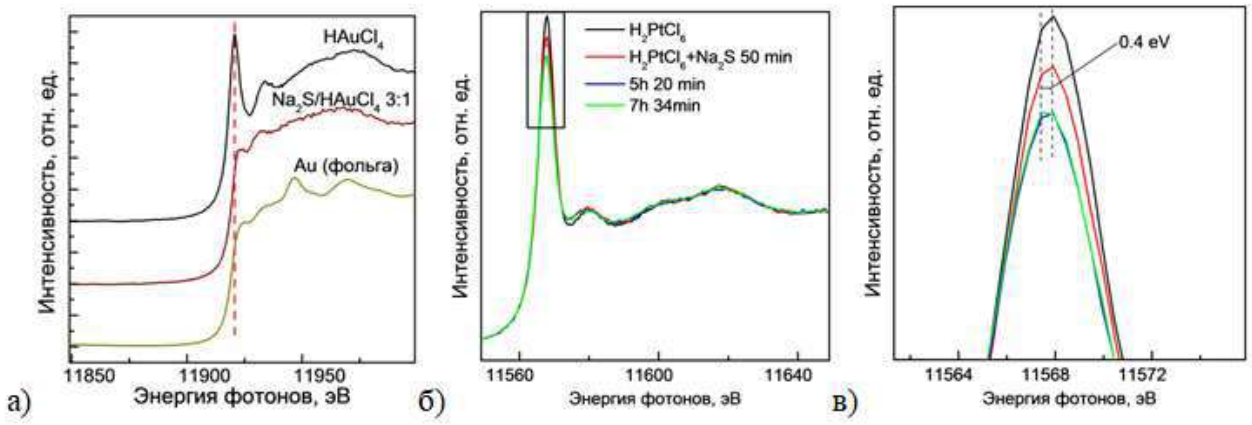


Рисунок 1.3 - Спектры XANES водных растворов, содержащих прекурсоры и промежуточные продукты реакций $HAuCl_4$+Na_2S (а) и H_2PtCl_6+Na_2S (б, в), полученные через указанные интервалы времени после смешивания реагентов. Рисунок (в) соответствует фрагментам спектров, ограниченных прямоугольником на рисунке (б)

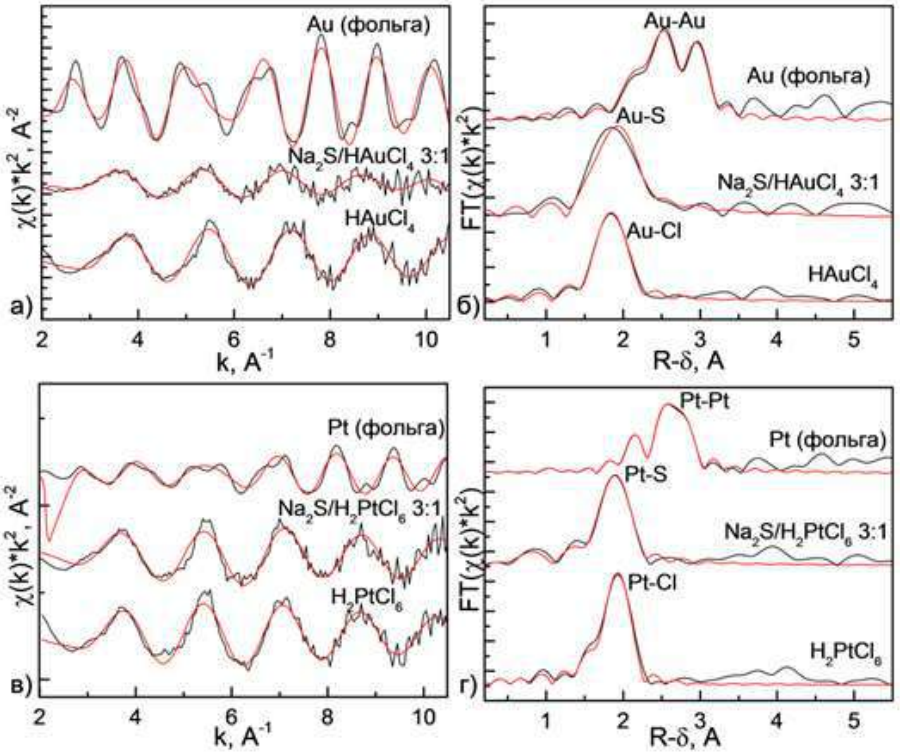


Рисунок 1.4 - Спектры EXAFS в k- (а, в) и R-пространстве (б, г) водных растворов (черные линии – экспериментальные данные, красные – модельные кривые), содержащих промежуточные продукты реакций $HAuCl_4$+Na_2S (а, б) и H_2PtCl_6+Na_2S (в, г), полученные через 2 часа после начала реакции. Для сравнения приведены спектры прекурсоров, а также платиновой и золотой фольги

Параметры ближайшего координационного окружения атомов металлов (Au, Pt) в растворе жидких промежуточных продуктов в сравнении с образцами металлической фольги и растворами прекурсоров, полученные как результаты моделирования дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, представленных на рисунке 1.4, приведены в таблице 1.1. В обеих реакциях обнаружено формирование связей Me-S в первой координационной сфере металла (Au, Pt); координационное число по сере в случае связей Au-S заметно уменьшено, а

длина связи заметно увеличена относительно параметров структуры объемного Au_2S, моделирование последующих координационных сфер, также как и в случае с продуктами реакции H_2PtCl_6+Na_2S, затруднено ввиду сильно разупорядоченной (вероятно, кластерной) структуры вещества. Координационное число Pt по сере (≈6) ближе к кристаллографическим данным, соответствующим структуре сульфида PtS_2, а не куперита (PtS), рефлексы которого обнаруживаются на электронограммах с электронного микроскопа.

Сопоставление EXAFS-данных с данными, полученными ранее на высушенных образцах методами РФЭС, которые подразумевают в случае взаимодействия $HAuCl_4$+Na_2S образование наночастиц металлического золота (размером до 5 нм, по данным ПЭМ и СТМ), покрытых ди- и полисульфидной серой, и платинасерусодержащих продуктов переменного состава с полисульфидным покрытием в системе H_2PtCl_6+Na_2S, позволяет заключить, что на воздухе, а также в сверхвысоком вакууме происходит разложение интермедиатов, существенно искажающее информацию о структуре и гранулометрическом составе продуктов в растворе.

Таблица 1.1 Результаты моделирования спектров EXAFS Au и Pt $L_{2,3}$-края растворов, содержащих промежуточные продукты реакций $HAuCl_4$+Na_2S, H_2PtCl_6+Na_2S в водных растворах, полученные через 2 часа после начала реакций, для сравнения приведены результаты моделирования спектров прекурсоров, а также платиновой и золотой фольги

Образец	R_{Me-Me}, Å	N_{Me-Me}	R_{Me-S}, Å	N_{Me-S}	R_{Me-Cl}, Å	N_{Me-Cl}	σ_{Me-Me}, $Å^2$	σ_{Me-S}, $Å^2$	σ_{Me-Cl}, $Å^2$
$HAuCl_4$	-	-	-	-	2,265± 0,001	4,0	-	-	0,0011± 0,00037
Na_2S/ $HAuCl_4$ 3:1	-	-	2,325± 0,001	2,63± 0,05	-	-	-	0,009± 0,0003	-
Au (фольга)	2,859± 0,001	12,0	-	-	-	-	0,014± 0,004	-	-
H_2PtCl_6	-	-	-	-	2,318± 0,0012	6,0	-	-	0,0025± 0,0014
Na_2S/ H_2PtCl_6 3:1	-	-	2,33± 0,02	5,9± 0,54	-	-	-	0,0011± 0,0001	-
Pt (фольга)	2,763± 0,001	12,0	-	-	-	-	0,005± 0,0008	-	-

Обобщение результатов исследований в разделе 1

Сопоставление EXAFS-данных с данными, полученными ранее на высушенных образцах методами РФЭС, которые подразумевают в случае взаимодействия $HAuCl_4+Na_2S$ образование наночастиц металлического золота (размером до 5 нм, по данным ПЭМ и СТМ), покрытых ди- и полисульфидной серой, и платинасерусодержащих продуктов переменного состава с полисульфидным покрытием в системе $H_2PtCl_6+Na_2S$, позволяет заключить, что на воздухе, а также в сверхвысоком вакууме происходит разложение интермедиатов, существенно искажающее информацию о структуре и гранулометрическом составе продуктов в растворе.

Раздел 2. Получение и сорбционные свойства ТВЭКС на основе сульфокатионита различной емкости и трибутилфосфата

Ответственные исполнители: к.х.н. Д.В. Кузьмин, к.х.н. Н.В. Гудкова

В предыдущих этапах работ по проекту был разработан и изучен процесс экстракции скандия из хлоридных растворов смесями трибутилфосфата (ТБФ) и молекулярного йода, в том числе с использованием импрегнированных полистирольных носителей. Установлено, что при высоких концентрациях высаливателя - хлорид-иона, скандий извлекается в виде устойчивых однозарядных смешанных хлоридных комплексов $[ScL_3ScCl_2]^+_{(o)}$. С учетом значительной диссоциации процесс извлечения скандия в этих системах в упрощенном виде записывается в виде реакции (2.1):

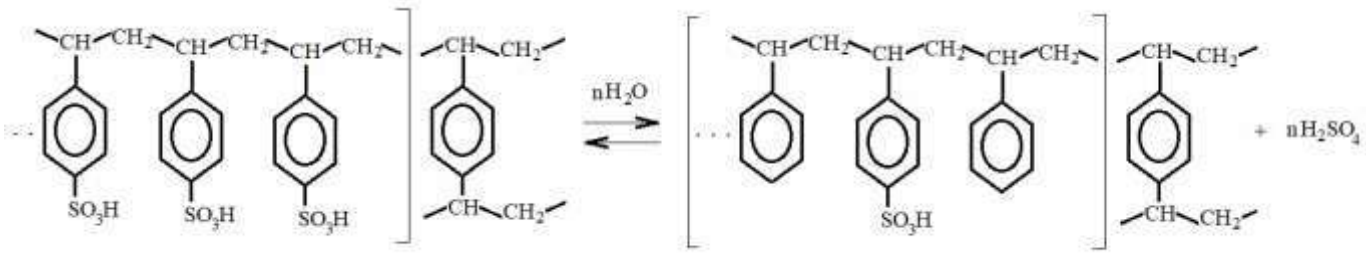
$$Sc^{3+}_{(в)} + 3Cl^-_{(в)} + L_{(o)} + 2L\cdot I_{2(o)} \leftrightarrow [ScL_3ScCl_2]^+_{(o)} + Cl(I_2)_2^-{}_{(o)}, \qquad (2.1)$$

где $_{(в)}$ и $_{(o)}$ обозначают принадлежность компонента к водной или органической фазам, в том числе, в импрегнированном ТБФ сорбенте, соответственно.

В настоящей работе оценена возможность замены подвижного аниона $Cl(I_2)_2^-{}_{(o)}$ в импрегнированном сорбенте на неподвижную сульфогруппу $(-SO_3)^-$. Предположено, что в условиях ограниченной подвижности этих функциональных групп в катионите изменение их концентрации должно быть существенным фактором при разделении разнозарядных катионов металлов. Так, снижение концентрации сульфогрупп должно в значительной степени ухудшать извлечение многозарядных катионов металлов по сравнению с однозарядными катионами металлов, в том числе и комплексным хлоридным катионом скандия, из-за пространственных затруднений образования нейтральных комплексов.

В качестве исходного сорбента для получения импрегнированной трибутилфосфатом полимерной матрицы использовали сульфокатионит Ку-2-8, представляющий собой сульфированный полистирол, сшитый дивинилбензолом. Исходный катионит содержал 4,2-4,4 моль/(кг сухого сорбента). Для уменьшения концентрации сульфогрупп в сорбенте его гидролизовали в гидротермальных условиях по обратимой реакции (2.2). Установлено влияния температуры процесса и

отношения «сорбент : водный р-р» на процесс. Найдено, что десульфатизация катионита, протекает с заметной скоростью при температуре выше 200°С.



(2.2)

На рисунке 2.1 приведены данные по изменению емкости сорбента (концентрации сульфогрупп) от времени гидротермальной обработке при 200°С, а также изменения концентрации серной кислоты в водном растворе.

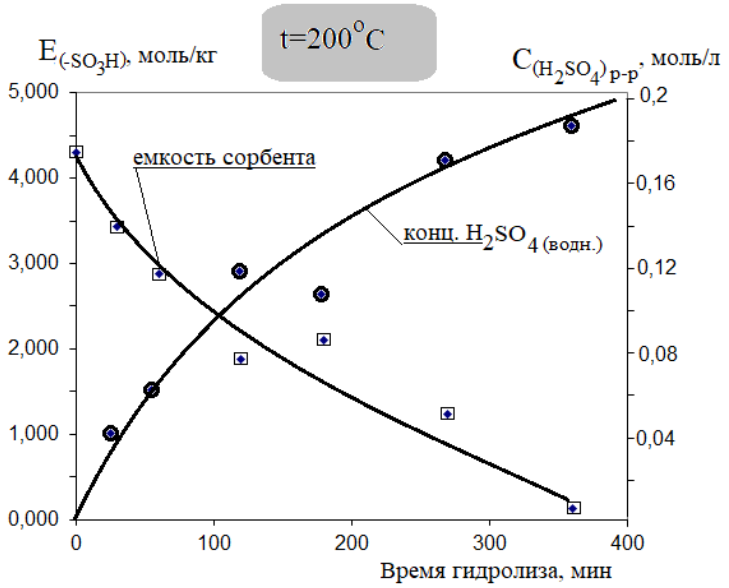


Рисунок 2.1 - Изменение емкости сульфокатионита (E_{-SO3H} - расчет на сухой сорбент) и концентрации образующейся серной кислоты от времени при гидротермальном разложении в автоклаве при отношении Т:Ж = 1:20 из расчета на массу сухого сорбента; t=200°С

Исследованы свойства полученных сорбентов, в том числе, набухаемость в воде и трибутилфосфате. Как видно из данных рисунка 2.2, набухаемость сорбента в воде при уменьшении концентрации сульфогрупп снижается более чем в 2 раза - с 50% до менее чем 20%. Для ТБФ этого нет – в этом случае во всей области концентраций сульфогрупп набухаемость максимальна и составляет около 50%. Это обеспечивает высокую стабильность импрегнированного катионита.

Исследовано изменение сорбционной способности полученных продуктов в зависимости от концентрации сульфогрупп. Для извлечения использовали образцы сорбента, импрегнированные ТБФ. Сорбцию проводили из раствора хлорида лантана с содержанием 1,5 моль/л по лантану (4,5 моль/л по хлорид-иону). Полученные данные по извлечению катионов различного заряда приведены в таблице 2.1. Как и ожидалось, при снижении концентрации сульфогрупп извлечение однозарядных катионов калия в этой системе увеличивается, в то время как многозарядных

катионов тория(4+), европия(3+) и тербия(3+) - снижается в десятки и сотни раз. Для скандия величина коэффициентов распределения остается высокой в широкой области концентраций сульфогрупп, что, связано с извлечением устойчивых смешанных хлоридных комплексов, аналогичных реакции (2.1).

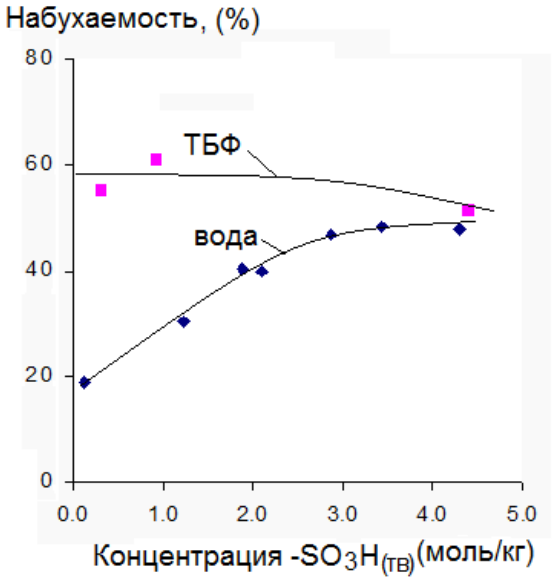


Рисунок 2.2 - Изменение набухаемости в воде и ТБФ продуктов гидролиза сульфокатионита Ку-2-8 в зависимости от его остаточной емкости (E_{-SO3H} - расчет на сухой сорбент)

Таблица 2.1 - Зависимость коэффициентов распределения катионов металлов различного заряда из раствора хлорида лантана (1,5 моль/л) от емкости сорбента, импрегнированного ТБФ

Ёмкость сорбента, моль/(кг сухого продукта)		0,32	0,93	2	4
Коэффициенты распределения металлов в зависимости от концентрации сульфогрупп (емкости) ($D=C_{тв}/C_{р-р}$)	K^+	0,25	0,27	0,18	0,024
	Mg^{2+}	2	1,3	1,5	3
	Tb^{3+}	0,0013	0,0013	0,007	0,33
	Eu^{3+}	0,00063	0,001	0,0048	0,11
	Sc^{3+}	16,3	10,5	6,25	10
	Th^{4+}	0,003	0,0057	0,0055	0,14

Обобщение результатов исследований в разделе 2

Гидротермальным гидролизом сульфокатионита Ку-2-8 получены сульфокатиониты с различной концентрацией функциональных групп. Установлено, что снижение концентрации сульфогрупп в сорбенте не влияет на набухаемость сорбента в ТБФ, но приводит к существенному снижению набухания в воде. Исследована сорбция катионов различного заряда из хлоридных растворов. Показано, что при снижении концентрации сульфогрупп в импрегнированном сорбенте извлечение многозарядных катионов металлов (Th^{4+}, Ln^{3+}) резко снижается из-за

структурных проблем образования нейтральных комплексов и не сказывается на извлечении однозарядных катионов металлов и скандия из хлоридных растворов.

Раздел 3. Исследование разделения РЗМ в противоточных экстракционных каскадах при использовании бинарных экстрагентов
Ответственный исполнитель к.х.н. С.Н. Калякин

Наиболее эффективные технологии разделения РЗМ основаны на применении противоточных экстракционных каскадов. Схемы экстракционных каскадов обеспечивают последовательное выделение отдельных групп и разделение пар элементов, для получения всех индивидуальных РЗМ необходимо более 15 каскадов. Число экстракционных аппаратов в каскаде зависит от коэффициентов разделения элементов и обычно составляет несколько десятков. В настоящее время в противоточных каскадах обычно используют катионообменные экстрагенты в натриевой форме - на участке экстракции и водные растворы минеральных кислот - на участках промывки и реэкстракции. Для выделения всех 15 РЗЭ (включая иттрий), на один килограмм оксида РЗЭ расходуется приблизительно 10 кг 31 мас.% HCl и 2-3 кг NaOH [2]. Применение бинарных экстрагентов (БЭ) позволит исключить расход указанных реагентов, так как в качестве второй разделяющей подвижной фазы в каскаде может быть использована деионизованная вода. Это обусловлено особенностями процесса бинарной экстракции – обратимого сопряженного межфазного перехода катиона и аниона экстрагируемой неорганической соли. На примере бинарной экстракции нитратов лантаноидов уравнение (3.1) основной гетерогенной реакции имеет вид [3]:

$$Ln^{3+}_{(aq)} + 3NO^{-}_{3(aq)} + 3NR_3HA_{(o)} \leftrightarrows LnA_3(NR_3HNO_3)_{s(o)} + (3\text{-}s)NR_3HNO_{3(o)}, \qquad (3.1)$$

где NR_3HA – это бинарный экстрагент, NR_3 – третичный амин (анионообменный экстрагент), HA – органическая кислота (катионообменный экстрагент), s – число сольватации. В процессе разделения РЗМ в экстракционных противоточных каскадах с БЭ на участках промывки экстрагента и реэкстракции возможно значительное разбавление водной фазы по концентрации металлов. По сути, процесс разделения в каскадах с БЭ происходит не за счет расхода неорганических кислот и оснований (как при использовании катионообменных экстрагентов), а за счет разбавления. Поэтому при оптимизации схемы последовательного разделения РЗМ необходимо минимизировать расход очищенной воды и число технологических стадий концентрирования растворов. Основной целью представленного этапа являлось изучение особенностей организации схем противоточных экстракционных каскадов с применением БЭ при последовательном выделении чистых РЗМ.

Ранее в проекте были изучены составы бинарных экстрагентов, полученные на основе промышленных катионо- и анионообменных экстрагентов, применяемых для разделения РЗМ - ЕНЕНРА, DEHPA, Versatic®10, ТОА и разбавителя Isopar L [3]. Установлено, что высокие содержания РЗМ в органической фазе могут быть реализованы для нитратных систем, при этом для БЭ на основе ЕНЕНРА, DEHPA в органическую фазу необходимо водить NR_3HNO_3 в качестве сольватирующей

добавки. Однако при этом изменяется форма изотерм межфазного РЗМ распределения с линейной на S-образную [4], что значительно усложняет количественное описание процесса БЭ. Для различных составов и концентраций БЭ получено физико-химическое описание процессов экстракции нитратов РЗМ, показано, что при высоких концентрациях металлов в органической фазе необходимо учитывать дополнительные взаимодействия, помимо процесса, записываемого уравнением (3.1). Получены данные по концентрационным константам основных гетерогенных реакций и коэффициентам разделения элементов. Разработаны алгоритмы расчета коэффициентов распределения РЗМ для сложных многокомпонентных экстракционных смесей. Для экстрагентов различных типов и составов разработана математическая модель динамического расчета распределения разделяемых РЗМ по ступеням противоточных экстракционных каскадов.

При моделировании и оптимизации системы противоточных экстракционных каскадов для разделения РЗМ выбраны наиболее доступные БЭ на основе DEHPA (указанный экстрагент выпускается отечественной промышленностью). Далее результаты приведены на примере использования в экстракционной схеме БЭ состава: 0,5 М ТОА·DEHPA, 0,5 М ТОА·HNO_3, разбавитель Isopar L. Так как этот БЭ с РЗМ тяжелой группы может образовывать осадки, в предлагаемой схеме в первом разделяющем каскаде используется другой БЭ, на основе Versatic®10, состава: 1.2 М ТОА·HCOOR, разбавитель Isopar L. В первом каскаде разделение РЗМ проходит по линии Gd|Tb, с органической фазой отделяются РЗЭ тяжелой и тяжелой-средней групп (рисунок 3.1). Расчет баланса распределения лантаноидов по ступеням выполнен для смесей РЗМ выделенных из руды Чуктуконского редкометалльного месторождения, (состав приведен в таблице 3.2). На этапе предварительной подготовки смеси РЗМ предполагается отделение большей части Ce электрохимическим окислением до степени окисления IV и экстракцией ТБФ. При этом проявляется преимущество нитратных систем – возможность окисления Ce в нейтральных или слабокислых средах (в отличие от хлоридных).

В предложенной экстракционной схеме достигается получение в чистом виде шести наиболее востребованных промышленностью РЗМ, относящихся к легкой и легкой-средней группам. Параметры экстракционной схемы – последовательность разделения, необходимое число ступеней, расход реагентов приведены в таблице 3.1. Для выделения РЗМ из разбавленных растворов получаемых на ступенях реэкстракции (таблица 3.2) применено осаждение катионов трехзарядных лантаноидов в виде карбонатов.

При использовании БЭ на основе ЕНЕНРА, общее число ступеней разделения в системе противоточных экстракционных каскадов может быть уменьшено на 20% [5].

На каждом этапе экстракционного разделения в системе противоточных экстракционных каскадов с БЭ происходит разбавление водной фазы и уменьшение общей концентрации РЗМ, для каскада разделения в 1,5-3 раза на участке экстракции и 3-5 раз в каскадах реэкстракции (рисунок 3.2, а). Это усложняет общую схему

экстракционного разделения, так как необходимо применять технологические стадии концентрирования водных растворов (рисунок 3.1, каскад 7).

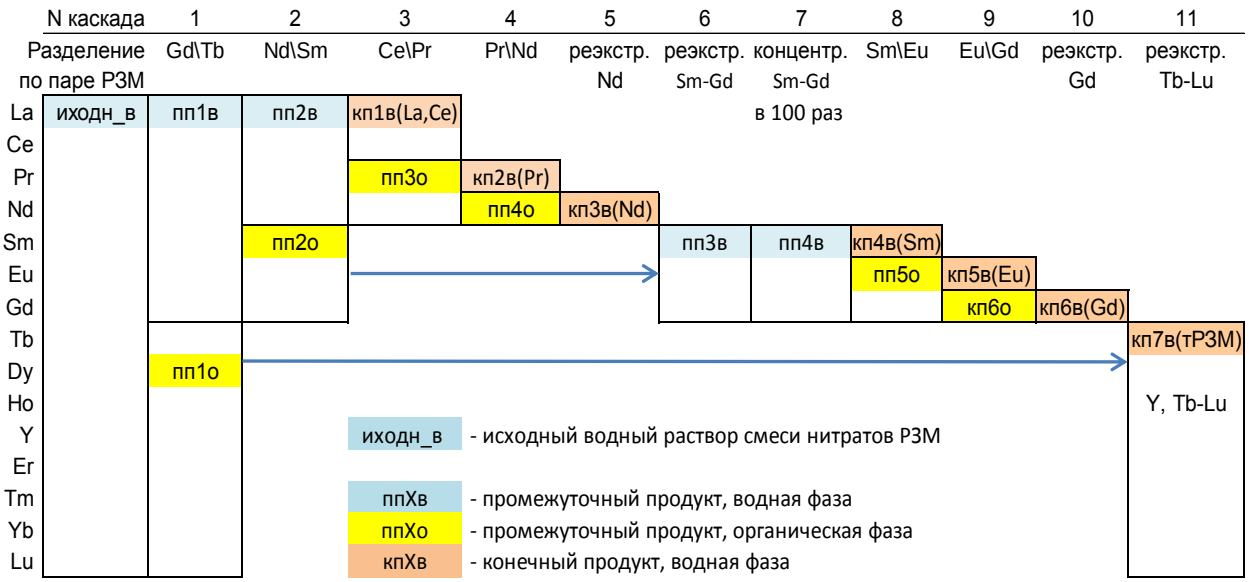


Рисунок 3.1 - Схема экстракционных каскадов получения РЗЭ легкой и средней групп

Таблица 3.1. Параметры экстракционных противоточных каскадов с БЭ

N каскада	1	2	3	4	5	6	7*	8	9	10	11	сумм
Число ступеней экстр.	30	30	50	105	8	6		60	95	6	8	390
Расход БЭ (в обороте), л**	2.55	2.31	17.7	16.1				0.72	0.518			39.9
Расход очищенной воды, л**	1.5	4.5	28	25	60	18	0.18	1	0.8	2	5	146
Выделяемые РЗМ			La(Ce)	Pr	Nd			Sm	Eu	Gd	Tb-Lu	
Степень очистки Ln			0.9564	0.9972	0.9997			0.9989	0.9964	0.9997		
m (Na_2CO_3) на осаждение, г**			175.3	21.7	66.11			8.31	2.3	6.98	37.2	318
m ($Ln_2(CO_3)_3$), г**			262.4	32.8	101.0			13.0	3.6	11.2	62.3	487

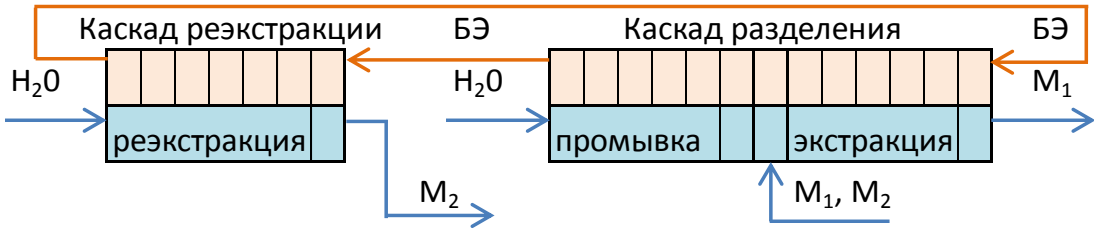
* - 7 каскад соответствует системе концентрирования водной фазы

** - расчеты на 1 л исходного раствора смеси нитратов РЗМ

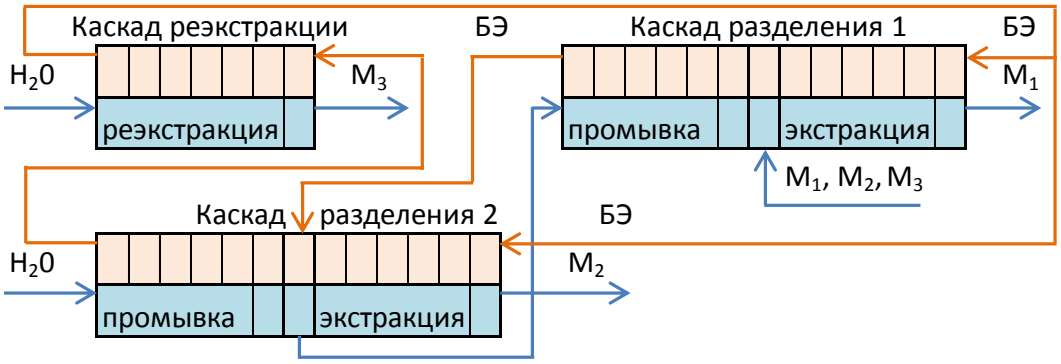
С целью уменьшения расхода водной фазы (и числа стадий по ее концентрированию), нами предложена схема организации экстракционных каскадов с передачей РЗМ в следующий каскад, с органической фазой (рисунок 3.2, б). В соответствии с этой схемой, реализованы каскады 3, 4, 5 и 8, 9, 10 (рисунок 3.1). В предложенной схеме (рисунок 3.2, б) для каскада разделения 2 сохраняется постоянным отношение расхода водной и органической фаз по экстракционным ступеням, что является необходимым условием эффективности каскадов с БЭ. Органическая фаза из каскада разделения 2 может быть передана в следующий каскад разделения, однако запуск, настройка и управление подобными многостадийными схемами сложны.

Таблица 3.2 - Содержание разделяемых РЗЭ в водной фазе для системы последовательных экстракционных каскадов с БЭ

	N каскада											
Ln	Исх.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Концентрация Ln, на выходе из каскада в водной фазе, г/л											
La	146.5	97.7	32.57	5.23	5.9E-05	0	0	0	0	0	0	0
Ce	6.667	4.44	1.48	0.238	2.1E-04	8.9E-11	0	0	0	0	0	0
Pr	19.26	12.8	4.28	8.9E-04	0.769	0.0003	1.1E-05	1.1E-03	1.9E-04	2.4E-08	9.6E-14	3.1E-04
Nd	59.96	39.9	13.32	1.7E-03	1.9E-03	0.998	3.7E-04	3.7E-02	6.6E-03	8.2E-07	3.3E-12	1.2E-03
Sm	7.846	5.23	1.8E-04	2.9E-10	6.5E-11	1.3E-05	4.4E-01	43.5	7.83	4.9E-03	2.0E-07	1.6E-03
Eu	2.211	1.46	4.9E-06	7.8E-13	0	3.7E-07	1.2E-01	12.2	1.2E-03	2.74	7.7E-04	4.0E-03
Gd	7.492	4.6	1.5E-06	0	0	1.1E-07	3.8E-01	38.3	6.9E-05	5.2E-03	3.44	1.2E-01
Tb	0.787	3E-04	0	0	0	0	2.9E-05	2.9E-03	2.6E-09	6.4E-09	2.6E-04	1.6E-01
Dy	3.471	2E-05	0	0	0	0	1.9E-06	1.9E-04	0	4.3E-11	1.7E-05	6.9E-01
Ho	0.601	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2E-01
Y	16.19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.24
Er	1.639	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.3E-01
Tm	0.193	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.9E-02
Yb	1.085	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.2E-01
Lu	0.186	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.7E-02



а) Каскады реэкстракции и разделения, по линии пары последовательных РЗМ



б) Каскады реэкстракции и разделения, для трех (и более) РЗМ

Рисунок 3.2 - Схемы противоточных экстракционных каскадов с БЭ

Обобщение результатов исследований в разделе 3

Таким образом, с использованием бинарных экстрагентов (БЭ) возможно реализовать эффективные схемы противоточных экстракционных каскадов и значительно сократить расход химических реагентов при разделении РЗМ.

Предложенная система расчетов явилась одним из основных достижений по проекту, сформирована законченная разработка «Проектирование схем противоточных экстракционных каскадов разделения РЗМ с применением бинарных экстрагентов»

Раздел 4. Разработка методов автоклавного растворения металлов платиновой группы

Ответственные исполнители: к.х.н. О.В. Белоусов, к.х.н. Р.В. Борисов

Платиновые металлы (ПМ), в особенности родий и иридий, в обычных условиях устойчивы к действиям минеральных кислот. Тем не менее, методы растворения чрезвычайно важны в прикладных аспектах, например, в аффинажном производстве, а также в анализе проб, содержащих драгоценные металлы. Имеющиеся на сегодняшний день методы перевода в раствор ПМ, как правило, многостадийны и трудоемки, и зачастую сопряжены с серьезной экологической нагрузкой на окружающую среду. Перспективным, экологически безопасным методом является автоклавное растворение ПМ в соляной кислоте в присутствие окислителей [6-9]. К сожалению, работы по этому методу вскрытия ПМ немногочисленны. Отметим, что разработка методов одностадийного, экологически безопасного растворения металлов платиновой группы в минеральных кислотах весьма важна как для аналитического определения платиновых металлов, так и в технологии переработки сырья, содержащего ПМ, и для получения растворов прекурсоров ПМ.

Использование галогенводородных кислот в присутствии сильных окислителей может приводить к частичному растворению, даже таких упорных к вскрытию металлов как родий и иридий. Растворы соляной кислоты, являются одними из наиболее широко применяемых для растворения ПМ. Первоначально в настоящей работе в качестве окислителя использовали диоксид марганца.

Схематично (уравнение 4.1) процесс окисления иридия можно представить следующим образом:

$$Ir + 10HCl + 2MnO_2 \rightarrow H_2IrCl_6 + 2MnCl_2 + 4H_2O. \quad (4.1)$$

Для того, чтобы растворение иридия было заметно, процесс необходимо проводить при повышенных температурах. На рисунке 4.1 показано, что при 170, 180 °С, растворение иридиевой черни ($S_п$~5м^2/г) не превышает 20%, а вот при 195 °С, показатели растворения черни приближаются к количественным.

На рисунке 4.2 показано влияние удельной поверхности порошков иридия на растворимость при 180 °С в течение 240 минут. Согласно полученным данным с увеличением площади поверхности происходит закономерное повышение глубины растворения металлического иридия. Аффинированный иридий в данных условиях практически не растворим (<0,1 %).

Ранее [10] нами установлено, что количественное растворение родиевой пластинки достигается в смеси HCl и HBr, в присутствии диоксида марганца при 200 °С. При этом отметим, что в ряде прикладных аспектов, например, для получения чистых растворов, не всегда желательно использование дополнительных реагентов.

Поэтому были исследованы процессы растворения платины, родия и иридия в солянокислых растворах с применением в качестве окислителя кислорода. Представленная на рисунке 4.3 зависимость растворения платиновой пластинки, показывает хорошие показатели её растворения, даже в области умеренных температур.

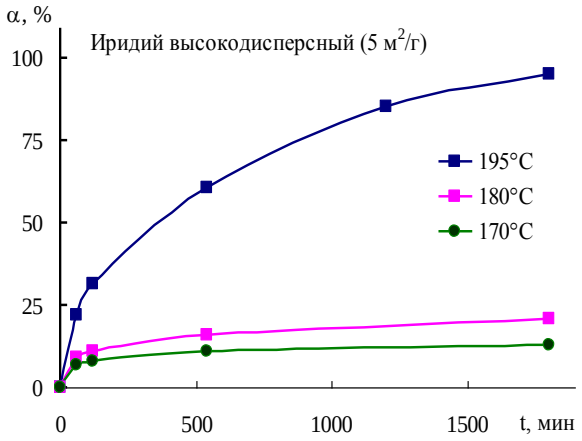


Рисунок 4.1 - Влияние температуры на глубину растворения иридиевой черни

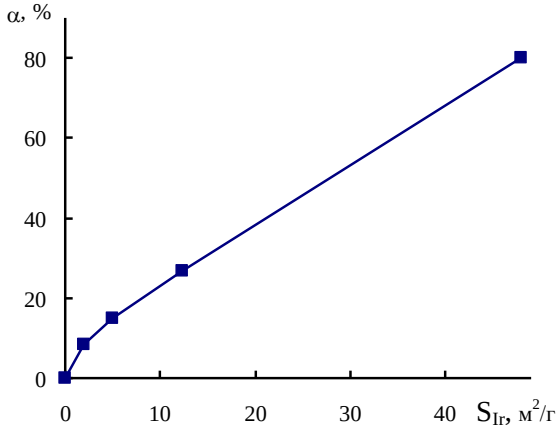


Рисунок 4.2 - Зависимость степени растворения Ir (0) от дисперсности: 240 мин, 180 °C, 6M HCl, MnO_2

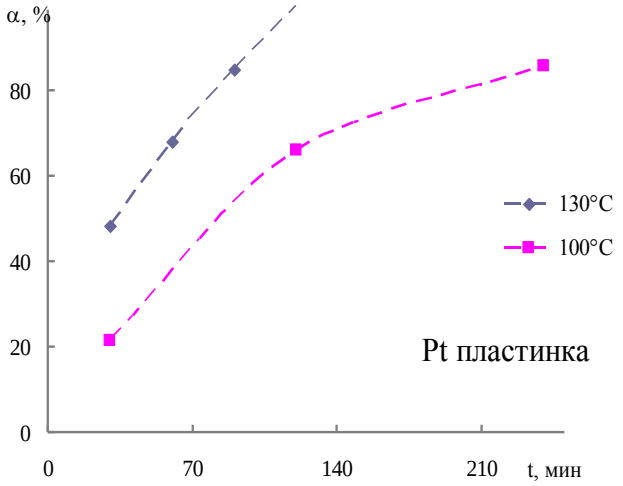
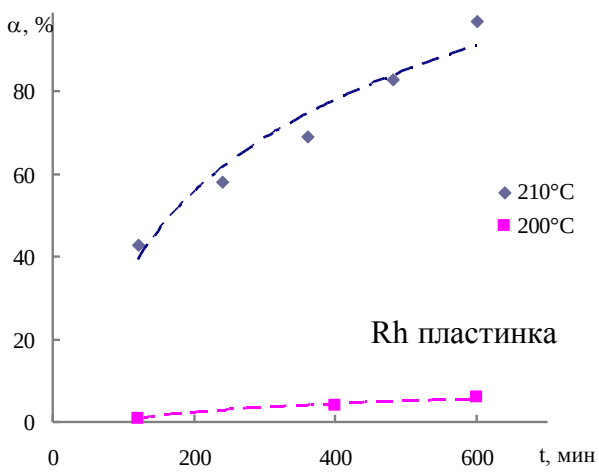


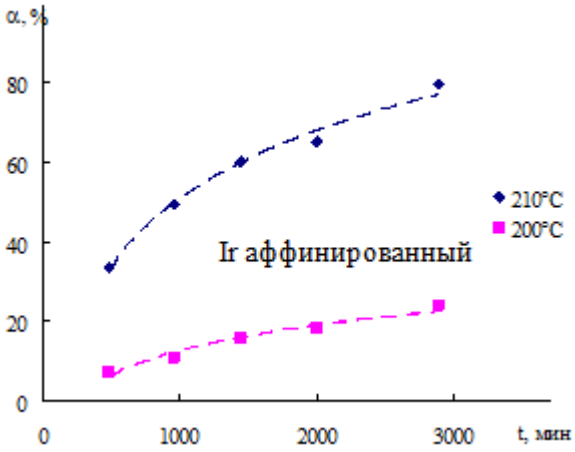
Рисунок 4.3 - Кинетические кривые платиновой пластинки (6M HCl, $P(O_2)$ > 7атм)

Родий и иридий относятся к наиболее устойчивым металлам к воздействию минеральных кислот, и для их растворения требуются более жесткие условия. На рисунке 4.4 приведены данные влияния температуры, продолжительности процесса на глубину перевода родиевой пластинки и аффинированного иридия в раствор.

Согласно полученным данным при 210°C становится возможным количественное растворение компактного родия в растворах соляной кислоты, при использовании в качестве окислителя кислорода. Для заметного растворения аффинированного иридия требуется значительный подъем температуры и продолжительное время вскрытия.



а) родиевая пластинка



б) иридий аффинированый

Рисунок 4.4 - Кинетические кривые в 6М HCl, $P(O_2)$ > 7атм

Обобщение результатов исследований в разделе 4

Исследованы процессы растворения платины, родия и иридия в солянокислых растворах с добавками окислителей в гидротермальных автоклавных условиях. Зависимость растворения платиновой пластинки показывает хорошие показатели её растворения. Родий и иридий относятся к наиболее устойчивым металлам к воздействию минеральных кислот.

Изучено влияние температуры, дисперсности, окислителя, продолжительности на глубину перевода МПГ в раствор. Полученные результаты могут быть использованы как для аналитического определения платиновых металлов, так и в технологии переработки сырья содержащего МПГ и для получения растворов прекурсоров МПГ.

Раздел 5. Исследование основных закономерностей экстракции палладия дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (R-R) из нитратных растворов и условия его выделения

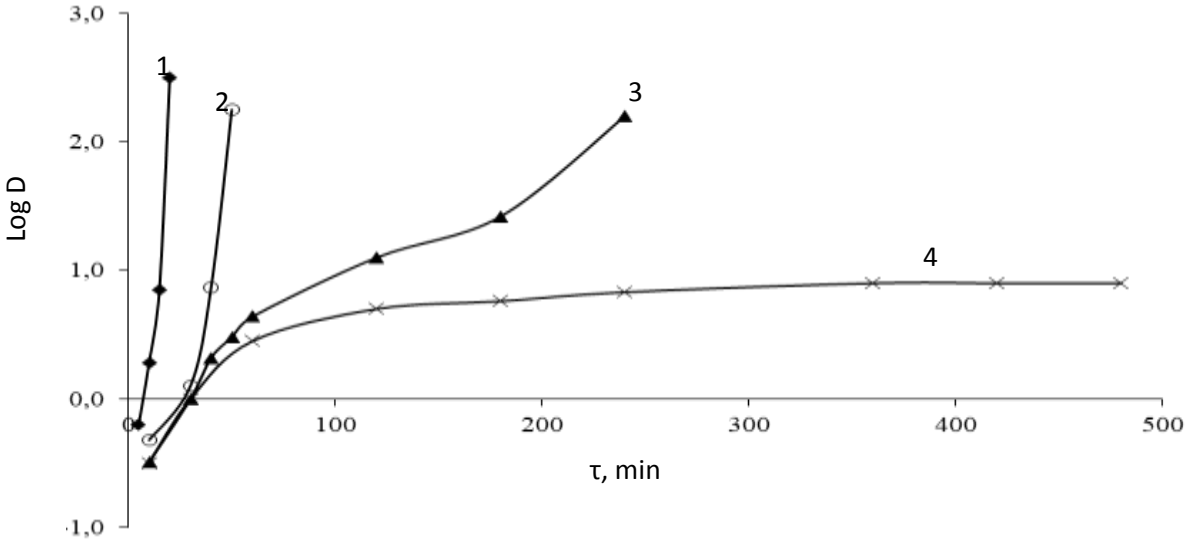
Ответственные исполнители: к.х.н. И.Ю. Флейтлих, к.х.н. Н.А. Григорьева

Азотнокислые растворы, содержащие палладий, постоянно привлекают внимание исследователей, в связи с переработкой растворов отработанного топлива атомных электростанций, отработанных катализаторов, отходов электронной техники. Одним из эффективных методов извлечения палладия из растворов является жидкостная экстракция, где в качестве экстрагентов используются нейтральные серусодержащие соединения, такие как органические сульфиды, сульфоксиды и прочие [11].

В настоящем сообщении представлены данные по экстракции палладия из азотнокислых растворов новым нейтральным серуфосфорсодержащим реагентом: дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой кислоты (L). Сведения об экстракции металлов дисульфидами дитиофосфинатов практически отсутствуют.

Дисульфид был получен окислением калиевой соли дитиофосфиновой кислоты раствором йода. В качестве растворителя использовался толуол.

Экстракция палладия дисульфидом (L) замедленна и существенно зависит от времени контакта фаз (рисунок 5.1).



Водная фаза: $C_{Pd(исх.)} = (0{,}95\text{-}0{,}97)\cdot 10^{-3}$ М в 1,0 молярном растворе HNO_3

Органическая фаза: дисульфид (L), М: 1- 10^{-2}; 2- 10^{-3}; 3- $5\cdot 10^{-4}$; 4-$2{,}5\cdot 10^{-4}$

Рисунок 5.1 - Влияние времени контакта фаз на экстракцию палладия дисульфидом бис(триметилпентил)дитиофосфината в толуоле

Замедленная кинетика экстракции палладия с L, как и с другими органическими сульфидами, определяется малой скоростью образования экстрагируемых комплексов палладия в водной фазе [11]. Скорость экстракции возрастает с увеличением концентрации экстрагента (рисунок 5.1) и температуры (таблица 5.1, №5). Попытка увеличить скорость экстракции палладия дисульфидом введением в органическую фазу каталитических добавок, в частности триоктилфосфиноксида, оказалась безуспешной (таблица 5.1, №6).

Изменение концентрации Pd в водной фазе во времени при избытке экстрагента удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка (5.1):

$$\ln(C_{Pd(в)(исх)}/C_{Pd(в)}) = k\cdot\tau. \qquad (5.1)$$

Таблица 5.1 - Кинетика экстракции палладия дисульфидом в толуоле

Водная фаза: $C_{Pd(исх.)} = (9{,}5\text{-}9{,}8)\cdot 10^{-4}$ М в 1,0 молярном растворе HNO_3

№	C_L, М	Т, ^{0}С	τ, мин	k,мин$^{-1}$
1	$1\cdot 10^{-2}$	25	5-15	0,16 ± 0,02
2	$1\cdot 10^{-3}$	25	10-40	0,053±0,02
3	$5\cdot 10^{-4}$	25	10-60	0,028 ± 0,002
4	$2{,}5\cdot 10^{-4}$	25	10-60	0,021 ± 0,002
5	$5\cdot 10^{-4}$	50	10-120	0,052 ± 0, 0,01
6	$5\cdot 10^{-4}$ (0,065М ТОФО)	25	10-60	0,03 ± 0,005

Влияние кислотности на экстракцию палладия неоднозначно: до концентрации HNO_3 в водной фазе 1,0 моль/л извлечение Pd возрастает, при дальнейшем росте содержания HNO_3 - извлечение Pd падает. Возрастание извлечения Pd, очевидно, обусловлены координационным механизмом экстракции. Ухудшение, по-видимому,

связано с образованием внешнесферных экстрагируемых комплексов за счёт сольватации комплексов Pd молекулами HNO_3 [12].

Состав экстрагируемого соединения определяли методом насыщения экстрагента Pd и методом угла наклона. Число молекул $Pd(NO_3)_2$ (n), входящих в состав экстрагиру-емого комплекса, ($C_{Pd(o)}$:$C_{L(o)}$), изменяется от 1,0 до 4. Наклон билогарифмической зависимости коэффициентов распределения Pd от концентрации L оказался близок к единице (1,2±0,1), что свидетельствует о том, что в состав экстрагируемого соединения входит одна молекула L.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что экстракция палладия дисульфидом в толуоле обусловлена образованием в органической фазе набором комплексов состава $[(Pd(NO_3)_2)_n \cdot L]$, где n = 1÷4, согласно уравнению реакции (5.2):

$$nPd^{2+}_{(в)} + 2nNO_3^-{}_{(в)} + L_{(o)} = [(Pd(NO_3)_2)_n \cdot L]_{(o)} \qquad (5.2)$$

Как видно из таблицы 5.2, L представляет собой высокоэффективный и высокоселективный экстрагент: за одну ступень происходит практически полное извлечение палладия, тогда как извлечение примесей крайне мало.

Таблица 5.2 - Экстракция палладия и примесей дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)-дитиофосфиновой кислоты в толуоле
Органическая фаза: 0,001 М дисульфида в толуоле.
Водная фаза: нитраты металлов + 1,0 М HNO_3; τ – 60 минут

	Pd	Ni	Cu	Co	Zn	Fe(III)
исходный раствор, г/л	0,11	2,11	2,22	2,25	1,95	2,09
рафинат, г/л	0,002	2,11	2,22	2,25	1,95	2,09
экстракт, г/л	0,108	0,005	0,005	0,006	0,005	0,004
ε; %	98,2	0,24	0,23	0,26	0,25	0,19

Практически полная реэкстракция палладия из органической фазы достигается растворами тиомочевины (ТМ) в соляной кислоте при концентрации ТМ = 1,0 моль/л.

Обобщение результатов исследований в разделе 5

Впервые изучена экстракция $Pd(NO_3)_2$ дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)-дитиофосфината (L) в толуоле. Показано, что экстракция палладия дисульфидом замедленна. Зависимость извлечения палладия от содержания азотной кислоты в водной фазе проходит через максимум при концентрации HNO_3 = 1,0 моль/л. На основании полученных данных сделан вывод, что экстракция Pd с L обусловлена образованием в органической фазе комплексов переменного состава $[(Pd(NO_3)_2)_n \cdot L]$, где n = 1÷4.

Показана возможность использования дисульфида для извлечения палладия из азотнокислых растворов, содержащих примеси металлов (Ni, Cu, Co, Zn, Fe(III)). Степень извлечения палладия за одну ступень составила 98,2%, при этом имеет место высокая селективность экстрагента: извлечение примесей не превышало 0,26%.

Раздел 6. Изучение ионообменного процесса получения прекурсоров для синтеза высокодисперсных порошков феррита кобальта
Ответственные исполнители: д.х.н. С.В. Сайкова, к.х.н. М.В. Пантелеева

Феррит кобальта $CoFe_2O_4$ является одним из наиболее востребованных магнитных материалов, поскольку обладает рядом ценных свойств: высокой коэрцитивной силой, умеренной намагниченностью насыщения, большой кристаллографической анизотропией, химической стабильностью и механической прочностью, и широко применяется в электронике, телекоммуникационном оборудовании, электродвигателях, средствах доставки медицинских препаратов, газовых датчиках и т.д. [13, 14].

Целью данной работы было изучение ионообменного процесса получения прекурсоров для синтеза высокодисперсных порошков феррита кобальта, а также исследование состава, строения и магнитных свойств образующихся продуктов.

Было исследовано влияние различных факторов (природы аниона исходных растворов, добавки комплексообразователей, температуры) на анионообменный синтез прекурсоров, а также были подобраны температурно-временные режимы образования $CoFe_2O_4$.

Ионообменный процесс проводили из хлоридных, нитратных и сульфатных растворов солей кобальта и железа (III) с применением сильноосновного анионита АВ-17-8(ОН) гелевого типа. Рассчитанное количество набухшего в воде анионита одновременно приводили в контакт с растворами солей кобальта и железа с концентрациями 0,23-0,24 М, взятых в молярном соотношении Co:Fe=1:2 и 3 ч перемешивали на шейкере со скоростью 120 $мин^{-1}$ при 23-60 °С. После чего анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0,16 мм, осадок отделяли через фильтр «синяя лента». Далее анионит отмывали водой от осадка. Полученные осадки высушивали при 80 °С в сушильном шкафу и прокаливали при температуре 700-950 °С в течение 3 ч.

Для получения стехиометрического прекурсора феррита кобальта, определяли скорость и полноту осаждения ионов Co^{2+} и Fe^{3+} при 23 °С и 60 °С путем измерения электропроводности реакционной системы «раствор соли металла – анионит» кондуктометрическим методом. Было установлено различие в скоростях осаждения гидроксидов кобальта и железа (III) при анионообменном осаждении: катионы Fe^{3+} осаждаются раньше и полнее Co^{2+}, как при комнатной температуре, так и при 60 °С. Однако, степень осаждения ионов Co^{2+} и Fe^{3+} при 60 °С была выше в среднем на 20%, чем при 23 °С, поэтому синтез проводили при 60 °С. Рассчитанное значение pH начала осаждения кобальта при использованной для синтеза концентрации ионов металла равно 6,6 ($ПР_{Co(OH)2} = 1{,}6 \cdot 10^{-15}$), а железа - около 2 ($ПР_{Fe(OH)3} = 6{,}3 \cdot 10^{-38}$). В ходе синтеза достигается pH=7,0, т. е. железо осаждается раньше и полнее кобальта. Происходит отклонение молярного отношения катионов в прекурсорах от стехиометрического (таблица 6.1, образец 1), а на рентгенограмме прокаленного образца 1 наблюдаются дифракционные пики, соответствующие $CoFe_2O_4$ (основная фаза), а также непрореагировавшим оксидам кобальта и железа. Поэтому в дальнейших экспериментах с целью снижения скорости гидролиза железа и

обеспечения более равномерного осаждения ионов кобальта и железа процесс проводили в присутствии небольшого количества роданида калия или тартрата натрия (10 мол. % по отношению к сумме металлов), которые образуют комплексы средней силы с ионами Fe^{3+}.

Как показали наши исследования, при использовании роданида калия как лиганда около 20 % железа перешло в фазу анионита, возможно, в результате молекулярной сорбции нейтрального комплекса. Таким образом, стехиометрического соотношения Co^{2+}/Fe^{3+} в присутствии роданида калия добиться не удалось (таблица 6.1, образец 2), кроме того, введение лиганда снижает степень осаждения металлов.

В случае введения тартрат-ионов удалось получить близкое к стехиометрии отношение Co/Fe в прекурсоре, поэтому в дальнейших экспериментах проводили синтез в присутствии тартрат-ионов (таблица 6.1, образец 3).

Таблица 6.1 – Результаты и условия анионообменного синтеза феррита кобальта

№ оп.	Анион исх. солей	nCo^{2+}/nFe^{3+}	$T_{синтеза}/T_{обж}$, °C		Выход продукта, %	Лиганд, ммоль	Элементный анализ прекурсора		Состав продуктов, по РФА
							nCo^{2+}/nFe^{3+}	Анион соли	
1	Cl^-	0,5	60	700-900	63	–	0,28	не обн.	$CoFe_2O_4$, Co_3O_4, αFe_2O_3
2	NO_3^-	0,5	60	950	67	SCN^-/1,2	0,30	не обн.	$CoFe_2O_4$ αFe_2O_3, Fe_3O_4
3	$SO_4^{2-}+NO_3^-$	0,5	60	950	95	$C_4H_4O_6^{2-}$ /1,2	0,48	следы	$CoFe_2O_4$

Природа аниона исходной соли оказывает значительное влияние на выход прекурсоров. Было показано, что при синтезе из хлоридных, нитратных и сульфатных растворов солей кобальта и железа (III) с добавлением тартрата натрия, близкое к стехиометрии молярное отношение Co^{2+}/Fe^{3+} в прекурсорах достигнуто при использовании сульфатных растворов. В этих случаях наблюдается и максимальный выход продукта 94%. Эти данные соответствуют правилу электроселективности, согласно которому сорбция анионов уменьшается в ряду: $SO_4^{2-}>NO_3^->Cl^-$, для анионита АВ–17–8 электроселективность является фактором, наиболее влияющим на избирательность ионного обмена.

В ИК-спектрах образцов, полученных из хлоридных, нитратных и сульфатных растворов отсутствуют линии анионов исходных солей, т.е. продукт ими не загрязнен.

Согласно данным термического анализа, тепловой эффект процесса кристаллизации не наблюдается, поэтому температура обжига подбиралась опытным путем, для чего полученные прекурсоры прокаливали при температурах 700 - 950 °С.

По данным РФА установлено, что при прокаливании прекурсора при 700 °С (таблица 6.1, образец 1) основной фазой является $CoFe_2O_4$, а также продукт содержит

фазы α-Fe_2O_3, Fe_3O_4 и Co_3O_4. Дальнейшее повышение температуры обжига того же образца до 900 °С приводит к повышению интенсивности пиков, принадлежащих $CoFe_2O_4$ и снижению количества примесей.

По данным РФА, образцы, синтезированные из нитратно-сульфатных и сульфат-ных солей в присутствии тартрата натрия после прокаливания при 950 °С представляют собой чистую фазу феррита кобальта (рисунок 6.1, а). Эти результаты подтверждаются данными ИК-спектроскопии (рисунок 6.1, б). Совокупность наблюдаемых двух п.п. в области спектра 594-587 $см^{-1}$ характерна для структуры феррита кобальта.

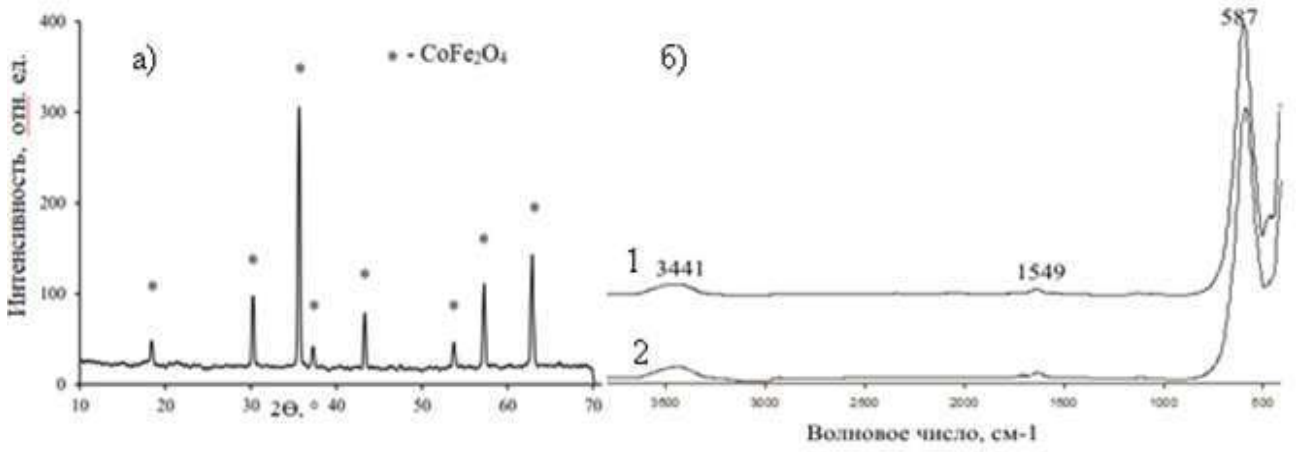


Рисунок 6.1 – Рентгенограмма, полученного из нитратно-сульфатных солей при 950 °С (а); (б) ИК-спектры $CoFe_2O_4$, синтезированного в присутствии тартрата натрия из 1-сульфатных солей; 2 – из сульфатно-нитратных солей

По данным сканирующей электронной микроскопии, независимо от природы исходной соли полученные образцы $CoFe_2O_4$ состоят из частиц октаэдрической формы с размерами, меняющимися в интервале от субмикронных до 3 микрон.

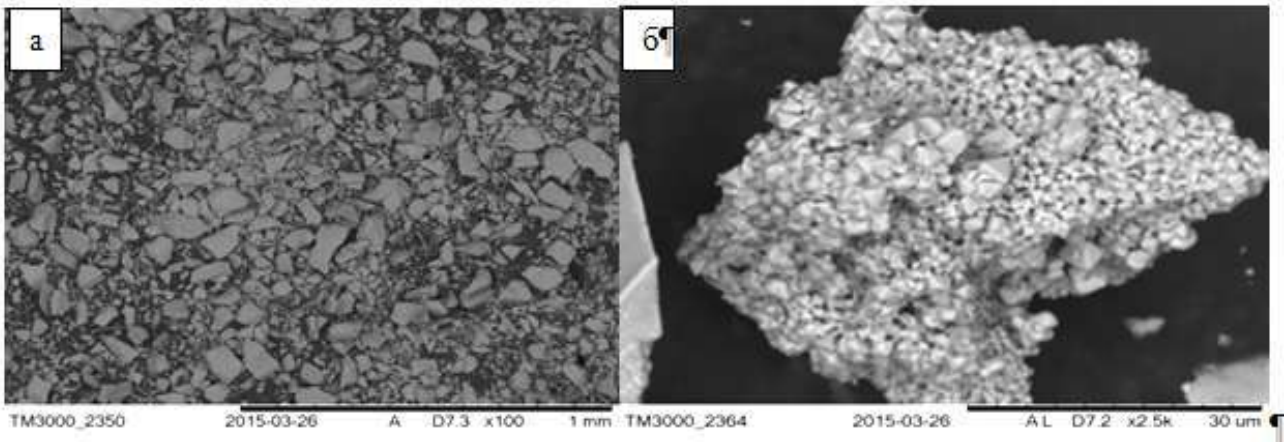


Рисунок 6.2 –Микрофотографии образцов $CoFe_2O_4$, полученных из различных солей в присутствии тартрата натрия: а) из нитратно-сульфатных; б) из сульфатных солей

Методом магнитного кругового дихроизма был изучен образец, синтезированный из нитратно-сульфатных солей в присутствии тартрата натрия. Наблюдаемые спектральные особенности образца и характер кривой в целом хорошо согласуются с литературными данными [15]. Полученные результаты подтверждают наличие в полученном продукте ферримагнитно-упорядоченной фазы.

Обобщение результатов исследований в разделе 6

Таким образом, в ходе работы установлено влияние на анионообменное осаждение гидроксидов кобальта(2+) и железа(3+) времени осаждения, температуры, природы аниона исходной соли и добавляемого комплексообразователя. Определены оптимальные условия синтеза чистого феррита кобальта: совместное осаждение гидроксидов кобальта(II) и железа(III) из сульфатных или нитратно-сульфатных растворов в присутствии тартрата натрия (10 мол. %) при 60 °С (время осаждения - 30 мин.), прокаливание полученного прекурсора при 950°С в течение 3 ч. Методами химического анализа, ИК-спектроскопии, РФА и электронной микроскопии исследован элементный состав, морфология и структура как прекурсоров, так и продуктов их обжига.

Раздел 7. Исследование динамики каталитических и физико-химических свойств оксидных и металл-оксидных систем на основе диоксида циркония
Ответственный исполнитель к.х.н. Л.И. Кузнецова

Метастабильные модификации оксида циркония входят в состав огнеупорных и керамических материалов, ионных проводников, наноразмерных композиций с уникальными каталитическими и сорбционными свойствами.

Системы на основе вольфрамированного диоксида циркония являются эффективными катализаторами большого числа процессов, в том числе изомеризации как индивидуальных алканов, так и смеси алкановых и ароматических углеводородов [16-20].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния катионов лантана и способа их введения на структурные свойства диоксида циркония и показатели каталитической активности платинированного вольфрамированного диоксида циркония.

Детальное описание методик синтеза и исследования каталитических свойств дано в публикациях и отчетах за 2017-2019 г.г. [16-20].

Структурные свойства. Фазовый состав немодифицированного диоксида циркония после термической обработки аморфного гидроксида циркония при температуре 800 °С представлен стабильной моноклинной модификацией (*m*-ZrO_2).

Анализ дифрактограмм образцов немодифицированного диоксида циркония и модифицированного катионами La^{3+} (рисунок 7.1) показал, что введение La^{3+} приводит к стабилизации неравновесной тетрагональной модификации диоксида циркония (*t*-ZrO_2) с размером кристаллитов 18-22 нм.

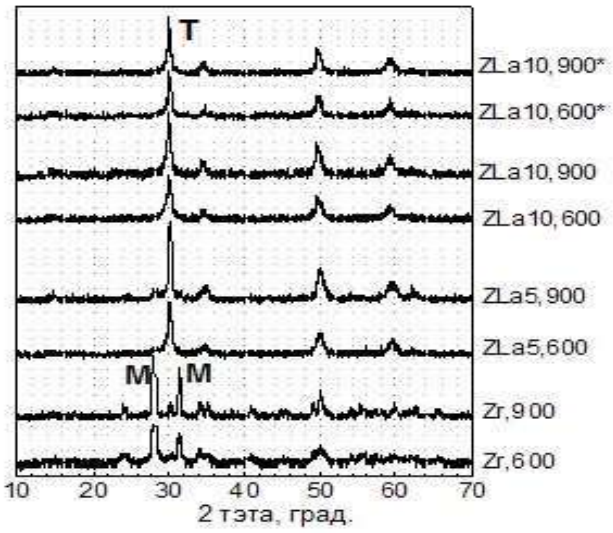


Рисунок 7.1 - Дифрактограммы немодифицированного диоксида циркония и модифицированного катионами лантана после прокаливания при 600 и 900 °С

На рентгенограммах не обнаружено присутствие индивидуальных кристаллических фаз оксида лантана. Из детального анализа рентгенограмм следует, что увеличение концентрации лантана в ряду La0→La5→La9 (ат.%) приводит к возрастанию межплоскостного расстояния, соответствующего основному наиболее интенсивному пику (111) ZrO_2: 0,2951→0,2957→0,2973 нм. Полученные данные указывают на образование твердого раствора замещения катионов Zr^{4+} (0,84 Å) катионами La^{3+}(1,16 Å для КЧ 8) со значительно большим радиусом в решетке *t*-ZrO_2.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) установлено, что образец с содержанием лантана 5 ат.%, имеет однородное строение (рисунок 7.2).

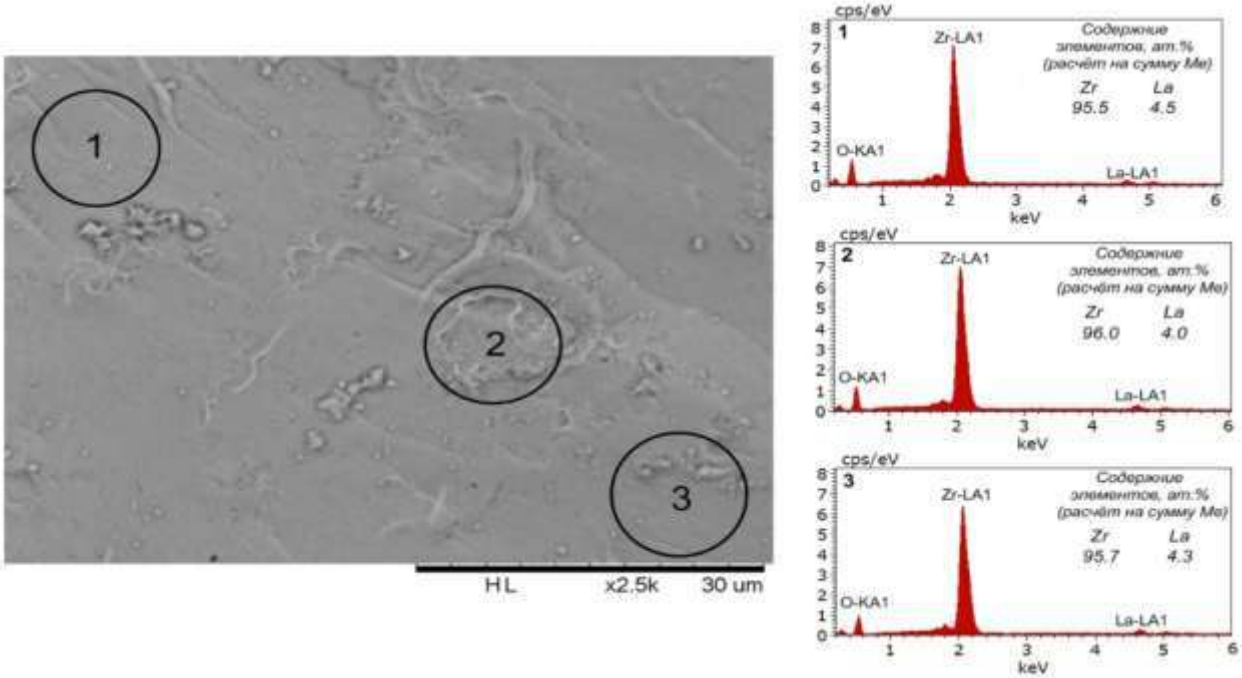


Рисунок 7.2 - РЭМ-изображение и энергодисперсионный спектр диоксида циркония, модифицированного катионами лантана, 5 ат.%

Ранее нами показано, что при модифицировании аморфного гидроксида циркония вольфрамат-анионами наблюдается формирование тетрагональной фазы

диоксида после термообработки. Переход от кристаллизации преимущественно моноклинного к кристаллизации тетрагонального ZrO_2 наблюдается при концентрации вольфрамат-анионов 13-15 моль.%, дальнейшее повышение концентрации вольфрамат-анионов приводит к росту доли тетрагональной фазы ZrO_2.

Для исследования влияния лантана на структурные свойства вольфрамированного диоксида циркония синтезировали катализаторы с содержанием вольфрамат-анионов 17,6 моль.%. Установлено, что фазовый состав катион-модифицированных вольфрамированных образцов, независимо от концентрации лантана, представлен преимущественно диоксидом циркония тетрагональной модификации (рисунок 7.3). Нанесение платины не оказывало заметного влияния на формирование фаз.

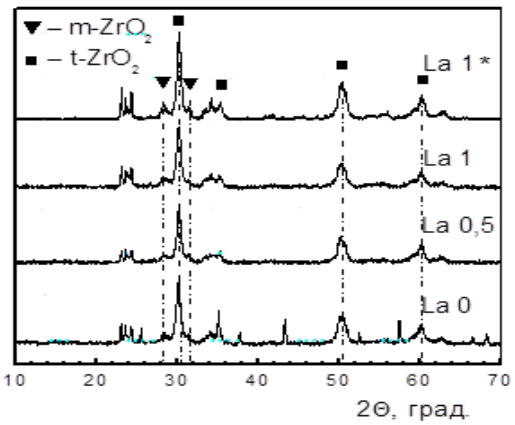


Рисунок 7.3 – Дифрактограммы $Pt/La/WOx/ZrO_2$ при вариации концентрации La (* –метод нанесения)

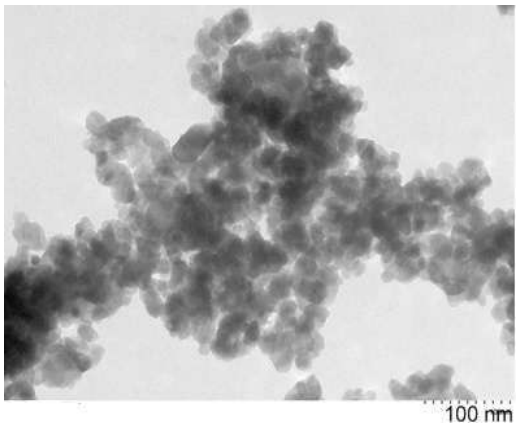


Рисунок 7.4 - РЭМ-изображение образца $Pt/La/WOx/ZrO_2$ с содержанием лантана 5 ат.%

На рисунке 7.4 приведена микрофотография, полученная методом растровой электронной микроскопии для образца, содержащего вольфрам и лантан (5 ат.%). Показано, что он имеет однородное строение, размер частиц составляет порядка 20-25 нм.

В таблице 7.1 приведены относительные концентрации La для синтезированных образцов вольфрамированного диоксида циркония, определенные методами РФЭС и РСА.

Таблица 7.1 - Содержание La по данным РФЭС и РСА (% ат.)

Образец*	Содержание La	
	РСА	РФЭС
$La0,5/Pt/ WOx/ZrO_2$	0,5	2,2
$La1/Pt/ WOx/ZrO_2$	1,3	5,5
$La5/Pt/ WOx/ZrO_2$	4,3	12,1
$La9/Pt/ WOx/ZrO_2$	14,0	18,4

*указано номинальное содержание лантана.

Из полученных данных следует, что концентрация La в приповерхностных слоях превышает среднюю концентрацию La в объеме катализатора.

Каталитические свойства. На рисунке 7.5 показана зависимость характеристик каталитической активности вольфрамированного диоксида циркония, промотированного катионами лантана, в процессе гидроизомеризации смеси н-гептана с бензолом при температуре реакции 250°С в зависимости от концентрации La и способа синтеза катализаторов. Сравнение параметров каталитической активности проводились после достижения квазистационарного режима.

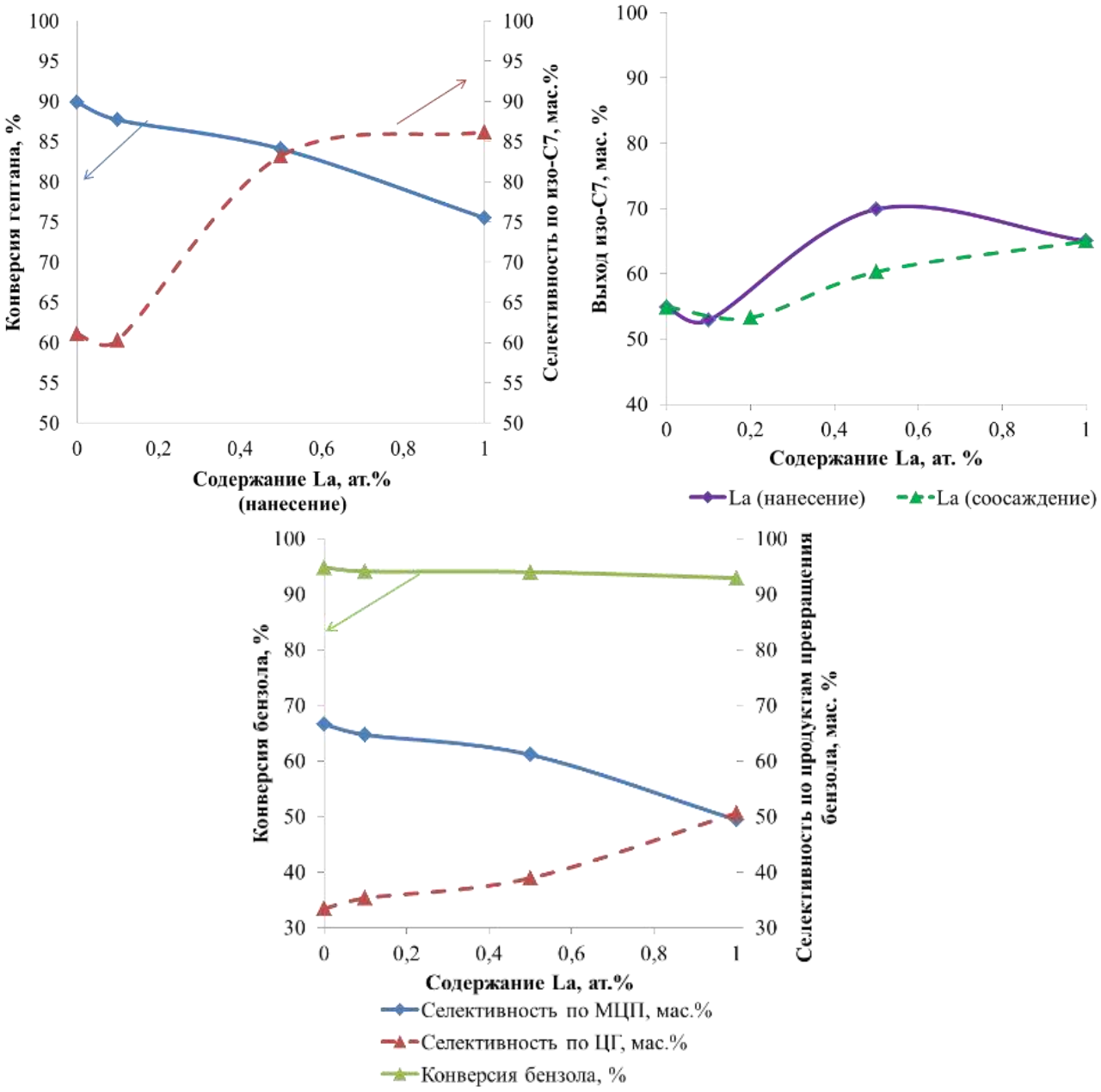


Рисунок 7.5 - Характеристики каталитической активности в зависимости от концентрации лантана и способа получения катализатора

Установлено, что в зависимости от содержания катионов лантана степень превращения гептана и селективность по его изомерам гептана изменяются антибатно (рисунок 7.5). Независимо от способа введения La при увеличении его содержания наблюдается общая тенденция к росту селективности. Селективность катализатора с содержанием La 1 ат.% достигает 86 мас.%, то есть прирост селективности составляет 25 мас.%. На рисунке 7.5 показан выход изомеров гептана для катализаторов,

отличающихся способом введения лантана. Видно, что выход целевых изомерных продуктов, по сравнению с немодифицированным образцом, возрастает более чем на 10-15 мас.% Концентрация и способ ведения лантана не оказывают заметного влияния на степень превращения бензола, которая сохраняется на уровне 94 % и близка к рассчитанной равновесной величине конверсии – 94,5 % (рисунок 7.5).

Обобщение результатов исследований в разделе 7

1. Синтезированы и охарактеризованы методами РФА, РЭМ, ДСК и РФЭС твердые растворы катионов лантана в диоксиде циркония на основе неравновесной тетрагональной модификации.

2. Установлено, что в системах La/ZrO_2 и La/WOx/ZrO_2 при температурах формирования 600-800°С реализуются два фактора стабилизации неравновесной модификации ZrO_2: наноразмерный эффект (размер кристаллитов 18-22 нм) и образование твердых растворов замещения.

3. Методом РФЭС показана преимущественная локализация La в приповерхностных слоях катализатора.

4. При повышении температуры (900°С и выше) тетрагональная модификация ZrO_2 стабилизирована за счет термической устойчивости объемных и/или приповерхностных твердых растворов катионов лантана в диоксиде циркония. Размерный фактор не играет определяющей роли.

5. Показано промотирующее влияние добавок лантана на каталитические свойства вольфрамированного диоксида циркония. В реакции гидроизомеризации смеси гептана с бензолом достигнуто увеличение (на 10-15%) выхода продуктов с повышенными октановыми числами.

Раздел 8. Сравнительное изучение свойств пековых продуктов, полученных из углей методом низкотемпературной экстракции различными растворителями Ответственный исполнитель д.х.н. П.Н. Кузнецов

В настоящее время основным сырьем для интенсивно развивающихся производств многих полимерных, углеродных и композитных материалов, в т.ч. для металлургических отраслей, служит каменноугольная смола и выделяемый из неё пек - побочные продукты процесса высокотемпературного коксования для получения металлургического кокса. В последние годы наблюдается устойчивая тенденция неуклонного снижения потребности в коксе и, как следствие, снижения количества вырабатываемой каменноугольной смолы и пека. Альтернативный способ получения их заменителей может быть создан на основе термического растворения угля при низкой температуре [21-25].

Целью исследования являлось сравнительное изучение свойств пековых продуктов превращения угля в среде остаточных углеводородных фракций угольного и нефтяного происхождения в зависимости от их физико-химических свойств.

В экспериментах использовали спекающийся каменный уголь Чаданского месторождения с температурой размягчения 350-360 °С. В качестве растворителей служили остаточные углеводородные фракции процессов угле- и нефтепереработки: тяжелая смола полукоксования каменного угля (СПК); смола коксования каменного

угля (СК); антраценовая фракция смолы коксования (АФСК); тяжелый газойль каталитического крекинга нефтяных остатков (ТГКК); газойль пиролизного производства олефинов (ГПП); газойль замедленного коксования нефтяного гудрона (ГЗК), их бинарные смеси, а также фракции СПК и СК, предварительно подвергнутые каталитическому гидрооблагораживанию. Для сопоставления использовали тетралин - типичный донор водорода, а также ароматический 1-метилнафталин (МН).

Влияние типа растворителя на выход продуктов терморастворения угля

Содержание углерода, водорода и гетероатомов в различных растворителях составляло от 83,7 до 91,5, от 5,2 до 8,7 и от 1,4 до 9,2% соответственно. Остаточные фракции продуктов нефтепереработки (ГЗК и ТГКК) содержали повышенное количество водорода (7.9-8,7%). Температура кипения растворителей, по данным фракционной разгонки, уменьшалась в следующем ряду, °С: СК (180–550) > ТГКК (190–508) > СПК (160–420) >АФСК ≈ ГЗК (170–350) > ГПП (190– 330) >MN-тетралин. Термическое растворение угля осуществляли при 350-380 °С и автогенном давлении. Конверсию угля характеризовали по количеству нерастворимого в хинолине остатка.

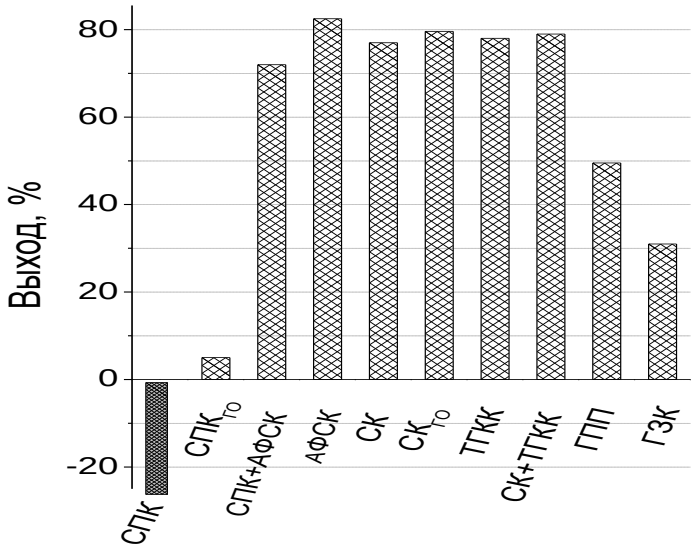


Рисунок 8.1 - Выход хинолин-растворимых веществ при 380 °С в различных растворителях

Влияние типа растворителя на степень превращения угля в хинолин-растворимые вещества при 380 °С графически показано на рисунке 8.1. Наряду с тетралином, высокую эффективность, проявляли СК, АФСК и нефтяной ТГКК. Другие нефтяные фракции ГПП и ГЗК, а также МН отличались низкой эффективностью. Тяжелая смола полукоксования СПК показала непригодность для терморастворения из-за интенсивно протекающих процессов поликонденсации вследствие высокой концентрации фенолов.

Таблица 8.1 - Характеристика свойств продуктов, полученных при превращении угля в среде различных растворителей

Растворитель	Нерастворимые (мас.%)		БаП, мг/г	Температура размягчения, °С
	в толуоле	в хинолине		
ТСПК	-	55,0	0,05	не размягчается
$ТСПК_{ГО}$	50,8	30,0	0,05	110
СК	35,6	8,2	4,92	86
АФСК	26,0	7,1	2,16	78
ТГКК	22,4	7,9	0,29	88
ГПП	33,0	15,0	0,40	127
Компаундные растворители				
СПК + АФСК	30,9	8,8	1,18	125
СК + ТГКК	27,0	7,1	1,84	82
АФСК + ТГКК	26,3	5,7	1,18	104

Состав и свойства продуктов терморастворения угля

При терморастворении угля в жидкофазной среде СК, АФСК, ТГКК образовывался твердый при комнатной температуре и однородный по составу пекоподобный продукт с температурой размягчения от 80 до 127 °С (таблица 8.1). Выход газообразных продуктов (в основном CO_2 с небольшим количеством СО) не превышал 0,5-1,0 %,

Определены концентрации бенз(а)пирена (БаП) в исходных реагентах и полученных из них продуктов. В пекоподобных продуктах концентрация БаП была существенно меньше, чем в исходных растворителях и уменьшалась ряду СК > АФСК >> ГПП > ТГКК >> СПК (таблица 8.1). Увеличение продолжительности терморастворения сопровождалось дальнейшим снижением концентрации БаП, что указывает на его химические превращения в ходе реакции.

По данным ИК-спектрального анализа сопоставлены показатели молекулярного строения пекоподобных экстрактов, полученных в разных средах (таблица 8.2). Все экстракты имели преимущественно ароматический характер. Наиболее высокой ароматичностью отличались экстракты, полученные в среде СК и АФСК, с индексами ароматичности по углероду Car и водороду Har 0.80-0.90 и 0.46-0.71, соответственно. В среде ТГКК получены менее ароматичные экстракты с индексами Car и Har, равными 0.64 и 0.31. Экстракты, полученные в бинарных смесях, имели средние значения показателей молекулярного строения.

По результатам изучения состава и свойств исходных веществ и продуктов сделано заключение, что эффективное растворение угля реализуется благодаря способности угля переходить в пластическое состояние при температуре реакции и

жидкофазному состоянию растворителя, в котором он эффективно сольватирует и диспергирует пластическую массу угля и продукты деструкции.

Таблица 8.2 - Показатели молекулярного строения хинолин-растворимых веществ, полученных при сольволизном превращении угля в среде различных растворителей, 380 °С

Solvent	Индекс ароматичности		Степень ортозамещения, %	CH_3/CH_2
	C_{ar}	H_{ar}		
$СПК_{ГО}$	0,64	0,27	0,19	0,41
СТ	0,87	0,67	0,44	0,42
$СТ_{ГО}$	0,80	0,46	0,46	0,27
AFCT	0,90	0,71	0,37	0,41
HGOCC	0,64	0,31	0,20	0,33
CT + HGOCC	0,76	0,46	0,35	0,34
CT+HGOCC, 3 h	0,78	0,50	0,32	0,41
AFCT+HGOCC	0,76	0,33	0,35	0,23

Обобщение результатов исследований в разделе 8

В процессе терморастворения спекающегося каменного угля выход и свойства хинолин-растворимых веществ зависит как от химической природы растворителей, так и от их летучести. Наряду с водородо-донорным тетралином, высокую эффективность проявляли смола коксования каменного угля, ее антраценовая фракция и тяжелый газойль каталитического крекинга нефтяного сырья с выходом хинолин-растворимых веществ до 80% и более.

Продукты, полученные при терморастворении угля в жидкофазной среде СК, АФСК и ТГКК, представляли твердые при комнатной температуре и однородные по составу пекоподобные вещества ароматического строения с температурой размягчения от 80 до127 °С.

На основе смесей остаточных фракций процессов нефте- и угле- переработки предложены компаундные и гидрооблагороженные растворители, позволяющие увеличить выход и улучшить качество хинолин-растворимых продуктов с более низким содержанием бенз(а)пирена.

Вовлечение остаточных углеводородных фракций в качестве растворителей для терморастворения угля дает возможность: 1) увеличить глубину переработки углеводородного сырья и 2) получать востребованные ароматические вещества, необходимые для производства ценных углеродных материалов.

Исследования выполнены совместно с ИНиГ СФУ.

Результаты научно-исследовательской работы раздела 8 явились основным достижением по проекту в 2020 году.

Раздел 9. Исследование особенностей состава и структуры вторичных форм благородных металлов, связанных с оксидами и силикатами, при гипергенезе хвостов флотационного обогащения поликомпонентных руд Норильского промышленного узла

Ответственные исполнители д.т.н. А.Г. Михайлов

Исследованы лежалые хвосты обогащения медно-никелевых руд, складированные в местах хранения в бассейне реки Щучьей и озера Квадратного. Изучены элементный, минеральный, фазовый, гранулометрический состав и распределение элементов по классам крупности.

Нерудные минералы представлены основным плагиоклазом и моноклинным пироксеном и подчиненными – серпентин, оливин, хлорит, слюды, карбонаты, кварц, глинистые минералы, гипс. Основной рудный минерал – пирротин, в малом количестве присутствуют пирит и халькопирит. Окисленные минералы железа представлены магнетитом и лимонитом. Наблюдается концентрация благородных металлов в тонких классах, максимальная в крупности -0,044 мм. Палладий ассоциирует как с сульфидами, так и с оксидами железа и минералами породы. Содержание "нерудного" палладия, связанного с минералами породы, составляет 0,9-1,5 г/т в различных пробах. В тонких классах палладий коррелирует с платиной, при крупности более 0,16 мм корреляция исчезает, в этой крупности палладий представлен в основном "нерудной" формой. Платина коррелирует по классам крупности с железом и серой, причем в классе -0,044 мм, где, как правило, наблюдается наибольшая концентрация платины и палладия, корреляция с железом сохраняется, а корреляция с серой исчезает, что указывает на связь благородных металлов с лимонитом и лимонитизированными сульфидами, степень окисления которых увеличивается в тонких классах. В классах крупности более 0,25 мм корреляции платины с серой и железом исчезают, в этой крупности она ассоциирует с минералами породы. Содержание такой "нерудной" платины составляет 0,15-0,25 г/т. Установлено, что платина в классах -0,16 мм присутствует в сростках с минералами – сульфидами и лимонитом. Распределения элементов по классам крупности лежалых хвостов представлены на рисунке 9.1. Платина и палладий перемещаются в продукты выветривания существенно интенсивнее, чем другие элементы, в том числе те, которые составляют их минералы – носители. То есть, металлы платиновой группы покидают свои минералы носители быстрее, чем они разрушаются. Для изучения динамики процессов окисления были обработаны данные об изменении состава хвостов при хранении. Были рассчитаны изменения плотности распределения элементов по классам крупности. Рисунок 9.2 показывает перераспределение элементов и иллюстрирует предполагаемые механизмы изменения вещественного состава хвостов флотации медно-никелевых руд при выветривании.

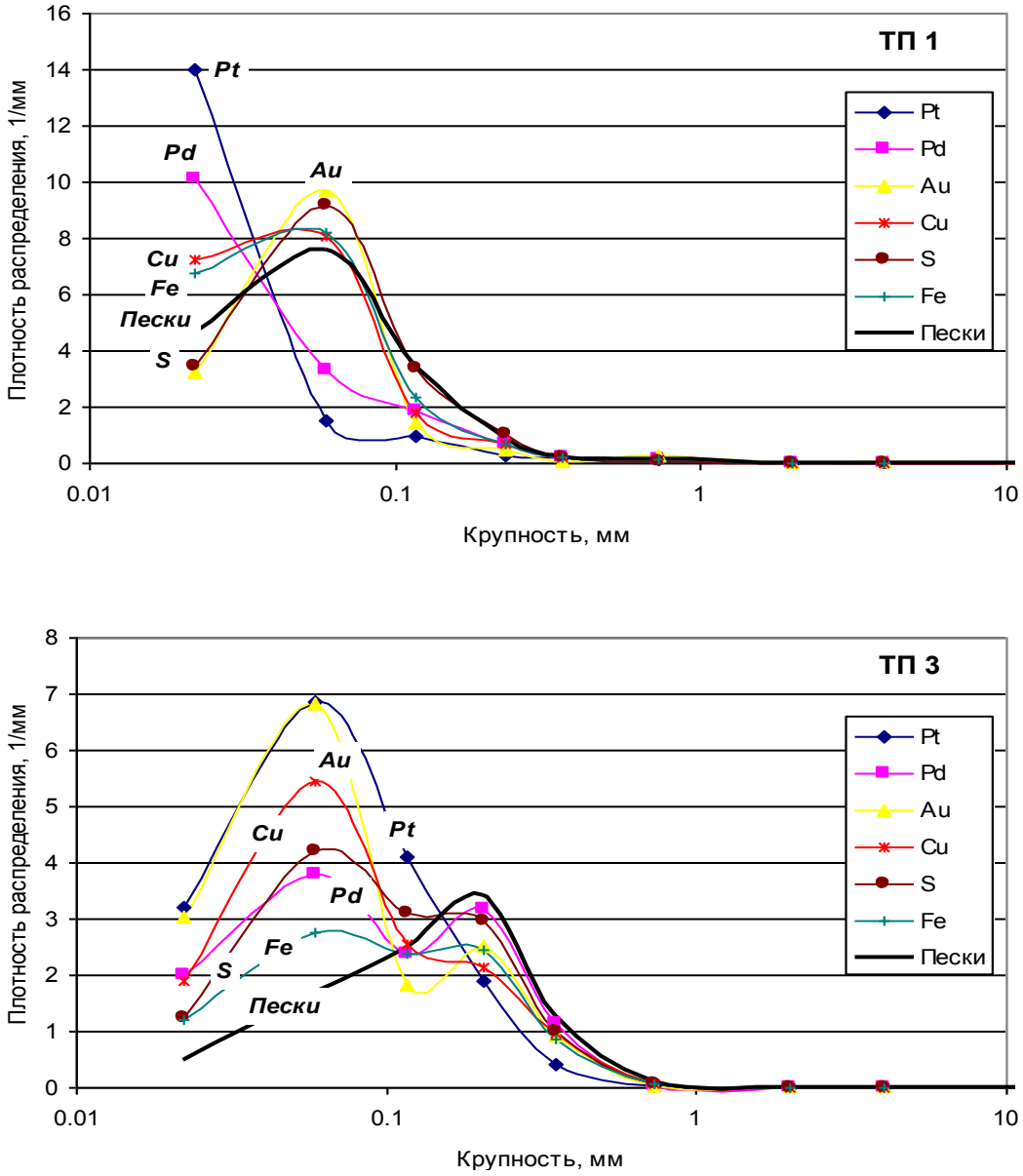


Рисунок 9.1 – Распределение элементов по классам крупности лежалых хвостов обогащения медно-никелевых руд

В результате коррозии минеральных агрегатов образуется некоторое количество шлама вторичных гипергенных минералов и высвобождаются зерна первичных минералов в крупности, соответствующей размеру вкрапленности их в материнской породе [26]. Этот процесс отмечается на графике рисунка 9.2 уменьшением количества материала в крупности, соответствующей размеру полиминеральных агрегатов (более 0,25 мм) и приростом в области мономинеральных зерен (около 0,1 мм). Иной характер имеет перераспределение по классам крупности благородных металлов, особенно платины. Данные рисунка 9.2 свидетельствуют о движении этого металла, в результате выветривания хвостов, из интервала крупности, соответствующего мономинеральным зернам (0,07-0,1мм) в шламы -0,044мм. При этом масштаб перераспределения платины в 2-3 раза значительнее, чем масштабы перераспределения всего материала в целом, цветных металлов и железа. На характер перераспределения металлов по классам крупности оказывает влияние состав жидкой фазы

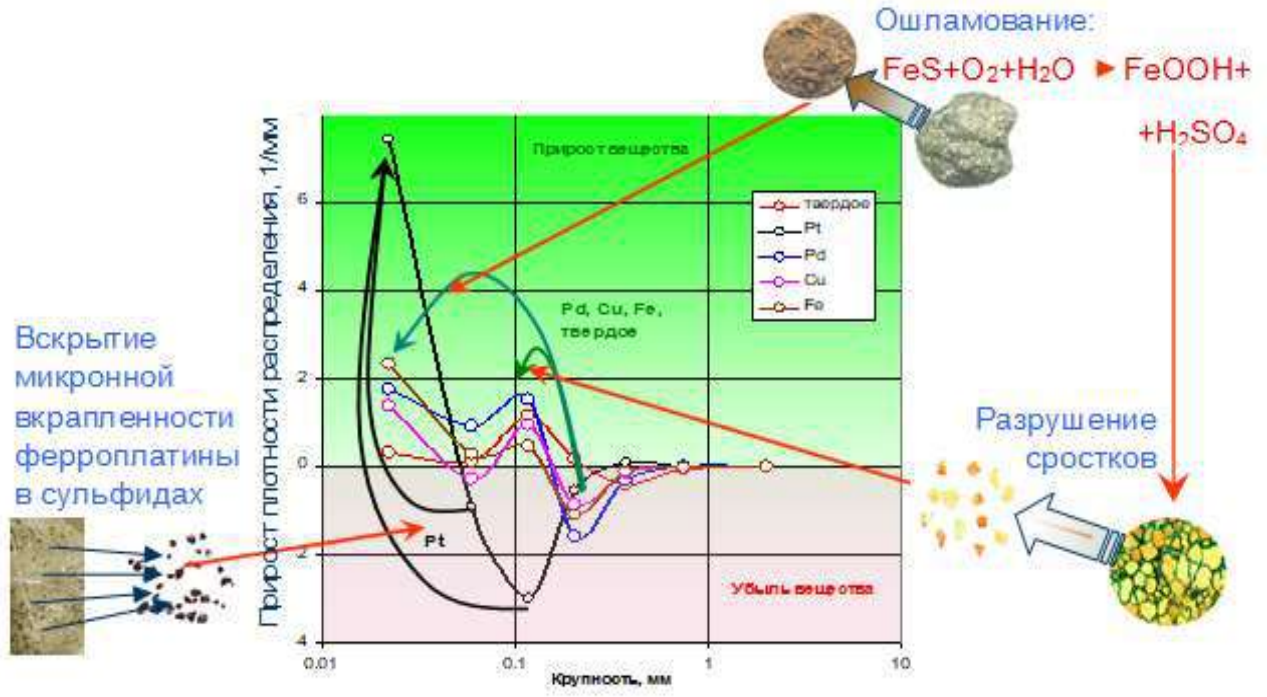


Рисунок 9.2 – Предполагаемые механизмы перераспределения вещества по классам крупности при выветривании хвостов обогащения медно-никелевых руд

Установлено, что присутствие в поровых растворах хлорид-иона в концентрации от 50 г/л резко усиливает переход благородных металлов в шламы (-0,074мм) за исследованное время хранения. В наибольшей степени этот эффект выражен для платины – содержание этого металла в шламе крупностью -0,044мм, образующимся при выветривании, возрастает с 1-1,2 г/т при поровых растворах без хлорид-иона, до 3,5-4 г/т в присутствии хлоридов [27]. Для палладия и золота эффект менее выражен: содержание металла в шламе возрастает с 6 до 12 г/т и с 0,6 до 1,1 г/т, соответственно. В присутствии хлоридов также увеличивается переход в шламы железа – содержание его в классе -0,044мм возрастает с 17 до 24 % (рисунки 9.3, 9.4). На перераспределение цветных металлов присутствие хлоридов влияния не оказывает. Совокупность полученных данных позволяет выдвинуть, как рабочую гипотезу, объяснение ускоренного, по сравнению с основной сульфидной матрицей, выветривания платины. Этот механизм может быть приемлем также для объяснения поведения палладия. Он заключается в каталитическом действии металлов платиновой группы на окисление сульфидной матрицы. Предполагается, что коррозия минералов идет по питтинговому механизму, вслед за локальными дефектами – питтингами - обладающими электрохимическими потенциалами [28]:

- палладий и, особенно, платина, присутствуют в минералах в основном в виде дисперсных включений;
- палладий и платина обладают каталитическими свойствами, повышенной адсорбционной способностью к кислороду, дисперсные включения платины и палладия являются центрами коррозии сульфидов;
- избирательный ускоренный переход в тонкие классы наблюдается только для платиновых металлов, и не свойственен цветным металлам и железу.

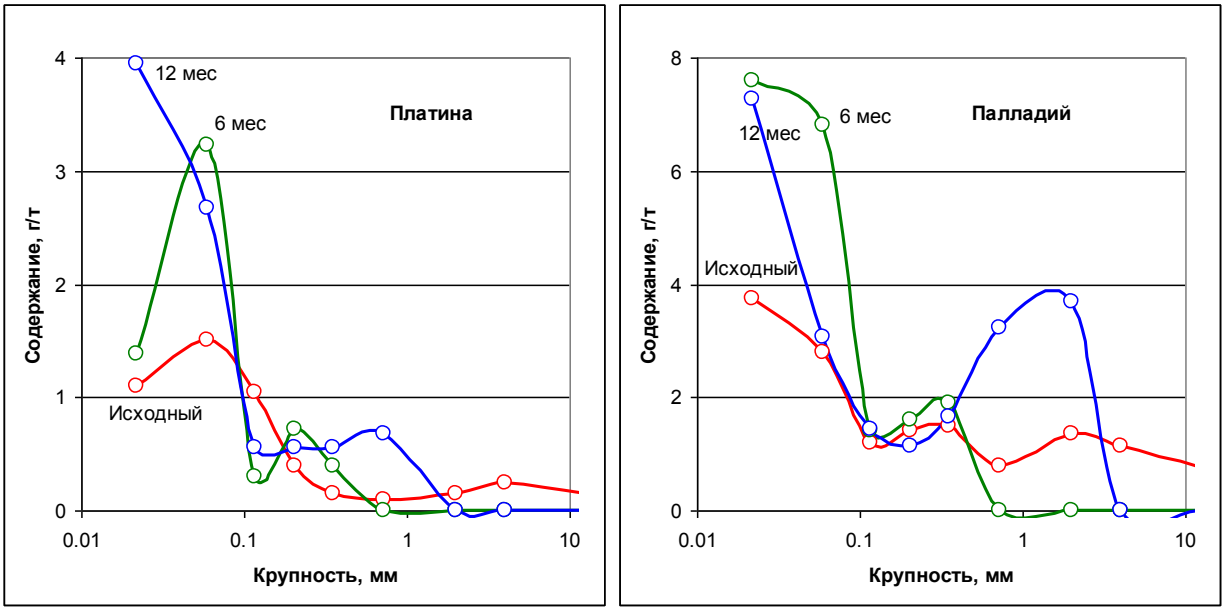


Рисунок 9.3 – Содержание платины и палладия в классах крупности хвостов обогащения медно-никелевых руд до и после выветривания в течение 6 и 12 месяцев, при содержании в поровом растворе 50 г/л хлорид-иона

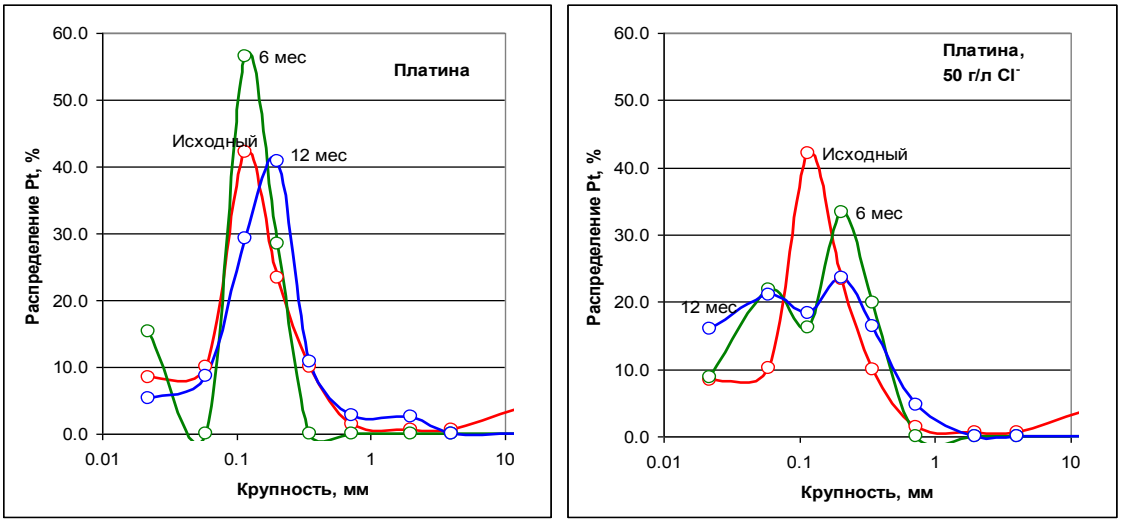


Рисунок 9.4 – Распределение платины по классам крупности в течение 6 и 12 месяцев, при содержании в поровом растворе 50 г/л хлорид-иона

Обобщение результатов исследований в разделе 9

В процессе техногенного выветривания происходит вскрытие дисперсной вкрапленности благородных металлов со скоростью, превышающей скорость окисления сульфидной матрицы, сопровождающееся переходом платины и палладия в шламы крупностью менее 0,044 мм. Происходит нарушение корреляционных связей между благородными металлами, цветными металлами и серой. Корреляция возникает вновь, но уже между благородными металлами и вторичными железооксидными минералами.

Присутствие в поровых растворах хлорид-иона в концентрации до 50 г/л резко усиливает переход благородных металлов в шламы (-0,074мм).

Предложен механизм выветривания сульфидов, содержащих металлы платиновой группы. Наличие электрохимической неоднородности в дисперсных включениях платины, палладия и в присутствии галогенид-ионов, запускает процесс питтинговой коррозии сульфидного минерала, в результате чего зерна металлов платиновой группы высвобождаются и переходят в шламовую фракцию с большей скоростью, чем основные составляющие сульфидной матрицы.

Заключение

Получены данные о составе субмикронных квазижидких интермедиатов, механизме образования наночастиц и нанокомпозитовс их участием; выданы рекомендации по контролируемому получению наноматериалов. Гидротермальным гидролизом сульфокатионита Ку-2-8 получены сульфокатиониты с различной концентрацией функциональных групп. Установлено, что снижение концентрации сульфогрупп в сорбенте не влияет на набухаемость сорбента в ТБФ, но приводит к существенному снижению набухания в воде. Исследована сорбция катионов различного заряда из хлоридных растворов. При снижении концентрации сульфогрупп в импрегнированном сорбенте извлечение многозарядных катионов металлов (Th^{4+}, Ln^{3+}) резко снижается из-за структурных проблем образования нейтральных комплексов и не сказывается на извлечении однозарядных катионов металлов и скандия из хлоридных растворов. Получено физико-химическое описание и способы расчета экстракционных равновесий с участием смесей нитратов РЗМ в широком диапазоне составов и концентраций компонентов. Для экстрагентов различных типов и составов разработана математическая модель динамического расчета распределения разделяемых РЗМ по ступеням противоточных экстракционных каскадов. Разработаны схемы противоточных экстракционных каскадов с бинарными экстрагентами, рассчитаны параметры получения индивидуальных РЗМ легкой и средней групп. Исследованы процессы растворения платины, родия и иридия в солянокислых растворах с добавками окислителей в гидротермальных автоклавных условиях. Изучено влияние температуры, дисперсности, окислителя, продолжительности на глубину перевода МПГ в раствор. Исследована экстракция $Pd(NO_3)_2$ дисульфидом бис(2,4,4-триметилпентил)дитио-фосфината(L) в толуоле. Показано, что экстракция Pdсдисульфидом L,содержащих примеси металлов (Ni, Cu, Co, Zn, Fe(III),замедленна и обусловлена образованием в органической фазе комплексов переменного состава $[(Pd(NO_3)_2)_n \cdot L]$, где n = 1÷4.Степень извлечения палладия за одну ступень составила 98,2%, при этом имеет место высокая селективность экстрагента: извлечение примесей не превышало 0,26%. Определены оптимальные условия синтеза чистого феррита кобальта: совместное осаждение гидроксидов кобальта(II) и железа(III) из сульфатных или нитратно-сульфатных растворов в присутствии тартрата натрия. Методом магнитного кругового дихроизма доказано наличие в полученном продукте ферримагнитно-упорядоченной фазы.Методами химического анализа, ИК-спектроскопии, РФА и электронной микроскопии исследованы элементный состав, морфология и структура как прекурсоров, так и продуктов их обжига. Синтезированы и охарактеризованы методами РФА, РЭМ, ДСК и РФЭС твердые растворы катионов лантана в диоксиде циркония на основе неравновесной тетрагональной модификации. Показано промотирующее влияние добавок лантана на каталитические свойства вольфрамированного диоксида циркония. В реакции гидроизомеризации смеси гептана с бензолом достигнуто увеличение на 10-15% выхода продуктов с повышенными октановыми числами. На основе смесей остаточных фракций процессов нефте- и углепереработки предложены компаундные и

гидрооблагороженные растворители, позволяющие увеличить выход и улучшить качество хинолин-растворимых продуктов с более низким содержанием бенз(а)пирена, что дает возможность: увеличить глубину переработки углеводородного сырья и получать востребованные ароматические вещества, необходимые для производства ценных углеродных материалов. Предложен механизм выветривания сульфидов, содержащих МПГ. Наличие электрохимической неоднородности в дисперсных включениях платины, палладия и в присутствии галогенид-ионов, запускает процесс питтинговой коррозии сульфидного минерала, в результате чего зерна металлов платиновой группы высвобождаются и переходят в шламовую фракцию с большей скоростью, чем основные составляющие сульфидной матрицы.

Список использованных источников

1. Tagirov B.R., Trigub A.L, Selivanov P.V., Koroleva L.A. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – Vol. 91, No. 3. – P. 543–548.
2. Quinn J.E., Soldenhoff K.H. and Stevens G.W. Solvent extraction of rare earth elements using abifunctionalionic liquid. // Hydrometallurgy. Part 2: separation of rare earth elements. – 2017. – Vol. 169. – P. 621–628.
3. Kalyakin S.N. Kuzmin V.I. Mulagaleeva M.A. Binary extraction of lanthanides(III) nitrates with carboxylates and dialkylphosphates of secondary and tertiary amines // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 50, Is. 5. – P. 878–883.
4. Kalyakin S.N., Kuzmin V.I., Mulagaleeva M.A. Binary extraction of neodymium nitrate using 2-ethylhexylphosphonic acid 2-ethylhexyl mono ester and tri-n-octylamine // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 273. – P. 45–49.
5. Отчет по проекту АААА-Б20-220020490015-3 (2019).
6. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Часть 1. –М.: Мир, 1969. –298с.
7. Гинзбург С. И. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. –617 с.
8. Белоусов О.В., Белоусова Н. В. Рюмин А. И., Борисов Р. В. Поведение концентратов платиновых металлов в автоклавных условиях // Ж. прикл. химии. – 2015. – Т. 88, № 1. –С. 35-39.
9. Карпов Ю. А., Орлова В. А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, №1. – С. 4–11.
10. Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Гризан Н.В. Особенности растворения металлического родия в кислых окислительных средах в гидротермальных условиях // Ж. прикл. химии. – 2019. – Т. 92, № 8. – С.1010-1014.
11. Николаев А.В., Торгов В.Г., Андриевский В.Н. и др. / В книге «Химия процессов экстракции» – М. : Наука, 1972. – С.75-80.
12. Grigorieva, N.A., Fleitlikh, I.Y., Pavlenko, N.I. Some features of the silver extraction from nitrate and chloride solutions by bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid disulfide // Tsvetnye Metally. – 2019. – № 7. – P. 45–49.
13. Wubulikasimu, K. Hydrothermal Synthesis and Properties of $CoFe_2O_4$ Magnetic Nanoparticles / K. Wubulikasimu, S. Beysen, D. Bahat, A. Mutila // Journal of Xinjiang University – 2014. – Vol.5, №3. – P.307–311.
14. Berbenni, V. Mechanothermal solid-state synthesis of cobalt (II) ferrite and determination of its heat capacity by MTDSC / V. Berbenni, C. Milanese, G. Bruni, A Girella // Journal of nanostructures. – 2010. – № 3. – P.43–48.
15. Campo, G. Magneto-optical study of the dipolar coupling between magnetism and plasmonic nanoparticles / G. Campo, C. Fernández, F. Pineider, E. Fantechi, G. Poneti, C. Innocenti, C. Sangregorio // Università di Firenze, via della Lastruccia, Sesto Fiorentino, Italy, PPM. – 2011. – P. 17-18.
16.Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В. Каталитическая изомеризация алканов на анион-модифицированных формах диоксида циркония. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18, №3. – С. 299–311.
17.Kuznetsova L.I., Kazbanova A.V., Kuznetsov P.N. The catalytic properties of tungstated zirconiain *n*-heptaneis omerization // Petr. Chem. − 2012. − Vol. 52, No 2. − P. 86–90.
18.Kuznetsov P.N., Kazbanova A.V., Kuznetsova L.I., Kovalchuk V.I., Mikhlin Y.L. Bulkand surface characterization and isomerization activity of $Pt/WO_4/ZrO_2$ catalysts of different preparations // Reac. Kinet. Mech. Cat. − 2014. − Vol. 113. − P. 69–84.

19.Kuznetsov P.N., Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Mikhlin Y.L. Dynamics of the Activity and Physico-chemical Characteristics of Pt/WO_4^{2-}–ZrO_2 Catalysts in the Hydroisomerization of Heptane and Heptane–Benzene Mixtures // Catalysis Letters. – 2017. – Vol. 147. – P. 773–784.
20.Naumova S.A., Obukhova A.V., Kuznetsova L.I. Study of Structural and Catalytic Properties of Pt/WO_x/ZrO_2, Modified by Lanthanum Cations // Journal of Siberian Federal University - Chemistry. – 2020. – Vol. 13, Is. 1. – P. 133–141.
21. Kuznetsov P.N., Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Pavlenko N.I., Kolesnikova S.M., Kamensky E.S., Perminov N.V. Thermal dissolution of GZ coal in the environment of various paste for mingagents // Khimiya Tverdogo Topliva. – 2018.− N. 5. − P. 20–26.
22. Kuznetsov P.N., Perminov N.V., Buryukin F.A., Kuznetsova L.I., Kamenskiy E.S., Kolesnikova S.M. Thermal Dissolution of Coal in Industrial Solvents // Coke and Chemistry.– 2019. − V. 62, No. 1.− P. 12–17.
23. Kuznetsov P.N, Perminov N.V., Kuznetsova L.I., Kolesnikova S.M., Kamenskiy E.S., Pavlenko N.I., Fetisova O.Yu. Thermal Dissolution of Different-Ranked Coals in the Anthracene Fraction of Coking Tar // Coke and Chemistry. – 2019. − Vol. 62, No. 4. – P. 150–157.
24. Kuznetsov P.N, Perminov N.V., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Kolesnikova S.M., Kamenskii E.S., Pavlenko N.I. Thermal Dissolution of Different-Ranked Coals in Tetralin and the Anthracene Fraction of Coking Tar // Solid Fuel Chemistry. – 2020. – Vol. 54, Is. 2. – P.61–68.
25. Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kuznetsova L.I. Solvolysis of Bituminous Coal in Coal - and Petroleum Derived Commercial Solvents // ACS OMEGA. – 2020. – Vol.5, Is. 24. – P. 14384–14393.
26. Moncur, M. C. Long-term mineralogical and geochemical evolution of sulfide mine tailings under a shallow water cover/ M. C.Moncur, C. J. Ptacek, M. B. J. Lindsay, D. W. Blowes, J. L. Jambor // Applied Geochemistry. – 2015. – Vol.57. – P.178–193.
27. Плюснина Л.П. Поведение платины в гидротермальных условиях / Л.П. Плюснина, Г.Г. Лихойдов // Вестник ДВО РАН. – 2009. – №4. – С.30–37.
28. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. – М.: Металлургия, 1984 – 400 с.

<u>Программа ФНИ, пункт V.46</u> Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами

<u>Программа СО РАН V.46.4</u> Развитие физико-химических основ глубокой переработки возобновляемого органического сырья, включая древесину, торф и сапропели, в востребованные химические вещества и функциональные материалы

<u>Проект V.46.4.2</u> Фундаментальные основы процессов глубокой переработки альтернативного органического сырья (биомасса, торф, ископаемые угли) с получением биологически активных соединений и сорбентов для медицины и ветеринарии, гуминовых веществ и органоминеральных удобрений для сельского хозяйства

№ гос.рег. АААА-А17-117021310219-4
№ ИС НИР Минобрнауки РФ 0356-2019-0032
№ ИКРБС АААА-Б20-220020490016-0

Научный руководитель проекта: д.х.н. Н.В. Чесноков

Проект выполнялся с 2017 по 2020 год. Настоящий годовой отчет является заключительным по тематике проекта. По результатам опубликовано в целом по проекту в соответствии с государственным заданием 46 статей, из них 36 в журналах, реферируемых в WoS, получено 8 патентов на изобретение; в 2020 году опубликовано 11 статей, получен 1 патент.

Цель исследований в 2020 году: Создание фундаментальных основ процесса комплексной переработки коры сосны с получением проантоцианидинов, нанопористых углеродных сорбентов, энтеросорбентов, органических и углеродных аэрогелей, органоминеральных удобрений пролонгированного действия, разработка методов синтеза новых биодеградируемых сополимеров на основе ангеликалактона и стирола, исследование роли двойного электрического слоя (ДЭС) в процессах гидролиза углеводов на твёрдых кислотных катализаторах..

Основные (важнейшие) результаты:

Оптимизированы условия процесса водно-этанольной экстракции биологически активных проантоцианидинов из коры сосны обыкновенной (Pínus sylvéstris L.). Методами УФ, ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии установлено, что выделенные проантоцианидины в основном состоят из процианидина и продельфинидина и содержат, в отличие от других видов сосен, остатки галловой кислоты, что может повышать их антирадикальную активность.

Предложен способ получения пористых углеродных материалов методом предварительной карбонизации коры сосны и последующей активации в присутствии гидроксида калия при 800 °С. Установлено, что предварительная карбонизация

существенно увеличивает выход и текстурные характеристики полученных пористых материалов. Показано, что сорбент, полученный при оптимальных условиях превосходит промышленный активированный уголь по сорбции низко- и среднемолекулярных токсинов.

В качестве альтернативы танинам квербахо, применяемым для получения полимерных гелей предложено использовать новый возобновляемый источник полифенольных соединений – таннины и лигнин коры сосны. Изучено строение и физико-химические свойства таннин-формальдегидных и танин-фурфуриловых ксерогелей. Установлена высокая термо- и огнестойкость таннин-формальдегидных ксерогелей, что делает их потенциально пригодными для применения в качестве термо- и огнезащитных материалов. Карбонизацией органичеких ксерогелей, приготовленных с использованием таннинов коры сосны, получены углеродные ксерогели с удельной поверхность до 585 $м^2$/г, которые могут быть использованы в качестве адсорбентов, термоизоляторов, носителей катализаторов и других областях.

Предложен способ получения органоминеральных удобрений с повышенной водостойкостью, основанный на пропитке пористой подложки из коры сосны растворами мочевины и дигидрофосфата калия. Показано, что удобрения на основе подложек, полученных из коры сосны, характеризуются способностью к медленному удаление минеральных компонентов водой в течение длительного времени, что обеспечивает эффект их пролонгированного действия. Особенностью разработанных удобрений является удаление водой от 34,2 до 49,9 % минеральных компонентов водой в первые сутки. Благодаря этому удобрения могут быстро устранять дефицит макроэлементов питания растений. Эксперименты по проращиванию семян овса сорта «Мегион» показали ростостимулирующее действие биокомпозитных удобрений на основе подложек коры сосны.

Предложено осуществлять комплексную переработку коры сосны путем интеграции оптимизированных процессов экстракции биологически активных веществ и переработки твердого остатка коры в энтеросорбенты, нанопористые углеродные материалы и органоминеральные удобрения пролонгированного действия. Последовательная экстракция коры сосны гексаном и водой (или водно-спиртовым раствором) позволяет получать 3,5 вес.% смолистых веществ и 0,4-0,6 вес.% проантоцианидинов. Термощелочной активацией КОН проэкстрагированной коры сосны получены пористые сорбционные материалы с удельной поверхностью от 900 до 1600 $м^2$/г. Сорбент с максимальной величиной удельной поверхности соответствуют промышленному углеродному энтеросорбенту медицинского назначения по сорбции маркерных веществ, моделирующих токсины низко и среднемолекулярной массы. Методом пропитки проэкстрагированной коры сосны водными растворами минеральных компонентов (мочевины, дегидрофосфата калия) получено органоминеральное удобрение пролонгированного действия. Установлена повышенная устойчивость полученного удобрения к удалению минеральных компонентов при его обработке водой и установлено его ростостимулирующее действие.

Методом радикальной сополимеризации стирола с α-ангеликалактоном и полиангеликалактоном получены серии сополимеров и блок-сополимеров с

различным соотношением мономерных звеньев. Увеличение доли звеньев стирола в сополимерах приводит к повышению прочностных свойств и увеличению хрупкости, а повышение доли звеньев α-ангеликалактона/полиангеликалактона увеличивает эластичность получаемых материалов. Малые добавки ангеликалактона в полистирол улучшают окислительную стабильность сополимера и не меняют его термостойкость. Установлено, что полистирол на два порядка стабильнее к биодеградации в почве по сравнению с сополимерами стирол-α-ангеликалактон и стирол-полиангеликалактоном. Полное разрушение сополимеров происходит в течение месяца биодеградации.

Продолжено исследование роли двойного электрического слоя в процессах гидролиза углеводов на твёрдых кислотных катализаторах. Проведено моделирование диффузных слоев, образующихся в цилиндрических порах твердых кислот, а также возле внешней поверхности гелеобразной твердой кислоты. Показано, что для твердого сульфированного катализатора с жесткой поверхностью (например, сульфированный уголь) концентрация протонов вблизи поверхности высокая, тогда как для гелеобразного катализатора (например, Nafion) низкая.

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Оптимизация процесса выделения биологически активных и других востребованных экстрактивных веществ из коры сосны и идентификация их состава

Ответственный исполнитель д.х.н., проф. РАН О.П. Таран

Проантоцианидины представляют значительный интерес для медицины как группа биологически активных соединений, обладающих широким спектром фармакологической активности – антиоксидантной, противовоспалительной, антиаритмической и гипотензивной [1-3]. Проантоцианидины присутствуют во многих растениях, однако их содержание не превышает 0,1–0,5% от массы исходного растительного сырья, поэтому конечный продукт имеет высокую стоимость [4]. Это делает актуальным поиск новых дешевых и доступных источников сырья для получения проантоцианидинов.

В настоящее время проантоцианидины получают в промышленных масштабах из косточек винограда (Vítis vinífera) и коры сосны лучистой (Pinus radiata) [1, 5, 6. В США из коры сосны в промышленных масштабах выпускаются про-антоцианидины под названием «Пикногенол» и «Энзогенол». Пикногенол получают экстракцией коры сосны водой и последующей очисткой водного экстракта органическими растворителями с выходом 0,2-0,3%, а энзогенол – экстракцией коры только водой с выходом 0,5% [6].

В патенте [7] нами впервые предложено использовать в качестве сырья для получения проантоцианидинов кору сосны обыкновенной, а в качестве экстрагентов – 10 и 15% водные растворы этанола. Использование водно-этанольных растворов позволило увеличить выход проантоцианидинов из коры с 0,4 до 0,6%. В продолжение работы по изучению проантоцианидины проведено их выделение из

обессмоленной и необессмоленной коры сосны обыкновенной (Pínus sylvéstris L.) водой и водно-этанольными растворами.

Целью работы был поиск оптимальных условий извлечения проантоцианидинов из коры сосны обыкновенной *(Pínus sylvéstris L.)* и их идентификация.

В качестве исходного сырья использовали кору сосны обыкновенной (Pínus sylvéstris L.), заготовленную в декабре 2019 г. в Емельяновском районе Красноярского края. Образцы коры отбирали с одновозрастных (50–55 лет) сосен на расстоянии 1–2 м от комля. Перед использованием кору высушивали при температуре 100±5 °С в течение 5–6 часов, измельчали, после просеивания отбирали фракцию от 1 до 2 мм, досушивали ее до постоянного веса. Химический состав коры сосны определяли по общепринятым в химии древесины методикам [[8]]. Содержание основных компонентов коры сосны (% от массы а.с. коры): целлюлоза – 24,4; лигнин – 37,1; экстрактивные вещества – 17,9; легкогидролизуемые полисахариды – 16,9; трудногидролизуемые полисахариды – 23,9; зольность – 1,4.

Высушенную и измельченную кору экстрагировали гексаном в течение 24 ч в аппарате Сокслета емкостью 1 л для выделения смолистых веществ. Выход смолистых веществ – 3,4±0,2% от массы а.с. коры.

Выделение проантоцианидинов проводили из необессмоленной и обессмоленной коры сосны.

Определено влияние концентрации этанола в водно-этанольном растворе на выход проантоцианидинов, извлекаемых из исходной и обессмоленной коры сосны (табл. 1).

Можно было предположить, что предварительное извлечение из коры смолистых веществ откроет в коре дополнительные поры и увеличится выход проантоцианидинов. Однако, как следует из полученных данных (табл. 1), низкое содержание смолистых веществ (3,2-3,6%) не оказывает существенного влияния на степень извлечения проантоцианидинов.

Повышение концентрации этанола в водно-спиртовой смеси до 20% увеличивает выход проантоцианидинов с 0,40-0,46% до 0,62-0,64%. При дальнейшем повышении концентрации этанола происходит увеличение общего выхода фенольных веществ, а выход проантоцианидинов остается постоянным. Дополнительно извлекаемые из коры полифенольные вещества удаляются в процессе очистки проантоцианидинов при насыщении экстракционного раствора хлоридом натрия и не влияют на выход проантоцианидинов.

Таблица 1. Влияние концентрации этанола в водно-этанольной смеси на выход проантоцианидинов из коры сосны

Концентрация этанола, % в водном растворе					
0	5	10	15	20	25
Выход проантоцианидинов, % от массы а.с. коры					
0,44–0,46	0,50–0,53	0,55–0,57	0,61–0,63	0,62–0,64	0,59–0,63
Выход проантоцианидинов, % от массы а.с. обессмоленной коры					
0,40–0,42	0,47–0,50	0,54–0,56	0,58–0,60	0,57–0,59	0,58–0,60

Строение полученных из коры сосны проантоцианидинов изучено методами УФ-, ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

На рисунке 1 приведены ИК-спектры проантоцианидинов, выделенных из исходной и обессмоленной коры сосны.

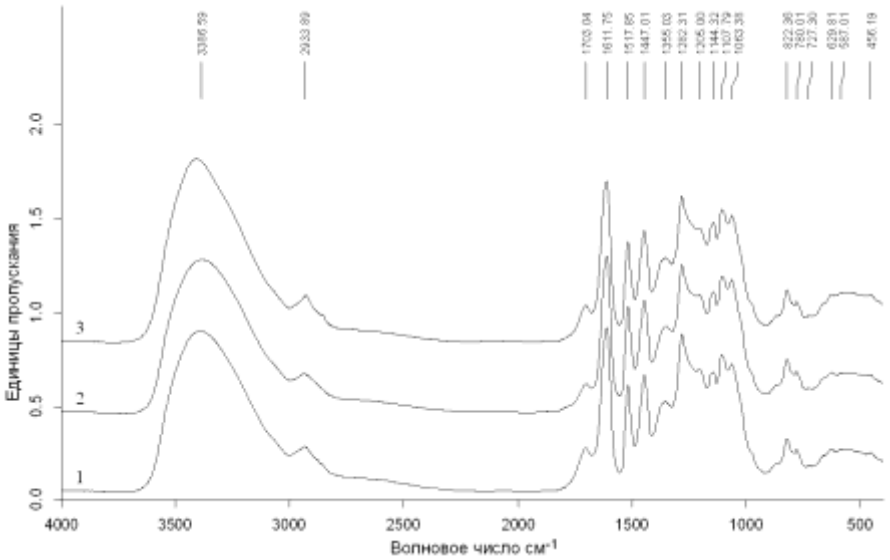


Рисунок 1 - ИК-спектры проантоцианидинов, выделенных из необессмоленной коры сосны водой (1), 20% водно-этанольным раствором (2) и из обессмоленной коры 15% водно-этанольным раствором (3)

ИК-спектры всех образцов проантоцианидинов, выделенных из коры сосны обыкновенной, весьма похожи. В них присутствуют полосы поглощения при 3386, 1703, 1612, 1518, 1447, 1355, 1282, 1107, 1063, 822, 780, 727 $см^{-1}$, характерные для проантоцианидинов. Аналогичные ИК-спектры для проантоцианидинов из коры сосны лучистой (Pinus radiata) приведены в работе [5], полосы поглощения находятся в области 3385, 1612, 1522, 1448, 1350, 1285, 1105, 1067, 818, 777 $см^{-1}$ и ИК-спектр проантоцианидинов, выделенных из плодов диллении индийской (Dillenia indica L.) 3368, 1610, 1521, 1444, 1366, 1285, 1108, 1060, 822, 767 $см^{-1}$ [9]. ИК-спектры (рис. 1) проантоцианидинов, выделенных из коры сосны обыкновенной, отличаются наличием полосы поглощения в области 1703 $см^{-1}$, характерной для C=O группы. Наличие полосы поглощения в области 1700–1710 $см^{-1}$ описано для ИК-спектров проантоцианидинов, выделяемых из чая. В работах [5, 9] показано, что полоса поглощения в области 1700–1710 $см^{-1}$ принадлежит C=O группе остатка галловой кислоты, находящейся в положении 3 кольца С флавоноида. Это указывает на то, что проантоцианидины коры сосны обыкновенной выделяются в виде производных галловой кислоты. Известно, что присутствие галловой кислоты в составе проантоцианидинов увеличивает их антирадикальную активность [10].

В ИК-спектрах проантоцианидинов, выделенных из коры сосны обыкновенной (рис. 1), присутствуют две слабые полосы поглощения в области 780 $см^{-1}$ и 727 $см^{-1}$. Согласно данным, приведенным в работах [5, 9], полоса при 780 $см^{-1}$ принадлежит колебаниям CH групп кольца В процианидина, а при 727 $см^{-1}$ CH группам кольца В продельфинидина.

Присутствие процианидина и продельфинидина в проантоцианидинах также подтверждено методом УФ-спектроскопии. Известно, что проантоцианидины, обработанные соляной кислотой в спиртовой среде, превращаются в красные антоцианидины, в основном состоящие из цианидина и дельфинидина [5, 11]. Известно, что изменение максимумов поглощения в видимой области УФ-спектра при 540 и 550 нм обусловлено соотношением дельфинидин/цианидин. При одинаковой концентрации дельфинидина и цианидина λ_{max}=550 нм, а уменьшение концентрации дельфинидина в смеси приводит к смещению максимума поглощения к 540 нм [11]. В УФ-спектре смеси антоцианидинов коры сосны обыкновенной максимум поглощения находится при 549-550 нм, следовательно, концентрации процианидина и продельфинидина в проантоцианидинах близки.

Интерпретацию ^{13}C ЯМР-спектров проантоцианидинов коры сосны обыкновенной проводили с использованием литературных данных для проантоцианидинов коры сосны лучистой (Pinus radiata) [5], ели черной (Picea mariana) [11] и плодов диллении индийской (Dillenia indica Linn.) [9]. В ^{13}C ЯМР-спектре проантоцианидинов коры сосны обыкновенной (рис. 2) присутствуют сигналы всех атомов углерода, входящих в структуру флавоноида.

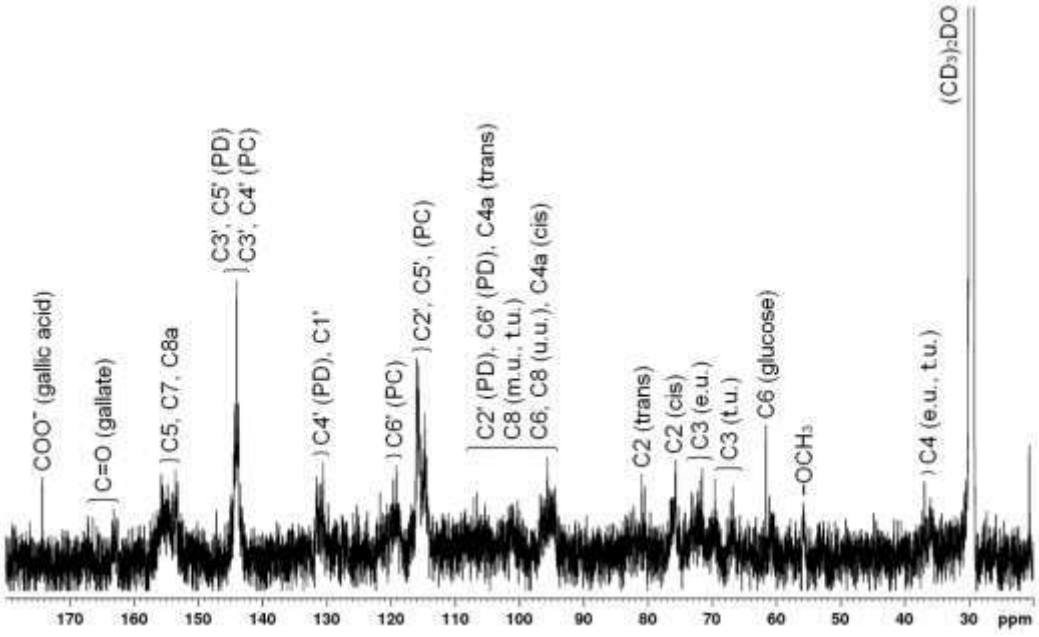


Рисунок 2 - ^{13}C ЯМР-спектр проантоцианидинов, выделенных из коры сосны (PC – процианидины, PD – продельфинидины, m.u. – среднее звено, t.u. – концевое звено, e.u. – удлиняющее звено, u.u. – верхнее звено)

Положения сигналов атомов углерода соответствуют литературным данным [5, 11]. Сигналы атома углерода группы C=O находятся в области 163-167 м.д. В области 154–156 м.д. сигналы атомов углерода C5, C7 кольца А. Сигналы при 116 м.д. (C2′, C5′), 119 м.д. (C6′) и при 144 м.д. (C3′, C4′) принадлежат кольцу В. Сигналы атомов углерода кольца В трудноразличимы и находятся в спектре ^{13}C ЯМР в области 144-145 м.д. соответственно для процианидина и продельфинидина. В области 75-81 м.д. находятся сигналы атомов углерода 1,3-цис и 2,3-транс изомеров проантоцианидинов. По данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии, приведенным в работе [11], сигналы в области

56 м.д. принадлежат атому углерода метоксильной группы (–OCH_3), и в области 61,7 м.д. – атому углерода С6 глюкозного остатка.

В результате проведенных исследований было изучено влияние состава водно-этанольных растворов на выход проантоцианидинов из коры сосны обыкновенной (Pínus sylvéstris L.). Установлено, что содержащиеся в коре смолистые вещества не оказывают существенного влияния на выход проантоцианидинов. Показано, что оптимальная концентрация этанола в растворе, при которой достигается максимальный выход проантоцианидинов до 0,64%, составляет 15-20%. Методами УФ-, ИК- и ^{13}C ЯМР-спектроскопии установлено, что проантоцианидины состоят из проантоцианидина и дельфинидина, находящихся в близких концентрациях. Установлено, что выделенные из коры сосны обыкновенной (*Pínus sylvéstris L.)* проантоцианидины, в отличие от других видов сосен, описанных в литературе, содержат остатки галловой кислоты, что может повышать их антирадикальную активность.

Раздел 2. Исследование строения и свойств пористых материалов, полученных из коры сосны

Ответственный исполнитель к.х.н. С.И. Цыганова

Сосна относится к основным лесообразующим хвойным породам на территории России. При ее промышленной переработке образуются значительные количества отходов коры, которые могут использоваться как дешевое и доступное сырье для получения пористых углеродных материалов (ПУМ) [[12], [13]].

Перспективным способом получения пористых углеродных материалов из древесных отходов, позволяющим регулировать размеры и объемы микро и мезопор в широких пределах, является термохимическая активация в присутствии щелочных металлов [[14]–[16]]. Поскольку структура углеродных материалов зависит от природы исходного сырья, это необходимо учитывать при выборе условий их получения. Поэтому привлечение отходов биомассы для создания углеродных материалов, которые предполагается использовать в медицине и ветеринарии, требует комплексного изучения взаимосвязи условий получения, характера распределения пор по размерам и их сорбционных свойств.

Цель данной работы состояла в изучении влияния температуры предварительной карбонизации коры сосны на структуру и сорбционные свойства пористых материалов, полученных активацией при 800 °С в присутствии гидроксида калия.

Установлено, что предварительная карбонизация увеличивает выход ПУМ в 11-17 раз по сравнению с исходной некарбонизованной корой сосны и оказывает существенное влияния на текстурные характеристики получаемых пористых материалов (табл. 2). Термощелочная обработка предварительно карбонизованных образцов коры сосны в присутствии КОН при 800 °С позволяет получать пористые материалы с высокоразвитой микропористой структурой. Наибольшее развитие пористой структуры ПУМ достигается при температурах карбонизации коры сосны

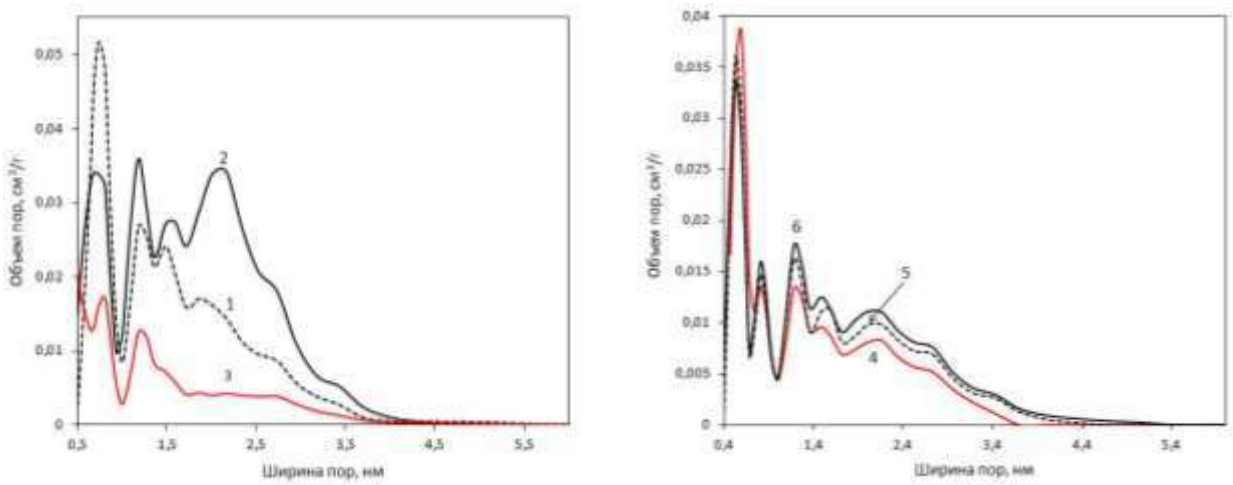
при 300 и 400 °С (образцы ПУМ300 и ПУМ400, соответственно). Карбонизация коры при 500 °С приводит к существенному уменьшению удельной поверхности, объемов микро- и мезо- пор в структуре образца ПУМ500. Дальнейшее повышение температуры карбонизации вплоть до 800 °С сопровождается увеличением значений вышеуказанных параметров для соответствующих ПУМ. В структуре ПУМ, независимо от условий получения, преобладают микропоры (доля ≥85 отн.%), а значения среднего размера пор составляю менее 1 нм (табл. 2).

Таблица 2. Параметры пористой структуры пористых материалов, полученных активацией карбонизатов коры сосны в присутствии КОН

Образец	Удельная поверхность, S_{BET}, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$		Доля микропор, отн.%	Средний размер пор, нм	Выход на а.с.в. коры, вес.%
		общий	мезопор			
Кора исходная	986	0,68	0,16	76,4	1,02	1,12
ПУМ300	1306	0,67	0,10	85,1	1,02	10,5
ПУМ400	1578	0,79	0,05	93,6	0,99	12,3
ПУМ500	846	0,34	0,03	91,2	0,86	12,6
ПУМ600	923	0,39	0,03	92,3	0,90	14,7
ПУМ700	939	0,39	0,04	89,7	0,90	15,4
ПУМ800	1000	0,41	0,06	85,4	0,95	19,5

Изучение пористой структуры ПУМ DFT-методом (рис.3) показало, что температура предварительной карбонизации коры сосны оказывает существенное влияние на формирование и распределение пор по размерам. Так, пористая структура ПУМ, полученных из коры карбонизованной при температурах 300 и 400 °С (рис.3 А, кривые 1 и 2), имеет 4 максимума соответствующих микропорам шириной 0,73, 1,18 и 1,59 нм и мезопор в области 2,1 нм.

Повышение температуры предварительной карбонизации коры сосны от 500 до 800 °С, сопровождается существенными изменениями структуры ПУМ. Так, для образцов, полученных из коры карбонизованной при температуре 500 °С (рис.3 А, кривая 3) наблюдалась деградация микро- и мезопор размером от 0,7 до 4,0 м нм. Повышение температуры карбонизации коры сосны от 600 до 800 °С (рис.3 Б) приводит к повышению объемов микропор размером менее 0,7 нм и мезопор более 2,1 нм.



А Б

Рисунок 3 - Распределение пор по размерам (получены методом DFT) в пористых материалах из карбонизатов коры сосны в зависимости от температуры их получения: а) 1– 300°С; 2 – 400°С; 3 – 500°С; б) 4 – 600°С; 5 – 700°С; 6 – 800°С

Изучение сорбции веществ, моделирующих низко-(НМТ) и среднемолекулярные (СМТ) токсины пористыми материалами, полученными из коры сосны (в табл. 3) показало, что сорбция НМТ характеризуется полиномиальной зависимостью от объема микропор размером 0,73-2,0 нм, а СМТ 0,84-3,0 нм со значениями величин коэффициентов аппроксимации (R^2) 0,962 и 0,995 соответственно, тогда как поры размером ≤0,73 нм не оказывают существенного влияния на сорбцию этих маркеров (R^2 =0,177 и 0,07, соответственно).

Таблица 3. Параметры микропористой структуры и сорбционные свойства пористых материалов, полученных щелочной активацией карбонизатов коры сосны

Пористый материал	Параметры микропористой структуры ПУМ				Сорбция токсинов, г/г	
	Удельная поверхность, $м^2/г$	Объем микропор, $см^3/г$	Объем микропор, $см^3/г$		НМТ	СМТ
			ширина пор 0,73-2 нм	ширина пор 0,84-3,0 нм		
ПУМ300	1421	0,68	0,45	0,27	1,28	0,66
ПУМ400	1655	0,78	0,51	0,28	1,57	0,70
ПАУ	638	0,38	0,26	0,21	1,13	0,26

Наибольшая сорбционная емкость НМТ и СМТ определена для образца ПУМ400, в структуре которого объем микропор, доступный их молекулам, максимален по сравнению с другими пористыми материалами из коры сосны. По своим сорбционным свойствам этот образец в 1,4 и 2,7 раза соответственно

превосходит образец сравнения – промышленный активный уголь медицинского назначения (ПАУ) (табл. 3).

В результате проведенных исследований получены данные о влиянии температуры предварительной карбонизации коры сосны на развитие пористой структуры и сорбционных свойств пористых материалов, синтезированных методом термощелочной активации в присутствии КОН. Установлено, что предварительная карбонизация увеличивает выход ПУМ в 11-17 раз по сравнению с исходной некарбонизованной корой сосны. Определено, что наибольшей удельной поверхностью (1655 $м^2$/г) и объемом пор (0,78 см3/г) обладает ПУМ полученный карбонизацией коры сосны при 400 °С.

Установлена корреляция сорбции низкомолекулярных токсинов (НМТ) с объемом микропор шириной 0,73–2,0 нм (R2 = 0,964) и среднемолекулярных токсинов (СМТ) с объемом микропор шириной 0,84–3,0 нм (R^2 = 0,995), присутствующих в ПУМ. Показано, что максимальную сорбционную емкостью по НМТ и СМТ (1,57 г/г и 0,70 г/г соответственно) демонстрирует пористый материал на основе карбонизата, полученного при 400 °С, что в 1,4 и 2,7 раза превышает аналогичные показатели, определенные для промышленного активного угля медицинского назначения.

Раздел 3. Исследование строения и физико-химических свойств органических и углеродных аэрогелей на основе экстрактивных веществ коры сосны
Ответственный исполнитель к.х.н. Н.М. Микова

В последние годы наблюдается повышенный интерес к синтезу и применению полимерных органических и углеродных гелей, которые представляют собой пористые структурированные системы с трехмерной сетчатой структурой, образованной частицами преимущественно нанометрового размера [17–19]. Такие особенности органических и углеродных гелей, как большое их разнообразие, химическая стабильность, термическая устойчивость, высокая пористость, разновидность форм (блоки, порошки, гранулы, пленки и др.) открывают перспективы их использования в катализе [20], адсорбции [21], электрохимии [22], в качестве электродов суперконденсаторов [23, 24], теплоизоляторов [25] и для других применений.

Известным способом получения органических гелей является реакция золь-гель поликонденсации таннинов квербахо, извлекаемых из коры и древесины тропических растений акации и мимозы, с альдегидами в подходящем растворителе и последующей сушкой в специально выбранных условиях [26, 27]. Кора сосны содержит около 10 масс.% конденсированных таннинов – фенольных веществ которые способны к образованию поперечных сшивок в реакции с формальдегидом или фурфуриловым спиртом, как это происходит в случае таннин-формальдегидных или фенол-фурфуриловых систем [28, 29]. Лигнины также являются полифенольными веществами, поэтому в реакциях гелеобразования они способны частично заменить более дорогие фенольные компоненты геля природного (таннины) или синтетического (резорцинол) происхождения [30-32].

В настоящей работе показана возможность замены таннинов квербахо на более доступные конденсированные таннины из коры сосны, выполнен синтез и проведено исследование характеристик пористой структуры органических гелей, полученных реакцией поликонденсации с формальдегидом или фурфуриловым спиртом полифенольных веществ – таннина и лигнина, извлекаемых из коры сосны.

Цель работы состояла в изучении влияния природы, соотношения полифенолов сосны (таннинов и лигнина), сшивающего агента (формальдегид и фурфуриловый спирт) на пористую структуру и свойства получаемых органических и углеродных таннин-(лигнин)/формальдегидных и таннин-(лигнин)/фурфуриловых ксерогелей.

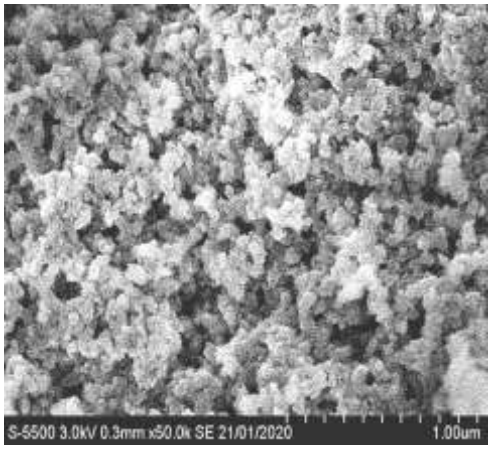
Приготовление органических таннин-(лигнин)/формальдегидных Т(Л)/Ф гелей осуществляли в этаноле в соответствии с методикой [33], где в качестве связующего реагента брали 37 % раствор формальдегида (Ф). Синтез таннин-(лигнин)/ фурфуриловых Т(Л)/ФС гелей проводили в присутствии сшивающего агента – фурфурилового спирта (ФС) по методике, описанной в [34]. Массовое отношение суммы исходных полифенольных компонентов к сшивающему агенту в реакционной смеси Т(Л)/Ф или Т(Л)/ФС составляло 1:1,5 и 1:2.

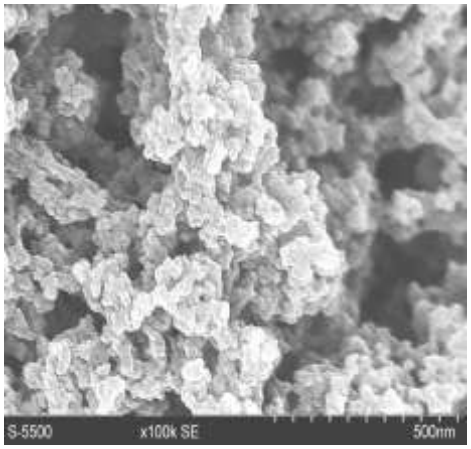
Обнаружено, что при использовании таннинов сосны и формальдегида, взятых в соотношении 1:1.5 и 1:2, наблюдается быстрое гелеобразование (2-10 мин) уже при комнатной температуре. Для образующихся таннин-формальдегидных гелей наблюдалась сильная усадка в процессе сушки в вакууме (до 40-50 %). Они были хрупкими, имели насыпную плотность 0,73-0,78 г/см^3 (табл.4). Добавление лигнина к таннинам в количестве 50 масс.% привело к снижению усадки (на 30-35%) и уменьшению насыпной плотности (ρ=0,29 – 0,66 г/см^3) по сравнению с ксерогелями на основе только таннинов.

Таблица 4. Характеристики органических таннин-содержащих ксерогелей

Органический ксерогель	Соотношение компонентов, г/г	С, % мас.	Н, % мас.	Плотность, ρ, г/см^3
Т/ Ф	1,0 : 1,5	63,5	6,3	0,78
Т/ Ф	1,0 : 2,0	60,4	5,2	0,73
Т(Л)/Ф	1,0 : 1,5	65,9	4,6	0,66
Т(Л)/Ф	1,0 : 2,0	66,2	4,7	0,29
Т/ФС	1,0 : 1,5	65,3	4,9	0,36
Т/ФС	1,0 : 2,0	66,0	5,3	0,42
Т(Л)/ФС	1,0 : 1,5	66,8	4,8	0,50

Морфология образцов органических таннин-содержащих ксерогелей была изучена методом СЭМ. Для Т/Ф гелей характерна развитая трехмерная структура, построенная из частиц размером порядка 50 нм. Микроструктура Т/ФС ксерогелей сформирована более крупными агломератами из частиц размером до 100-150 нм.





А Б

Рисунок 4 - СЭМ-изображения образцов танин-формальдегидных (А) и танин-фурфуриловых гелей (Б)

Изучение огнестойкости образцов в воздушной атмосфере при температурах 600 °С показало, что таннин/формальдегидные ксерогели не горят, а после карбонизации становятся пористыми, сохраняя исходную форму (рис.5). Таннин/фурфуриловые ксерогели не обладают огнестойкими свойствами. Методом термогравиметрии подтверждена более высокая термо- и огнестойкость таннин-формальдегидных ксерогелей по сравнению с таннин-фурфуриловыми, что делает их потенциально пригодными для применения в качестве термо- и огнезащитных материалов.

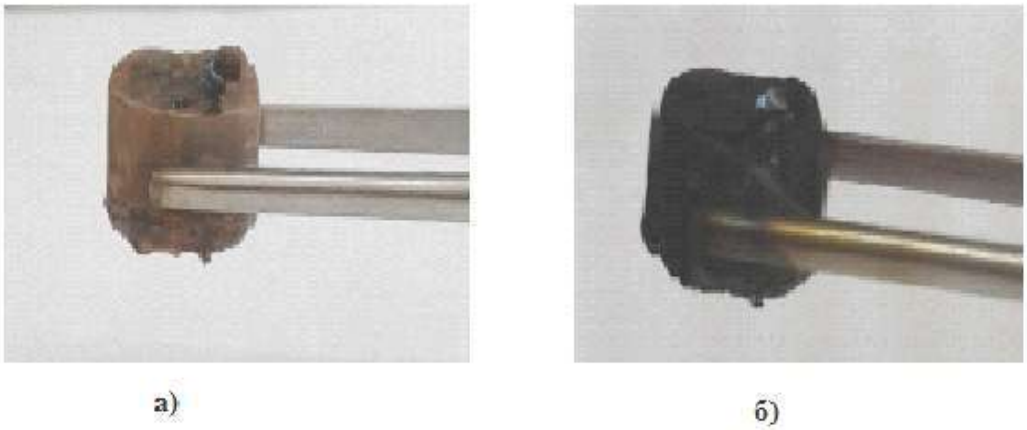


Рисунок 5 - Фото образцов Т/Ф ксерогеля до (а) и после (б) нагрева на воздухе при 600°С

Углеродные гели были получены путем карбонизации органических ксерогелей в инертной среде [26]. Процесс карбонизации органических ксерогелей сопровождается изменением их состава (содержание углерода возрастает до 94-95%), плотности (от 0,17 до 1,12 г/см^3), пористости и адсорбционных свойств. Характеристики пористой структуры углеродных таннин-(лигнин)/формальдегидных и таннин-(лигнин)/фурфуриловых ксерогелей представлены в таблице 5.

Таблица 5. Характеристики пористой структуры углеродных таннин-(лигнин)/ формальдегидных и таннин-(лигнин)/фурфуриловых ксерогелей

Углеродный ксерогель	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$	$S_{микро}$, м2/г	$V_{общ}/V_{микро}$	$D_{пор}$, нм по БЭТ	$D_{пор}$, нм по BJH	Плотность, $\rho_{каж}$, $г/см^3$	Сорбция бензола, г/г
Формальдегидные ксерогели							
Т/Ф, 1:1,5	182,4	179,14	0,08/0,07	0,92	3,9	0,82	0,05
Т(Л)/Ф, 1:1,5	482,4	419,9	0,47/0,17	1,97	6,7	0,36	0,65
Фурфуриловые ксерогели							
Т/ФС, 1:05	57,59	52,6	0,023/0,022	0,81	29,3	1,12	0,04
Т/ ФС, 1:1	509,9	480,8	0,28/0,19	1,08	5,70	0,20	0,26
Т/ФС, 1:1,5	585,2	376,3	0,73/0,15	2,51	6,4	0,17	0,83
Т/ФС, 1:2	425,9	349,9	0,42/ 0,14	1,95	10,8	0,54	0,34
Т(Л)/ФС,1:1,5	526,2	481,7	0,34/ 0,19	1,32	8,7	0,18	0,52

Таннин/формальдегидный углеродный ксерогель *Т/Ф*, 1:1,5 обладает умеренно развитой удельной поверхностью ($S_{БЭТ}$ 182 $м^2/г$), которая практически полностью представлена микропорами (более 98%) со средним размером 0,92 нм. Добавление лигнина в исходный состав органического геля в количестве 50% масс к таннинам позволяет более чем вдвое увеличить $S_{БЭТ}$ углеродного ксерогеля *Т(Л)/Ф* (до 482 $м^2/г$). Однако доля поверхности микропор $S_{микро}$ снизилась до 87,12% (419,9 $м^2/г$), а средний размер пор возрос до 1,97 нм.

При последовательном повышении количества фурфурилового спирта 1:0,5–1:2 наблюдается рост удельной поверхности и объема пор, которые достигают максимальных показателей при отношении *Т/ФС*, 1:1,5 ($S_{БЭТ}$ = 585 $м^2/г$, $V_{пор}$ = 0,73 $см^3/г$), при этом насыпная плотность резко снижается до значения 0,17 $г/см^3$. Этот образец демонстрирует максимальную величину сорбции бензола (0,83 г/г), которая находится на уровне показателей лучших активированных углеродных адсорбентов.

В результате проведенных исследований показана возможность замены таннинов квербахо на более доступные экстрактивные вещества из коры сосны (конденсированные танины, лигнин) в синтезе таннин-формальдегидных и таннин-фурфуриловых органических полимерных гелей.

Установлено, что варьирование природы и соотношения полифенолов и сшивающего агента на стадии синтеза органического геля, позволяет регулировать пористую структуру в углеродных ксерогелях и влиять на их термические и адсорбционные свойства. Высокая термо- и огнестойкость таннин-формальдегидных ксерогелей открывает потенциальные возможности для их применения в качестве термоизоляционных материалов с огнезащитными свойствами.

Раздел 4. Исследование строения и свойств органоминеральных удобрений пролонгированного действия, полученных на основе коры сосны
Ответственный исполнитель к.х.н. Е.В. Веприкова

Перспективным направлением утилизации отходов древесной коры является получение удобрений пролонгированного действия, в которых кора может служить подложкой для нанесения различных минеральных компонентов по аналогии с древесными опилкам [35]. Удобрения с пролонгированным действием более эффективны по сравнению с традиционными водорастворимыми удобрениями за счет медленного выделения питательных элементов в почву [36]. Это так же способствует снижению уровня загрязнения грунтовых вод и засоления почв в районах земледелия [37].

В ИХХТ СО РАН разработан способ получения удобрений с повышенной водостойкостью на основе коры березы, пихты [38, 39]. Отходы коры сосны по своему масштабу и распространенности на территории России являются наиболее доступным сырьем, поэтому изучение возможности создания на их основе новых органоминеральных удобрений пролонгированного действия является актуальной задачей.

Цель исследований состояла в разработке способа получения удобрения пролонгированного действия на основе коры сосны, содержащего мочевину и дигидрофосфат калия, а так же в изучении устойчивости удобрения к удалению минеральных компонентов водой и определении его ростостимулирующего действия.

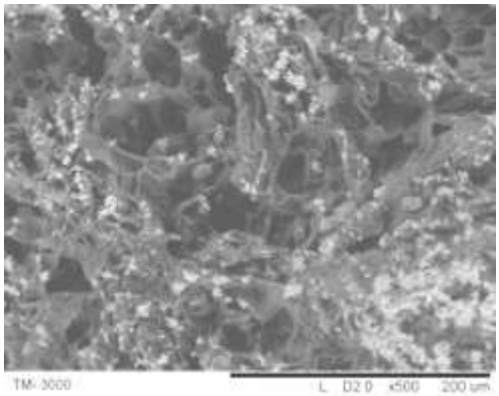
Предложен способ получения органо-минерального удобрения на основе коры сосны, содержащего мочевину и дигидрофосфат калия, и обладающего пролонгированным действием. Способ основан на пропитке пористой подложки из коры сосны растворами мочевины, а затем $КН_2РО4$. Для удаления полифенольных веществ кору (фракция 1-3 мм) обрабатывали 1,0 % водным раствором NaOH при 93±3 °С в течение 1 ч (гидромодуль равен 10). В результате из коры было удалено 34,7 мас. % различных органических веществ. На полученную пористую подложку наносили 10 мас.% мочевины и 20 мас.%. $КН_2РО_4$. Объемы растворов мочевины и $КН_2РО_4$ для пропитки равны влагоемкости подложки (4,1 $см^3$/г). После пропитки каждым компонентом подложку выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Затем сушили при 120±1 °С. Полученное удобрение содержало (мас. %): 3,6 азота, 3,5 $Р_2О_5$, 4,4 $К_2О$, остальное – подложка из коры сосны.

Подложка из коры сосны, входящая в состав удобрения, содержит 44,1 % лигнина, который является источником образования гумусовых веществ в результате биоразложения удобрения в почве. Длительность процесса биоразложения позволяет считать подложку из коры сосны органическим удобрением замедленного действия.

В по данным СЭМ на поверхности удобрения идентифицированы отдельные частицы размером от 2,6 до 5,1 мкм и агломераты размером от 6,8 до 14,2 мкм, расположенные по краям крупных пор подложки (рис. 6, а).

Часть частиц минеральных компонентов размером от 0,3 до 2,3 мкм локализованы в более мелких порах подложки (рис. 6, б).

а



б

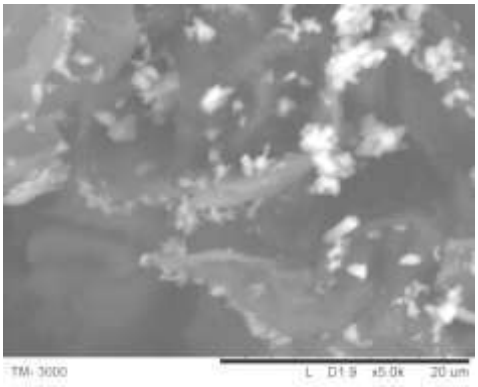


Рисунок 6 - СЭМ – изображения удобрения на основе подложки из коры сосны: а, - увеличение в 500 раз, б, – увеличение в 5000 раз

Характер распределения нанесенных на подложку мочевины и KH_2PO_4 определяет динамику их удаления в процессе обработки удобрения водой. Наибольшее количество азота, фосфора и калия переходит в раствор в первые сутки. Затем процесс замедляется и в течение последующих 14 суток в раствор дополнительно переходит не более 16,6 % азота, 28,6 % фосфора и 18,9 % калия (от их исходного содержания в удобрении) (табл. 6). Очевидно, количество веществ, перешедших в раствор в первые сутки, обусловлено их удалением с поверхности крупных пор удобрения. Далее водой удаляются частицы мочевины и KH_2PO_4, локализованные в мелких порах, что обуславливает замедление процесса и обеспечивает эффект пролонгированного действия удобрения.

Таблица 6. Результаты обработки водой удобрения на основе подложки из коры сосны

Минеральный компонент	Количество минеральных компонентов, удаляемых из удобрения водой, мас. %*				
	1 сутки	2 суток	3 суток	5 суток	15 суток
N	38,3 ± 0,2	40,7± 0,3	42,6 ± 0,3	43,9 ± 0,4	54,4 ± 0,4
P_2O_5	49,9 ± 0,3	56,9 ± 0,4	60,7 ± 0,4	62,2 ± 0,4	74,3 ± 0,5
K_2O	38,7 ± 0,2	42,4 ± 0,3	46,2 ± 0,3	48,9 ± 0,4	57,7 ± 0,5

Примечание * - % от их исходного содержания в удобрении.

При проращивании семян овса сорта «Мегион» в присутствии удобрения на основе подложки из коры сосны наблюдалось увеличение длины ростков и корней в 1,5 раза по сравнению с контрольным опытом, что подтверждает ростостимулирующее действие разработанного удобрения (табл. 7).

Таблица 7. Результаты экспериментов по проращиванию семян овса сорта «Мегион»

Вариант опыта	Всхожесть, %	Длина ростка, мм $X \pm S_x$	Kv, %	Длина корней, мм $X \pm S_x$	Kv, %
Вода – контроль	100	85 ± 3	24	65 ± 2	28
Удобрение на основе подложки из коры сосны	100	128 ± 3	23	96 ± 3	26
Раствор минеральных компонентов	96	84 ± 2	32	58 ± 2	35

Примечание. X - среднее значение, Sx - стандартная ошибка среднего, Kv – коэффициент вариации.

Применение раствора мочевины и KH_2PO_4 (в количестве, равном их содержанию в удобрениях) оказывает негативное действие на проращивание семян овса – длина ростков уменьшилась в 1,5 раза, а корней – в 1,7 раз по сравнению с удобрениями на основе коры сосны. Очевидно, ростостимулирующее действие разработанного удобрения обусловлено его повышенной водостойкостью, за счет которой обеспечивается меньшая концентрация минеральных питательных веществ при проращивании семян овса.

В результате проведенных исследований разработан способ получения органоминерального удобрения на основе коры сосны, содержащего мочевину и дигидрофосфат калия, с повышенной водостойкостью.

Выявлена способность удобрения к медленному удалению азота, фосфора и калия водой в течение длительного времени. После обработки удобрения водой при комнатной температуре в течение 15 суток из него удаляется не более 54,4 % азота, 74,3 % фосфора и 57,7 % калия (% от их исходного содержания), что обеспечивает эффект их пролонгированного действия.

Установлено ростостимулирующее действие разработанного органоминерального удобрения на основе коры сосны.

Раздел 5. Создание фундаментальных основ процесса комплексной переработки коры сосны с получением биологически активных веществ, пористых сорбционных материалов, органоминеральных удобрений
Ответственный исполнитель д.х.н., проф. РАН О.П. Таран

Перспективным направлением утилизации отходов некоторых видов древесной коры является их экстракционная переработка, позволяющая получать уникальные биологически активные вещества. Комплексный подход к переработке коры предполагает квалифицированную утилизацию отходов, образующихся после выделения экстрактивных веществ. Разработка новых продуктов с востребованными свойствами является актуальной задачей в рамках создания комплексной схемы переработки коры и позволяет наиболее полно использовать ее сырьевой потенциал.

Цель работы состояла в разработке комплексной схемы переработки коры сосны обыкновенной (*Pínus sylvéstris L.)* с получением биологически активных веществ, пористых сорбционных материалов и органоминеральных удобрений.

Разработана схема комплексной переработки коры сосны, позволяющая получать различные востребованные материалы (рис. 7).

Схема включает следующие основные стадии:

1. Измельчение коры сосны до частиц размером 1-2 мм.
2. Обессмоливание коры экстракцией гексаном.
3. Выделение из гексанового экстракта смолистых веществ.
4. Экстракция обессмоленной коры сосны горячей водой или водно-спиртовыми растворами.

5. Выделение и очистка проантоцианидинов из водного или водно-спиртовых растворов.

6. Получение пористых углеродных материалов (ПУМ) методом термощелочной активации с применением KOH предварительно карбонизованных остатков коры после выделения проантоцианидинов.

7. Получение органоминерального удобрения (ОМУ), содержащего мочевину и дигидрофосфат калия, на основе остатков коры после выделения проантоцианидинов.

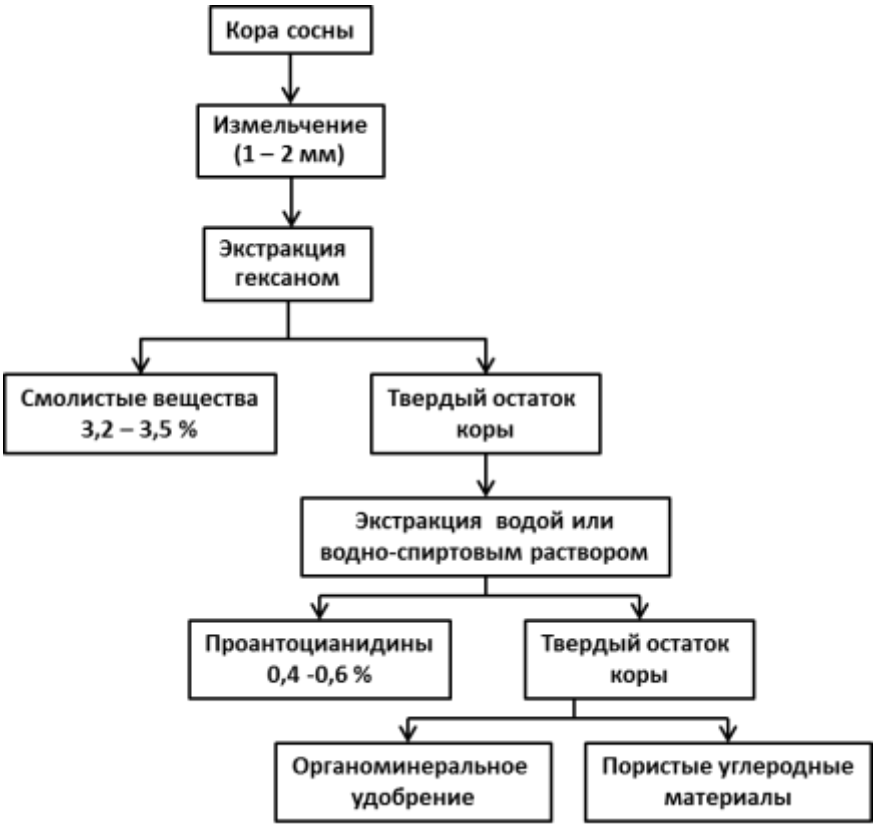


Рисунок 7 - Схема комплексной переработки коры сосны

Получение проантоцианидинов

Высушенную и измельчённую кору сосны экстрагировали гексаном для удаления смолистых веществ. Выход смолистых веществ составил 3,2-3,5% от массы а.с. коры. Установлено, что содержащиеся в коре сосны смолистые вещества не оказывают заметного влияния на выход проантоцианидинов. Показано, что оптимальная концентрация этанола в растворе, при которой достигается максимальный выход проантоцианидинов до 0,64%, составляет 15-20%.

Получение пористых углеродных материалов

Разработан метод получения сорбционных материалов из твердых отходов экстракционной переработки коры сосны, включающий стадии предварительной карбонизации коры при температурах 300-800 °С и последующей активации гидроксидом калия при 800 °С.

Данные о влиянии температуры предварительной карбонизации коры сосны на развитие пористой структуры полученных углеродных материалов представлены в таблице 8.

Таблица 8. Параметры пористой структуры пористых материалов, полученных активацией в присутствии КОН карбонизатов проэкстрагированной коры сосны

№ п/п	Температура получения карбонизата, °С	S_{BET}, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$		Доля мезопор, отн.%	Размер пор, нм	Сорбция токсинов, г/г	
			общий	мезопор			НМТ**	СМТ**
1	300	1453	0,80	0,19	2,7	1,1	1,45	0,43
2	400	1643	1,42	0,77	54,2	1,7	1,52	0,33
3	500	1092	0,50	0,06	12,2	0,9	1,44	0,19
4	800	938	0,52	0,13	25,0	1,1	1,05	0,27
ПАУ		638	0,38	0,12	31,6	1,2	1,13	0,26

Примечание: *ПАУ - промышленный активный уголь медицинского назначения, **НМТ – низкомолекулярные токсины, **СМТ – среднемолекулярные токсины.

Максимальное развитие пористой структуры обнаружено для образца, полученного щелочной активацией коры сосны предварительно карбонизованной при 400 °С. Для него величина удельной поверхности, определённая методом BET по сорбции азота при 77К, достигает 1640 $м^2/г$, а суммарный объема пор 1,42 $см^3/г$. Это значительно (более чем в 2,5 раза) выше, чем у промышленного активированного угля энтеросорбента медицинского назначения.

Изучение сорбционных свойств углеродных материалов показало, что наибольшей емкостью по низкомолекулярным токсинам обладают образцы, полученные при температурах предварительной карбонизации коры 300, 400 и 500 °С, а среднемолекулярных токсинов – при 300 и 400°С. По своим сорбционным свойствам полученные углеродные материалы в 1,3 и 1,6 раза превосходит образец сравнения – промышленный активный уголь медицинского назначения (ПАУ), соответственно.

Получение органоминерального удобрения

Пористая подложка коры сосны после ее экстракции гексаном и водой-спиртовыми растворами использована для получения органоминерального удобрения с повышенной водостойкостью. Путем последовательной пропитки подложки водными растворами водными растворами мочевины и дигидрофосфата калия, получено органоминеральное удобрение следующего состава (мас. %): 3,6 азот, 3,5 P_2O_5, 4,4 K_2O, остальное – экстрагированная кора сосны.

Проэкстрагированная кора характеризуется существенно меньшим содержанием водорастворимых веществ по сравнению с исходной корой, что способствует большей экологической безопасности удобрения на его основе в результате удаления водорастворимых полифенольных соединений. Кроме этого кора

является источником ценных органических веществ, которые переходят в почву в результате её биоразложения.

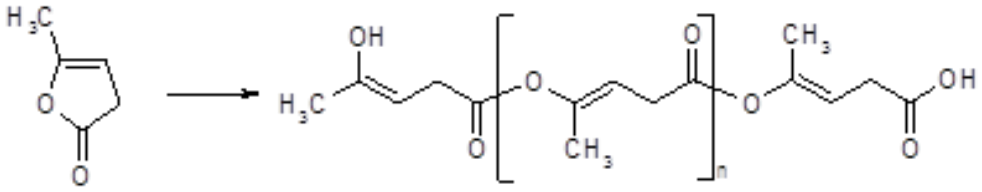
Установлено, что после обработки удобрения водой при комнатных условиях в течение 15 суток из него удаляется не более 50,8 % азота, 73,2 % фосфора и 58,4 % калия от их исходного количества. Это обеспечивает эффект его пролонгированного действия. Особенностью разработанного удобрения является удаление водой от 34,2 до 44,6 % минеральных компонентов водой в первые сутки. Благодаря этому удобрение может быстро устранять дефицит макроэлементов питания растений.

В результате экспериментов по проращиванию семян овса сорта «Мегион» установлено ростостимулирующее действие органоминерального удобрения на основе проэкстрагированной коры сосны - увеличение длины ростков и корней по сравнению с контрольным опытом (водой) составило 1,5 раза.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана комплексная схема переработки коры сосны, включающая экстракционное извлечение биологически активных веществ и получение из проэкстрагированной коры пористых углеродных материалов и органоминерального удобрения пролонгированного действия.

Раздел 6. Синтез и исследование новых биодеградируемых полимеров на основе продуктов переработки лигнина и углеводов древесины
Ответственный исполнитель д.х.н., проф. В.Е. Тарабанько

Ранее нами было показано, что получаемый кислотно-каталитической конверсией углеводов растительного сырья α-ангеликалактон (5-метил-2(3H)-фуранон, αАЛ, лактон левулиновой кислоты) способен путем анионной полимеризации образовывать биоразлагаемый непредельный полиэфир — полиангеликалактон (ПАЛ) [40, 41]:



Показана возможность модификации ряда промышленных полимеров (поликапролактам, полистирол, полиэтилентерефталат, полиметилметакрилат) ангеликалактоном с получением сополимеров, поддающихся биодеградации в условиях компостирования в отличие от промышленных гомополимеров [42].

Полистирол – крупнотоннажный промышленный полимер, и одно из важных направлений его использования – производство одноразовой посуды и других аналогичных изделий. Поэтому актуальной задачей является придание полистирольным материалам способности разрушаться в окружающей среде до безопасных, нетоксичных соединений [43, 44]. По этой причине цель работ этапа 2020 года заключалась в подробном исследовании свойств сополимеров ангеликалактон-стирол.

Полиангеликалактон (ПАЛ) получали анионной полимеризацией АЛ в растворе в тетрагидрофуране (инициатор - триизопропилат алюминия). При температуре

кипения тетрагидрофурана продолжительность полимеризации – 60 минут. Из полученных смол выделяли первую представительную фракцию методом дробного переосаждения.

Радикальную сополимеризацию стирола и α-ангеликалактона проводили в блоке в присутствии 4,4’-азобисцианопентановой кислоты в качестве инициатора в ампулах при 130-210 °С. Катионную блок-сополимеризацию полиангеликалактона со стиролом проводили аналогично в присутствии эфирата трифторида бора.

Биодеградацию сополимеров в серой лесной почве изучали в стерильной камере, образцы полимера размером 5 мм и образцы тщательно высушенной серой лесной почвы объёмом 15 мл помещали в стеклянные пробирки объемом 45 мл. Пробирки герметично укупоривали силиконовыми пробками с возможностью микрокапельного полива и отбора газовой фазы. Увлажнение системы осуществлялось микрокапельным поливом стерильной синтетической питательной средой.

В процессе культивирования происходило постепенное замещение образца полимера на органический активный конгломерат с незначительными включениями фрагментов неразрушенного полимера. На водных вытяжках проводилась статистическая оценка токсичности продуктов распада полимеров на многокюветном культиваторе КВМ-05 на культурах инфузорий *Infusoria stilonichia mytilus (Ehrenberg)* и рачков дафний *Daphnia magna (Straus).*

Физико-химические свойства полимеров

На рис. 8 представлены зависимости выхода и средней молекулярной массы продуктов полимеризации смесей стирол-ангеликалактон и стирол-полиангеликалактон от содержания АЛ или ПАЛ в реакционной массе.

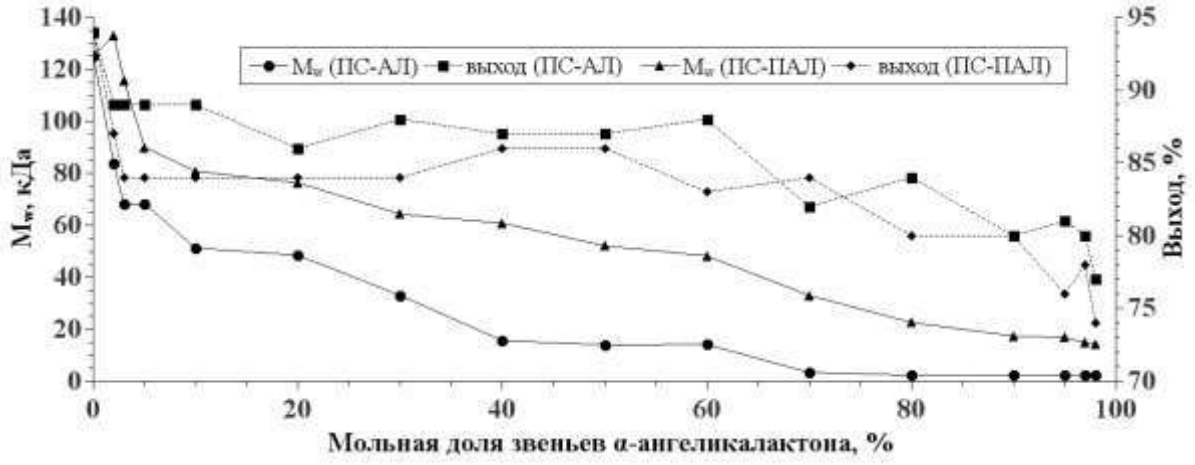


Рисунок 8 - Влияние состава смесей стирол-ангеликалактон и стирол-полиангеликалактон на выход и среднюю молекулярную массу получаемых сополимеров

Выход получаемых сополимеров снижался с 95 до 70-80 % при увеличении концентрации АЛ и ПАЛ в реакционной массе от нуля до 100 мол. %. В присутствии 3-60 % ангеликалактона выход сополимера систематически выше по сравнению с полимеризацией в присутствии ПАЛ, практически не зависит от концентрации АЛ и составляет 87-89 %. В области концентраций АЛ и ПАЛ более 60 % наблюдается постепенное снижение выхода сополимеров до 70-80 %.

Молекулярная масса полистирола, полученного радикальной полимеризацией стирола в изученных условиях, составила 125000±8000. Молекулярная масса сополимеров снижалась по мере увеличения доли ПАЛ и АЛ вплоть до 2500 в последнем случае. Сополимеры с ПАЛ имели более высокую молекулярную массу, и при концентрации последнего до 60 % она монотонно уменьшалась до 45000. Однако в области малых концентраций ПАЛ (около 5 %) сополимер имел большую молекулярную массу по сравнению с полистиролом.

Все полученные полимеры растворяются в смеси ДМСО и ДМФА с примесью уксусной кислоты. Растворимость сополимеров возрастает с увеличением доли АЛ или ПАЛ в их структуре, сополимеры ангеликалактона растворимы лучше сополимеров полиангеликалактона. Растворимость полимеров снижается в ряду:
ДМСО > ДМФА > Хлороформ > Ацетон, в ацетоне растворимы только сополимеры с содержанием лактона 95 и более мол. %.

Физико-механические характеристики изученных сополимеров и блок-сополимеров представлены в таблице 9. При переходе от полистирола к полиангеликалактону прочность на разрыв снижается вдвое, предел текучести - в полтора раза, а удлинение при разрыве увеличивается на два порядка. Водопоглощение полученных сополимеров возрастает в пределах от 0,4 до 1,89 % для сополимеров с ПАЛ, и 0,4 – 1,17 для сополимеров с αАЛ при снижении содержания стирола. Температура хрупкости получаемых полимеров находится в интервале от -38 до -48 °С и увеличивается с ростом содержания ангеликалактона в сополимерах.

Таким образом, увеличение содержания ПАЛ или αАЛ в исходной смеси приводит к увеличению гибкости макромолекул сополимеров, что оказывает влияние на температуру размягчения и физико-механические свойства синтезированных полимеров. Наибольшей прочностью обладает ПСт, а наилучшими эластическими свойствами – ПАЛ. Данные характеристики для сополимеров плавно изменяются соответственно составу. Следует отметить, что в области малых содержаний АЛ и ПАЛ (0 – 20 %) снижение прочностных показателей и рост водопоглощения сополимеров незначительны и находятся на уровне 10 %.

Таблица 9. Некоторые физико-механические характеристики блок-сополимеров и сополимеров стирола с ПАЛ и αАЛ, соответственно

Стирол, мол.%	σр, МПа (±4)		ε, % (±7%)		σт, МПа (±4)		А, МПа (±0,8)		Wo, % (±4%)	
	ПАЛ	αАЛ	ПАЛ	αАЛ	ПАЛ	αАЛ	ПАЛ	αАЛ	ПАЛ	αАЛ
100	38	38	1,23	1,23	29	29	0,87	0,87	0,4	0,4
80	37	37	12,5	12,36	26	26	1,00	0,99	0,48	0,47
60	33	33	120	118,20	20	20	1,23	1,21	0,58	0,57
40	28	27	490	478,98	21	21	1,65	1,61	0,72	0,70
20	23	22	608	580,64	20	19	2,43	2,32	1,23	1,17
0	21	-	625	-	18	-	2,82	-	1,82	-

ρ – плотность, $\sigma_р$ – разрушающее напряжение, ε – удлинение при разрыве, σт – предел текучести, А – работа адгезии, W_o – объёмное водопоглощение за 24 часа.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование сополимеризации

Типичная хроматограмма реакционной массы после отделения полученного полимера содержит следующие пики. В области от 5 до 9 мин находятся сигналы мономерных реагентов (стирол, α- и бета-ангеликалактоны), пики хроматограммы 18 и 26 мин принадлежат димеру и тримеру стирола. Масс-спектр пика хроматограммы 17,3 мин (молекулярная масса – интенсивность сигнала, %: 202-12, 187-5, 157-100, 143-40, 128-30, 115-25, 105-24, 91-26, 77-18) идентифицирован нами как продукт взаимодействия молекулы стирола с молекулой АЛ, возможно, 4-(фенилэтил)-5-метил-2(5Н)-фуранон.

Термохимическое исследование полимеров показывает, что малые добавки ангеликалактона в полистирол улучшают окислительную стабильность сополимера и не меняют его термостойкость.

Биодеградация полученных сополимеров в серой лесной почве

Биодеградацию образцов полимера размером около 5 мм проводили в серой лесной почве (рис. 9). В течение 28 недель образцы состава (Ст/ПАЛ) 98/2, 97/3, 95/5 и 90/10 мольных % разрушились практически полностью, до мельчайших вкраплений полимера в органическом конгломерате. Полистирол, немодифицированный ангеликалактоном, в этих условиях биодеградации не поддается.

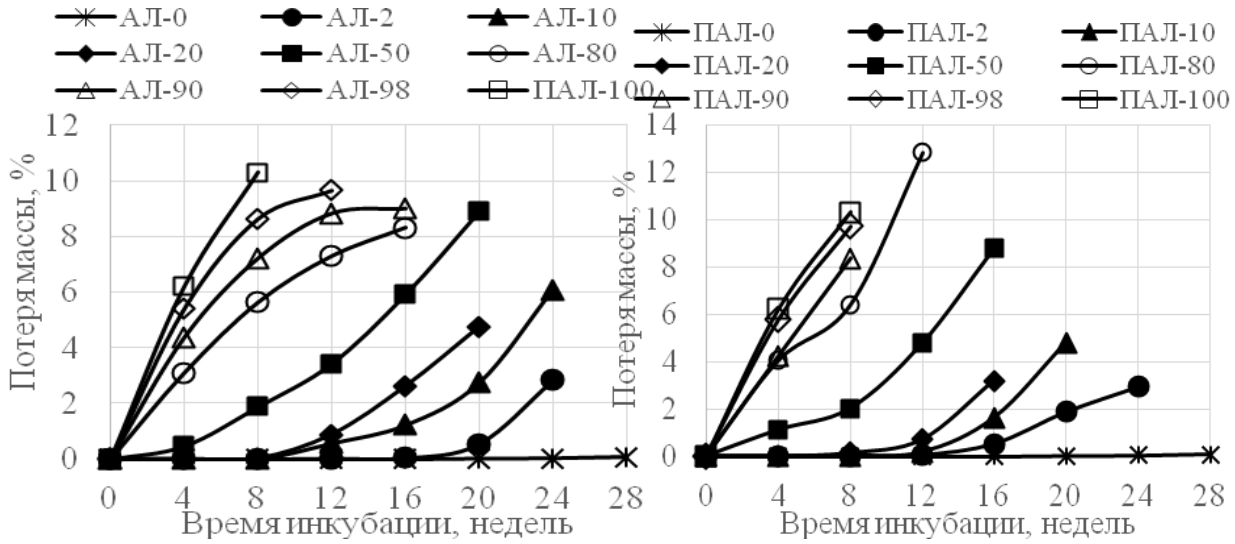


Рисунок 9 - Динамика потери массы образцов сополимеров ангеликалактон-стирол (слева) и полиангеликалактон-стирол (справа) в процессе биодеградации в серой лесной почве до механического разрушения

В целом блок–сополимеры PAL-St были менее стабильны, чем сополимеры AL–St в условиях биодеградации, и первые деградировали механически на четыре недели раньше, чем вторые (рис. 9). Это различие может быть вызвано значительным содержанием эфирных связей в PAL, полученном анионной полимеризацией, а также меньшим количеством этих связей в результате радикальной сополимеризации ангеликалактона и стирола.

Первая стадия биодеградации блок-сополимера наблюдалась весовым методом через четыре недели для образцов, содержащих 80-100 мас. % PAL (потеря массы 4-6 мас.%). Гомополимер стирола оказался значительно более стабильным в условиях биодеградации и потерял всего 0,02-0,07 мас. % своей массы через 20-28 недель процесса. Механическое разрушение сополимеров с высоким содержанием AL (≥ 50 мас.%) происходило после потери массы примерно на 10%. Сополимеры с низким содержанием AL (≤ 30 мас.%) подвергались механическому разрушению после потери массы 3-4%, и для этих сополимеров наблюдался 4-12-недельный индукционный период потери массы. Этот период индукции может быть связан с накоплением микроорганизмов, способных ассимилировать ангиалактонные структуры сополимеров.

Полученные нами ранее результаты по аэробному компостированию аналогичных продуктов позволяют сравнить эффективность биодеградации сополимеров ПАЛ-Стирол двумя методами, в почве и в компосте. Процессы компостирования вследствие значительно более высокой температуры (50-60 ºС) протекают быстрее по сравнению с биодеградацией в почве: блок-сополимер с содержанием ПАЛ 20% при компостировании разрушается полностью за 13 недель, а в почве на 20-й неделе механическое разрушение образца только начинается.

Произведен микробиологический анализ образцов разрушения сополимеров. Найдены микромицеты *Phanerochaete, Acremonium strictum, Aspergillius flavus, Aspergillius ochraceus, Aspergillius nidulans, Clonostachys rosea, Clonostachys solani, Fusarium solani, Mucor circinelloides, Mucor hiemalis, Penicillum chrysogenum, Penicillum cyclopium, Thrichoderma harzianum, Thrichoderma viride, Ulocladium botrytis, Umbellopsis romanianys.*

Согласно принятым методикам проведена статистическая оценка токсичности водных вытяжек продуктов биодеструкции сополимеров стирол-ПАЛ. Водные вытяжки из массы культивирования сополимеров по показателю статистической гибели не показали токсического эффекта (таблица 10).

Таблица. 10. Статистическая оценка токсичности продуктов биодеградации

Ст/ПАЛ	Инфузории				Дафнии			
	n, образцы	СГ, образцы	СтГ, %	Гк, %	n	СГ, образцы	СтГ, %	Гк, %
98/2	64	8	1,71-2,34	1,46	64	5	0,60-0,78	0,52
97/3	64	9	1,83-2,00		64	12	0,66-1,10	
95/5	64	4	1,34-2,20		64	5	0,56-0,92	
90/10	64	7	1,70-2,00		64	7	0,64-0,98	

n – число повторений; СГ – число образцов с массовой спонтанной гибелью; СтГ – статистическая гибель; $Г_к$ – гибель в контрольном растворе.

Методом радикальной сополимеризации стирола с α-ангеликалактоном и полиангеликалактоном получены серии сополимеров и блок-сополимеров с различным соотношением мономерных звеньев. Увеличение доли звеньев стирола в сополимерах приводит к повышению прочностных свойств и увеличению хрупкости, а повышение доли звеньев АЛ (ПАЛ) увеличивает эластичность получаемых материалов. Малые добавки ангеликалактона в полистирол улучшают окислительную стабильность сополимера и не меняют его термостойкость.

Показано, что в процессе инкубации образцов блок-сополимеров в почве, происходит сукцессия почвенных микроорганизмов на поверхности образцов. Под действием ферментных систем микроорганизмов инкубированные образцы блок-сополимеров практически полностью разрушаются в течение 28 недель. Получаемые водорастворимые продукты биодеградации статистически не обладают токсическим действием.

Проведенное исследование показывает, что блок-сополимер стирол – полиангеликалактон (95:5) полностью биодеградирует в серой лесной почве в течение 28 недель и обладает физико – механическими свойствами, соответствующими требованиям стандарта на полистирол общего назначения.

Можно отметить две основные проблемы биодеградации полимеров. Первая - механическое разрушение макрообразцов, а вторая – минерализация микропластика вплоть до CO_2 и H_2O. Полученные результаты показывают, что модификация полистирола ангеликалактоном или полиангеликалактоном, как минимум, позволяет решить первую задачу без ухудшения свойств сополимеров.

Раздел 7. Исследование роли двойного электрического слоя (ДЭС) в процессах гидролиза углеводов на твёрдых кислотных катализаторах
Ответственный исполнитель к.х.н. Н.В. Тарабанько

Твёрдые нерастворимые кислотные катализаторы привлекают большое внимание исследователей благодаря лёгкости их отделения от продуктов реакции по сравнению с растворёнными кислотами. Особое внимание уделяется процессам в среде воды – доступного и безопасного растворителя [45]. Образование двойного электрического слоя (ДЭС) из-за диссоциации поверхностных кислотных групп в воде – хорошо известное явление (например, ответственное за ионную селективность ионитовых мембран [46]), но на возможную роль катализа ионами ДЭС твёрдых электролитов до недавнего времени не обращали внимания. Ранее в нашем теоретическом исследовании возможной роли ДЭС в гидролизе твёрдой целлюлозы с помощью твёрдых кислотных катализаторов было показано, что протоны в диффузном слое могут достигать достаточной концентрации для гидролиза (порядка 0,1 моль/л на расстоянии около 1 нм от поверхности катализатора). Кроме того, диффузные протоны протонируют целлюлозу, что вызывает её электростатическое притяжение к полианиону кислоты (Рис. 10) [47]. Последний эффект подтверждается литературными данными о том, что сульфоугли (в отличие от слабо диссоциирующих окисленных углей) не требуют сильного перемешивания для достижения высокой

активности [48]. Полученные результаты указывают на перспективность дальнейшего развития теории катализа с участием ДЭС.

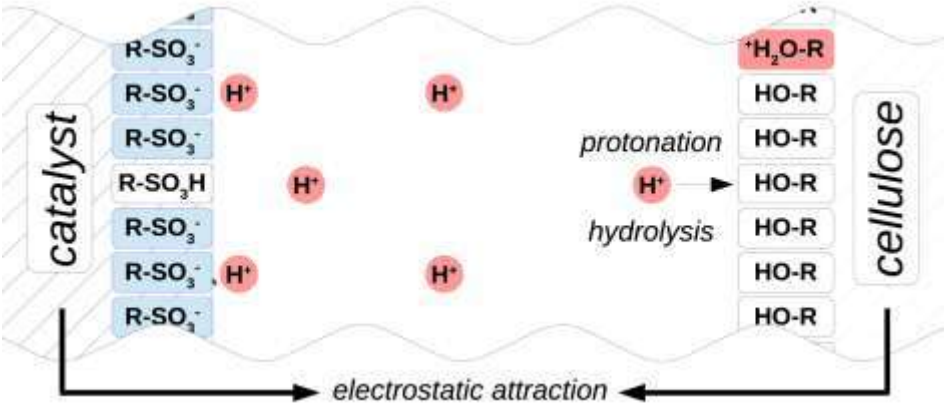


Рисунок 10 - Схема гидролиза твердой целлюлозы на твердом кислотном катализаторе с участием диффузного электрического слоя. Протоны катализатора образуют диффузный слой и атакуют целлюлозу. Протонированная целлюлоза притягивается к полианиону катализатора

Описанное взаимодействие между твёрдой кислотой и целлюлозой происходит только у внешней поверхности зерна катализатора. Однако многие каталитические реакции протекают с участием растворённых реагентов, а эффективный гетерогенный катализатор должен обладать развитой поверхностью и пористой структурой. С одной стороны, имеется интерес распространить идею о катализе с участием диффузного слоя (показавшую свою продуктивность в отношении твёрдой целлюлозы в предыдущей работе [49]) на реакции с растворимыми субстратами. С другой стороны, наличие внутреннего объёма вблизи внешней поверхности зерна катализатора открывает возможность для перемещения протонов между диффузным слоем пор (или объёмом геля) и диффузным слоем у внешней границы зерна, а конфигурация внешнего диффузного слоя играет важную роль при гидролизе целлюлозы, чьи частицы неспособны проникнуть во внутренний объём катализатора.

Таким образом, проведенные в 2020 г. исследования были направлены на моделирование диффузных слоёв, возникающих во внутреннем объёме зёрен твёрдых кислотных катализаторов. В частности, были рассмотрены модели бесконечно длинной цилиндрической поры и гелеобразного электролита.

Гелеобразный электролит рассматривается как набор жёстко зафиксированных в пространстве кислотных групп и их анионов, находящихся в равновесии диссоциации с протонами, которые распределяются в пространстве в соответствии со статистикой Пуассона-Больцмана. Схематическое представление использованных моделей приведено на Рис.11.

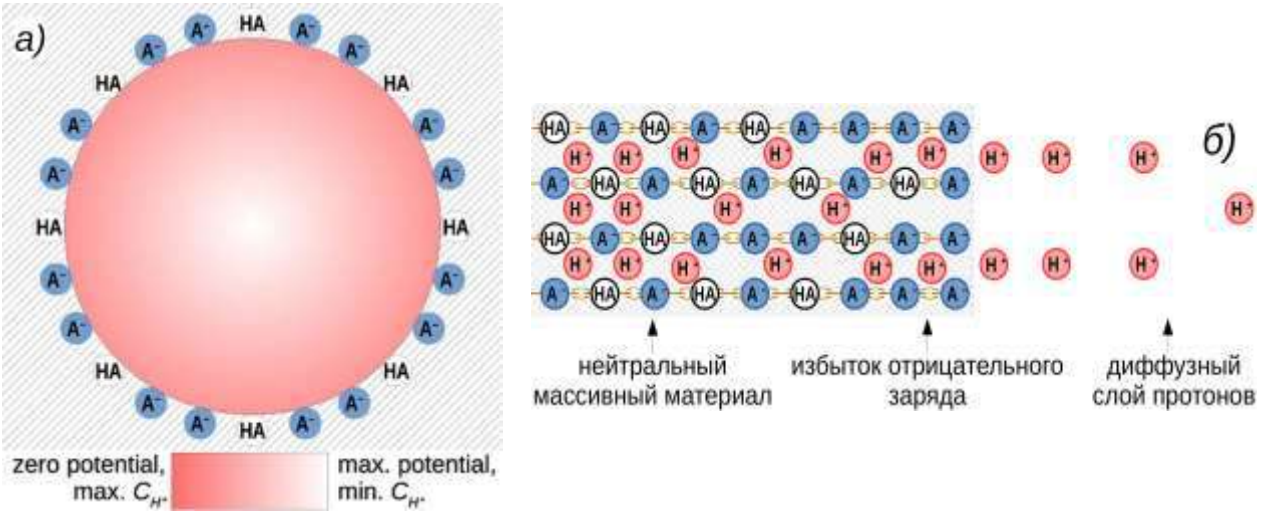


Рисунок 11 - Схематическое представление моделей внутреннего объёма твёрдой кислоты: а) поперечное сечение бесконечной цилиндрической поры, б) гелеобразная кислота вблизи её плоской поверхности. HA – нейтральные кислотные группы, A− – анион кислотной группы, H^+ – протон, $C_H{}^+$ – концентрация протонов во внутреннем объёме поры

Предложенная модель цилиндрической поры прогнозирует практически полную диссоциацию сильнокислых групп (сульфоновые кислоты). Данный результат согласуется с литературными спектрометрическими данными о полной диссоциации в гидратированной сульфокислотной мембране типа Nafion [49] . В связи с этим возникает интересный фундаментальный вопрос для катализа твёрдыми сильными кислотами в воде: возможна ли вообще в такой ситуации реакция на поверхности твёрдого катализатора с адсорбированным субстратом, если на поверхности нет ассоциированных протонов? Иными словами, протекают ли каталитические реакции целиком в диффузном слое? Можно также отметить, что вычисленная концентрация протонов у сильнокислой поверхности поры близка к концентрации фонового раствора серной кислоты, при которой нарушается катионная селективность мембраны типа Nafion в опытах по электроосмосу (литературные данные [[50]]). Мы полагаем, что это вызвано подавлением диссоциации поверхностных кислых групп при повышении фоновой концентрации протонов и соответствующим снижением плотности отрицательного заряда на поверхности пор, которая и обеспечивает ионную селективность.

На рис. 12 представлены рассчитанные зависимости концентрации протонов в диффузном слое от расстояния от поверхности в случае сильнокислых твёрдых кислот для разных рассмотренных в работе типов поверхности. Плотность размещения кислых групп на непроницаемых поверхностях подобрана так, чтобы совпасть с величиной, получаемой на поверхностном срезе кубической решётки, содержащей заданную объёмную концентрацию кислых групп в геле. Видно, что концентрация протонов возле внешней поверхности геля в несколько раз ниже, чем в случае непроницаемой твёрдой поверхности. Это демонстрирует, что протоны склонны мигрировать вглубь геля.

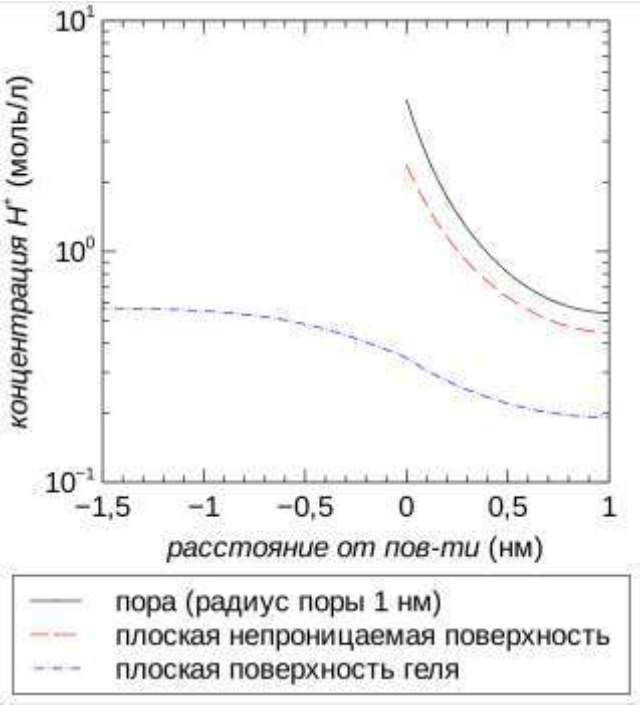


Рисунок 12 - Сравнение рассчитанных профилей концентрации протонов в диффузном слое внутри цилиндрической поры, возле плоской непроницаемой поверхности твердой кислоты и для гелеобразной кислоты с плоской поверхностью. Отрицательные расстояния соответствуют внутреннему объему геля. Кислотность функциональных групп pK −1 (сульфоновые кислоты). Для непроницаемых поверхностей концентрация кислых центров 0,86 мкмоль/м^2. В геле концентрация кислотных центров 3,8 моль/л

Этот результат является важным с точки зрения гидролиза целлюлозы, поскольку взаимодействие между твёрдыми катализатором и субстратом возможно только около внешней поверхности катализатора. Таким образом, применение гелеобразных кислот для гидролиза целлюлозы представляется нецелесообразным.

Заключение

В результате проведенных исследований изучено влияние состава водно-этанольных растворов на выход проантоцианидинов из коры сосны обыкновенной (*Pínus sylvéstris L.*). Установлено, что содержащиеся в коре смолистые вещества не оказывают существенного влияния на выход проантоцианидинов. Показано, что оптимальная концентрация этанола в растворе, при которой достигается максимальный выход проантоцианидинов до 0,64%, составляет 15-20%. Методами УФ-, ИК- и ^{13}С ЯМР-спектроскопии установлено, что проантоцианидины состоят из проантоцианидина и дельфинидина в близких концентрациях. Установлено, что выделенные из коры сосны обыкновенной (*Pínus sylvéstris L.*) проантоцианидины, в отличие от других видов сосен, описанных в литературе, содержат остатки галловой кислоты, что может повышать их антирадикальную активность.

Получены данные о влиянии температуры предварительной карбонизации коры сосны на развитие пористой структуры и сорбционных свойств пористых материалов, синтезированных методом термощелочной активации в присутствии КОН. Установлено, что предварительная карбонизация увеличивает выход ПУМ в 11-17 раз

по сравнению с исходной некарбонизованной корой сосны. Наибольшей удельной поверхностью (1655,2 $м^2$/г) и объемом пор (0,78 $см^3$/г) обладает ПУМ полученный карбонизацией коры сосны при 400 °С.

Установлена корреляция сорбции низкомолекулярных токсинов (НМТ) с объемом микропор шириной 0,73–2,0 нм (R2 = 0,964) и среднемолекулярных токсинов (СМТ) с объемом микропор шириной 0,84–3,0 нм (R^2 = 0,995), присутствующих в ПУМ. Показано, что максимальную сорбционную емкостью по НМТ и СМТ (1,57 г/г и 0,70 г/г соответственно) демонстрирует пористый материал на основе карбонизата, полученного при 400 °С, что в 1,4 и 2,7 раза превышает аналогичные показатели, определенные для промышленного активного угля медицинского назначения.

Показана возможность замены таннинов квербахо на более доступные экстрактивные вещества из коры сосны (конденсированные танины, лигнин) в синтезе таннин-формальдегидных и таннин-фурфуриловых органических полимерных гелей.

Установлено, что варьирование природы и соотношения полифенолов и сшивающего агента на стадии синтеза органического геля, позволяет регулировать пористую структуру углеродных ксерогелей и влиять на их термические и адсорбционные свойства. Высокая термо- и огнестойкость таннин-формальдегидных ксерогелей открывает потенциальные возможности для их применения в качестве термоизоляционных материалов с огнезащитными свойствами.

Разработан способ получения органоминерального удобрения на основе коры сосны, содержащего мочевину и дигидрофосфат калия, с повышенной водостойкостью. Выявлена способность удобрения к медленному удалению азота, фосфора и калия водой в течение длительного времени. После обработки удобрения водой при комнатной температуре в течение 15 суток из него удаляется не более 54,4 % азота, 74,3 % фосфора и 57,7 % калия (% от их исходного содержания), что обеспечивает эффект их пролонгированного действия. Установлено ростостимулирующее действие разработанного органоминерального удобрения на основе коры сосны.

В результате проведенных исследований разработана комплексная схема переработки коры сосны, включающая экстракционное извлечение биологически активных веществ и получение из проэкстрагированной коры пористых углеродных материалов и органоминерального удобрения пролонгированного действия.

Методом радикальной сополимеризации стирола с α-ангеликалактоном и полиангеликалактоном получены серии сополимеров и блок-сополимеров с различным соотношением мономерных звеньев. Увеличение доли звеньев стирола в сополимерах приводит к повышению прочностных свойств и увеличению хрупкости, а повышение доли звеньев АЛ (ПАЛ) увеличивает эластичность получаемых материалов. Малые добавки ангеликалактона в полистирол улучшают окислительную стабильность сополимера и не меняют его термостойкость.

Показано, что в процессе инкубации образцов блок-сополимеров в почве, происходит сукцессия почвенных микроорганизмов на поверхности образцов. Под

действием ферментных систем микроорганизмов инкубированные образцы блок-сополимеров практически полностью разрушаются в течение 28 недель. Получаемые водорастворимые продукты биодеградации статистически не обладают токсическим действием.

Теоретическое исследование роли двойного электрического слоя в процессах гидролиза углеводов на твёрдых кислотных катализаторах, имеющих цилиндрические поры, а также возле внешней поверхности гелеобразной твердой кислоты показало, что для твердого сульфированного катализатора с жесткой поверхностью (например, сульфированный уголь) концентрация протонов вблизи поверхности высокая, тогда как для гелеобразного катализатора (например, Nafion) низкая. Это объясняет имеющиеся в литературе экспериментальные данные об активности указанных твердых кислотных катализаторов в гидролизе целлюлозы.

Список использованной литературы

[1]. Sprygin V.G., Kushnerova N.F. A method for evaluation and standardization of oligomeric proanthocyanidin complexes isolated from various raw plant materials // Pharm. Chem. J. 2002. Vol. 36. N3. Pp. 139–143. DOI: 10.1023/A:1019682311646

[2]. Chang Q., Zhu M., Zuo Z., Chow M., Ho W.K.K. High-performance liquid chromatographic method for simultaneous determination of Hawthorn active components in rat plasma // J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl. 2001. Vol. 760. N2. Pp. 227–235. DOI: 10.1016/S0378-4347(01)00273-0.

[3]. Kim S.H., Kang K.W., Kim K.W., Kim N.D. Procyanidins in crataegus extract evoke endothelium-dependent vaso-relaxation in rat aorta // Life Sciences. 2000. Vol. 67. N2. Pp. 121–131. DOI: 10.1016/S0024-3205(00)00608-1.

[4]. Sprygin V.G., Kushnerova N.F. Cranberry: a new source of oligomeric proanthocyanidins // Pharm. Chem. J. 2004. Vol. 38. N2. Pp. 100–104. DOI:10.1023/B:PHAC.0000032489.09856.52

[5]. Ku C.S., Mun S.P. Characterization of proanthocyanidin in hot water extract isolated from Pinus radiata bark // Wood Sci. Technol. 2007. Vol. 41. N3. Pp. 235–247. DOI: 10.1007/s00226-006-0103-8.

[6]. Yazaki Y. Utilization of flavonoid compounds from bark and wood: a review // Nat. Prod. Commun. 2015. Vol. 10. N3. Pp. 513–520. DOI: 10.1177/1934578X1501000333.

[7]. Патент №2375070 (РФ). Способ получения проантоцианидинов из коры сосны обыкновенной / В.А. Левданский, А.И. Бутылкина, А.В. Левданский, Б.Н. Кузнецов. 2009.

[8]. Дейнеко И.П., Фаустова Н.М. Элементный и групповой химический состав коры и древесины осины // Хим. растит. сырья. 2015. №1. С. 51–62. DOI: 10.14258/jcprm.201501461

[9]. Fu C., Yang D., Peh W.Y.E., Lai S., Feng X., Yang H. Structure and antioxidant activities of proanthocyanidins from Elephant apple (Dillenia indica Linn.) // J Food Sci. 2015. Vol. 80. N10. Pp. C2191–C2199. DOI: 10.1111/1750-3841.13005. (18).

[10]. Plumb G.W., De Pascual-Teresa S., Santos-Buelga C., Cheynier V., Williamson G. Antioxidant properties of catechins and proanthocyanidins: effect of polymerisation, galloylation and glycosylation // Free Radical Research. 1998. Vol. 29. N4. Pp. 351–358. DOI: 10.1080/10715769800300391.

[11]. Diouf P.N., Tibirna C.M., García-Pérez M.-E., Royer M., Dubé P., Stevanovic T. Structural elucidation of condensed tannin from Picea mariana bark // JBNB. 2013. Vol. 4. N3A. Pp. 1–8. DOI: 10.4236/jbnb.2013.43A001.

[12]. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Иванов И.П., Веприкова Е.В., Иванченко Н.М. Методы получения пористых материалов из лигнина и древесной коры (обзор) // Журнал сибирского федерального университета. Химия.– 2015.–Т. 8.– № 2.– С 232–255.

[13]. Zoltan Pasztory, Ildiko Ronyecz Mohacsine, Galina Gorbacheva, Zoltan Borcsok. The utilization of tree bark // BioResources.– 2016.– V.11.– No 3.– P. 7859–7888.

[14] Веприкова Е.В., Иванов И.П., Чесноков Н. В., Кузнецов Б.Н. Влияние пористой структуры углеродных сорбентов из лигнина древесины пихты на сорбцию органических веществ различной природы // Журнал сибирского федерального университета. Химия.– 2018.– Т. 11.– № 4.– С 488–499.

[15]. Mohammed Danish, Rokiah Hashim, M.N. Mohamad Ibrahim, Mohd Rafatullah. Tanweer Ahmad. Otham Sulaiman. Characterization of Acacia Mangium wood based activated carbons prepared in presence of basic activating agents // BioResources.– 2011.– V.6.– No 3.– P. 3019–3033.

[16]. Virpi Siipola, TarjaTamminen, Anssi Kalli, Riikka Lahti, Henrik Romar, Kimmo Rasa, Riikka Keskinen, Jari Hyvaluoma, Markus Hannuba, Hanne Wikberg. Effects of biomass type, carbonization process and activated method on the properties of bio-based activated carbons // BioResources.– 2018.– V.13.– No 3.– P. 5976-6002.

[17]. Du A.; Zhou B.; Zhang Z.H., Shen J. A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel // Materials.– 2013.– V. 6.– P. 941–968.

[18]. .Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of aerogels and their applications// Chem. Rev.– 2002.– V. 102.– P. 4243–4265.

[19]. Chen H.B., Hollinger E., Wang Y.Z., Schiraldi D.A. Facile fabrication of poly(vinyl alcohol) gels and derivative aerogels // Polymer.– 2014.– V. 55.– P. 380–384.

[20]. Moreno-Castilla C., Maldonado-Hodar F. J. Carbon aerogels for catalysis applications: an overview // Carbon.– 2005.– V. 43.– No 3.– P. 455–465.

[21]. Celzard A., Fierro V., Amaral-Labat G. Adsorption by carbon gels. In: Tascon JMD, ed. Novel carbon adsorbents. Oxford: Elsevier, 2012.–P. 207–244.

[22]. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Stein N., Boulange C., Pizzi A., Celzard A. Pore structure and electrochemical performances of tannin-based carbon cryogels // Biomass Bioenergy.– 2012.– V. 39.– P. 274–282.

[23]. Rey-Raap N., Arenillas A., Menendez J.A. Carbon gels and their applications: a review of patents, in Submicron Porous Materials, ed. by P. Benotti. New York: Springer, 2017.– P. 25–52.

[24]. Li J., Wang X., Huang Q., Gamboa S., Sebastian P.J. Studies on preparation and performances of carbon aerogel electrodes for the application of supercapacitor // J Power Source.– 2006.– V. 158.–1.– P. 784–788.

[25]. Koebel M., Rigacci A., Achard P. Aerogel-based thermal superinsulation: An overview // J. Sol-Gel Sci. Technol.– 2012.– V. 63.– P. 315–339.

[26]. Szczurek A., Amaral-Labat G., Fierra V., Pizzi A., Celzar A. The use of tannin to prepare carbon gels. Part II. Carbon cryogels // Carbon. 2011. Vol. 49. P. 2785–2794. DOI:10.1016/j.carbon.2011.03.005

[27]. Grishechko L. I., Amaral-Labat G., Fierro V., Szczurek A., Kuznetsov B. N., Celzard A. // Biosourced, highly porous, carbon xerogels // Microspheres. RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 65698 – 65708. DOI: 10.1039/c6ra09462g

[28]. Amaral-Labat G, Szczurek A, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Systematic studies of tannin – formaldehyde aerogels: preparation and properties // Sci Technol Adv Mater. 2013. Vol. 14. 015001(13p). doi:10.1088/1468-6996/14/1/015001

[29]. Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Stauber M., Celzard A. A new method for preparing tanninbased foams // Ind. Crops Prod. 2014. Vol. 54. P. 40–53. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.012

[30]. Grishechko L.I., Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Kuznetsov B.N., Pizzi A., Celzard A. New tannin-lignin aerogels // Industrial Crops and Products. 2013. Vol. 41. P. 347-355. http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.052.

[31]. Chen F, Xu M, Wang L, Li J. Preparation and characterization of organic aerogels by the lignin–resorcinol–formaldehyde copolymer. BioResources. 2011. Vol. 6. N. 2. P. 1262–72.

[32]. Mikova N. M., Levdanskiy V. A., Skwortsova G. P., Zhizhaev A. M., Lutoshkin M. A., Chesnokov N. V., Kuznetsov B. N. Structure and properties of organic xerogels derived from tannins and ethanol lignins of the Siberian fir // Biomass Conversion and Biorefinery. 2020. https://doi.org/10.1007/s13399-019-00561-8

[33]. Pekala R. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. J Mater Sci 1989. V. 24. P. 3221–3227.

[34]. Wu D. and Fu R. Fabrication and physical properties of organic and carbon aerogel derived from phenol and furfural. J. Porous Materials. 2005. Vol. 12. P. 311–316.

[35] Sheikh Ali Ahmed, Jong In Kim, Kyung Mi Park, Su Kyoung Chun. Ammonium nitrate-impregnated woodchips: a slow-release fertilizer for plants // J. Wood Science.– 2011.– V. 57.– P. 295–301.

[36]. Chang Tian, Xuan Zhou, Quang Liu, Jian-wei Peng, Wen-ming Wang, Zhan-hua Zhang, Yong Yang, hai-xing Song, Chan-yun Quan. Effects of a controlled-release fertilizer on yield, nutrient uptake and fertilizer usage efficiency in early ripening rapeseed (Brassica napus L.) // Journal of Zhejiang University – SCIENCE B (Biomedicine&Biotechnology).– 2016. –V. 17.– No10.– P. 775–786.

[37]. Trenkel M.E. Slow- and Controlled – release and stabilized Fertilizers: An option for Ebhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. Second edition. Paris: IFA, 2010.– 160 p.

[38]. Патент 2629264 (РФ). Способ получения органоминеральных удобрений на основе коры березы / Веприкова Е.В., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. // БИ. 2017. № 25.

[39]. Веприкова Е.В., Иванов И.П., Королькова И.В., Чесноков Н.В. Получение и свойства органо-минерального удобрения пролонгированного действия на основе коры пихты // Химия растительного сырья. 2020. № 2. С. 373-380.

[40]. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Соколенко В.А., Черняк М.Ю. Исследование полимеризации α-ангеликалактона // Химия растительного сырья. 2006. № 2. С. 37-41.

[41]. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л. Новые биоразлагаемые полимеры на основе α-ангеликалактона // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. № 3. С. 395-403.

[42]. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L. New Environmentally Benign Polymers Produced by Copolymerization with α-Angelicalactone // Macromolecular Symposia, 2015, V.354, Is.1, pp. 367–373. DOI: 10.1002/masy.201400108.

[43]. Фомин, В.А., Гузеев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. – 2001. – № 2. – С. 42–46.

[44]. Kaygorodov K.L., Tarabanko V.E., Smirnova M.A., Tarabanko N., Malyar Yu.N., Voronchikhin V.D. Emulsion copolymerization of polyangelicalactone with styrene // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2 (2019 12) p. 261-268.

[45]. Liu F., Huang K., Zheng A., Xiao FS, Dai S. Hydrophobic Solid Acids and Their Catalytic Applications in Green and Sustainable Chemistry // ACS Catalysis, 2018, Vol. 8, iss. 1, p. 372-391.

[46]. Faucher S., Aluru N., Bazant M.Z., Blankschtein D., Brozena A.H., et al. Critical Knowledge Gaps in Mass Transport through Single-Digit Nanopores: A Review and Perspective //J. Phys. Chem. C. 2019. Vol. 123, iss. 35, p. 21309-21326. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02178

[47]. Tarabanko N., Tarabanko V.E., Kukhtetskiy S.V., Taran O.P. Electrical Double Layer as a Model of Interaction between Cellulose and Solid Acid Catalysts of Hydrolysis //ChemPhysChem. 2019. Vol. 20, iss. 5, p. 706-718. DOI: 10.1002/cphc.201801160

[48]. Onda A., Ochi T., Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts // Green Chem. 2008. Vol. 10, iss. 10, p. 1033-1037. DOI: 10.1039/B808471H

[49]. Iwamoto R., Oguro K., Sato M., Iseki Y. Water in Perfluorinated Sulfonic Acid Nafion Membranes //J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106, iss. 28, p. 6973-6979. DOI: 10.1021/jp013709g.

[50]. Ceynowa J. Electro osmosis in the system ion-exchange membrane – sulphuric acid solution //Angew. Makromol. Chem. 1983. Vol. 116, p. 165-174. DOI: 10.1002/apmc.1983.051160113.

<u>Программа ФНИ, пункт V.46</u> Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами

<u>Программа СО РАН V.46.4</u> Развитие физико-химических основ глубокой переработки возобновляемого органического сырья, включая древесину, торф и сапропели, в востребованные химические вещества и функциональные материалы

<u>Проект V.46.4.3</u> Комплексная переработка возобновляемого органического сырья, включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды

№ гос.рег. АААА-А17-117021310218-7
ИС НИР Минобрнауки РФ 0356-2019-0035
№ ИКРБС 221021900146-0

Научный руководитель проекта: д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

Комплексная химическая переработка древесного сырья с получением продуктов с высокой добавленной стоимостью является актуальной задачей с учетом приоритетов научно-технологического развития РФ. Древесина относится к возобновляемому сырью с неисчерпаемым потенциалом получения широкого спектра ценных химических продуктов их основных компонентов её биомассы: целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина.

Лиственная древесина, по сравнению с хвойной, особенно богата гемицеллюлозами, их содержание в древесине березы достигает 30 мас.% [1]. Поэтому экономически целесообразно на первом этапе комплексной переработки древесины березы выделять гемицеллюлозную составляющую, которая представлена таким полисахаридом как ксилан. Ксилан используется для получения ксилозы и других востребованных продуктов.

Перспективным методом химической переработки древесины является высокотемпературная экстракция этанолом с получением целлюлозы и органосольвентного лигнина [2]. Химическая переработка целлюлозы позволяет получать на её основе ценные химические вещества, в частности левулиновую кислоту, широко используемую в фармацевтике и органическом синтезе [3]. Органосольвентные лигнины считаются более чистыми, чем технические с относительно небольшой молекулярной массой и достаточно узким молекулярно-массовым распределением [4]. Эти лигнины хорошо растворяются в органических растворителях, и не содержат серу и другие неорганические компоненты, что позволяет осуществлять их каталитическую деполимеризацию в мономерные фенольные и ароматические соединения в среде алифатических спиртов,

находящихся в сверхкритическом состоянии в присутствии твердых бифункциональных катализаторов [5,6]. В процессе деполимеризации спирты растворяют, алкилируют и восстанавливают промежуточные продукты термической фрагментации лигнина, повышая выход мономерных продуктов [7-9].

Объектом исследования является древесина и кора березы, продукты, полученные при их комплексной химической переработке.

Цель работы – разработка оптимизированных процессов фракционирования основных компонентов биомассы березы с получением востребованных химических продуктов – ксилана, ксилозы, левулиновой кислоты, производных бетулина, энтеросорбентов. Изучение закономерностей и установление состава и строения продуктов, образующихся при термокаталитической деполимеризации биомассы березы в среде сверхкритических флюидов и в восстановительной среде.

В ходе выполнения НИР получены следующие научные результаты:

Установлены оптимальные условия осуществления основных стадий процессов щелочной экстракции древесины березы с получением ксилана и лигноцеллюлозного продукта, гидролиза ксилана до ксилозы на твердом кислотном катализаторе, экстракции лигноцеллюлозного продукта этанолом с получением этаноллигнина и целлюлозы, кислотно-каталитической конверсии целлюлозы в левулиновую кислоту, водно-щелочной обработки этаноллигнина с получением энтеросорбентов.

Разработаны новые экологически безопасные методы получения производных бетулина и энтеросорбентов из коры березы. Впервые путем сплавления выделенного из бересты бетулина с коричной, янтарной и п-бромбензойной кислотами при температурах 220-250 °С получены с выходом 80-90 % сложные эфиры бетулина: 3,28-дициннамат бетулина, 3,28-дисукцинат бетулина и 28-*n*-бромбензоат бетулина. Путем нанесения биологически активного бетулина на пористую подложку из луба коры березы получены эффективные энтеросорбенты для лечения и профилактики желудочно-кишечных инфекций.

Установлено влияние предгидролиза древесины березы, осуществляемого с целью удаления гемицеллюлоз, на выход и состав продуктов ее гидрирования и терморастворения в среде сверхкритического этанола в присутствии бифункционального катализатора Ru/C. Показано, что удаление гемицеллюлоз из древесины позволяет получить в последующем процессе каталитического гидрирования твердый продукт с высоким содержанием целлюлозы (до 95 мас.%) и алкилзамещенные метоксифенолы.

В процессе гидрирования этаноллигнина березы в среде сверхкритического этанола при 300°С наиболее высокий выход жидких продуктов (до 76,7 мас.%), обогащенных метоксифенолами достигается в присутствии бифункционального катализатора Pt/ZrO_2.

В результате проведенных исследований разработаны новые процессы экстракционно-каталитического фракционирования биомассы березы на химические продукты, востребованные в химической и пищевой промышленности, медицине ветеринарии.

Проект выполнялся с 2017 по 2020 год. Настоящий годовой отчет является заключительным по тематике проекта. По результатам опубликовано в целом по проекту в соответствии с государственным заданием 62 статьи, из них 51 в журналах, реферируемых в WoS, получено 8 патентов на изобретение; в 2020 году опубликовано 17 статей, получен патент на изобретение, представлены доклады на 5 конференциях.

Результаты и обсуждение

Раздел 1. Создание фундаментальных основ процессов комплексной переработки биомассы березы с получением наноцеллюлоз и функциональных полимеров на основе сульфатированных полисахаридов и лигнина, производных бетулина и других ценных продуктов на базе интеграции каталитических и экстракционных методов

Ответственный исполнитель к.т.н. И.Г.Судакова

Предложен процесс комплексной переработки древесины березы, основанный на использовании экологически безопасных методов щелочной экстракции ксилана и водно-этанольной экстракции лигнина (рисунок 1).

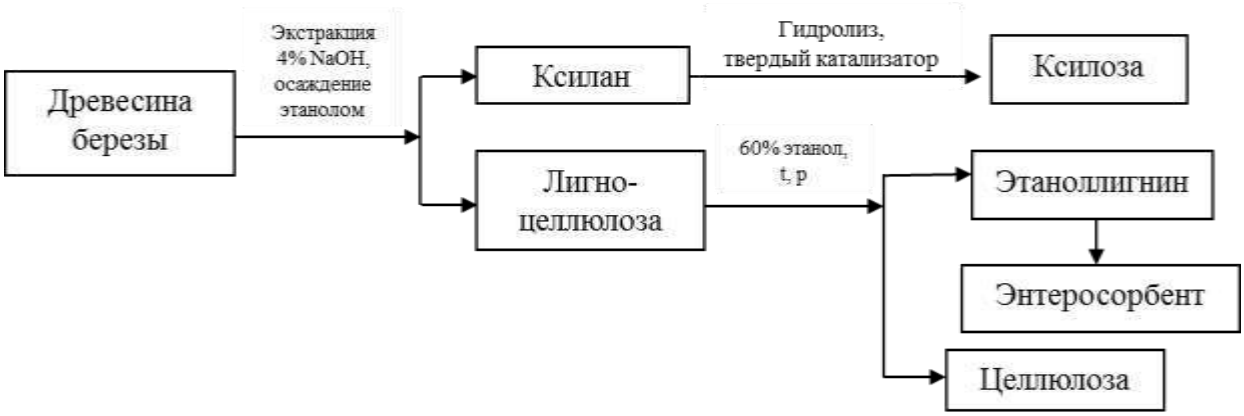


Рисунок 1 - Схема переработки древесины березы с получением ксилана, целлюлозы и энтеросорбента

В оптимальных условиях экстракции ксилана (концентрация NaOH 4 мас.%, температура 25 °С, продолжительность 6 ч.) получен чистый кисланс выходом 23 % от массы древесины (82,4 % от содержания гемицеллюлоз в древесине).

Изучено влияние температуры и продолжительности водно-этанольной экстракции лигноцеллюлозного продукта на выход этаноллигнина, а также на выход и состав целлюлозного продукта. Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке 2. При увеличении продолжительности процесса от 3 до 5 часов выход этаноллигнина возрастает от 9,9 до 13,7 мас.% при температуре экстракции 150 ºС и от 15,8 до 16,8 мас.% при температуре 190 ºС. Максимальный выход этаноллигнина наблюдается при 210 ºС (17,1 мас.%) и продолжительности процесса 3 часа (рисунок 2А).

При температуре процесса 190°С получен целлюлозный продукт с высоким содержанием целлюлозы (93,3 мас.%) и низким содержанием остаточного лигнина (3,4 мас.%). При температуре экстракции 210°С получен этаноллигнин с

максимальным выходом, но при этом происходит снижение выхода целлюлозного продукта (рисунок 2Б).

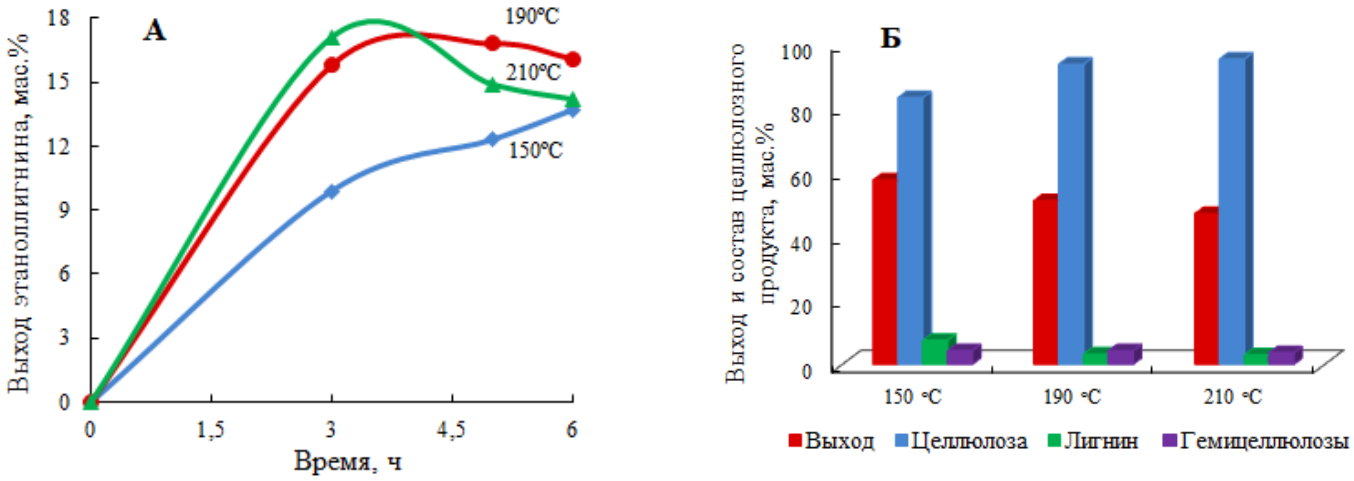


Рисунок 2 - Влияние температуры и времени на выход этаноллигнина (А) и влияние температуры при продолжительности экстракции 5 ч. на выход и состав целлюлозного продукта (Б)

Для определения оптимальных условий водно-этанольной экстракции лигноцеллюлозного продукта, обеспечивающих максимальный выход этаноллигнина и целлюлозного продукта с низким содержанием остаточного лигнина проведена математическая оптимизация данного процесса.

Математическую оптимизацию проводили с использованием пакета прикладных программ Statgraphics [10]. В качестве независимых параметров были выбраны следующие факторы: X_1–продолжительность экстракции, ч; X_2–температура процесса экстракции, ºС. Для оптимизации выбраны следующие выходные параметры: Y_1 - выход этаноллигнина, мас.%; Y_2 - содержание целлюлозы в целлюлозном продукте, мас.%; Y_3 - содержание остаточного лигнина в целлюлозном продукте, мас.%.

Оптимизация проводилась с использованием обобщенного параметра *Wa*, который рассчитывался согласно [10].

Дисперсионный анализ показал, что влияние обоих факторов X_1 и X_2 на обобщенный параметр оптимизации является статистически значимым (P-Value менее 0,05 и уровень достоверности 99,3%).В результате математической обработки было получено следующее уравнение регрессии:

$$Wa = -35{,}274 + 2{,}221 \cdot X_1 + 0{,}308 \cdot X_2 - 0{,}056 \cdot X_1^2 - 0{,}008 \cdot X_1 \cdot X_2$$

Графическое отображение зависимости выходного параметра (*Wa*) от переменных факторов X_1 и X_2 в виде поверхности отклика представлено на рис. 3.

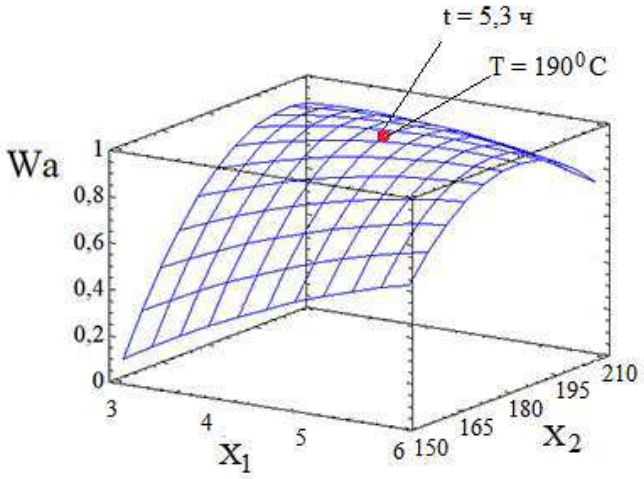


Рисунок 3 - Поверхность отклика обобщенного параметра (*Wa*) оптимизации процесса экстрактивного фракционирования древесины березы: X_1 – продолжительность экстракции, X_2 – температура процесса экстракции

Рассчитанные оптимальные условия процесса экстракционного фракционирования древесины березы на этаноллигнин и целлюлозу хорошо согласуются с экспериментальными данными и составляют: температура процесса 190 ºС, продолжительность 5 ч. При оптимальных параметрах процесса получены целлюлозный продукт с высоким содержанием целлюлозы (93,3мас.%) и низким содержанием остаточного лигнина (3,4мас.%), а также этаноллигнин с выходом 16,8 мас.%.

Низкое содержание лигнина и гемицеллюлоз в полученном образце целлюлозы делает его привлекательным для использования в процессе получения левулиновой кислоты (ЛК). Результаты по влиянию температуры и продолжительности гидролиза образца целлюлозы 5%-ным раствором H_2SO_4 на выход левулиновой кислоты представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние температуры и продолжительности гидролиза целлюлозы на выход левулиновой кислоты

Показатели гидролиза	Температура и продолжительность гидролиза					
	180°С			200°С		
	2 ч	3 ч	4 ч	2 ч	3 ч	4 ч
Концентрация ЛК в гидролизате, г/л	7,8	5,55	5,31	6,3	6,75	6,9
Выход ЛК на целлюлозу, мас.%	30,96	22,03	20,98	25,2	27,0	27,6
Масса непрогидролизованного остатка, г	0,0281	0,0315	0,0329	0,0402	0,0475	0,0468
Конверсия	88,4	87,2	86,8	83,6	80,9	81,2
Теоретический выход ЛК	57,9					
Эффективность процесса	53,4	38,0	36,2	43,5	46,6	47,6

Полученные данные свидетельствуют, что в исследуемом температурном (180-200 °С) и временном (2-4 ч) интервалах из целлюлозы, полученной в процессе высокотемпературного экстракционного фракционирования, образуется от 20 до 30 мас.% левулиновой кислоты. Наибольший выход ЛК – 30,96 мас.%, а также высокая эффективность процесса - 53,4 % наблюдается при температуре 180 °С и продолжительности 2 ч.

Увеличение температуры и продолжительности процесса уменьшает выход ЛК за счет протекания вторичных реакций, в частности образования гуминовых веществ. Твердый остаток после гидролиза целлюлозы был получен в ходе всех экспериментов. Элементный состав данных остатков варьируется в интервале: С, 65,11-67,26 %; Н, 4,55-4,66 % и близок к элементному составу гуминовых веществ (С, 63,1; Н, 4,2).

Отсутствие неорганических компонентов при получении этаноллигнина из древесины березы, и как следствие его низкая зольность, а также высокое содержание гидроксильных групп делают его привлекательным для получения энтеросорбентов.

Для получения энтеросорбентов проводили щелочную обработку этаноллигнина (0,4 %-м раствором $NaHCO_3$) при комнатной температуре в течение 30 минут, а также горячей водой (95ºС).

Осуществлен процесс получения ксилозы путем её кислотно-каталитического гидролиза в присутствии твердого катализатора Amberlyst-15.

При варьировании температуры процесса гидролиза от 110 до 150 °С и продолжительности от 0 до 12 часов (рисунок 4) было установлено, что максимальный выход ксилозы – 3,1 г/л соответствует условиям: температура 130 °С и продолжительность 10 ч. При гидролизе ксилана при температуре 110˚С в присутствии кислотного катализатора Amberlyst-15 за 12 часов эксперимента выход ксилозы не превысил 0,1 г/л.

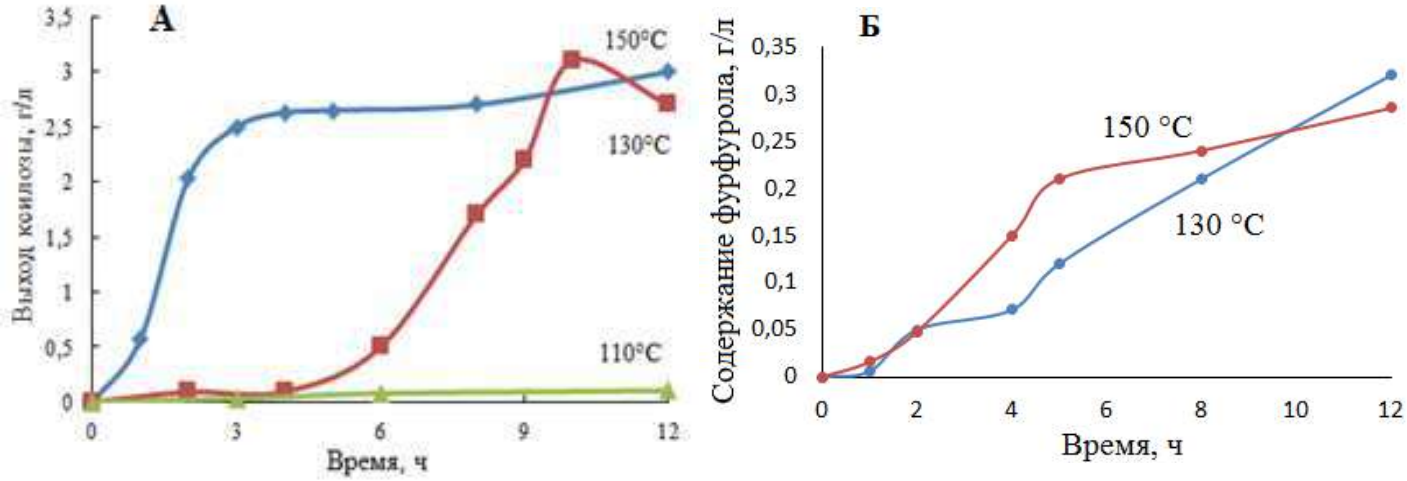


Рисунок 4 - Влияние температуры и продолжительности гидролиза ксилана на образование ксилозы (А) и на содержание фурфурола в гидролизате (Б) в присутствии катализатора Amberlyst-15

Таким образом, в настоящей работе была реализована схема комплексной переработки древесины березы. В качестве сырья использовали опилки древесины березы после удаления жиро-восковых веществ. На первом этапе извлекали ксилан, который подвергали каталитическому гидролизу до ксилозы. Затем из лигноцеллюлозного остатка извлекали этаноллигнин, который использовали для получения энтеросорбента. Кислотной конверсией целлюлозного остатка получали левулиновую кислоту. Схема комплексной переработки древесины березы отображена на рисунке 5.

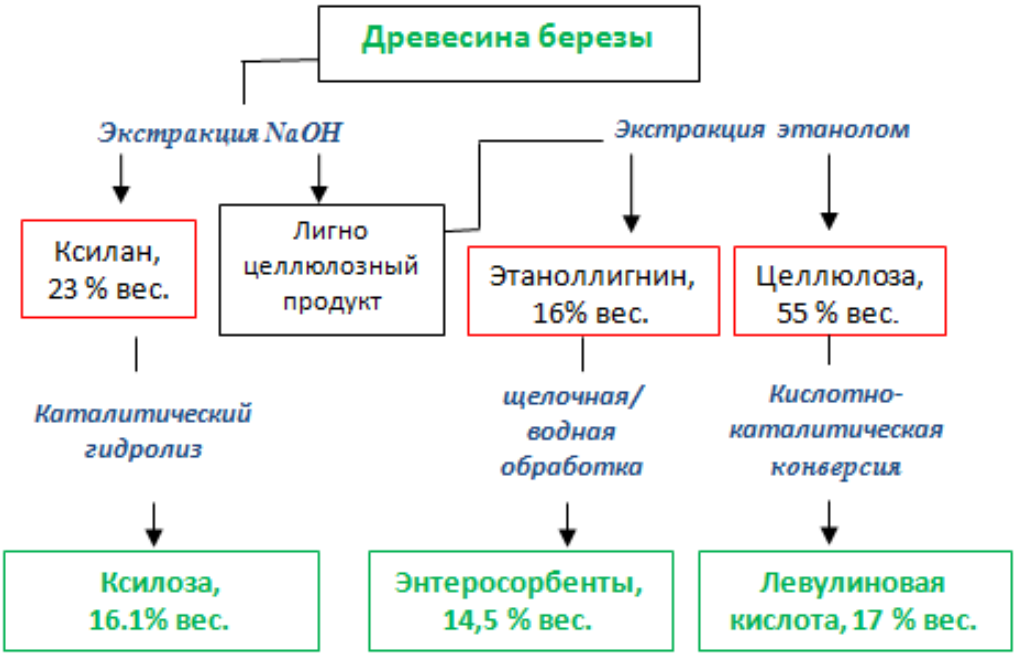


Рисунок 5 - Схема комплексной переработки древесины березы

Раздел 2. Физико-химическое исследование состава и строения продуктов комплексной переработки биомассы березы

Ответственный исполнитель д.х.н. В.А. Левданский

Анализ продуктов, полученных при комплексной переработке древесины березы проведен методами ИКС, РФА, ГПХ, ГХ, ГХ-МС,СЭМ, 2D ЯМР и ^{31}Р ЯМР спектроскопии.

Изучение строения целлюлозы и состава растворимых продуктов

Целлюлоза, полученная после извлечения ксилана и этаноллигнина, имеет следующий химический состав: целлюлоза – 93,3 мас.%; гемицеллюлозы – 4,2 мас.%; лигнин –3,4 мас.%.

ИК-спектр образца целлюлозы представлен на рисунке 6.

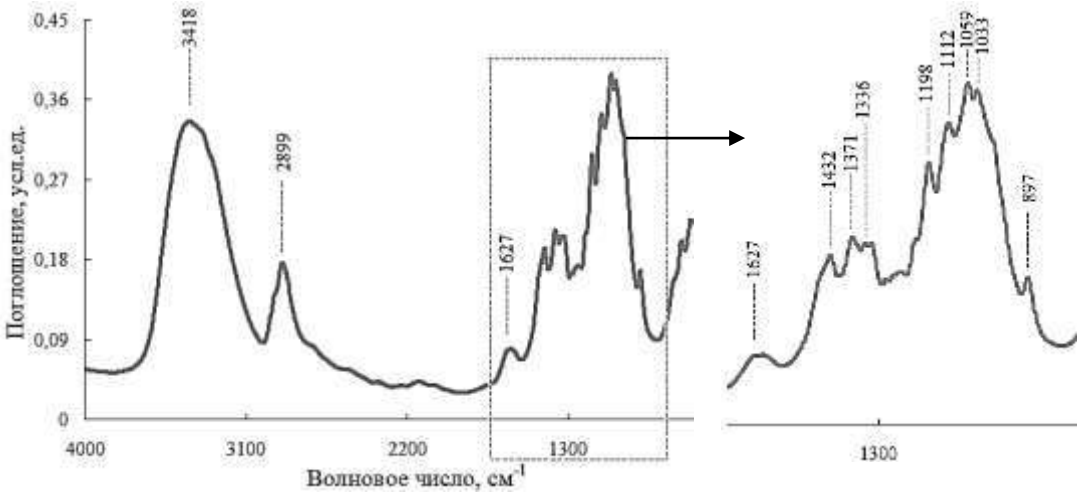


Рисунок 6 - ИК-спектр целлюлозы, полученной в процессе экстракционного фракционирования древесины березы

Образец целлюлозы имеет типичный спектр целлюлозы I с характерными полосами поглощения [11]. Отсутствие в спектре целлюлозы полос поглощения в области 1700 - 1740 $см^{-1}$, соответствующим ацетил или уроновым эфирным группам гемицеллюлоз и полос поглощения, характерных для фенилпропановых структурных единиц лигнина (1605 – 1593, 1515 – 1495 и 1470 – 1460 $см^{-1}$), указывает на высокую степень их удаления в процессе экстракционного фракционирования древесины березы (рисунок 6).

Дифрактограмма целлюлозы, полученной путем экстракционного фракционирования древесины березы, имеет максимумы в области углов 2θ: 15,2º, 16,2°, 22,5°, 34,6°, относящиеся к отражению от плоскостей: 110, 101, 002 и 040 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I [12] (рисунок 7). Индекс кристалличности, рассчитанный по формуле, представленной в работе [12], равен 0,68. Средний размер кристаллитов целлюлозы был рассчитан по уравнению Шерера[13] и составил 2,3 нм.

Согласно данным СЭМ, целлюлоза, образующаяся в результате экстракционного фракционирования древесины березы, состоит из рыхлых коротких волокон со множеством изломов и надрывов (рисунок 8). Наблюдается раскрытие пор в целлюлозе и частичное разделение на фибриллы за счет удаления лигнина и гемицеллюлоз. Размер частиц варьируется в пределах 300 мкм.

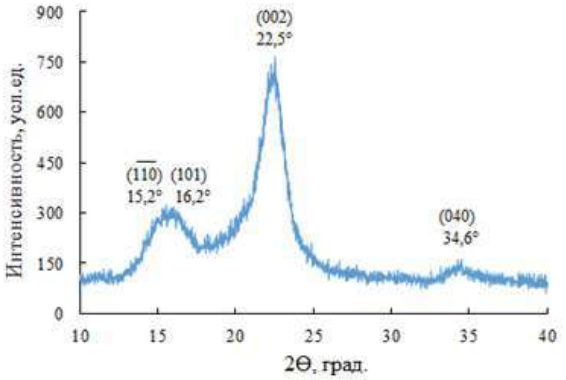


Рисунок 7 - Дифрактограмма целлюлозы древесины березы

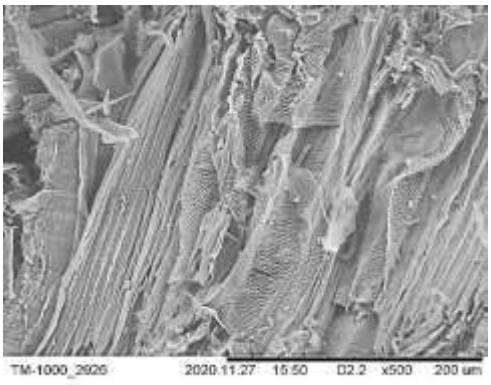


Рисунок 8 - СЭМ изображение образца целлюлозы древесины березы

Получение этаноллигнина и энтеросорбентов

Этаноллигнин древесины березы представляет собой мелкодисперсный порошок светло-коричневого цвета с плотностью 1,42 г/см^3, зольность – 0,18 мас.%, средневесовой молекулярной массой (Mw) 1625Да и степенью полидисперсности 2,17. Удельная поверхность S_{BET} 42,1 м^2/г, общий объем пор 0,12 см^3/г, средний диаметр пор 3,2 нм.

Спектр этаноллигнина березы (рисунок 9.) содержит полосы поглощения, характерные для гваяцил-сирингильного типа лигнина [14]. Скелетные колебания ароматического кольца наблюдаются при 1593, 1512, 1461 и 1422 см$^{-1}$ [15]. Ароматические С–Н деформационные колебания (G>S) проявляются полосой при 1034 см$^{-1}$. Полоса при 834 см$^{-1}$ соответствует С–Н деформационным колебаниям в положениях 2 и 6 сирингильного кольца.

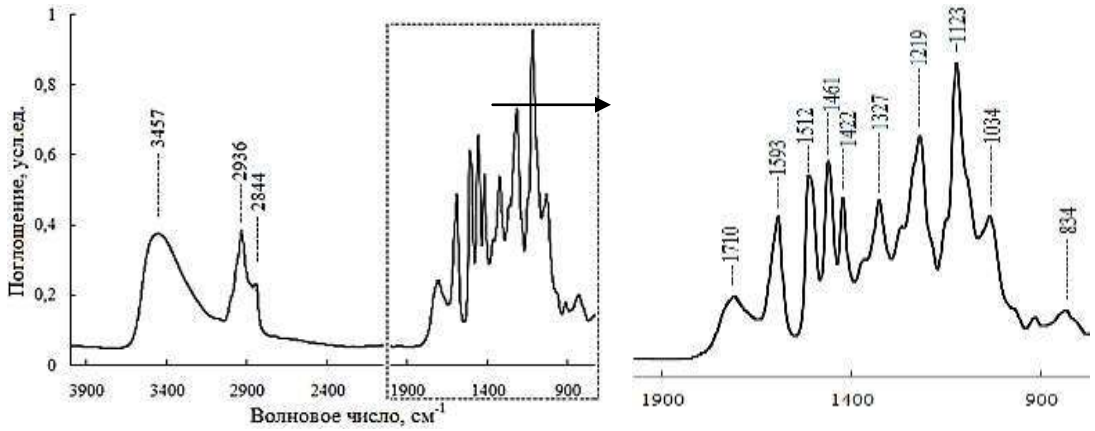


Рисунок 9 - ИК-спектр этаноллигнина древесины березы

Гидроксильные функциональные группы в этаноллигнине были идентифицированы методом ^{31}Р-ЯМР спектроскопии, который включает дериватизацию с помощью фосфорилирующего агента 2-хлор-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксафосфолана (TMDP), используя в качестве внутреннего стандарта циклогексанол(рисунок 10).

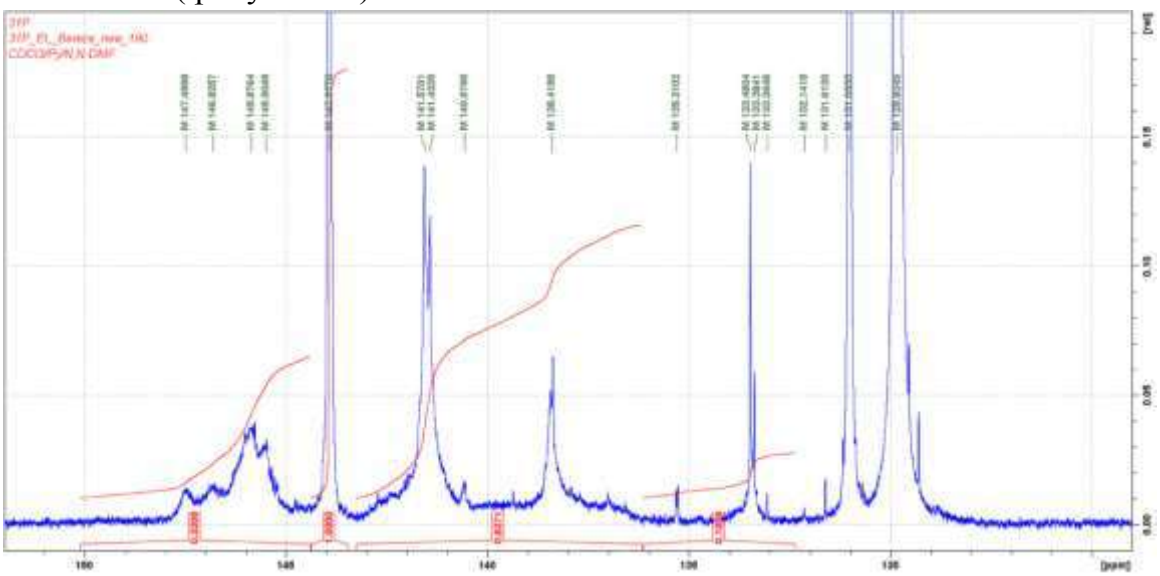


Рисунок 10 - ^{31}Р ЯМР-спектр этаноллигнина древесины березы с областями интеграции

В таблице 2 приведены данные по содержанию гидроксильных функциональных групп в этаноллигнине древесины березы.

Таблица 2 - Содержание гидроксильных групп в этаноллигнине древесины березы

Гидроксильные функциональные группы	δ ^{31}P–ЯМР, м.д.	Содержание, ммоль/г
Алифатические–ОН	150,0 – 145,5	1,8547
Общие фенольные–ОН	136,6 – 144,7	3,5753
Карбоксильные–ОН	133,6 – 136,6	0,5936

Характеристики полученных энтеросорбентов и их сорбционная способность относительно основных маркеров приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 - Влияние способа обработки этаноллигнина (ЭЛ) березы на выход энтеросорбентов, содержание водорастворимых веществ и зольность

Энтеросорбенты	Характеристики сорбентов, мас.%		
	Выход	Содержание водорастворимых веществ	Зольность, A^d
ЭЛ березы (0,4 % $NaHCO_3$)	85,8	3,7	0,19
ЭЛ березы (гор.H_2O)	90,4	4,1	0,15

Таблица 4 - Сорбционные характеристики энтеросорбентов на основе этаноллигнина березы

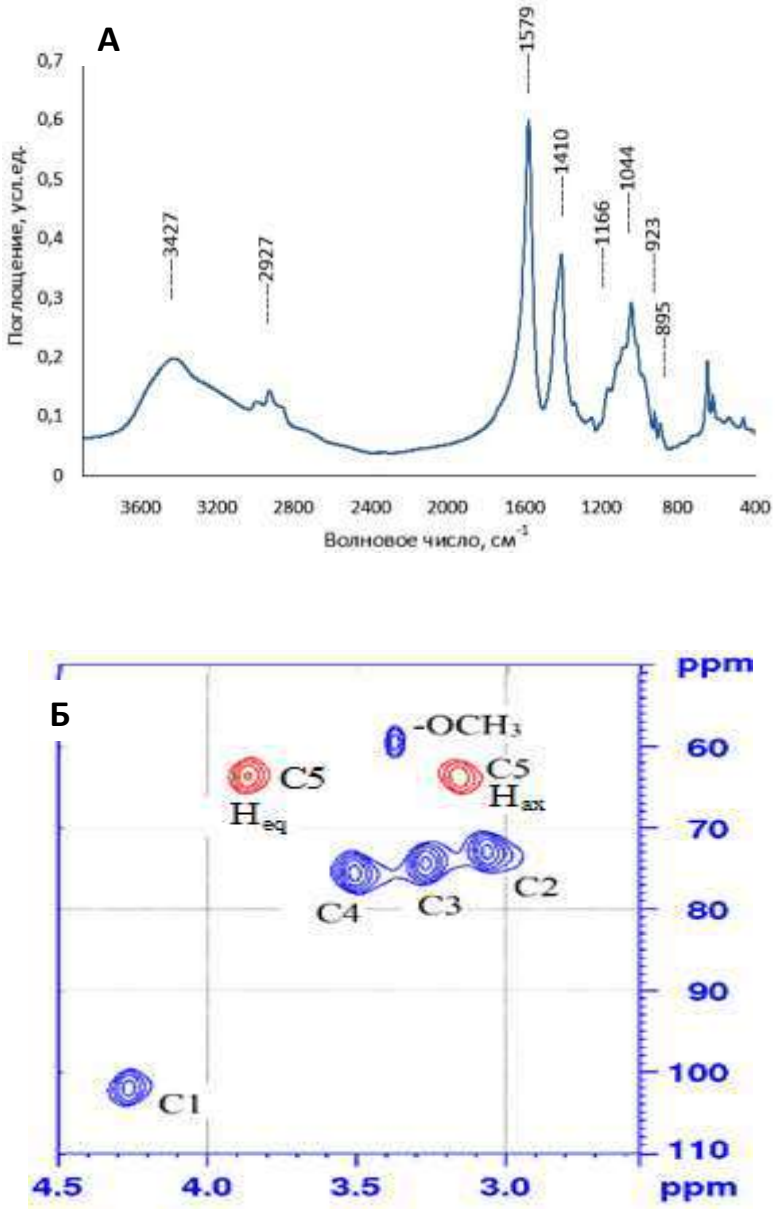
Энтеросорбент	Сорбция маркеров		
	I_2, %	МС, мг/г	Желатин, мг/г
ЭЛ березы (0,4 % $NaHCO_3$)	45,4	99,4	198,5
ЭЛ березы (гор.H_2O)	39,8	75,6	174,3
Полифепан	38,7	44,0	115,0

Изучение ксилана и ксилозы

Щелочная экстракция древесины березы приводит к получению ксилана с высоким выходом 23 мас.% и отсутствием примесей лигнина по данным ИК и 2D ЯМР спектроскопии (рисунок 11 А,Б).

ИК-спектр ксилана аналогичен спектру коммерческого ксилана древесины березы, приведенному в работе [16]. 2D ЯМР спектр ксилана древесины березы содержит характерные для (1→4)-β-D-ксилопиранозы кросс-пики. Присутствие метильной группы 4-О-метил-D-глюкуроновой кислоты подтверждается сигналом

при 58,6/3,35м.д. [16]. Элементный состав ксилана, полученного щелочной экстракцией из древесины березы (табл.5), практически идентичен описанному в работе [17] стандартному коммерческому ксилану с чистотой >99 %.



H_{eq} – экваториальный атом водорода при С5

H_{ax} – аксиальный атом водорода при С5

Рисунок 11 - ИК- спектр (А) и 2D ЯМР спектр (Б) ксилана древесины березы

Таблица 5 - Элементный состав образцов ксилана

Образец	Показатели, %			H/C	O/C
	C	H	O (по разности)		
Ксилан	39,14	5,88	54,98	1,80	1,05
Ксилан (коммерческий)[17]	40,68	6,68	52,65	1,98	0,97

Состав растворимых продуктов процесса экстракционного фракционирования древесины березы, изучали методами ГХ и ГХ-МС, данные представлены в таблицах 6 и 7. Выход жидких продуктов составил около 5,2 мас. % от навески древесины.

Таблица 6 - Относительное содержание сахаров в растворе по данным ГХ

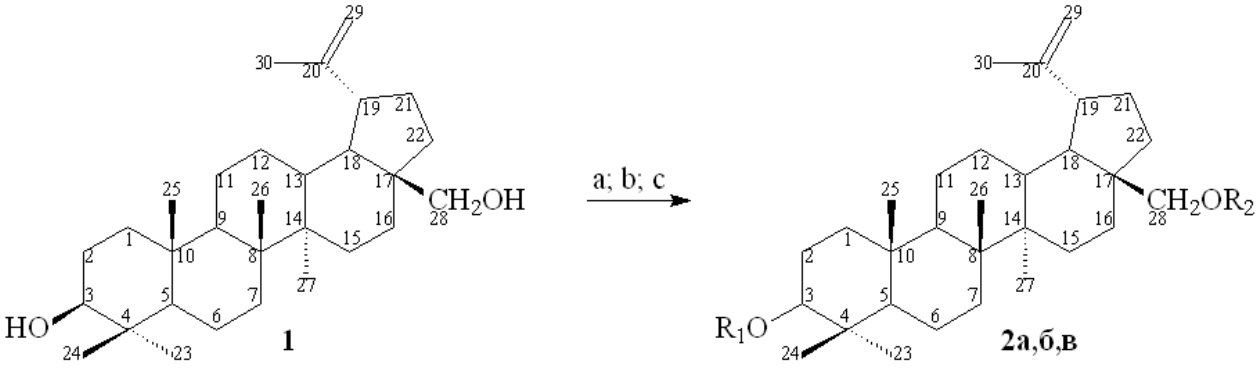
Соединение	Время удерживания, мин	Относительное содержание, %
Ксилоза	26,6; 29,4	24,0
Манноза	31,9	1,8
Глюкоза	38,9; 43,8; 50,9	74,2

Таблица 7 - Состав растворимых продуктов экстракционного фракционирования древесины березы по данным ГХ-МС

Соединения	Время удерживания, мин	Отн. %
Муравьиная кислота	2,8	3,0
Уксусная кислота	3,2	**6,1**
1-гидрокси-2-пропанон (гидроксиацетон)	3,8	2,0
2-гидрокси-гамма-бутиролактон	13,8	6,2
Фурфуриловый спирт	15,4	2,4
Пирокатехол	21,5	1,4
5- (гидроксиметил) фурфурол (HMF)	22,4	1,0
4-гидроксибензальдегид (PHBA)	24,6	0,5
A-L-рамнопираноза	25,7	2,7
Фенол, 2,6-диметокси- (сирингол)	25,9	**9,3**
Ванилин	27,2	**6,8**
1- (4-гидрокси-3-метоксифенил) этан-1-он (ацетованилон)	29,4	0,5
1- (4-гидрокси-3-метоксифенил) -2-пропанон (ваниллилметилкетон)	30,6	3,1
3,5-диметоксиацетофенон	31,4	1,1
Фенол, 2,6-диметокси-4-пропил (4-пропилсирингол)	32,3	2,8
4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид (сирингилальдегид)	33,6	**23,7**
(2,3,4-Триметоксифенил) уксусная кислота	34,1	1,4
Фенол, 2,6-диметокси-4- (2-пропенил), (метоксиэвгенол)	34,5	0,7
Этанон, 1- (4-гидрокси-3,5-диметоксифенил), (ацетосирингон)	36,0	**12,0**
1- (4-гидрокси-3,5-диметоксифенил) -1-пропанон, (пропиосирингон)	37,1	0,4
3,5-диметокси-4-гидроксициннамальдегид (синаповый альдегид)	40,3	1,6
Не идентифицировано		11,3

Изучение эфиров бетулина

В продолжение работы по синтезу сложных эфиров бетулина была проведена этерификация бетулина сплавлением с п-бромбензойной, коричной и янтарной кислотой при 220–255 °С с получением 28-*n*-бромбензоата бетулина**2а**, 3,28-дициннамата бетулина**2б** и 3,28-дисукцината бетулина**2в**.



1 **2а,б,в**

$R_1 = H$, $R_2 = pBrC_6H_4CO$ (а); $R_1 = R_2 = C_6H_5CH{=}CHCO$ (б); $R_1 = R_2 = HOOC(CH_2)_2CO$ (в)

a. $pBrC_6H_4COOH$, 250-255 °С; b. $C_6H_5CH{=}CHCOOH$, 240-250 °С; c. $HOOC(CH_2)_2COOH$, 220-230 °С

Строение полученных сложных эфиров бетулина установлена с помощью ИК и ЯМР спектроскопии и сравнением полученных данных с литературными данными для аналогичных соединении [18-21].

В ИК спектре 28-*n*-бромбензоата бетулина в отличие от спектра бетулина, уменьшилась интенсивность полосы поглощения ОН групп в области 3428 $см^{-1}$ и появилась новая полоса поглощения С=О сложных эфиров при 1679 $см^{-1}$. В ^{1}Н ЯМР спектре 28-*n*-бромбензоата бетулина присутствовали сигналы 4 протонов ароматического кольца 7.94–7.97 м.д., 7.66–7.69 м.д. В ^{13}С ЯМР спектре 28-*n*-бромбензоата бетулина присутствовали сигналы всех 37 атомов углерода, что соответствовало брутто-формуле $C_{37}H_{53}BrO_3$. В области 167.6 м.д. присутствует сигнал атома углерода сложноэфирной группы, 127.3, 129.9, 130.8, 131.1, 131.4, 131.6 – сигналы атомов углерода ароматического кольца.

Известно, что в ^{13}С ЯМР спектре бетулина химический сдвиг сигнала вторичного атома углерода С-3, связанного с гидроксильной группой, наблюдается при 78.2–78.8 м.д., а сигнала первичного атома углерода С-28 при 58.5–58.8 м.д. [22]. Анализ ^{13}С ЯМР спектра 28-*n*-бромбензоата бетулина показал, что положение сигнала атома углерода С-3 составляет 78.3 м.д. и не изменилось по сравнению с бетулином, а сигнал атома углерода С-28 сместился в слабое поле с 58.7 м.д. к 63.1 м.д., что указывает на этерификацию ОН группы при С-28. Значения химических сдвигов сигналов остальных атомов углерода в спектре ^{13}С ЯМР 28-*n*-бромбензоата бетулина близки к таковым в спектре бетулина.

Спектры ИК и ЯМР 3,28-дициннамата бетулина**2б** и 3,28-дисукцината бетулина**2в** соответствовали литературным данным [19-20].

Таким образом, впервые получены *n*-бромбензоат бетулина, дициннамата бетулина и дисукцината бетулина при нагревании бетулина с *n*-бромбензойной, коричной и янтарной кислотой при температуре 220–255 °С. Структура и состав 28-*n*-

бромбензоата бетулина, 3,28-дициннамата бетулина**2б** и 3,28-дисукцината бетулина установлены методами ИК и ЯМР спектроскопии и элементным анализом.

Выход **2а** 83%. Т.пл. 125–126 °С. $C_{37}H_{53}BrO_3$. ИК-спектр: (KBr, ν, $см^{-1}$) 3410, 2928, 2843, 1679, 1587, 1427, 1321, 1278, 1176, 1109, 1069, 850, 757. ЯМР ^{13}C спектр ($CDCl_3$, δ, м.д.): 13.9, 14.7, 15.2, 15.3, 18.0, 19.2, 20.5, 22.8, 25.2, 26.6, 26.9, 27.2, 27.9, 29.3, 34.0, 34.3, 36.9, 37.8, 38.6, 38.7, 40.8, 42.5, 46.8, 48.8, 50.4, 55.4, 63.1 (C-28), 78.3 (C-3), 109.2 (C-29), 127.3, 129.9, 130.8, 131.1, 131.4, 131.6 (C_6H_4), 150.0 (C-20), 167.6 (O–C=O). Данные элементного анализа соответствовали расчетным.

Выход **2б** 85 %. Т.пл. 108–109 °С. Лит.: Т.пл. 107–109 °С [3]. $C_{48}H_{62}O_4$. Данные элементного анализа соответствовали расчетным.

Выход **2в** 86 %. Т.пл. 115–117 °С. Лит.: Т.пл. 110–112 °С [3], 116.1–117.8 °С [4]. $C_{38}H_{58}O_8$. Данные элементного анализа соответствовали расчетным.

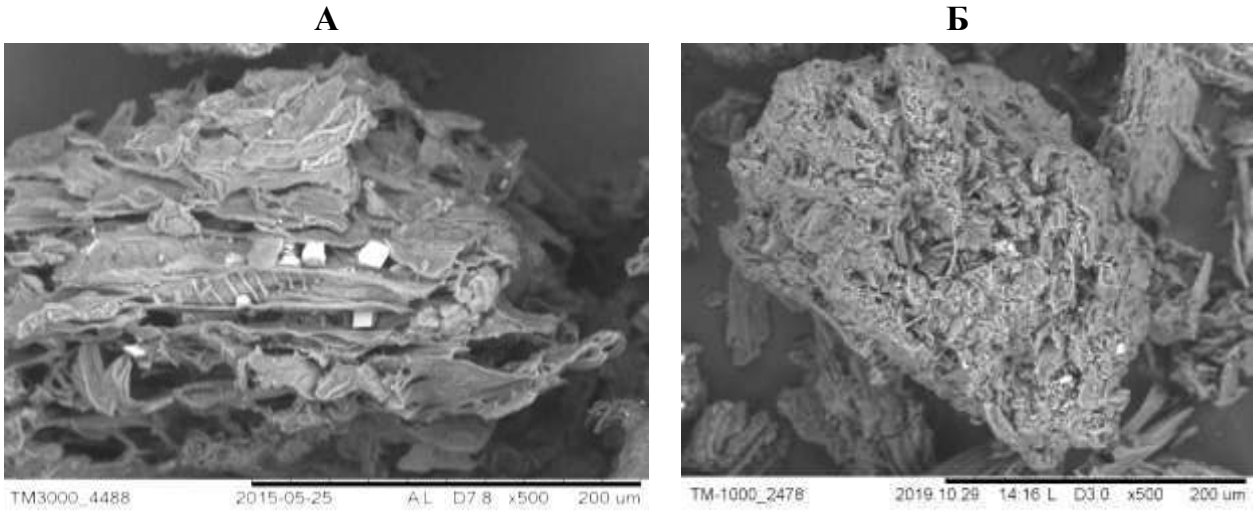
Результатом работы является разработка новых и «зелёных» способы получения сложных эфиров тритерпеноида бетулина. Впервые проведена этерификация бетулина с получением 3,28-дициннамата бетулина, 3,28-дисукцината бетулина и 28-*n*-бромбензоата бетулина путём сплавления бетулина, соответственно, с коричной, янтарной и п-бромбензойной кислотами при температуре 220–250 °С в течение 5–7 минут. Выход полученных эфиров бетулина составил 80–90 %. Строение полученных сложных эфиров бетулина установлено с помощью ИК и ЯМР спектроскопии. Преимуществами разработанного метода синтеза сложных эфиров бетулина по сравнению с известными являются: отсутствие опасных растворителей (пиридин, хлористый метилен), сокращение продолжительности синтеза с 15–20 часов до 3–7 минут, использование органических кислот вместо соответствующих дефицитных ангидридов кислот.

Изучение энтеросорбентов из луба коры березы

Разработан метод получения энтеросорбента из луба березовой коры, пропитанного биологически активным бетулином, и изучены его свойства.

Морфология полученных сорбентов была исследована методом растровой электронной микроскопии (рисунок 12). У энтеросорбента ЭБЛ-Б (рисунок 12, А) видна развитая пористая структура, и наблюдаются вкрапления белых кристалликов бетулина в порах сорбента. У образца ПФ-Б (рисунок 12, Б) поверхность неоднородная, с меньшим количеством макропор, причем кристаллы бетулина находятся глубже в порах образца. Присутствие кристаллического бетулина на поверхности сорбентов связано, по-видимому, с тем, что некоторая часть бетулина не сорбируется, а кристаллизуется на поверхности образцов при их обработке спиртовым раствором бетулина.

Наличие развитой пористой структуры сорбентов улучшает их сорбционные свойства по отношению, в том числе, к высокомолекулярным и среднемолекулярным соединениям: различным органическим и неорганическим веществам, биогенным аминам и желчным кислотам, токсинам белкового происхождения.



А) ЭБЛ-Б, Б) ПФ-Б

Рисунок 12 - РЭМ изображения образцов сорбентов из луба и полифепана

Сорбционные свойства проверяли по способности сорбентов поглощать молекулы йода, метиленового синего и желатина. Поскольку молекулы йода имеют небольшой размер, то они адсорбируются на поверхности микропор сорбента; молекулы метиленового синего имеют больший размер и адсорбируются на поверхности мезопор сорбента; молекулы желатина моделируют класс высокомолекулярных токсинов и адсорбируются на поверхности макропор сорбента. Сорбционная активность энтеросорбента из луба березовой коры в сравнении с промышленным энтеросорбентом «Полифепан» представлена в таблице 8.

Таблица 8 - Сорбционная активность энтеросорбентовиз луба березовой коры и полифепана

№ п/п	Образец	Пропитка спиртовым раствором бетулина	Сорбционная активность,		
			A_{J2}, %	$A_{м/с}$, мг/г	$A_{ж}$, мг/г
1	ЭБЛ	Нет	17.0±0.8	76.2±1.5	151.1±3.1
2	ЭБЛ-Б	Пропитан	18.0±0.9	89.0±2.0	224.0±5.6
3	ПФ	Нет	32.0±1.8	60.0±2.5	264.0±4.9
4	ПФ-Б	Пропитан	32.0±1.3	26.0±1.5	128.0±2.8

Из представленных в таблице 8 данных видно, что сорбционная активность по йоду выше у обоих образцов полифепана по сравнению с образцами из луба березовой коры и практически не изменилась после нанесения на образцы бетулина.

Сорбционная активность по метиленовому синему у образца из луба березовой коры составляла 76.2 мг/г, после пропитки бетулином сорбционная активность

образца ЭБЛ-Б увеличилась до 89 мг/г, а у полифепана после пропитки бетулином сорбционная активность ПФ-Б по метиленовому синему снизилась до 26 мг/г.

Сорбционная активность по желатину была ниже у образца ЭБЛ, чем у промышленного образца ПФ. Однако после нанесения бетулина сорбционная активность образца ЭБЛ-Б по желатину увеличилась до 224 мг/г, а сорбционная активность ПФ-Б снизилась до 128 мг/г. Можно предположить, что кристаллы бетулина забили устья пор либо заняли свободные мезо- и макропоры полифепана. Возможно, бетулин хуже сорбируется на поверхности полифепана, чем на поверхности ЭБЛ, и, следовательно, в большей степени кристаллизуется на поверхности ПФ.

Результаты по изучению возможности использования полученных сорбентов для профилактики и лечения эшерихиоза животных на модели лабораторных белых мышей представлены в таблице 9.

При использовании энтеросорбентов из луба березовой коры и полифепана для профилактики эшерихиоза оба энтеросорбента из луба березовой коры показали хорошие результаты. Причем энтеросорбент из луба березовой коры с нанесенным бетулином (ЭБЛ-Б) проявил лучшие профилактические свойства. Заболевание этой группы животных протекало в легкой форме, и через 24 часа животные были здоровы. В группе животных, получающих энтеросорбент из луба березовой коры (ЭБЛ) для профилактики эшерихиоза, проявления заболевания были умеренные, выздоровление происходило за 72 часа, а падеж составил 40%. После заражения эшерихиозом группы животных, получающих полифепан, заболевание протекало в тяжелой форме. Симптомы заболевания были тяжелые, как и в контрольной группе животных, и падеж составил 80 %.

Таблица 9 - Результаты по изучению использования сорбентов для профилактики и лечения эшерихиоза

№ гр.	Энтеро-сорбент	Профилактика			Лечение		
		Симптомы заболевания	Период выздоров-ления, ч	Падеж, %	Симптомы заболевания	Период выздоров-ления, ч	Падеж, %
1	ЭБЛ	умеренные	72	40	умеренные	48	20
2	ЭБЛ-Б	легкие	24	20	очень легкие	24	0
3	ПФ	тяжелые	120	80	тяжелые	-	100
4	ПФ-Б	средней тяжести	96	60	тяжелые	-	100
5	Контроль	тяжелые	-	100	тяжелые	-	100

Раздел 3. Изучение закономерностей процессов термокаталитической деполимеризации биомассы березы в ценные химические продукты в среде сверхкритических флюидов

Ответственный исполнитель д.х.н. С.А. Кузнецова

Исследована возможность использования твердых кислотных катализаторов B_2O_3-Al_2O_3 с различным соотношением бора и алюминия в процессе гидролиза целлюлозы, выделенной из древесины березы органосольвентным методом.

Катализатор ВА-20 приготовлен пропиткой минерала псевдобемита, состоящего из Al_2O_3, водным раствором ортоборной кислоты с последующими стадиями сушки и прокаливания при 600 ^oC. Катализатор ВА-20 содержит 20 мас. % B_2O_3 [23]. При модифицировании Al_2O_3 добавкой 20 мас. % оксидом бора повышается удельная поверхность (с 184 до 211 $м^2/г$), объем пор (с 0,26 до 0,51$см^3/г$), концентрация кислотных центров катализатора (с 0,15 до 0,28 ммоль/г) и его стабильность в гидротермальных условиях [23,24]. Этот катализатор ранее не использовался в процессах гидролиза целлюлозы.

Пероксидная каталитическая делигнификация древесины березы осуществлялась смесью 30% CH_3COOH и 5% H_2O_2 при температуре 100°С, продолжительности 4 ч в присутствии катализатора TiO_2 по методике [25].

Предварительная совместная механическая обработка целлюлозы, полученной из древесины березы, и катализаторов в активаторе АГО-2 сопровождается интенсивным диспергированием и аморфизацией упорядоченной структуры целлюлозы.

Эта обработка уменьшает размер частиц катализаторов и способствует их равномерному распределению по поверхности целлюлозы, что приводит к увеличению степени превращения целлюлозы с 13 мас. % до 39 мас. % в процессе гидролиза в присутствии 15 мас. % (от массы целлюлозы) твердого кислотного катализатора ВА-20 при 180 ^oC. В указанных условиях в присутствии катализатора ВА-20 выход глюкозы достигает 15,4 мас. %, 5-ГМФ 16,3 мас. %, водорастворимых олигосахаридов 35 мас. % (рисунок 13).

С увеличением продолжительности процесса выход глюкозы заметно снижается при одновременном увеличении выхода олигосахаридов и 5-ГМФ.

При увеличении температуры гидролиза до 215 ^oC, в присутствии катализатора ВА-20, наблюдается снижение выхода глюкозы до 5 мас. % при некотором возрастании выхода ГМФ (до 18,2 мас. %) и снижении выхода олигосахаридов до 27 мас. %.

Известно, что в процессах гидролиза целлюлозы минеральными кислотами, левулиновая кислота образуется в качестве основного продукта уже при температуре 160˚С [26, 27]. В процессе гидролиза целлюлозы в присутствии твердых катализаторов ВА-20 и ВА-30 при температуре 180 °С образования левулиновой кислоты не наблюдалось, а при температуре гидролиза 215˚С она детектировалась с низким выходом (3,6 % от массы целлюлозы).

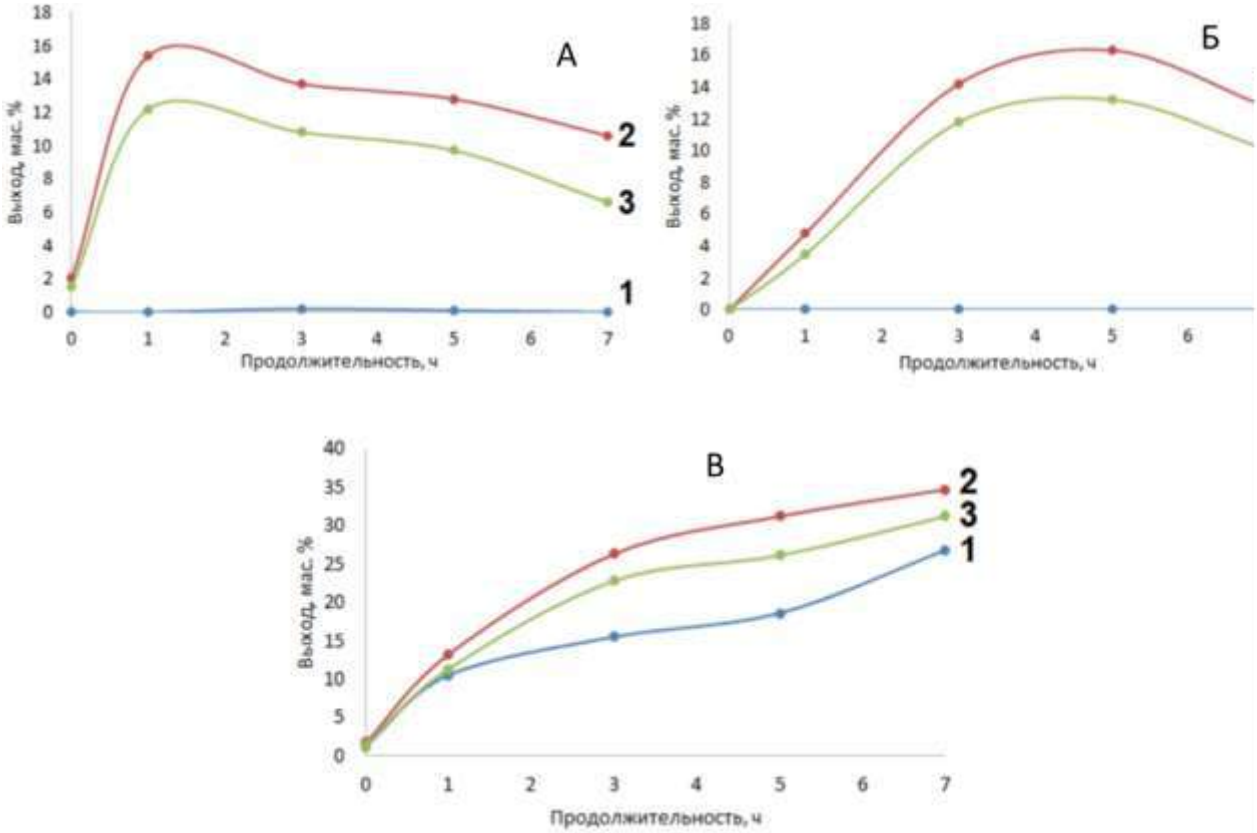


Рисунок 13 - Динамика изменения выхода глюкозы (А), 5-ГМФ (Б) и олигосахаридов (В) в процессе гидролиза механоактивированной целлюлозы* при температуре 180°С
1 – без катализатора, 2 – катализатор ВА-20, 3 – механоактивированный катализатор ВА-30
* - образцы подвергнуты активированию в АГО-2, 30 мин.
Масса навески целлюлозы 1,0 г, масса катализатора 0,15 г, ГМ-50

Полученные результаты согласуются с литературными данными [28-33]. Гидролиз целлюлозы до олигосахаридов, по-видимому, осуществляется в приповерхностном слое твердого катализатора в двойном электрическом слое [31] с последующей деполимеризацией растворимых олигосахаридов до глюкозы на поверхностных кислотных центрах катализатора [28].

Начальная скорость образования глюкозы при 215 °С в присутствии катализатора ВА-20 возрастает с 4,16 до $5{,}31*10^{-6}$ моль/л*с, а образования 5-ГМФ возрастает с 1, 98 до 14,99 моль/л*с $*10^{-6}$ моль/л*с.

Раздел 4. Установление состава и строения продуктов термокаталитической деполимеризации биомассы березы в среде сверхкритических флюидов
Ответственный исполнитель к.т.н. И.П. Иванов

Изучена возможность фракционирования основных компонентов биомассы древесины березы путем интеграции процессов кислотного и щелочного гидролиза гемицеллюлоз и термокаталитического превращения предгидролизованной древесины в среде этанола.

Кислотный гидролиз древесины березы проводили 3 мас. % раствором H_2SO_4 при температуре 100 °С, в течение 5 ч, при интенсивности перемешивания.

Щелочной гидролиз древесины березы осуществляли 4 % раствором NaOH при постоянном перемешивании, при комнатной температуре в течение 6 ч.

Исследовано влияние катализатора Ru/C на термопревращение предгидролизованной древесины березы в среде этанола при 225 °С.

Характеристики рутениевого катализатора: средний размер частиц рутения $<d_l>$ 1,22±0,01 нм; дисперсность DRu-0,88; удельная поверхность (S_{BET})= 321м^2/г; объем пор ($V_{пор}$)= 0,43 см^3/г; средний размер пор $<d_{пор}>$ 5,45 нм

Установлено, что катализатор увеличивает конверсию древесины и выход жидких продуктов, а также снижает выход твердых продуктов (рисунок.14). Увеличение конверсии происходит в результате интенсификации реакций деполимеризации нативного лигнина в присутствии катализатора, ускоряющего реакции разрыва эфирных и С-С связей [34].

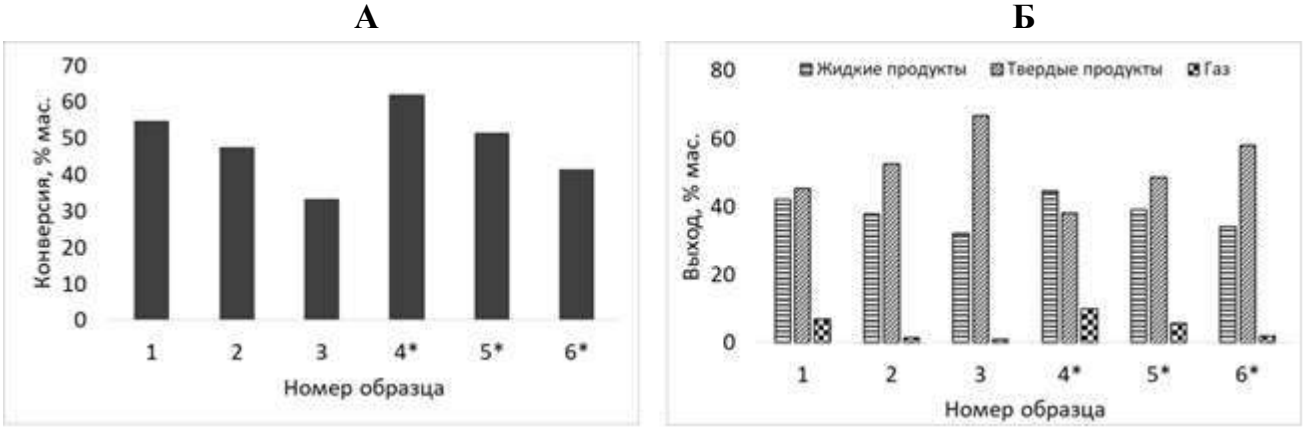


Рисунок 14 - Конверсия (А) и выход продуктов (Б) в процессе термопревращения предгидролизованной древесины березы (225^{o}С, 4,5 ч)
1 - исходная древесина, 2 - после щелочного предгидролиза,
3 - после кислотного предгидролиза, 4* - исходная древесина с катализатором Ru/C,
5* - после щелочного предгидролиза с катализатором Ru/C,
6* - после кислотного предгидролиза с катализатором Ru/C

Этанол восстанавливает промежуточные продукты фрагментации лигнина на металлических центрах катализатора, что приводит к увеличению выхода низкомолекулярных продуктов [35]. В присутствии катализатора Ru/C содержание целлюлозы в твердом продукте возрастает до 88,5 мас.% (таблица 10).

По данным РФА, щелочной предгидролиз древесины снижает упорядоченность структуры целлюлозы по сравнению с целлюлозой в исходной древесине. Кислотный предгидролиз древесины, удаляя легкогидролизуемые полисахариды, способствует повышению степени кристалличности целлюлозы в образце.

По результатам элементного анализа в жидких продуктах, образующихся при каталитическом терморастворении предгидролизованной древесины при 225 °С, содержание кислорода снижается с 33,7 до 31,6-30,6 мас. %, а водорода повышается с 7,5 до 7,7-8,1 мас.% по сравнению с исходной древесиной. Это указывает на протекание реакций деоксигенации продуктов деполимеризации лигнина [36, 37].

Таблица 10 - Состав твердого продукта и конверсия структурных компонентов древесины в процессе термопревращения при 225 °С: a – исходная древесина березы, b- древесина после кислотного предгидролиза, c- древесина после щелочного предгидролиза

№	Образец	Состав твердого продукта, мас.%			Конверсия структурных компонентов образцов древесины мас.%		
		ГЦ	Лигнин	Целлюлоза	ГЦ	Лигнин	Целлюлоза
1	без кт (a)	12,5	17,8	69,7	80,2	47,7	33,4
2	без кт (b)	7,6	15,6	76,8	86,5	57,0	15,4
3	без кт (c)	5,4	14,0	80,6	88,2	52,2	6,2
4	Ru/C (a)	9,6	11,1	79,3	87,4	77,7	36,0
5	Ru/C (b)	5,5	9,5	87,4	98,2	79,3	10,2
6	Ru/C (c)	3,1	6,0	88,5	99,0	82,5	4,6

Наблюдается значительное смещение кривых молекулярно-массового распределения (ММР) каталитического превращения фракции жидких продуктов древесины в более низкомолекулярную область (рисунок 15).

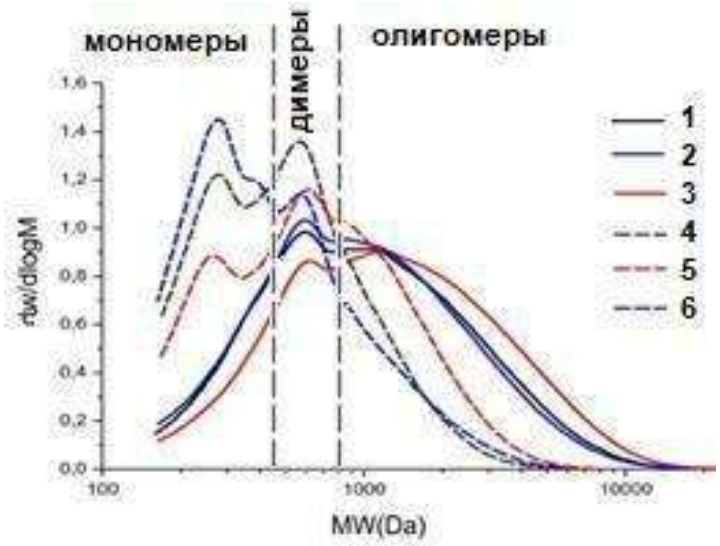


Рисунок 15 - Кривые ММР продуктов терморастворения древесины березы (нумерация образцов аналогична приведенной в таблице 10)

Жидкие продукты, полученные термопревращением предгидролизованной щелочью древесины, имеют наиболее узкий диапазон ММР. Термопревращение этого образца древесины в присутствии катализатора Ru/C сопровождается увеличением выхода метоксифенолов до 39 мас.%. Таким образом, предварительное удаление ксилана облегчает деполимеризацию связанного с ним лигнина, имеющего высокое содержание β-O-4 связей [38].

Анализ состава жидких продуктов термопревращения древесины березы был проведен методом ГХ-МС. Продукты из лигнина представлены в основном

мономерными метоксифенолами, среди которых преобладают производные сирингола и, в меньшей степени, гваякола (рисунок 16).

Показано, что предварительный кислотный и щелочной предгидролиз древесины оказывает существенное влияние на выход мономерных метоксифенолов, увеличивая их выход в 1,6-2,2 раза, соответственно, по сравнению с исходной древесиной березы.

В присутствии рутениевого катализатора происходит резкое увеличение суммарного выхода мономерных соединений, как для исходной древесины березы, так и для предгидролизованной, их максимальный выход (39 мас.%) достигается для предгидролизованной древесины, из которой удален ксилан.

Кроме того, в присутствии катализатора наблюдается увеличение выхода насыщенных алкилзамещенных метоксифенолов, таких как 4-пропилсирингол и 4-пропилгваякол. Это вероятно, связано с гидрированием соответствующих пропенилзамещенных метоксифенолов водородом, который донирует этанол путем реакции каталитического переноса водорода [39].

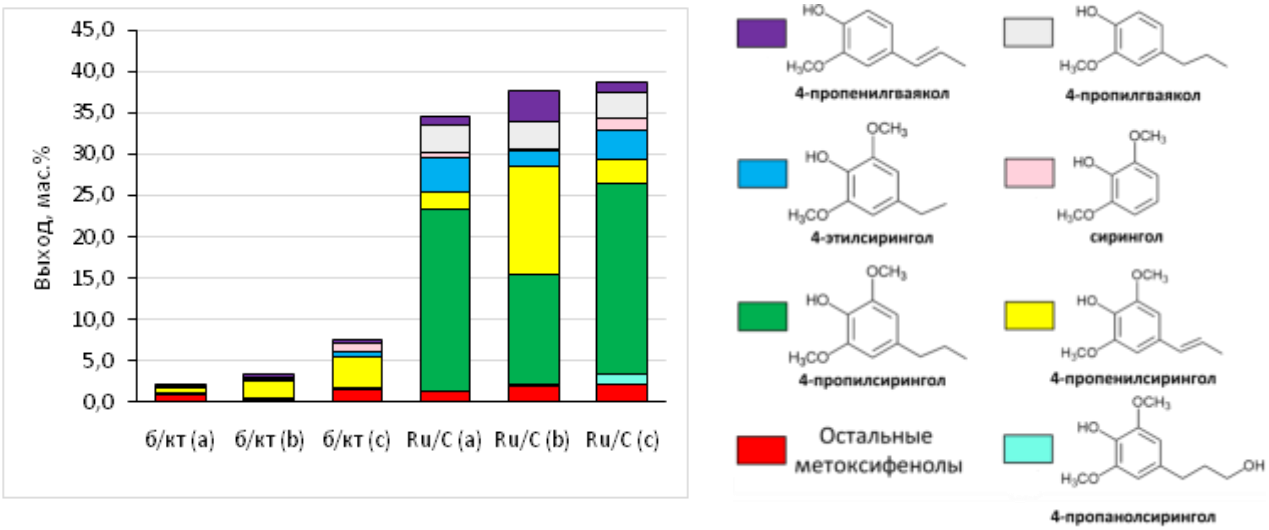


Рисунок 16 - Выход и состав метоксифенолов в жидких продуктах термопревращения древесины березы

a – исходная древесина, b- древесина после кислотного предгидролиза, c- древесина после щелочного предгидролиза (225^{o}C, 4,5 ч)

Следует отметить, что выход 4-пропилсирингола выше в случае древесины, предгидролизованной щелочью, по сравнению с древесиной после кислотного предгидролиза.

Раздел 5. Изучение закономерностей процессов каталитической деполимеризации этаноллигнина березы в ценные химические продукты в восстановительной среде Ответственный исполнитель к.х.н. С.В. Барышников

Был осуществлен подбор оптимальных катализаторов, обеспечивающих высокий выход жидких продуктов в процессе гидрирования этаноллигнина березы в среде сверхкритического этанола при температуре 300˚С. Характеристики изученных катализаторов представлены в таблице 11.

Этаноллигнин был выбран в качестве субстрата с целью исключения влияния углеводной составляющей на выход жидких продуктов деполимеризации лигнина.

Таблица 11 - Характеристика используемых катализаторов

Катализатор	Состав катализаторов, мас.%	$S_{уд.пов.}$, $м^2/г$	V_{Σ}, $см^3/г$	<d>, Å
Pt/ B_2O_3-Al_2O_3-20	B_2O_3= 18,8; Al_2O_3 = 81,2	161	0,22	73
Pt/ B_2O_3-Al_2O_3-30	B_2O_3= 28,8; Al_2O_3 = 71,2	119	0,26	59
Pt/ZrO_2	SO_4^{-2} – 5,9 мас.%, Pt-1мас.%	110	0,09	53
Pt/ZrO_2 - Al_2O_3	Al_2O_3 = 28,8;SO_4^{-2} – 3,1 мас.%; Pt-1мас.%	166	0,36	86

В присутствии всех изученных катализаторов наблюдается увеличение выхода жидких и снижение выхода твердых продуктов, по сравнению с некаталитическим экспериментом.

Максимальный выход жидких продуктов достигался в присутствии катализатора Pt/ZrO_2 - Al_2O_3 (74,2 мас.%). Известно, что системы на основе сульфатированного диоксида циркония – твердые кислотные катализаторы, которые позволяют в мягких условиях катализировать различные реакции превращения углеводородов и кислородсодержащих соединений. Pt/ZrO_2 является типичным бифункциональным катализатором, содержащим кислотные и металлические активные центры [40]. Кислотные центры носителей исследованных катализаторов интенсифицируют разрыв эфирных связей лигнина с образованием активных интермедиатов, а металлические центры катализируют стабилизацию промежуточных продуктов водородом, что приводит к увеличению выхода жидких продуктов и снижению образования твердого остатка.

Также в присутствии катализаторов наблюдается увеличение выхода газообразных продуктов, состоящих из оксидов углерода и метана. Они образуются при деструкции алифатических структурных фрагментов и заместителей ароматических колец лигнина [41-43]. Увеличение выхода CO и CO_2 в присутствии катализаторов свидетельствует об интенсификации реакций деоксигенации структурных фрагментов лигнинов.

Установлено, что в присутствии катализатора Pt/ZrO_2 достигается высокий выход мономеров (4,7 мас.%), выход жидких продуктов возрастает с 63,0 до 74,2

мас.% при одновременном снижении выхода твердых продуктов с 24,8 до 2,8 мас.% (таблица 12).

В связи с этим, данный катализатор был выбран для дальнейших исследований по его регенерации с целью повторного использования.

Таблица 12 - Влияние катализаторов на выход продуктов гидрирования этаноллигнина березы (300 °С, 1 ч.)

Катализатор	Выходы продуктов, мас.%			
	жидкие	твердые	газообразные	метоксифенолы
Отсутствует	63,0	24,8	2,9	2,6
Pt/ZrO_2	72,0	2,8	12,4	4,7
Pt/ZrO_2-Al_2O_3	74,2	3,9	10,8	4,0
Pt/ B_2O_3-Al_2O_3-20	69,4	8,0	16,5	3,0
Pt/ B_2O_3-Al_2O_3-30	64,8	7,3	18,5	2,7

Несмотря на снижение выхода жидких продуктов на 10 мас.%, при повторном использовании катализатора Pt/ZrO_2 после его окислительной регенерации при 450 °С и восстановления водородом при 250 °С происходит увеличение выхода мономеров с 4,7 до 9,3 мас.% по сравнению с исходным катализатором (таблица 13).

Таблица 13 - Влияние окислительной регенерации и восстановления катализатора Pt/ZrO_2 на выход продуктов гидрирования этаноллигнина березы (300 °С, 1 ч.)

Катализатор	Выходы продуктов, мас.%			
	жидкие	твердые	газообразные	метоксифенолы
Pt/ZrO_2 исходный	72,0	2,8	12,4	4,7
Pt/ ZrO_2*	63,2	6,7	11,2	9,3
Pt/ ZrO_2восст.	76,7	1,5	12,8	11,7

* после регенерации и восстановления водородом

Предварительно восстановленный катализатор Pt/ZrO_2 показал наилучшие результаты по выходу жидких продуктов (76,7 мас.%) и содержанию в них метоксифенолов (11,7 мас.%) (таблица 13).

По данным ГХ-МС анализа в составе жидких продуктов, полученных при гидрировании с восстановленным катализатором, присутствуют алкилзамещенные метоксифенолы, среди которых преобладают: 4-пропилсирингол (1,84 мас.%), 4-метилсирингол (2,21 мас.%), 4-этилсирингол (0,65 мас.%), а также сирингол (2,23 мас.%) (рисунок 17).

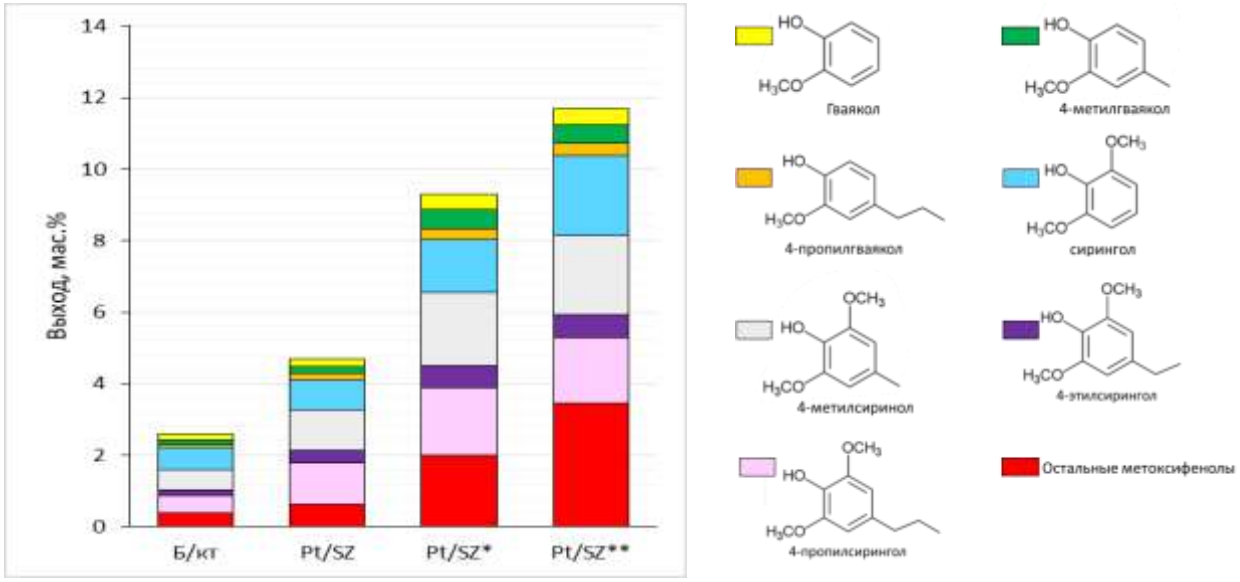


Рисунок 17 - Влияние регенерации и восстановления катализатора Pt/ZrO_2на выход и состав жидких продуктов гидрирования этаноллигнина березы (300 °С, 1 ч.)
*-после регенерации и восстановления водородом,
** - после восстановления исходного катализатора

Раздел 6. Установление состава и строения продуктов каталитической деполимеризации биомассы березы в восстановительной среде
Ответственный исполнитель к.х.н. А.С. Казаченко

Изучен состав жидких, твердых и газообразных продуктов некаталитического и каталитического (катализатор Ru/C) гидрирования древесины березы (таблица14)

Катализатор Ru/C способствует увеличению выхода жидких продуктов и снижению выхода газа и твердого продукта (таблица 14).

Таблица 14 - Конверсия и выход продуктов гидрирования древесины березы в среде этанола при 225˚С

№	Образец	Конверсия, % мас.	Выход продуктов, мас.%		
			жидких	твердых	газообразных
1	Исходная древесина	67,0	50,0	33,0	10,5
2	После щелочного предгидролиза	61,4	45,0	40,6	9,5
3	После кислотного предгидролиза	47,0	38,4	53,0	5,0
4*	Исходная древесина	71,0	49,0	29,0	16,0
5*	После щелочного предгидролиза	62,0	48,0	38,0	8,0
6*	После кислотного предгидролиза	53,0	44,0	47,0	2,8

* в присутствии катализатора Ru/C

Жидкие продукты, образующиеся при каталитическом гидрировании исходной и предобработанной древесины, содержат значительно меньше кислорода и больше водорода по сравнению с исходной древесиной. Это указывает на протекание реакций каталитической гидродеоксигенации лигнина [35, 44].

А Б

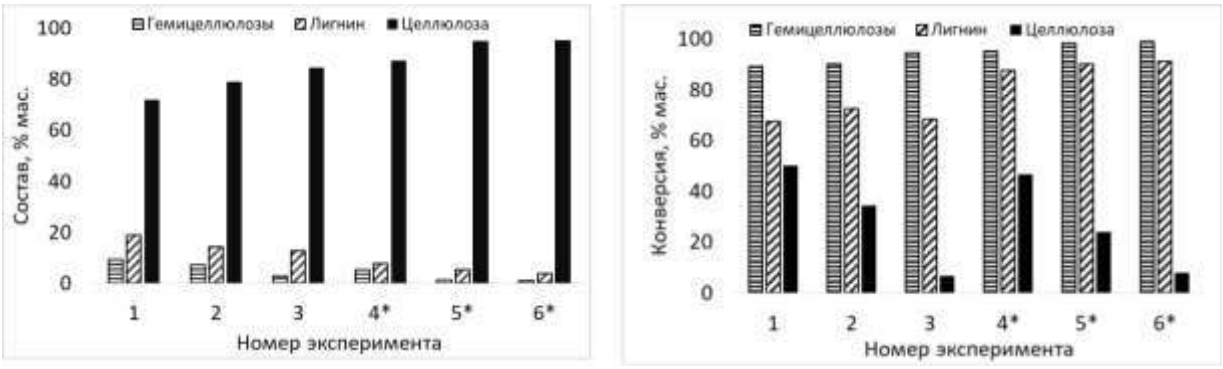


Рисунок 18 - Состав твердых продуктов (А) и конверсия структурных компонентов (Б)
1-исходная древесина; 2- древесина после кислотного предгидролиза;
3- древесина после щелочного предгидролиза; 4*-исходная древесина + Ru/C;
5*- древесина после кислотного предгидролиза + Ru/C;
6*- древесина после щелочного предгидролиза + Ru/C

Средняя молекулярная масса жидких продуктов каталитической деполимеризации нативного лигнина древесины уменьшается с 1481 – 1588 г/моль до 524 – 668 г/моль

В целом, на кривых молекулярно-массового распределения жидких продуктов гидрирования древесины после предварительных обработок области, соответствующие мономерам более узкие и интенсивные по сравнению с исходной древесиной (рисунок 19).

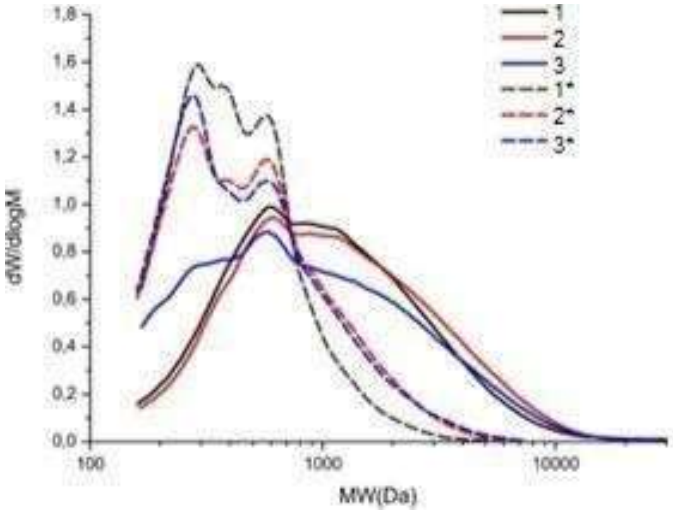


Рисунок 19 - Кривые ММР жидких продуктов гидрирования образцов древесины
1-исходная древесина; 2- древесина после кислотного предгидролиза; 3- древесина после щелочного предгидролиза; 1*-исходная древесина + Ru/C; 2*- древесина после кислотного предгидролиза + Ru/C; 3*- древесина после щелочного предгидролиза +Ru/C

По данным ГХ-МС анализа в составе жидких продуктов гидрирования древесины березы преобладают в основном метоксифенолы: 4-пропилсирингол, 4-этилсирингол и 4-пропенилсирингол. Использование рутениевого катализатора в процессе гидрогенолиза привело к увеличению суммарного выхода метоксифенолов в жидких продуктах более чем 2 раза Высокий выход мономеров (44,4 мас.%) при каталитическом гидрировании древесины после щелочной предобработки, свидетельствует о том, что удаление ксилана, облегчает деполимеризацию связанного с ним лигнина (таблица 15).

Во всех случаях наблюдается резкое снижение выхода 4-пропенилсирингола и увеличение выхода 4-пропилсирингола по сравнению с некаталитическими экспериментами. Известно, что использование рутений-содержащего катализатора приводит к образованию преимущественно пропил-замещенных фенольных соединений [45, 46].

Таблица 15 - Состав жидких продуктов гидрирования древесины березы в сверхкритическом этаноле: a – исходная древесина березы, b- древесина после кислотного предгидролиза, c-древесина после щелочного предгидролиза (225^{o}C, 4,5ч)

RT	Соединение	Содержание, мас.%*					
		без кт^{a}	без кт^{b}	без кт^{c}	Ru/C^{a}	Ru/C^{b}	Ru/C^{c}
26,528	Сирингол	>0,1	0,4	4,7	0,7	0,3	0,6
26,842	4-пропилгваякол	0,1	0,1	0,7	6,3	4,7	4,0
28,974	4-метилсирингол	0,1	0,2	0,6	0,3	0,4	0,1
30,924	4-этилсирингол	0,3	0,5	3,1	3,6	1,5	3,5
32,723	4-пропенилсирингол	2,2	5,1	2,1	1,0	>0,1	>0,1
32,875	4-пропилсирингол	8,4	1,4	6,8	26,0	18,2	22,8
39,17	4-пропанолсирингол	>0,1	0,2	0,6	4,1	1,6	9,7
Остальные метоксифенолы		1,2	2,0	3,2	1,1	0,6	3,7
Суммарный выход		12,3	9,9	21,8	43,1	27,3	44,4

*на массу лигнина

Заключение

Разработан процесс комплексной переработки древесины березы, основанный на интеграции методов экстракционного и каталитического фракционирования основных компонентов её биомассы - полисахаридов и лигнина с получением востребованных химических продуктов: ксилана, ксилозы, целлюлозы, левулиновой кислоты, энтеросорбентов.

В оптимальных условиях щелочного экстрагирования древесины березы получен чистый ксилан с выходом 23 % (82,4 % от содержания гемицеллюлоз в древесине).

Оптимизирован процесс высокотемпературного экстракционного фракционирования древесины березы этанолом (температура 190 °C,

продолжительность 5 ч) с получением целлюлозного продукта и органосольвентного лигнина.

Методами ИКС, РФА, ГПХ, ГХ, ГХ-МС, СЭМ, 2D ЯМР и ^{31}Р ЯМР спектроскопии установлен состав выделенных биополимеров: целлюлозы, лигнина, ксилана.

Экспериментально определены оптимальные условия кислотной конверсии целлюлозного продукта до левулиновой кислоты в присутствии катализатора H_2SO_4 - температура 180 °С, продолжительность процесса 2 часа. Максимальный выход левулиновой кислоты составил 17 % от массы древесины.

Предложен метод получения из органосольвентного лигнина энтеросорбентов с высокой сорбционной активностью относительно основных маркеров: по йоду 45,4%, по метиленовому синему 99,4 мг/г, по желатину 198,5 мг/г.

Установлены оптимальные условия каталитического гидролиза ксилана на твердом кислотном катализаторе Amberlyst-15, обеспечивающие высокий выход ксилозы при температуре 130°С и продолжительности 10 ч.

Разработаны новые «зелёные» способы получения сложных эфиров бетулина: 3,28-дициннамата бетулина, 3,28-дисукцината бетулина и 28-п-бромбензоата бетулина основанные на сплавлении, выделенного из бересты березы бетулина, с коричной, янтарной и п-бромбензойной кислотами при температуре 220–250 °С.

Разработан новый метод получения эффективного энтеросорбента для лечения и профилактики желудочно-кишечных инфекций, на основе бетулин-содержащего луба коры березы.

Показана возможность применения твердых кислотных катализаторов B_2O_3-Al_2O_3 в процессе гидролиза целлюлозы до глюкозы, 5-ГМФ и растворимых олигосахаридов при температуре 180 °С.

Установлены закономерности процессов термоконверсии древесины березы в присутствии бифункционального катализатора Ru/C при 225 °С в среде этанола. Катализатор увеличивает выход жидких и снижает выход твердых продуктов. В процессе термокаталитического растворения древесины средняя молекулярная масса жидких продуктов снижается до 627 г/моль, а в процессе каталитического гидрирования до 524 г/моль.

Удаление гемицеллюлоз путем кислотного и щелочного предгидролиза древесины березы позволяет осуществить фракционирование её биомассы в присутствии катализатора Ru/C на целлюлозу и жидкие продукты, содержащие до 39 мас. % метоксифенольных мономеров, среди которых преобладает 4-пропилсирингол.

Сопоставлены каталитические свойства платина-содержащих катализаторов: Pt/B_2O_3-Al_2O_3 – 30, Pt/B_2O_3-Al_2O_3 – 20, Pt/ZrO_2, Pt/ZrO_2-Al_2O_3 в процессе гидрирования этаноллигнина березы. Установлено, что наиболее высокий выход жидких продуктов (76,7 мас.%) и мономерных метоксифенолов (11,7 мас.%) достигается в присутствии катализатора Pt/ZrO_2 при 300 °С. Последние представлены, в основном, сиринголом, метилсиринголом, этилсиринголом и 4-пропилсиринголом.

Список использованных источников

1. Bajpai P. Chapter 2 – Woodand Fiber Fundamentals, in Biermann's Hand book of Pulpand Paper (ThirdEdition) / P. Bajpai, Editor. – 2018. Elsevier. P. 19-74.
2. Wildschut J., Smit A. T., Reith J. H., Huijgen W. J. J. Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose // Bioresource Technology. - 2013. - Vol. 135. P. 58–66.
3. Halliru A.,Hassan, L.G., Muhammad A. S. Optimization of levulinic acid production from groundnut shell using taguchi orthogonal array design // Bayero Journal of Pure and Applied Sciences. - 2019. - Vol. 12(1). P. 337 – 343.
4.Кузнецов Б.Н., Маляр Ю.Н., Кузнецова С.А. и др. Выделение, изучение и применение органосольвентных лигнинов (обзор) // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. - 2016. - Т 9(4). С. 454-482.
5. Van den Bosch S., Schutyser W., Vanholme R., Driessen T., Koelewijn S. F., Renders T., De Meester B., Huijgen W. J. J., Dehaen W., Courtin C. M., Lagrain B., Boerjan W., Sels B. F. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps // Energy & Environmental Science. - 2015. - V. 8. -N.6. - P. 1748-1763.
6. Renders T., Van den Bossche G., Vangeel T., Van Aelst K., Sels B. Reductive catalytic fractionation: state of the art of the lignin-first biorefinery // Current Opinion in Biotechnology. - 2019. - V. 56. -. - P. 193-201.
7.Kuznetsov B. N., Sharypov V. I., Chesnokov N. V., Beregovtsova N. G., Baryshnikov S. V., Lavrenov A. V., Vosmerikov A. V., Agabekov V. E. Lignin conversion in supercritical ethanol in the presence of solid acid catalysts // Kinetics and Catalysis. - 2015. - V. 56. -N.4. - P. 434-441.
8.Macala G. S., Matson T. D., Johnson C. L., Lewis R. S., Iretskii A. V., Ford P. C. Hydrogen Transfer from Supercritical Methanol over a Solid Base Catalyst: A Model for Lignin Depolymerization // ChemSusChem. - 2009. - V. 2. -N.3. - P. 215-217.
9.Galkin M. V., Smit A. T., Subbotina E., Artemenko K. A., et al.. Hydrogen-free catalytic fractionation of woody biomass // ChemSusChem. 2016. V. 9. N.23. P. 3280-3287.
10. Пен Р.З. Планирование эксперимента в Statgraphics / Красноярск: СибГТУ. - 2003., с. 246.
11.Maheswari U. C., Reddy O. K., Muzenda E., et al. Extraction and characterization of cellulose microfibrils from agricultural residue – Cocos nucifera L // Biomass and Bioenergy. - 2012. - Vol. 46. P. 555-563. http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.06.039.
12. Park S., Baker J.O., Himmel M.E., et al. // Biotechnology and Biofuels. - 2010. - Vol. 3. P. 10. doi.org/10.1186/1754-6834-3-10
13. Handbook of Sustainable Polymers: Structure and Chemistry /Thakur V.K., Thakur M.K. - Jenny Stanford Publishing, 2016. – 600 p.
14. Методы исследования древесины и ее производных / Базарнова Н.Г. и др. АлтГУ, 2002. – 160 с.
15. Roeges N.P.G. A guide to the complete interpretation of infrared specter of organic structures // Journal of Chemical Education. - 1995. – Vol. 72. № 4. P. A93.
16.Corradini F.A.S., Baldez T. O., Milessi T. S. S. et al. Eucalyptus xylan: An in-house-produced substrate for xylanase evaluation to substitute birchwood xylan // Carbohydrate Polymers. 2018. Vol. 197. P. 167-173.
17.Sheng K., Zhang S., Liu J. et al. Hydrothermal carbonization of cellulose and xylan into hydrochars and application on glucose isomerization // Journal of Cleaner Production. - 2019. – 237, P. 117-831.
18. Jonnalagadda S.C., Suman P., Morgan D.C., Seay J.N. Chapter 2 - Recent developments on the synthesis and applications of betulin and betulinic acid derivatives as therapeutic agents. Studies in Natural Products Chemistry. 2017. V. 53, P. 45–84.
19. Flekhter O.B., Karachurina L.T., Poroikov V.V., Nigmatullina L.P., Baltina L.A., Zarudii F.S., Davydova V.A., Spirikhin L.V., Baikova I.P., Galin F.Z., Tolstikov G.A. The synthesis and hepatoprotective activity of esters of the lupane group triterpenoids. Russ. J. Bioorg. Chem. 2000. V. 26(3), P. 192–200.
20. Patent № 6642217 (US). Triterpenes having human antifungal and antiyeast activity / P.A. Krasutsky, R.M. Carlson, R. Karim // Publ. 04.11.2003.
21. Flekhter O.B., Boreko E.I., Nigmatullina L.R., Pavlova N.I., Medvedeva N.I., Nikolaeva S.N., Ashavina O.A., Savinova O.V., Baltina L.A., Galin F.Z., Tolstikov G.A. Synthesis and antiviral activity of lupane triterpenoids and their derivatives. Pharm. Chem. J. 2004. V. 38(7), P. 355–358.
22. Odinokova L.E., Oshitok G.I., Denisenko V.A., et.al. Glycosylation of betulin and its acetates in the presence of cadmium carbonate. Chem. Nat. Compd. 1984. V. 20(2), P. 168–173.
23. Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Моисеенко М.А., и др. Синтез, строение и свойства боратсодержащих оксидных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза компонентов моторных топлив // Химия в интересах устойчивого развития 19 (2011) 87-95

24. SluiterJ. B., RuizR. O., Scarlata C. J., Sluiter A. D., Templeton D. W. Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2010. Vol. 58(16), P. 9043-9053.
25. Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., КондрасенкоА.А., Скрипников А.М., Кузнецов Б.Н., Таран О.П., Агабеков В.Е.Состав продуктов делигнификации древесины березы пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода – катализаторTiO2» // J.SFU. Chemistry 3 (2015 8) 450-464
26.Mukherjee A., Dumont M.-J., Raghavan V. Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities // Biomass and Bioenergy. - 2015. - V. 72. -. - P. 143-183.
27.Van Dam H. E., Kieboom A. P. G., van Bekkum H. The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural // Starch - Stärke. - 1986. - V. 38. -N.3. - P. 95-101.
28.Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO3H, COOH, and OH Groups // Journal of the American Chemical Society. - 2008. - V. 130. -N.38. - P. 12787-12793.
29.Wang J., Xi J., Wang Y. Recent advances in the catalytic production of glucose from lignocellulosic biomass // Green Chemistry. - 2015. - V. 17. -N.2. - P. 737-751.
30.Onda A., Ochi T., Yanagisawa K. Hydrolysis of Cellulose Selectively into Glucose Over Sulfonated Activated-Carbon Catalyst Under Hydrothermal Conditions // Topics in Catalysis. 2009. V.52. P. 801-807.
31.Tarabanko N., Tarabanko V. E., Kukhtetskiy S. V., Taran O. P. Electrical Double Layer as a Model of Interaction between Cellulose and Solid Acid Catalysts of Hydrolysis // ChemPhysChem. - 2019. - V. 20. - N.5. - P. 706-718.
32.Luo C., Wang S., Liu H. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water // Angew Chem Int Ed Engl. 2007. V. 46. N.40. P. 7636-7639.
33.Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures // Chemical Communications. - 2010. - V. 46. -N.37. - P. 6935-6937.
34.Bykova M. V., Ermakov D. Y., Khromova S. A., Smirnov A. A., Lebedev M. Y., Yakovlev V. A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol // Catalysis Today. - 2014. - V. 220-222. -. - P. 21-31.
35. Renders T., Van den Bossche G., Vangeel T., Van Aelst K., Sels B. Reductive catalytic fractionation: state of the art of the lignin-first biorefinery // Current Opinion in Biotechnology. 2019. V. 56. P. 193-201.
36. Schutyser W., Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S. F., Beckham G. T., Sels B. F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading // Chemical Society Reviews. - 2018. - V. 47. -N.3. - P. 852-908.
37.Казаченко А. С., Барышников С. В., Чудина А. И., Маляр Ю. Н., Сычев В. В., Таран О. П., DjakovitchL., Кузнецов Б. Н. Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты водородом в сверхкритическом этаноле в присутствии бифункционального катализатора // Химия Растительного Сырья. - 2019. - -N.2. - P. 15-26.
38. Lawoko M., Henriksson G., Gellerstedt G. Structural Differences between the Lignin−Carbohydrate Complexes Present in Wood and in Chemical Pulps // Biomacromolecules. 2005. V. 6. N.6. P. 3467-3473.
39. Rowell R. M., *Handbook of wood chemistry and wood composites. 2nd edn.* , CRC. Press: Taylor and Francis Group, 2012.
40. Lavrenov A. V., Basova I. A., Kazakov M. O., Phinevich V. P., Belskaya O. B., Buluchevskii E. A., V.K. D. Catalysts based on anion-modified metal oxides for the production of environmentally friendly components of motor fuels // Rus. Chem. J. . - 2007. - V. LI. -N.4. - P. 75-84.
41. Kim J.-Y., Park J., Hwang H., Kim J. K., Song I. K., Choi J. W. Catalytic depolymerization of lignin macromolecule to alkylated phenols over various metal catalysts in supercritical tert-butanol // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2015. - V. 113. -. - P. 99-106.
42.Kim J.-Y., Park J., et.al.Conversion of Lignin to Phenol-Rich Oil Fraction under Supercritical Alcohols in the Presence of Metal Catalysts // Energy & Fuels. - 2015. - V. 29. -N.8. - P. 5154-5163.
43.Galkin M. V.,Samec J. S. M. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery // ChemSusChem. - 2016. - V. 9. -N.13. - P. 1544-1558.
44. Kazachenko A.S., Baryshnikov S.V., Chudina A.I., Malyar Yu.N., Sychev V.V., Taran O.P., Djakovitch L., B.N. K. Hydrogenation Of Abies Wood And Ethanol-Lignin By Molecular Hydrogen In Supercritical Ethanol Over Bifunctional Ru/C Catalyst // Khimija Rastitel'nogo Syr'ja. - 2019. - V. 2. -. - P. 15-26.
45. Van den Bosch S., Schutyser W., Koelewijn S. F., Renders T., Courtin C. M., Sels B. F. Tuning the lignin oil OH-content with Ru and Pd catalysts during lignin hydrogenolysis on birch wood // Chemical Communications. - 2015. - V. 51. -N.67. - P. 13158-13161.
46.Zhang K., Li H., Xiao L.-P., Wang B., Sun R.-C., Song G. Sequential utilization of bamboo biomass through reductive catalytic fractionation of lignin // Bioresour Technol. - 2019. - V. 285. -. - P. 121335.

ПРОЕКТЫ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ

Проект № 16-13-10326

Разработка новых методов получения ценных химических продуктов путем каталитической деполимеризации органосольвентных древесных лигнинов

Руководитель д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов

№ гос. рег.: АААА-А16-116051810087-2

Впервые сопоставлены каталитические свойства в процессах гидрогенолиза древесины и этаноллигнина осины в среде сверхкритического этанола бифункциональных катализаторов, содержащих нанодисперсные частицы металла на мезопористых носителях: Ru/C, Pt/ZrO_2, $NiCuMo/SiO_2$. При температуре 250 °C и давлении H_2 9 МПа наиболее эффективными являются катализаторы Ru/C и Pt/ZrO_2, которые обеспечивают высокую конверсию древесины (до 78 мас.%), значительный выход жидких продуктов (до 50,6 мас.%) и наименьший выход твердого остатка (до 22,0 мас.%). По данным ГХ-МС в составе жидких продуктов преобладают алкилпроизводные метоксифенолов, суммарный выход которых составляет 40,4 % от массы лигнина для катализатора Ru/C. Твердые продукты, образующиеся при каталитическом гидрогенолизе древесины осины содержат преимущественно целлюлозу (до 82,2 мас.%). Таким образом, каталитический гидрогенолиз в сверхкритическом этаноле в присутствии бифункциональных катализаторов Ru/C и Pt/ZrO_2, позволяет осуществить при 250 °C фракционирование биомассы древесины осины на жидкие продукты с высоким содержанием алкилпроизводных фенолов и целлюлозу. В процессах каталитического гидрогенолиза выделенного из древесины осины этаноллигнина исследуемые катализаторы увеличивают выход алкилпроизводных метоксифенолов в меньшей степени, чем в случае каталитического гидрогенолиза древесины осины. Вероятно это обусловлено пониженным содержанием реакционноспособных β-O-4 связей в структуре этаноллигнина по сравнению с нативным лигнином древесины осины. Из полученных результатов следует, что нативный лигнин древесины легче подвергается деполимеризации до мономерных соединений в процессе каталитического гидрирования по сравнению с выделенным из древесины осины этаноллигнином. По данным ГПХ катализаторы смещают молекулярно-массовое распределение (ММР) жидких продуктов гидрирования древесины осины и этаноллигнина в область более низких молекулярных масс. Жидкие продукты каталитического гидрогенолиза этаноллигнина имеют более широкий диапазон ММР, чем полученные каталитическим гидрогенолизом древесины.

Впервые предложено осуществлять сульфатирование этаноллигнина пихты сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины в среде ДМФА с получением водорастворимого сульфатированного этаноллигнина. Наиболее высокая степень сульфатирования (53 %) достигнута при температуре 100°C и продолжительности реакции 5 часов. Повышенные значения выхода и степени сульфатирования этаноллигнина достигаются за счет того, что в отличие от других известных способов, сульфатирование лигнина в ДМФА начинается и заканчивается в гомогенной среде. Введение сульфатных групп в структуру этаноллигнина подтверждено элементным анализом, ИК и ЯМР спектроскопией. Методом 2D ЯМР спектроскопии установлено, что сульфатированию сульфаминовой кислотой подвергаются как спиртовые, так и фенольные гидроксильные группы этаноллигнина. Методом гель-проникающей хроматографии установлено увеличение средней молекулярной массы и снижение полидисперсности в процессе сульфатирования

этаноллигнина пихты. Найдены условия сульфатирования и диализа позволяющие получать сульфатированные этаноллигнины с узким молекулярно-массовым распределением (3,25–3,74 кДа) и низкой полидисперсностью (1,31).

Математическими методами установлены оптимальные условия процесса сульфатирования этаноллигнина древесины пихты сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины, обеспечивающие получение водорастворимого сульфатированного производного лигнина с содержанием серы 7,5-7,9 % мас. и выходом около 100 % мас. Данные дисперсионного анализа для полученных математических моделей свидетельствуют об их хороших прогностических свойствах: высокая эффективность всех компонентов уравнения регрессии, высокий коэффициент детерминации (96,4-99,2 %), низкие уровни значимости и низкие значения относительной погрешности (0,1-3,8 %). Полученные уравнения регрессии показывают, что оптимальными условиями для процесса сульфатирования этаноллигнина пихты смесью сульфаминовая кислота-мочевина в среде 1,4-диоксана являются температура 95-100 ˚С, соотношение Л/СК 1:2,3-1:2:9 и продолжительность процесса 119-137 мин.

Было проведено исследование по влиянию сульфатированных органосольвентных лигнинов, выделенных из пихты и лиственницы (СЛп, СЛл; содержание серы 4,3-7,5%, средневесовая молекулярная масса 2960-4888 Да) на коагуляцию крови/плазмы, агрегацию тромбоцитов и гемолиз эритроцитов человека в опытах in vitro. Антитромбиновая активность образцов была <2 Ед/мг. Образцы СЛп (содержание серы 6,5; 6,6; 7,5 %, молекулярная масса 3503, 3487, 3580 Да соответственно) и СЛл (4,3 и 6,3%, 2960 и 3497 Да) в концентрации 0,01 мг/мл не увеличивали время свёртывания крови, не провоцировали агрегацию тромбоцитов человека, не разрушали мембраны эритроцитов и могут быть использованы при конструировании систем доставки лекарственных средств. Образец СЛп (6,5%, 3503 Да) в концентрациях 0,09-1,82 мг/мл не способствовал агрегации тромбоцитов, снижал АДФ-индуцированную агрегацию тромбоцитов, увеличивал время свёртывания крови/плазмы в 2 раза по сравнению с контролем и может быть использован для создания биоматериала с тромборезистентной поверхностью.

Впервые методом ионного обмена осуществлен синтез водорастворимых медьсодержащих сульфатов этпаноллигнина пихты сибирской. Изучены их состав и строение методами элементного и химического анализа, атомной абсорбции, инфракрасной спектроскопии (ИКС), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Отсутствие азота в полученном полимере свидетельствует о полном замещении катионов аммония в аммонийной соли сульфата этаноллигнина на катионы меди. В спектре ЭПР медьсодержащего сульфата этаноллигнина наблюдается суперпозиция двух сигналов. Один из них принадлежит изолированным ионам Cu^{2+}, другой – обменносвязанным ионам Cu^{2+} в солеобразных соединениях. Интегральная интенсивность сигналов изолированных ионов Cu^{2+} (анизотропный сигнал) и обменносвязанных ионов (изотропный сигнал) зависит от содержания меди в полимере.

Проект № 18-73-00142

Изучение фундаментальных основ для получения и стабилизации концентрированных гидрозолей металлов и других соединений с учетом эффектов, характерных для полимодальных (реальных) систем

№ гос. рег.: АААА-А18-118102390004-7

№ ИКРБС АААА-Б20-220091490006-1

Руководитель: к.х.н. С.А. Воробьев

Целью проекта являлось получение и изучение концентрированных гидрозолей серебра, синтезированных по методу Кэри Ли (Carey Lea) с использованием в качестве восстановителя ионов железа (II) и стабилизатора цитрат-ионов, концентрационная устойчивость которых не описывается в рамках теории ДЛВО. В ходе выполнения проекта впервые за 130 лет система Кери Ли была столь подробно изучена. В частности, с использованием специально собранной установки (рисунок 1) в воспроизводимых условиях было изучено взаимное влияние различных реакционных условий (около 1500 экспериментов). Полученные результаты обработаны с использованием регрессионного анализа и найдена относительная «сила» и направление влияния каждого параметра на систему.

В результате были найдены условия для масштабного синтеза высокостабильных наночастиц с заданными параметрами и настраиваемым размером от 5 до 80 нм. Кроме того, оптимизация системы позволила почти в два раза снизить молярное отношение $AgNO_3$: $FeSO_4$: Na_3Cit с 1,0 : 1,6 : 3,2 (в классическом подходе) до 1,0 : 1,0 : 1,5. Полученные в таких условиях гидрозоли заведомо были гораздо чище и содержали мономодальные частицы серебра с размером 4,99±0,06 нм.

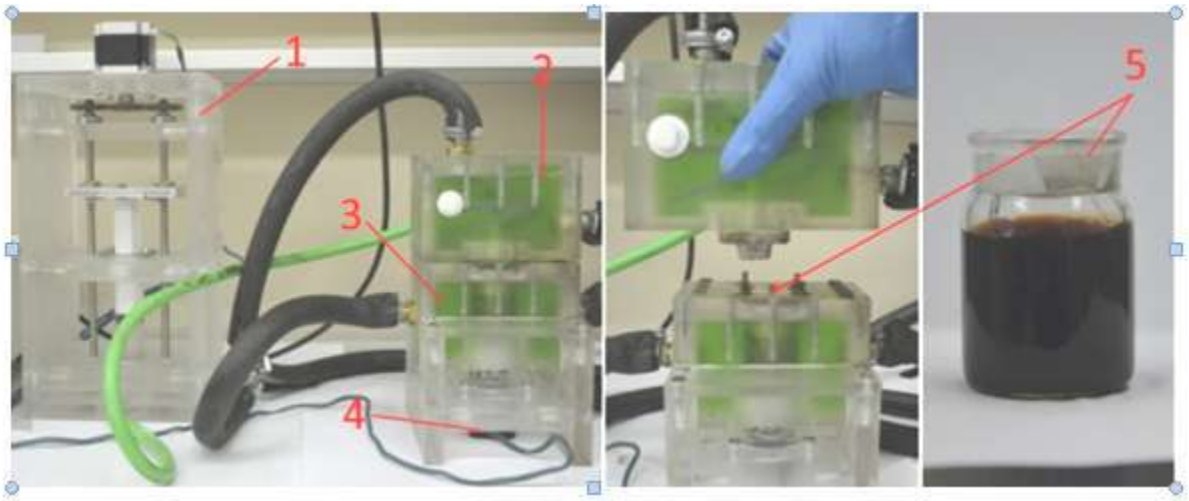


Рисунок 1 - Внешний вид установки для синтеза наночастиц серебра при контролируемых условиях, содержащей: дозирующий блок –1, термостатированные инжекционный –2 и реакционный блок –3, магнитную мешалку –4, реакционную ячейку –5

Было установлено, что присутствующие в гидрозоле загрязнения имеют самое сильное влияние на агрегативную стабильность и «растворимость» частиц Кери Ли. Поэтому нами было изучено влияние различных методов и условий очистки на степень очистки и процессы, протекающие при этом. Полученные данные были также

обработаны с использованием регрессионного анализа. В результате были предложены условия и методы, позволяющие максимально «глубоко» очистить золи, не вызывая деструкции и агрегации частиц. Методика заключалась в осаждении гидрозолей растворами Na_3Cit (0,3 М), фильтровании осадка через фильтр PTFE и далее редиспергировании частиц в деионизованной воде (операцию повторяли 3-4 раза). При использовании данного подхода удавалось получить в 8-10 раз более чистые образцы и избежать агрегации частиц в процессе очистки по сравнению с использованием других методов.

На основе полученных монодисперсных и «глубоко» очищенных частиц путем их пептизации в минимальном объеме деионизованной воды были получены гидрозоли серебра с рекордной концентрацией до 2400 г/л (рисунок 2). По данным UV-VIS, DLS, XPS и TEM агрегация частиц в столь концентрированных растворах не наблюдалась, по крайней мере, на протяжении 3 недель. Все попытки разделения полученных монодисперсных золей на фракции с использованием центрифугирования, электролитической коагуляции и электрофореза приводили к агрегации и деградации однородных по своим свойствам частиц.

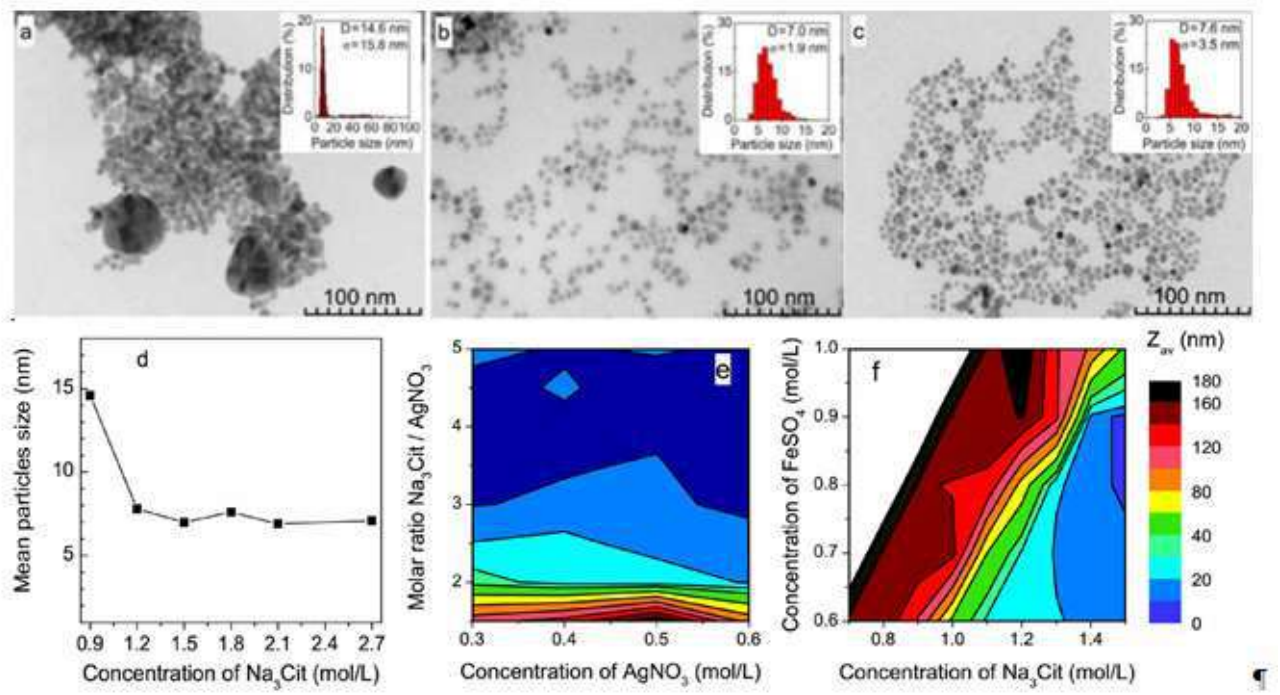


Рисунок 2 - Микрофотографии ПЭМ, гистограммы распределения частиц по размерам (a-c) и (d) зависимость среднего диаметра от начальной концентрации тринатрийцитрата: (a) 0,9 М, (b) 1,5 М и (c) 1,8 М. Влияние (e) концентрации $AgNO_3$ и мольного отношения Na_3Cit к $AgNO_3$ и (f) концентраций Na_3Cit и $FeSO_4$ на средний гидродинамический диаметр Z_{av} частиц в гидрозолях

Анализ полученных гидрозолей и образцов на их основе методами DLS, измерения дзета-потенциала, NMR, UV-VIS-NIR, XPS, AES, TEM, FTIR и Raman показал, что на поверхности частиц адсорбирован не цитрат-ион, как было принято считать ранее, а продукт его частичного декарбоксилирования.

Была изучена химическая активность, состав и поведение полученных наночастиц серебра и их защитной оболочки по отношению к ряду хлорокомплексов благородных металлов ($HAuCl_4$, H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4), растворам H_2O_2 и H_2S (рисунок 3). Показано что, обработка H_2S приводит лишь к частичному сульфидированию поверхности частиц, что, видимо, связано с сильным защитным действием оболочки частиц. Окисление растворами H_2O_2 также приводит к незначительному окислению цитратной оболочки. Между тем, обработка растворами $HAuCl_4$, H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 приводила к значительному изменению морфологии частиц серебра и их химическому «спеканию» при комнатной температуре. Действие растворов $HAuCl_4$ на ранних стадиях приводит к окислению «цитратной» оболочки Ag° частиц с отщеплением сначала карбоксильных групп вплоть до полного ее разрушения, после чего происходит жертвенное окисление Ag° с образованием AgCl и восстановлением золота (III) до Au°. Взаимодействие с растворами более инертных H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 протекает медленнее и приводит к спеканию до микронных 1,0 – 2,0 мкм частиц: рыхлых «малиноподобных» в случае с H_2PdCl_4 и сплошных частиц в случае H_2PtCl, представляющих собой сплав типа Ag-Pt.

Кроме того, была изучена эволюция взаимодействия наночастиц Кери Ли с серосодержащими антибиотиками цефалоспоринового ряда на протяжении 150 дней (рисунок 4). Было показано, что в первые 24 часа комплекс показывает синергетический антибактериальный эффект против бактерий S. aureus 25923 и E. coli 25922. На протяжении последующих 20-40 дней происходило постепенное разрушение антибиотиков и переосаждение частиц серебра с увеличением их размера. На поверхности частиц серебра происходило формирование тонкой 0,4-0,5 нм оболочки, содержащей преимущественно Ag_2S и другие соединения Ag-S.

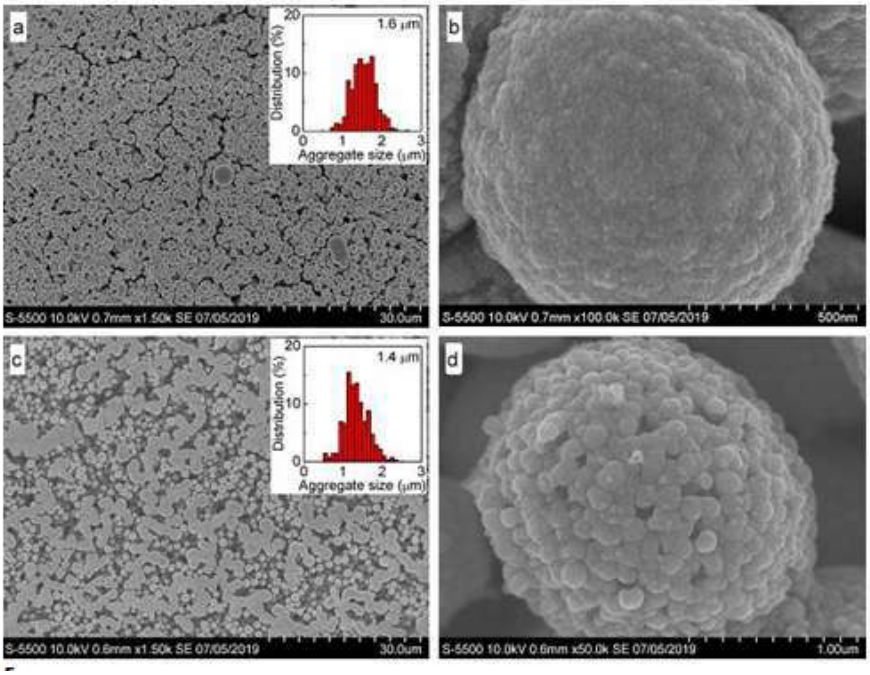


Рисунок 3 - Микрофотографии РЭМ образцов, полученных путем кондиционирования осажденных частиц Кэри Ли в 1 мМ H_2PtCl_6 в течение 20 минут (a, b) и 0,33 мМ растворах H_2PdCl_4 (c, d) в течение 40 минут

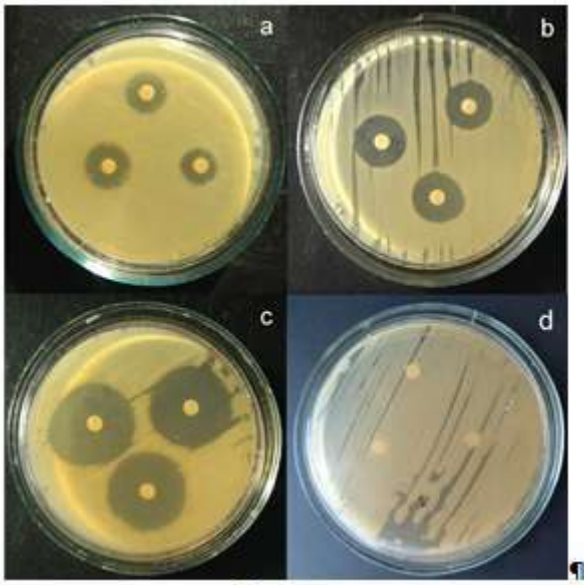


Рисунок 4 - Зона ингибирования AgNPs (a), Na_2CefTria (b), AgNPsNa_2CefTria (c) и (d) AgNPs-Na_2CefTria через 150 дней против E.coli

В результате разрушения антибиотика и формирования блокирующей пленки на поверхности частиц «состаренные» в течение 150 дней композиты наночастицы серебра – антибиотик показали абсолютное исчезновение антибактериальной активности против бактерий S. aureus и E. coli. Данные исследования ценны для понимания протекающих процессов и условий для создания нового класса препаратов с усиленной антибактериальной, фунгицидной и противовирусной активностью.

Проект № 20-63-47109
Комплексная (термическая и каталитическая) переработка отходов агропроизводства
№ гос. рег.: АААА-А20-120071090028-0
Руководитель: д.х.н., проф. В.Е. Тарабанько

Изучены возможности переработки крупнотоннажного сельскохозяйственного отхода, костры льна, в ценные химические продукты тремя принципиально различными методами, каталитическими окислением (ИХХТ СО РАН), каталитическим восстановительным фракционированием (ИХХТ СО РАН) и пиролизом (ФБГОУ ВО ТвГТУ).

При изучении процесса окисления костры льна в ванилин и целлюлозу обнаружена невоспроизводимость кинетики поглощения кислорода в изучаемом процессе. Известные монотонные кривые поглощения кислорода, получаемые при окислении древесины или лигносульфонатов, сменились линиями с отчетливо выраженными ступенями и горизонтальными участками. Вероятные причины обнаруженной невоспроизводимости состоят в том, что компоненты льна содержат слизи и при растворении в воде могут образовывать вязкие гели. Слизи льна, как и многие другие подобные вещества, состоят в основном из углеводов, гемицеллюлоз, т.е., что следует подчеркнуть, содержат простые эфирные связи между звеньями полимерной цепи. Простые эфирные связи не гидролизуются в щелочной среде, но

этот процесс протекает в кислых растворах. По этой причине кислотный предгидролиз костры льна применен для гидролиза и разрушения слизей. Действительно, кислотный предгидролиз костры (потеря массы в результате предгидролиза 8-10%) позволил практически полностью устранить нестабильность скорости массопереноса кислорода в жидкую фазу.

Параллельно изучено влияния кислотного предгидролиза на аналогичное окисление древесины сосны в ванилин и целлюлозу. Получены три новых результата: во-первых, кислотный предгидролиз позволил решить проблему невоспроизводимости кинетики поглощения кислорода при окислении костры льна; во-вторых, удалось вдвое снизить расход щелочи в расчете на ванилин. В третьих, установлено, что мягкий кислотный предгидролиз при небольших конверсиях (порядка 5% потери массы древесины) в конечном счете, позволяет повысить выход ванилина в процессе окисления древесины сосны почти в полтора раза, вплоть до 28 мас. % в расчете на лигнин. Этот выход равен максимальному выходу ванилина в процессе нитробензольного окисления древесины хвойных пород, т.е. соответствует теоретическому пределу этого процесса. Этот результат является, несомненно, новым на мировом уровне: никакие другие подходы и катализаторы не позволяли достичь теоретического предела эффективности, т.е. выходов в процессе нитробензольного окисления, путем каталитического окисления лигнинов молекулярным кислородом.

Зависимости накопления ванилина и сиреневого альдегида от времени в процессе окисления предгидролизованной костры экстремальны. Максимум выхода ванилина в расчете на лигнин костры находится на уровне 10-12,5 мас. %. Выход сиреневого альдегида на порядок меньше, характерное соотношение концентраций ванилина и сиреневого альдегида 20:1 и более. Полученные результаты по выходам ванилина попадают в диапазон литературных данных и требуют развития исследования для выяснения возможностей дальнейшего повышения выходов ванилина в процессе.

Установлено, что интенсивность массопереноса (скорость перемешивания 200-700 об./мин) в четырехфазной системе газ – жидкость – твердая биомасса – твердый катализатор сильно влияет на скорость поглощения кислорода реакционной массой (до 8 раз) и положение максимума выхода ванилина во времени (до 8-10 раз).

Проведенное исследование процесса каталитического окисления предгидролизованной и исходной костры льна позволило получить максимальные выходы ванилина 10-12 мас. % в расчете на лигнин костры льна. Оптимальными условиями проведения процесса с точки зрения расхода кислорода и перспектив минимизации расхода щелочи в процессе являются сравнительно низкие интенсивности массобмена, в условиях наших экспериментов соответствующие скорости перемешивания 200-300 об/мин. Этот результат неочевиден и в литературе указаний на подобного рода возможности мы не нашли.

Синтезированы и охарактеризованы новые бифункциональные катализаторы рутений-Сибунит для каталитического восстановительного фракционирования костры льна. Наиболее активны катализаторы, содержащие 3% рутения на Сибуните, окисленном при 400-450 °С.

Показано, что в процессе восстановительного каталитического фракционирования костры льна катализаторы Ru/C значительно увеличивают ее конверсию (с 44,1 до 56,3 мас. %), степень делигнификации (до 79,0 %) и выход целлюлозы (до 67.2 мас.%), а также выход монофенолов (до 10,2 мас. % в расчете на лигнин костры) и гваяцилпропана. В жидких продуктах восстановительного фракционирования костры льна под действием наиболее активных катализаторов 3RS450 и 3RS400 практически отсутствуют олигомерные продукты. Основные характеристики катализаторов, определяющие глубокую конверсию лигнина в гваяцилпропан – дисперсность и площадь поверхности рутения. Основными монофенольными компонентами восстановительного фракционирования костры льна являются гваяцилпропанол, гваяцилпропен и гваяцилпропан. При использовании наиболее активных катализаторов гваяцилпропан становится основным продуктом гидрогенизации лигнина.

Важный вывод можно сделать, сопоставив выходы монофенолов (в расчете на лигнин), полученных каталитическим окислением костры льна (ванилин, 10-12,5%) и ее каталитической гидрогенизацией (9-10,2%). Это совпадение показывает, что выходы мономерных продуктов переработки лигнина костры определяются в первую очередь строением лигнина и почти не зависят от природы процесса. Такое совпадение указывает также на высокую селективность по мономерным продуктам, достигнутую в обоих исследованных процессах. Наиболее перспективными индивидуальными соединениями, получаемыми в качестве продуктов окислительной и гидрогенизационной переработки лигнина костры льна, могут быть ванилин и гваяцилпропан соответственно.

<u>Проект № 18-17-00135</u>
«Невидимые» низкоразмерные структуры на межфазных границах минерал – водная фаза в переработке минерального сырья и природных процессах
№ гос. рег.: АААА-А18-118101990113-3
Руководитель д.х.н., проф. Ю.Л. Михлин

Проект предусматривал исследования структур, образующихся на границах минерал – водная фаза в обогащении (флотации), выщелачивании металлургического сырья, природных системах, а также материаловедении, трудно обнаружимых традиционными методами, и до сих пор остающихся неизвестными или мало изученными. Исследования были сконцентрированы на нескольких направлениях.

Гипотеза, что поверхностные газовые наноструктуры («нанопузырьки», НП) обычно ответственны за «гидрофобные» силы притяжения сегодня, фактически, общепринята. Однако существование НП в условиях флотации экспериментально показано всего в нескольких работах, а их роль остается неясной, поскольку методы атомно-силовой микроскопии и спектроскопии (АСМ/АСС) очень сложно применять для реальных поверхностей, а «смена растворителя», главный способ получения нанопузырьков, не подходит для флотации. Для «безреагентной» генерации нанопузырьков нами был выбран метод разности температур («горячей» подложки и холодной воды), хотя и он пока недостаточно изучен. На «гладких» поверхностях

высокоориентированного пирографита, ВОПГ и галенита, PbS, показано с помощью АСМ, что НП образуются и устойчивы. На основных сульфидных минералах и ряде других подложек были изучены процессы смачивания и взаимодействия с пузырьком воздуха методами лежащей и падающей капли и всплывающего пузырька с использованием высокоскоростной видеокамеры (4000 кадров/с) в зависимости от состояния поверхности и применяемых (флото)реагентов. Далее изучено действие разности температур и, следовательно, сгенерированных нанопузырьков. Так, найдено, что при увеличении разности температур капли «холодной» воды и «теплого» минерала краевой угол растет монотонно для плохо смачиваемых и химически устойчивых поверхностей и проходит через максимум при температуре подложки 40-50 ^{o}C, например, пирита и галенита, и в безреагентном режиме, и после обработки собирателями. Флотационный коллектор, в частности н-бутилксантогенат калия, в ходе «прилипания» пузырька воздуха к поверхности многократно ускоряет разрыв смачивающей пленки воды (например, от нескольких сотен до единиц миллисекунд) и существенно меньше влияет на последующий дренаж воды из зоны контакта («осушение» поверхности и закрепление пузырька в течение сотен мс) и статическую гидрофобность. Эффективность собирателя как функция концентрации часто проходит через максимум (около 0,1 мМ) для скорости разрыва пленки, но растет монотонно для гидрофобизации поверхности, причем наиболее эффективна обработка эмульсией диксантогена. Разность температур в тех же условиях сокращает время разрыва пленки воды в десятки раз, много больше, чем осушение поверхности. Метод электрохимического кварцевого микробаланса (EQCM) был использован для исследования межфазных процессов на золоте и сульфиде цинка - адсорбции и реакций с реагентами, включая осаждение пленки ZnS, образования поверхностных нанопузырей при смене растворителя и температурной разнице, взаимодействия ZnS с ионами меди, пузырьком воздуха и т.д. Далее, установлено, что предобработка с помощью разности температур приводит улучшению флотации чистых минералов и коллективной сульфидной флотации (на примере Pb-Zn руды Горевского месторождения) в присутствии флотореагентов, но, как правило, к снижению безреагентной флотации. Сделаны выводы, что (1) «термические» нанопузыри сохраняются после уравнивания температур, в т.ч. на измельченных минералах в руде, (2) нанопузыри ускоряют разрыв пленки воды на поверхности и, в много меньшей степени, дренаж воды при взаимодействии с флотирующим пузырьком воздуха; (3) нанопузыри не обеспечивают безреагентную флотацию сульфидов, но повышают извлечение слабо окисленных и гидрофобных минералов совместно с собирателем; на гидрофильных поверхностях эффект является обратным; (4) заметную роль играет морфология поверхности, в т.ч. создаваемая продуктами окисления сульфидов.

Второе направление состояло в изучении ультрадисперсных и наночастиц, образующихся при измельчении руды, взаимодействии флотационных реагентов, окислении сульфидов. В прямой реакции ионов свинца и ксантогената спонтанно образуются наночастицы состава PbX_2, размер которых увеличивается от 50 до 500 нм с уменьшением алкильного радикала и уменьшается с ростом относительной

концентрации ксантогенатов с переломом около отношения 1 к 2. Дзета-потенциал частиц отрицателен при всех соотношениях и мало зависит от pH. Частицы слабо взаимодействуют с подложками, кроме золей с избытком ионов свинца, которые, по-видимому, перезаряжают поверхность сульфидов. Характер наночастиц и гидрозолей сульфида меди, образующихся в реакции ионов меди и сульфид-ионов, зависят от соотношения реагентов, «стехиометрическим» является Cu/S = 2. Флотационное извлечение сфалерита примерно одинаково при активации медным купоросом и наночастицами, но флотация была более быстрой при действии ионов меди, а наночастицы более эффективны с ростом времени активации и флотации. РФЭС, дзета-потенциалы, динамика взаимодействия со всплывающим пузырьком воздуха предполагают, что наночастицы ускоряют разрыв смачивающей пленки, но гидрофобность поверхности и скорость осушения ниже. Изучено взаимодействие высокодисперсных гидрофильных частиц серпентинов с сульфидными минералами и влияние флотореагентов, а также температурного градиента на характеристики таких поверхностей. Ни один из способов обработки существенно не снижал негативное влияние серпентина (в т.ч. на флотацию Кингашской руды), включая разность температур, которая, как мы надеялись, позволит удалить частицы с помощью нанопузырьков. Более того, нанопузырьки снижают флотируемость в присутствии гидрофильных наночастиц. Отметим два явления, обусловленные ультрадисперсными частицами: ускорение разрыва пленки воды гидрофобными наночастицами, и возможное образование на поверхности структуры («нанопены») из гидрофильных частиц и «нанопузырьков», подавляющей флотацию.

В исследованиях реальной поверхности, в т.ч. нарушений стехиометрии сульфидов металлов, и межфазной границы минералов в водных средах был применен, совместно с другими, метод криогенной рентгенофотоэлектронной спектроскопии (крио-РФЭС), в котором суспензия минерала флотационной крупности центрифугируется, уплотненный влажный осадок быстро замораживается и анализируется в вакууме при температуре жидкого азота. Методика адаптирована для фотоэлектронного спектрометра SPECS (Германия) и применена для изучения окисления, выщелачивания, флотации сульфидных минералов, изучения неустойчивых в вакууме продуктов и (флото)реагентов, например, полисульфидной и элементной серы, соединений на межфазной границе и в прилегающем водном растворе. Было установлено, что металлдефицитные поверхностные области, образующиеся при окислении и выщелачивании сульфидов, «расслаиваются» с образованием поверхности, содержащей полисульфидные анионы, и более глубоких слоев с меньшим избытком серы. В частности, было установлено, что элементная сера на халькопирите образуется, когда из решетки сульфида начинает извлекаться медь. На пирротине и пирите в контакте с водой найдена высокая концентрация центров железа, нетипичных для объема этих сульфидов (например, Fe(+3) и низкоспиновое Fe (+2) на пирротине), которые не фиксируются другими методами. Определен состав серосодержащих (полисульфидных) продуктов на реальных поверхностях в реакциях выщелачивания; показано, вещества в межфазном слое раствора представляют собой в основном гидратированные продукты растворения

сульфидов, а не реагенты. Был сделан вывод, что низкая скорость выщелачивания обусловлена устойчивостью связей S-S на поверхности, тормозящей выделение элементной серы и направляющей реакции по пути формирования толстого нестехиометрического слоя. В то же время, недавно впервые измеренные спектры резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS) сульфидных минералов меди и железа, позволяют предполагать, что отрицательная хаббардовская энергия центров меди может быть другим фактором стабилизации сероизбыточных структур. При исследовании валлериита, основного минерала медистых Норильских руд, измерены спектры Cu K- и Fe K–краев рентгеновского поглощения (XANES/EXAFS), и мессбауэровские спектры и магнитные характеристики при криогенных температурах. При 4,2 К в сульфидных монослоях минерала возникают внутренние магнитные поля, дающие серию Зеемановских секстетов в мёссбауэровских спектрах, однако перехода в антиферромагнитное состояние, как в халькопирите и борните, не происходит. Эти результаты представляют валлериит как прототип нового семейства двумерных материалов и композитов, а также важны для понимания механизма образования и свойств минерала.

Проект РФФИ № 20-03-00636 А
Фундаментальные основы дизайна наноструктурированных твердых катализаторов конверсии левулиновой кислоты в гамма-валеролактон и каталитических процессов на их основе
№ гос. рег.: АААА-А20-120011590041-0
Руководитель НИР д.х.н., проф.РАН О.П. Таран

Приготовлена серия Ru/C катализаторов различающихся по текстурным и кислотными характеристиками, проведены их физико-химические исследования методами ПЭМ, адс. N2 , РФЭС, рНтнз. Продемонстрирована эффективность использования катализатора 3%Ru/C на основе углеродного материала серии Сибунит в процессе гидрирования ЛК до ГВЛ. Максимальный полученный выход ГВЛ превысил 98 мол. %. Сравнение активности растворителей показало преимущество изопропанола и воды над этанолом и водно-этанольными смесями. Использование изопропанола в качестве растворителя позволило получить максимальный выход ГВЛ 98 мол. %. Использование воды в качестве растворителя привело к снижению выхода до ГВЛ до 92 мол. %. Повышение кислотности носителя, вызванное увеличением температуры окислительной обработки УМ и как следствие повышением концентрации поверхностных кислотных групп, приводит к увеличению скорости реакции и снижению выхода ГВЛ, за счет падения селективности процесса, при сохранении неизменно высоких значений конверсии ЛК. Повторные испытания катализаторов показали, что полученные Ru/C катализаторы, на основе мезопористого графитоподобного материала Сибунит-4, стабильны в водной среде и сохраняют свою каталитическую активность после 3 циклов, при 160°С в течении 3 ч. Разработанные Ru/C катализаторы превосходят все известные из литературы как по удельной каталитической активности, так и по продуктивности. Учитывая высокую стабильность каталитической активности при повторных испытаниях можно рекомендовать предложенные катализаторы для разработки промышленного процесса получения ГВЛ из ЛК.

Приготовлены две серии катализаторов Zr-SBA-15 методами послойного нанесения и соосаждения, используя раствор пропоксида циркония (IV) в качестве прекурсора. Катализаторы Zr-SBA-15 предварительно исследованы методами РФА и ПЭМ. Доказана структура SBA-15 для обеих серий.

Приготовлена серия NiMo/SiO2 катализаторов, проведены их физико-химические исследования методами ПЭМ, СЭМ, ТПВ, РФА, адсорбции N2, РФЭС. Методом РФЭС установлено, что Ni на поверхности катализатора находится в металлическом состоянии, Mo представлен оксидами.

<u>Проект РФФИ № 19-43-240011\19</u>
Фундаментальные научные основы экологически чистой интегрированной экстракционно-каталитической технологии переработки кородревесных отходов деревообрабатывающих производств Красноярского края в продукты с высокой добавленной стоимостью
№ гос. рег.: АААА-А19-119121190005-6
Руководитель д.х.н., проф. РАН О.П. Таран

Проведены исследования физико-химических свойств продуктов активации коры сосны методом взрывного автогидролиза и механического измельчения в барабанной мельнице. Полученные данные показали, что эти воздействия приводят к заметному уменьшению среднего размера частиц коры и разрушению структуры полимеров, входящих в ее состав.

Изучено влияние этих способов активации коры сосны на выходы и физико-химические свойства экстрактивных веществ (смолистых и пектиновых веществ, β-ситостерина). Продукты экстракции изучены методами ИК- и ^{1}Н ЯМР-спектроскопии. Показано, что активация коры сосны позволяет существенно увеличить выходы всех целевых продуктов. Сравнение примененных способов активации показало большую эффективность взрывного автогидролиза. По результатам проведенных исследований определены лучшие условия для выделения целевых экстрактивных веществ. Для смолистых веществ и β-ситостерина – активация взрывным автогидролизом, концентрация щелочи 0.5 н. Для пектиновых веществ – активация взрывным автогидролизом, использование соляной кислоты.

Проведены исследования физико-химических свойств продуктов активации коры сосны методом взрывного автогидролиза и механического измельчения в мельницах разного типа. Полученные данные показали, что данные воздействия приводят к заметному уменьшению среднего размера частиц коры и разрушению структуры полимеров, входящих в ее состав. Отмечено существенное увеличение количества минеральных компонентов на поверхности продуктов после активации коры сосны взрывным автогидролизом и в мельницах разного типа. Полученные результаты позволяют сравнить эффективность различных способов активации. Наибольшее разрушение кристаллической структуры целлюлозы достигается в планетарной мельнице при продолжительности обработки 90 с, о чем свидетельствует понижение индекса кристалличности. Обработка коры взрывным автогидролизом приводит к сравнимой степени разрушения структуры целлюлозы при давлении водяного пара 2,0 МПа. Исследования показали, что активация коры сосны в планетарной мельнице при вышеуказанных условиях приводит к увеличению содержания в продукте, в основном, спиртов и эфиров. В продукте после взрывного автогидролиза содержание таких веществ меньше по сравнению с исходной корой, но увеличивается содержание карбоновых кислот и соединений алифатической природы.

Были проведены кинетическое исследование процессов экстракционного фракционирования коры сосны гексаном и подкисленной водой на β-ситостерин, пектины и лигноцеллюлозу. Были изучены возможности интенсификации процессов выделения β-ситостерина, пектинов из коры сосны методами механической

активации и «парового взрыва», проведен анализ экстрактивных веществ коры сосны, извлекаемых гексаном и подкисленной водой методами ГХ, ГХ-МС, ^{1}Н ЯМР, ИКС, ГПХ, а также изучен состав и строение лигноцеллюлозного остатка экстракции коры сосны с использованием методов РФА, CHNSO – анализа. Проведено исследование зависимости влияния механических методов активации сырья на выходы и состав продуктов.

<u>Проект РФФИ Монг_т № 19-53-44001</u>
Создание фундаментальных основ процесса сольвентной деполимеризации органического вещества углей с получением поликонденсированных ароматических углеводородов как сырья для производства углеродных материалов
№ гос. рег. АААА-А19-119101090005-9
Руководитель: д.х.н. Кузнецов П.Н.

Проект направлен на решение фундаментальной научной задачи создания физико-химических основ процесса сольвентной деполимеризации органической массы углей с образованием поликонденсированных ароматических углеводородов, необходимых для получения новых углеродных материалов.

В течение первого года выполнения проекта сформирована регулярная серия образцов углей из различных месторождений России и Монголии, которая представляет широкий ряд углефикации. Подробно охарактеризован химический состав органического вещества углей и определены химико-технологические свойства (выход летучих веществ, содержание витринита, показатель отражения витринита, толщина пластического слоя). С применением комплекса современных физико-химических методов получены новые системные данные, характеризующие особенности химического, молекулярного состава и надмолекулярного строения, термических свойств (степень упорядоченности структуры, химический состав поверхности угольных частиц, содержание и степень конденсированности ароматических фрагментов, кинетические параметры термодеструкции) углей России и Монголии различной стадии метаморфизма.

Осуществлен подбор растворителей как индивидуальных (модельных), так и технических угольного и нефтяного происхождения и охарактеризованы их химический состав и типы молекулярных фрагментов.

Проект №18-43-240002 р_а

Разработка облегченных высокопрочных проппантов на основе узких фракций микросфер энергетических зол

№ гос. рег. № АААА-А18-118101290006-5

№ ИКРБС 221022500196-6

Руководитель НИР к.х.н. Е.В. Фоменко

Методом жидкофазного формования с использованием в качестве связующего оксида алюминия на основе узкой фракции микросфер алюмосиликатного состава, обладающей по сравнению с другими фракциями аэродинамического разделения летучих зол минимальным значением насыпной плотности 0,80 г/см^3, высокой прочностью и максимальной кислотостойкостью, реализовано получение композитных сферических гранул облегченных высокопрочных проппантов. Получены композитные сферические гранулы размером −1.0+0.5 мм, соответствующие фракции проппантов 16/30, характеризующиеся значением насыпной плотности 1,1-1,27 г/см^3, массовой долей разрушенных гранул при сжимающей нагрузке 51.7 МПа на уровне 20 мас. % растворимостью в кислотах – 1,6 мас. %, сферичностью и округлостью – 1. Методом количественного рентгенофазового анализа установлено, что кристаллическими фазами композитных сферических гранул являются муллит – 52-54 мас. %, корунд – 35-38 мас. % и кварц на уровне 0,4 мас. %; количество стеклофазы составляет 10-11 мас. %.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования микросферических компонентов летучих зол для получения облегченных высокопрочных материалов, в том числе сферических расклинивающих гранул проппантов с насыпной плотностью ~ 1 г/см^3, способных выдерживать сопротивление раздавливанию более 500 атм.

Проект №19-03-00448А

Гидротермальный синтез каркасных алюмосиликатов на основе ценосфер как способ иммобилизации радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в минералоподобной форме

№ гос. рег. № АААА-А19-119011190021-0

Руководитель НИР д.х.н. Т.А. Верещагина

Изучена возможность формирования в гидротермальных условиях Sr-содержащих алюмосиликатных фаз, в частности, Sr-вайракита ($SrAl_2Si_4O_{12}\cdot 2H_2O$, Sr-ANA), структурного аналога фаз с топологией каркаса типа анальцим (анальцим, поллуцит), с целью определения оптимальных условий перевода водорастворимой формы радионуклида ^{90}Sr в структуру кристаллических фаз.

В работе реализовано два экспериментальных подхода к получению Sr-содержащих фаз, включая кристаллизацию из щелочных реакционных сред в системе Na_2O-SrO-H_2O-$(SiO_2$-$Al_2O_3)_{стекло}$ при 150–200 °С и аутогенном давлении с использованием в качестве источника Si и Al ценосфер стабилизированного состава (стеклофаза - 95,4 мас. % с SiO_2/Al_2O_3 =3,1) и сорбцию Sr^{2+} из раствора $Sr(NO_3)_2$ в

гидротермальных условиях при 25, 150 и 200 °С на анальцим-содержащем продукте (Na-ANA) гидротермального превращения ценосфер.

На основании результатов исследования твердых продуктов, пост-синтетического раствора и фильтрата сорбции методами РФА, РЭМ-ЭДС, СТА и ААС установлено, что в системе Na_2O-SrO-H_2O-$(SiO_2$-$Al_2O_3)_{стекло}$ во всем интервале температур протекает кристаллизация Na-анальцима и неизвестной фазы, предположительно включающей Sr^{2+}, при этом степень извлечения Sr^{2+} из раствора в твердый продукт составляет 99,99 %. В случае сорбционного способа гидротермальная обработка системы $Sr(NO_3)_2$-H_2O-(Na-ANA) приводит к формированию твердых растворов из ряда Sr-вайракит – Na-анальцим состава $(Na_{1-n}Sr_{n/2})AlSi_2O_6 \cdot xH_2O$, в которых содержание Sr^{2+} повышается с увеличением как температуры сорбции, так и концентрации Sr^{2+} в растворе.

<u>Проект РФФИ № 18-43-240003/18 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u>
Разработка научных основ технологии переработки природного органического сырья в биодеградируемые композиционные материалы на основе альфа-ангеликалактона и целлюлозы
Руководитель д.х.н., проф. В.Е. Тарабанько
№ гос. рег.: АААА-А18-118102290054-3

Проект направлен на решение двух важнейших проблем современной цивилизации: (а) - загрязнение окружающей среды полимерными материалами, (б) - разработка новых биодеградируемых полимерных композиционных материалов на основе возобновляемых растительных ресурсов.

Цель Проекта заключается в разработке фундаментальных основ технологии получения биодеградируемых полимерных композиционных материалов на основе полиангеликалактона и целлюлозы, продуктов глубокой переработки растительного сырья.

В отличие от активно развиваемых композитов на основе целлюлозы и полилактидов, связующие, использованные в рамках заявляемого Проекта, имеют регулируемую сетчатую структуру, и это позволяет получить композиты с более высокими регулируемыми прочностными показателями и теплостойкостью.

В ходе выполнения Проекта получены следующие результаты:

- Разработан новый метод получения ангеликалактона из левулиновой кислоты, превосходящий известные методики, и теоретически обоснована перспективная ректификационная каталитическая технология.
- Новый эффективный каталитический метод получения альфа-ангеликалактона, мономера для получения композиционных материалов;
- Новый метод grafting from полимеризации ангеликалактона на поверхности целлюлозы;
- Получены композиты целлюлоза – полиангеликалактон с линейной и сетчатой структурой последнего с высокими прочностными характеристиками.

- Показано, что получаемые композиты поддаются полной биодеградации в серой лесной почве, а также методом компостирования при 45-60 °С в течение 8-22 недель. Разработан метод регулирования биостойкости композитов.
- Установлено, что формирование сетчатой структуры полиангеликалактона повышает прочностные показатели получаемых композиционных материалов и их биостойкость.

Таким образом, основной результат работ по Проекту заключается в разработке научных основ технологии получения новых биодеградируемых и биосовместимых полимерных композиционных материалов на основе альфа-ангеликалактона и целлюлозы. Разработанные композиционные материалы могут найти применение в качестве более дешевой альтернативы композитам на основе углеродных волокон и снизят техногенную нагрузку на окружающую среду. Предлагаемая разработка актуальна для развития экономики Красноярского края, располагающего огромными сырьевыми ресурсами для обеспечения разрабатываемой наукоемкой технологии. Возможные области применения разрабатываемых композиционных материалов – от одноразовых изделий до материалов для медицинской и авиакосмической отраслей.

Проект № 18-45-242001/18 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)
Теоретическое и экспериментальное обоснование восходящего капиллярного выщелачивания
№ гос.рег.: № АААА-А18-118101890020-5
№ ИКРБС АААА-Б20-220120890020-0
Руководитель д.т.н. А.Г. Михайлов

Проведено экспериментальное обоснование восходящего капиллярного подъема растворов и массоперенос полезных компонентов из недр массива к дневной поверхности. Обоснование проведено на основе полученных экспериментальных зависимостей на оригинальной лабораторной установке восходящего капиллярного выщелачивания. Исследован уровень массопереноса посредством геохимических взаимодействий и преобразований в жидкую фазу при использовании водных растворов на распространенный механизм течения с фокусировкой по каналам. Водные растворы, фильтрующиеся через пористую породу и реагирующие с ее минеральными соединениями способны устанавливать в массиве каналы, многократно превышающие размер капилляров. Характер зависимости скорости фильтрации во времени из-за действия реакционной инфильтрационной нестабильности имеет характерную зубчатую форму. Размах скачков отклонений скоростей снижается двукратно только к истечению 90-стых суток. Реакционный фронт также существенно снижен к этому сроку. Кроме того, параметры кинетики раствора учитывают массоперенос и переотложения в зоне выноса (поверхность), не исключая полного перекрытия живого сечения капилляров отдельных участков. Кольматация экспериментально зафиксирована. О присутствии эффекта кольматации свидетельствуют данные эпизодического запредельного снижения скорости движения растворов в массиве с изменением минерализации растворов на разных горизонтах массива, а также и во времени.

Экспериментально установлено влияние поверхностного и приповерхностного гигроскопических прослоев в структуре массива на параметры восходящей капиллярной фильтрации водных растворов. Параметры всасывающего давления в капиллярной зоне устанавливались в отсутствии фильтрации и в восходящем капиллярном потоке. Показатели оценивались на основе экспериментальных наблюдений в зависимости от влажности материала массива. Показателем свободной энергии грунтовой влаги является зависимость величины всасывающего давления от влажности породы. В капиллярной кайме при отсутствии питания и удаления испарением всасывающее давление равно высоте над свободной поверхностью воды. Проведены два типа экспериментов по определению всасывающего давления: порода в естественном состоянии (без «искусственного насоса») и с применением гигроскопического слоя. Характер изменения всасывающего давления соответствует расчетным значениям для рассматриваемого гранулометрического состава. В вариантах с гигроскопическим слоем (микрофибра) всасывающее давление увеличивается на 100-250 мм (зависит от толщины гигроскопического слоя), а уровень грунтовых вод поднимается и удерживается на 40-45 мм.

Установлены закономерности изменения содержания по направлению к поверхности по всей зоне аэрации от «зеркала» грунтовых вод. Наибольшая концентрация солей наблюдается на поверхности массива, в верхней соляной корке. Такая закономерность распределения характерна как для комплексных, так и для простых растворов. Выявлены основные параметры кинетики осаждения и скорости испарения на барьере и определена их количественная оценка. Экспериментально были сопоставлены статические и динамические параметры капиллярного подъема раствора. Установлена хорошая согласованность экспериментальных и расчетных данных при экспериментальном контроле таких параметров, как расход раствора при подаче, продолжительность процесса, температура окружающего воздуха, температура массива, влажность окружающего воздуха, атмосферное давление. Результаты испарительного барьера показали высокую концентрированность осажденных солей. Наибольшее содержание перенесенных солей меди (31,56 %) соответствует дневной поверхности барьера – соляной корке. Под коркой наблюдается резкое, почти двукратное снижение содержания с 31,56 %до 16,74 %. По глубине от поверхности испарительного барьера отмечается постепенный рост содержания к донной части колонны (практически до «зеркала»), к нижней части зоны аэрации массива. Оценка закономерности изменения скорости испарения в зависимости от совокупности изучаемых параметров проведена с применением аппарата математической статистики. В результате оценки множественной регрессии рассмотрены парные взаимосвязи скорости испарения от продолжительности процесса, влажности окружающего воздуха и температуры массива. Одними из наиболее значимых факторов оказались продолжительность процесса и влажность окружающего воздуха, что вполне ожидаемо и закономерно. С течением времени происходит осаждение сульфата меди в экспериментальном массиве и соответственно – кольматация капилляров, и в итоге уменьшается площадь сечения капилляров. Увеличение атмосферной влажности снижает скорость испарения. В отношении

закономерности изменения скорости движения раствора от температуры массива установлена взаимная корреляция температуры массива, влажности окружающего воздуха (R=-–0,62) и продолжительности процесса (R=-–0,44). Методом множественной регрессии получена зависимость скорости испарения (коэффициент множественной регрессии равен R=0,74). Статистическая обработка результатов эксперимента позволила установить характер парных взаимосвязей. Формирование осадка на испарительном барьере массива имеет свои закономерности. Так, сульфат меди в поверхностной корке кристаллизуется с образованием подобия капилляров, что обеспечивает подъем над поверхностью без снижения кинетики капиллярного движения растворов, по сравнению с капиллярным подъемом в массиве. Однако такой характер движения имеет ограничения по высоте корки. Формирование поверхностной корки солей требует дальнейшего детального исследования.

<u>Проект № 18-43-240010/18 от 10.10.2018 г. (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u>
Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физико-химические свойства, каталитическая способность
№ гос.рег. АААА-А18-118101290019-5
Руководитель к.х.н. Е.А.Шор

Впервые изучены реакции фенилвинилиденов марганца и рения $Cp(CO)_2M{=}C{=}CHPh$ (M = Mn, Re) с комплексами золота (I) (L)AuX (X = Cl, -C≡C-Ph, -C≡C-(2-C_5H_4N)), содержащими слабокоординирующие, легко замещаемые нейтральные лиганды L (тетрагидротиофен, диметилсульфид, пиридин). Методами ИК-спектроскопии и РСА установлено, что все изученные реакции приводят к образованию необычных трехъядерных кластеров $[Cp(CO)_2M1(\mu\text{-}C{=}CHPh)Au(\eta^1{:}\eta^2\text{-}C{\equiv}CPh)M2(CO)_2Cp]$ (M = Mn or Re), содержащих винилиденовый и ацетиленидный лиганды. На основании данных РСА и квантово-химических расчетов марганцевого комплекса показано, что винилиденовый mu-C=CHPh лиганд координирует атомы Mn1 и Au через атом C1, образуя типичную биядерную систему, а связывание ацетиленидного $\eta^1{:}\eta^2$-C≡CPh фрагмента и атома золота происходит за счет координации катиона золота по одинарной σ-связи Mn2-C.

Впервые изучено взаимодействие фенилвинилиденов марганца и рения $Cp(CO)_2M{=}C{=}CHPh$ (M = Mn, Re) с комплексами типа XAuL, содержащими прочно координированные нейтральные донорные трифенилфосфиновый (L = PPh_3) или аминокарбеновый (L = NAC (1-адамантиламино)(диэтиламино)метилиден)) лиганды. Реакции $Cp(CO)_2M{=}C{=}CHPh$ с ацетилацетонатными комплексами золота (acac)AuL (L = PPh_3, NAC) привели к образованию биядерных комплексов $Cp(CO)_2Re{=}C1{=}C2(Ph)AuL$ (L = PPh_3 , NAC) с количественными выходами. Согласно данным РСА синтезированное соединение $Cp(CO)_2Re{=}C{=}C(Ph)\text{-}AuC(NEt_2)NHAd$ представляет собой металлозамещенный винилиденовый комплекс, в которых C1-углерод винилиденового лиганда σ,π-связан с атомом рения, а C2-углерод образует σ-связь с золотосодержащим фрагментом. Таким образом, полученное соединение принадлежат к редкому структурному типу металл-замещенных биядерных винилиденовых комплексов, в которых прямое взаимодействие между

металлосодержащими фрагментами отсутствует, а расстояние между атомами рения и золота составляет более 4 Å и является не связывающим.

С использованием метода функционала плотности и топологического анализа электронной плотности изучены характеристики взаимодействий металл–металл и металл–лиганд в винилиденовом комплексе $CpReFePt(\mu^3\text{-}C{=}CHPh)(CO)_6(PPh_3)$. Топологический анализ указывает на непрямой характер взаимодействия между металлами, осуществляемого посредством мостикового винилиденового лиганда. В то же время, индекс делокализации δ(Fe,Pt) позволяет предположить существование химической связи между атомами Fe и Pt.

Методом функционала плотности впервые изучено взаимодействие частиц золота, серебра и палладия (M_n, n=1, 3, 4) на наноразмерном кластере оксида церия $Ce_{21}O_{42}$ и их взаимодействие с молекулой оксида углерода. Показано, что частицы переходных металлов предпочитают адсорбироваться на грани {100} оксида церия за счет взаимодействия с четырьмя атомами кислорода решетки нанокластера $Ce_{21}O_{42}$. Адсорбция сопровождается окислением металлических частиц и восстановлением от 1 до 3 катионов Ce^{4+} до Ce^{3+}. В большинстве случаев наиболее прочно CO адсорбируется на $Pd_n/Ce_{21}O_{42}$ комплексе, а слабее всего – на $Ag_n/Ce_{21}O_{42}$. Адсорбция CO в интерфейсной области $M_n/Ce_{21}O_{42}$ системы определенно предпочтительнее в случае отдельного атома металла на оксиде церия. В случае тримеров и тетрамеров металлов такая предпочтительная адсорбция CO характерна для Ag_3, Au_3 и Au_4.

Впервые теоретически была изучена адсорбция гетероядерных димеров MnAu и ReAu на модельном нанокластере $Ce_{21}O_{42}$, а также охарактеризовано их взаимодействие с молекулой CO. Димеры MnAu и ReAu характеризуются высоким магнитным моментом, образованным шестью неспаренными электронами. Предпочтительная адсорбция димеров происходит на грани {100} оксида церия, через атомы Mn и Re. Адсорбция приводит к существенному окислению металлических димеров до формальных зарядов +1e (MnAu) и +2e (ReAu) и восстановлению 3-х и 5-и катионов Ce^{4+}, соответственно.

<u>Проект №18-43-243013 р- мол-а от 12.06.2018 (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u>
Взаимодействие платины(II) и золота(III) с органическими дисульфидами, получение и исследование свойств сорбентов на их основе
№ гос.рег.: АААА-А18-118070690032-9
№ ИКРБС АААА-Б20-220082490026-7
Руководитель НИР А.И. Петров

В работе изучены некоторые коммерчески доступные органические дисульфиды: цистин, цистамин, гомоцистин и дитиодипропионовая кислота. На первом этапе исследования изучалось их химическое поведение при взаимодействии с Pt(II), Au(III) в солянокислых водных растворах. В совокупности с результатами предыдущих исследований показана зависимость продукта реакции от природы d8 иона металла. Проанализировано влияние молекулярной и электронной структур дисульфида на состав и строение продуктов. На основе экспериментальных исследований и DFT расчетов установлены продукты, стехиометрия, термодинамика,

кинетика и механизмы взаимодействий Pt(II) и Au(III) с органическими дисульфидами. В случае Pt(II) протекает реакция окислительного присоединения с образованием тиольного комплекса Pt(IV) - [PtCl4(S-R)2]. Взаимодействие с Au(III) приводит к восстановлению до Au(0) и окислению дисульфида до сульфоновой кислоты. В обоих случаях взаимодействия описываются последовательными реакциями первого порядка. Окислительно-восстановительная реакция между Pt(II) и дисульфидом протекает по внутрисферному механизму, а между Au(III) и дисульфидом по внешнесферному механизму. На втором этапе исследования изучалась возможность применения дисульфидов в качестве экстрагентов и модификаторов поверхности сорбентов для извлечения и разделения благородных металлов. Установлена перспективность применения для этого дисульфида - 3,3'-дитиодипропионовая кислота. Экстракцию благородных металлов проводили раствором реагента в изоамиловом спирте, сорбцию - силикагелем с пришитым реагентом через 3-аминопропилтри-этоксисилан. Установлено, что хлорокомплексы платины и палладия эффективно извлекаются при C(HCl) = 0,5M, причем Pd(II) извлекается значительно лучше, чем Pt(IV) и Pt(II). Золото(III) количественно окисляет дисульфид до растворимой в воде сульфокислоты и восстанавливается до элементарного золота. В одинаковых условиях скорость взаимодействия уменьшается в ряду: Pd(II) > Au(III) > Pt(II) > Pt(IV). Показано, что лучшим реагентом для реэкстракции и десорбции является 5% раствор тиомочевины в 1M HCl (степень реэкстракции за 1 ступень составила 80% при 298 K). На основе DFT расчетов смоделирован фрагмент сорбента и изучено его взаимодействие с Pd(II), Pt(II), Pt(IV). Составы экстрагируемых и адсорбируемых комплексов M:L составляют для Pd = 2:1, а для Pt = 1:1 Обнаружено, что ключевую роль в направлении реакции играет растворитель: в водных солянокислых растворах взаимодействие Pd(II) с дисульфидом приводит к диспропорционированию, а в изоамиловом спирте (при экстракции) образующийся биядерный комплекс стабилизируется. Обнаружено взаимодействие дисульфидов с [PtCl6]2-. Согласно DFT расчетам и спектрофотометрическому исследованию возможно образование только S-монокомплекса Pt(IV) - [PtCl5(R-S-S-R)].

<u>Проект № 18-43-243014 р-мол-а (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u>
Синтез магнитных наночастиц со структурой «ядро - золотая оболочка» для биомедицинских и каталитических приложений
№ гос.рег. АААА-А18-118061590019-9
№ ИКРБС АААА-Б20-220070790026-1
Руководитель: к.х.н. Е.В. Пикурова

В ходе выполнения проекта разработаны методики получения магнитных ядер $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $Dy_3Fe_5O_{12}$, Co@C и Ni@C для синтеза которых впервые был применен метод анионообменного осаждения, заключающийся в использовании анионообменных смол в качестве реагентов-осадителей на стадии синтеза прекурсоров. По данным РФА, получены монофазные ферриты без примесей со средним размером частиц 20-50 нм (по данным ПЭМ), обладающие ферримагнитными свойствами. Также разработаны методики получения прекурсоров

на основе α-$Co(OH)_2$ и α-$Ni(OH)_2$, отличающиеся межслоевым расстоянием и природой внедренного аниона, в ходе сольвотермического разложения которых образуются суперпарамагнитные частицы Co@C и Ni@C размером 10-15 нм, капсулированные углеродом. Показано, что в случае синтеза $CoFe_2O_4$@Au, $Dy_3Fe_5O_{12}$@Au и $NiFe_2O_4$@Au эффективным, контролируемым и воспроизводимым является метод восстановления золотохлорводородной кислоты метионином. Получены гибридные наночастицы $CoFe_2O_4$@Au, $Dy_3Fe_5O_{12}$@Au и $NiFe_2O_4$@Au с размером ядра 20-50 нм и различной толщиной и плотностью покрытия от 5 до 30 нм. Полученные материалы могут применяться в качестве катализаторов, биосенсоров, носителей лекарственных препаратов, контрастных агентов для МРТ, сердечников контурных катушек, трансформаторов, магнитных жидкостей, высокоплотных носителей информации.

<u>Проект № 18-43-243016 р-мол-а (Грант РФФИ-ККФПНиНТД)</u>
Модификация древесных лигнинов с получением перспективных фармакологически активных и светочувствительных водорастворимых полимеров
№ гос. рег.: АААА-А18-118061490068-8
№ ИКРБС АААА-Б20-220121590024-8
Руководитель НИР к.х.н. Ю.Н. Маляр

Впервые изучено сульфатирование этаноллигнина, полученного из древесины пихты, хлорсульфоновой кислотой в присутствии мочевины в 1,4-диоксане, N,N-диметилформамиде (ДМФА). Изучено влияние продолжительности процесса сульфатирования этаноллигнина смесью хлорсульфоновая кислота-мочевина в среде ДМФА на выход и степень этерификации сульфатов лигнина. Показано, что сульфатирование этаноллигнина начинается и заканчивается в гомогенной среде. Установлено, что степень сульфатирования в полученных сульфатах этаноллигнина составляет от 40 до 53%. Строение исходного и сульфатированного этаноллигнина изучено методами ИК и ЯМР спектроскопии, молекулярно-массовое распределение исследовано методом гель-проникающей хроматографии. Из образцов этаноллигнина пихты и сульфатированного этаноллигнина пихты путем реакций азосочетания с помощью сульфаниловой кислоты и п-нитроанилина синтезированы новые азопроизводные органосольвентные лигнины пихты. С помощью методов ИК- и HSQC ЯМР-спектроскопии установлено изменение строения образцов в результате азотирования, подтверждающие введение в структуру -N=N-групп. В ароматической области HSQC-спектров азотированного этаноллигнна выделены пики, свидетельствующие о том, что N=N присоединение происходит в орто-положение гваяцильного фрагмента (δ1H/δ13C 8,0-8,4/123-126; 6,76-6,90/111,0-119,0). По данным ГПХ показано, что в сравнении с исходным этаноллигнином пихты, его азопроизводные имеют более высокую молекулярную массу, вследствие ввода новых функциональных групп в структуру лигнина. Установлено, что для перевода соединений в транс-конфигурацию необходимо облучать растворы светом с длинной волны 470 нм в течение 1 мин, а для получения цис-изомера – 365 нм в течение 1

часа. Для обратной изомеризации необходимо облучать растворы в течение 2 мин при длине волны 470 нм.

<u>Проект РФФИ № 20-33-70256\19</u>

Создание фундаментальных основ выделения и модификации древесных гемицеллюлоз как перспективных биоактивных полимеров и матриц

Руководитель НИР к.х.н. Маляр Ю.Н.

№ гос. рег.: АААА-А19-119121190004-9

В ходе работ изучен состав и физико-химические характеристики гемицеллюлоз, выделенных из жидких продуктов окислительной делигнификации древесины лиственницы в среде «пероксид водорода – уксусная кислота – вода» в присутствии катализаторов: (NH4)6Mo7O24, MnSO4, TiO2, ZnSO4, а также без использования катализатора. Структура гемицеллюлоз изучена методами ИК-Фурье и ЯМР спектроскопии, состав - методом газовой хроматографии, физико-химические характеристики исследовались методами ГПХ, РЭМ, ТГА, газовой адсорбции и элементного анализа. Полученные гемицеллюлозы состоят преимущественно из галактоглюкоманнана и арабиногалактана, свободны от остаточного лигнина и представляют собой аморфные полисахариды с разветвленной структурой. Используемые в работе катализаторы не влияют на структурные характеристики гемицеллюлоз. Установлено, что гемицеллюлозы являются мезопористыми материалами с площадью удельной поверхности от 4,4 до 32,0 м2/г и общим объемом пор от 0,007 до 0,07 см3/г. и могут быть использованы для создания биологически активных композиций, многокомпонентных покрытий и наполнителей для пищевой и фармацевтической промышленности.

Впервые изучен «зеленый» синтез сульфатов галактоманнана с использованием смеси сульфаминовая кислота – мочевина. Исследовано влияние времени и температуры процесса сульфатирования галактоманнана на степень замещения сульфатов галактоманнана. Установлено, что максимальная степень сульфатирования достигается при температуре 80 ° С и времени процесса до 60 мин. Встраивание сульфатных групп в структуру полисахарида подтверждено комплексом физико-химических методов.

Расчетными методами проведена оптимизация процесса сульфатирования галактоманнана комплексом сульфаминовой кислоты и мочевины. Исследовано влияние различных факторов: соотношения сульфаминовая кислота: мочевина; соотношения галактоманнан: сульфатирующий комплекс; длительность процесса на степень замещения в полученном сульфате галактоманнана. Определены оптимальные условия процесса сульфатирования галактоманнана комплексом сульфаминовая кислота-мочевина в отсутствие растворителя, при которых достигнута максимальная степень замещения: количество мочевины на 1 моль сульфаминовой кислоты - 2,26 моль, количество сульфатирующего комплекса на 1 моль галактоманнана - 3,9 моль и время процесса - 118 мин.

<u>Проект № 18-03-00526а</u> Высокодефектные нестехиометрические структуры в приповерхностных слоях и наночастицах сульфидов металлов: спектроскопические и квантово-химические исследования
№ гос.рег.: АААА-А18-118011190021-1
Руководитель НИР д.х.н., проф. Ю.Л. Михлин

Целью работы являлось:

- определение, с разрешением по глубине состава, электронной и атомной структур нестехиометрических высокодефектных приповерхностных слоев ряда массивных и наноразмерных сульфидов меди, железа, цинка и других металлов;

-установление общих закономерностей, связывающих особенности «сверхдефектных» структур, и физико-химические свойства халькогенидов;

- разработка способов управления характеристиками халькогенидных материалов, в частности, оптическими свойствами и поверхностным плазмонным резонансом наноразмерных полупроводниковых сульфидов, и реакционной способностью сульфидов.

В проекте изучены (при)поверхностные области, а также наноразмерные частицы, сульфидов меди, железа, цинка (халькопирит, $CuFeS_2$, ковеллин CuS, сфалерит Zn_yCu_xS, пирротин Fe_9S_{10}, пирит FeS_2) разупорядоченные при окислении на воздухе и в водных растворах методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской спектроскопии поглощения, резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS), спектроскопии характеристических потерь энергии отраженных электронов (СХПЭЭ), рамановской спектроскопии, микроскопии, электрохимии и другими. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами DFT+U расчетов структур с большими концентрациями дефектов - катионных вакансий и групп S-S. Для $CuFeS_2$, Fe_9S_{10} и других сульфидов показано, что образование связей сера-сера стабилизирует поверхность, обедненную железом в условиях окисления, способствует формированию приповерхностной нестехиометрической области и подавляет реакционную способность. Более глубокие измененные слои пирротина содержат трисульфидные анионы, в отличие от дисульфидных в халькопирите; параметры решетки и межатомные расстояния Fe-S увеличиваются, а высокоспиновое Fe(II) переходит в Fe(III) и синглетное Fe(II). На сульфиде цинка, в т.ч. наночастицах, синтезированных в водных растворах тиомочевины, связи S-S невыгодны, но на смешанных сульфидах цинка и меди (атомные отношения S/(Zn+Cu)=1.5-2) энергии образования дефектов с ди- и полисульфидными группами снижаются на 0.3-0.8 эВ, а запрещенная зона сужается до 1.5-2 эВ. Для коллоидных сульфидов меди Cu_xS соотношение сульфата меди (+2) и сульфида натрия в водных растворах, равное 1:2, является критическим. При этой и более высоких концентрациях сульфида образуются 4-6 нм ковеллиноподобные частицы $Cu_{0.7}S$, содержащие полисульфидные ионы; при старении НЧ выделяют серу и трансформируются в халькозиноподобную структуру $Cu_{2-x}S$ ($x<1$). Напротив, при «избытке» ионов меди НЧ формируются 12-14 нм ковеллиноподобные частице. Оптическое поглощение при 1100-1200 нм, приписываемое локализованному

поверхностному плазмонному резонансу (ЛППР), наименьшее для Cu^{2+}/S^{2-} = 1:2, растет при старении, причем ожидаемая для ЛППР корреляция интенсивности и энергии отсутствует. DFT+U расчеты показали, что полисульфиды стабилизируют ковеллин, тогда как в халькозине более выгодны вакансии меди, а не связи S-S. Предложен механизм формирования и старения НЧ. Синтезированы и изучены нанокристаллы халькопирита $CuFeS_2$ с максимумом оптического поглощения около 550 нм. Наночастицы медленно окисляются в атмосфере с появлением РФЭС линий окисленного железа и полисульфидных ионов. Проанализированы спектры СХПЭЭ халькопирита и пирита FeS_2 после окисления на воздухе, травления растворами Fe(+3) и бомбардировки ионами аргона. Показана возможность извлечения из СХПЭЭ в области плазмонов информации об изменениях толщины и свойств разупорядоченных слоев. Впервые получены спектры RIXS (Cu L_3- и Fe L_3-краев поглощения) для серии сульфидов меди и железа, включая дефектный подслой в пирротине. Спектры меди, несмотря на формальную степень окисления (+1), связаны с возбуждением на вакантные 3d состояния, видимо, из-за моттовского расщепления d-зоны и быстрой релаксации возбужденных состояний. Оптическое поглощение, приписываемое ЛППР, в халькопирите может, видимо, быть объяснено участием d-состояний железа, а в Cu_xS – дефектных структур со связями S-S; данные явления требуют дальнейшего изучения.

Сопоставление результатов, полученных при реализации, с мировым уровнем

Тот факт, что реальные поверхности сульфидов металлов обогащаются серой в результате химических реакций, часто в несколько раз, достаточно давно известен, хотя и не получил должного внимания, в частности, потому, что неясно, как подойти к описанию столь сильно разупорядоченных структур. Нами было недавно установлено, что металлдефицитные области сульфидной фазы расслаиваются на внешние (моно)атомные слои, содержащие полисульфидные анионы, и не менее 2-х зон большой толщины с меньшим дефицитом металла. В данном проекте впервые изучены «раздельно» наиболее сильно обедненные металлом поверхностные и более глубокие слои. Результаты довольно многочисленных теоретических работ по расчетам поверхности сульфидов рассматривали единичные катионные вакансии, что плохо согласуется с экспериментальными данными. Нами с помощью DFT+U моделирования показано, и подтверждено экспериментально методом крио-РФЭС, что образование связей сера-сера стабилизирует поверхности на железосодержащих сульфидах, медьсодержащем сфалерите, ковеллине CuS. В то же время, на «чистых» сульфидах цинка и свинца, сульфиде меди со структурой халькозина Cu_2S образование поверхностных связей сера-сера, по-видимому, невыгодно, хотя в литературе были сообщения о металлдефицитных слоях на природных минералах, вероятно, в других условиях химической обработки и при наличии примесей. На примере халькопирита и пирротина изучены структуры более глубоких и протяженных слоев сульфидных фаз, обедненных железом, и показаны различия наиболее устойчивых «объемных» дефектов, содержащих связи S-S – дисульфидных анионов в халькопирите и трисульфидных в пирротине, а также большую стабильность последних. Для сульфида железа показаны теоретически и

экспериментально изменения электронной строения, включая степень окисления и спиновое состояние атомов Fe. Неожиданным является увеличение межатомных расстояний Fe-S, так как ранее полагали, что переход в низкоспиновое состояние обусловлен уменьшением длины связей.

Предложен и обоснован экспериментально и теоретически новый механизм образования наночастиц сульфидов меди и их модификации при старении. Считалось, что изменения при окислении связаны с переходом в раствор ионов меди и трансформацией халькозина Cu_2S к структуре ковеллина CuS, однако наши результаты показывают, что основную роль играют превращения поли-, ди- и моносульфидных форм серы – по крайней мере, в водных растворах. Результаты ставят под сомнение общепринятое отнесение оптического поглощения наночастиц – сульфида меди в ближней ИК-области, $CuFeS_2$ около 550 нм – к поверхностному плазмонному резонансу. Детальное объяснение этих явлений станет возможным после проводимого сейчас анализа спектров RIXS, измеренных, фактически, впервые, на особенности которых мы, также впервые, фокусируем внимание.

<u>Проект № 18-33-00504 мол-а от 26.03.2018</u> Исследование и обоснование нового подхода к синтезу порошковых и пленочных материалов на основе оксида индия (III), их характеризация и изучение свойств
№ гос.рег.:АААА-А18-118051490012-2
№ ИКРБС АААА-Б20-220070790027-8
Руководитель НИР Н.П. Евсевская

В результате работ по проекту разработан метод анионообменного синтеза гидроксидных прекурсоров для получения порошков и пленочных материалов на основе оксида индия (III) как номинально чистых, так и допированных оловом (IV), где в качестве осадителя используются органические аниониты. Исследованы различные параметры, влияющие на процесс анионообменного осаждения ионов In^{3+} и Sn^{4+} , выход продукта, а также предложен механизм формирования фазы осадка в гетерогенной системе «анионит-раствор-осадок». Получены порошки In_2O_3 и ITO со средним размером частиц 10-15 нм.

Осуществлен подбор условий анионообменного синтеза золей $In(OH)_3$ и $Sn(OH)_4$, определены параметры нанесения пленок на стеклянные подложки и температурно-временные режимы сушки и отжига пленок In_2O_3 и ITO. Полученные пленки обладали пропусканием на длине волны 550 нм 95-99 % и имели поверхностное сопротивление 4кОм/кв. Полученные материалы являются перспективными для применения в современной электронике.

Публикации:

- Evsevskaya N., Pikurova E., Saikova S., Nemtsev I. Effect of the deposition conditions on the anion resin exchange precipitation of indium (III) hydroxide // ACS Omega – 2020. – V. 5. – № 9. – P. 4542–4547.
- Евсевская Н.П., Сайкова С.В., Пикурова Е.В., Воронин А.С., Фадеев Ю.В., Самойло А.С., Тамбасов И.А. Новый метод получения прозрачных проводящих

пленок оксида индия (III) и оксида индия-олова // Журнал Сибирского федерального университета. – Серия «Химия» (в печати).

- Пикурова Е.В., Евсевская Н.П. Синтез порошков оксида индия-олова с использованием анионообменного осаждения // Сб. тез. докл. XXVI Международной научно-практической конференции Advances in Science and Technology, 31 января 2020 г., г. Москва, С. 28.
- Евсевская Н. П., Пикурова Е. В. Новый подход к синтезу пленок оксида индия (III) // Сб. тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 9-13 сентября 2020 г., г. Санкт-Петербург, С. 184.

Проект РФФИ №18-33-00302 мол-а Изучение влияния газовых нано- и микроразмерных структур на водо- и льдорепеллентные свойства поверхности
№ гос.рег.: АААА-А18-118032790007-4
№ ИКРБС АААА-Б20-220082490025-0
Руководитель НИР к.х.н. А.А.Карачаров

Изучены состав и морфология поверхностей субстратов (ВОПГ, SiO_2, Fe (сталь), Ti, TiO_2) до и после сорбции на них ПАВ (н-бутилксантогената калия (KBuX) и дибутилдиксантогена (Bu2X2), винилтриметоксисилана, 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана). Показано, что контакт субстратов в течение 60с с микроэмульсией Bu2X2 приводит к формированию на их поверхности островков субмикронных пленок. Выявлены оптимальные условия формирования поверхностных нанопузырьков. Обработка исходных поверхностей образцов растворами ПАВ приводит к повышению их гидрофобности. В случае TiO_2 и SiO_2 контакт с эмульсией диксантогена вызывает, наоборот, небольшое уменьшение краевого угла смачивания, видимо, за счет увеличения неоднородности поверхности образца вследствие образования на ней наноразмерных капель и их ассоциатов. Действие ПАВ вызывает увеличение силы притяжения и диапазона ее действия при подводе иглы кантилевера к поверхности как гидрофобных, так и гидрофильных образцов. Силовые кривые имеют характерный ступенчатый вид, обусловленный образованием на поверхности образцов нанопузырьков. В экспериментах с каплей холодной воды и «теплой» подложкой выявлено, что увеличение числа и размера поверхностных газовых нанопузырьков при увеличении разности температур вода - подложка приводит к снижению гидрофобности поверхности. Установлено, что чем выше шероховатость поверхности субстрата, тем меньше время замерзания воды на нем. Показано увеличение на два порядка (до 100 мин) времени замерзания капли (до -20°С), нанесенной на поверхность пирографита, в случае заранее генерированных методом температурного градиента нано- и микроразмерных пузырей, что можно объяснить тем, что более крупные газовые нанопузырьки экранируют поверхностные неоднородности ВОПГ, которые служат центрами нуклеации льда. Измерения силы адгезии льда к поверхности ряда субстратов (сталь, титан, TiO_2) показало, что сорбция ПАВ приводит к незначительному снижению адгезии льда. При наличии заранее сгенерированных поверхностных нанопузырьков наблюдается существенное снижение величины адгезии льда к поверхности всего изученного ряда субстратов, обусловленное уменьшением площади контакта лед - субстрат.

НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

В 2020 г. действовали договоры о сотрудничестве ИХХТ СО РАН со следующими зарубежными организациями:

Международное научное объединение (МНО) «Каталитическая переработка биомассы в ценные продукты».

Организации-партнеры:

– Институт исследования катализа и окружающей среды (IRCELYON) Лионского Университета Клода Бернара 1 (2, Avenue Albert Einstein, 69626, Villeurbanne Cedex, France);

– Университет Страсбурга (25, rue Becquerel, 67087, Strasbourg, France);

– Институт химии конденсированных материалов Университета г. Бордо (87, Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33608 PESSAC cedex, France);

– Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова;

– Сибирский федеральный университет.

Дата организации МНО и начала совместных работ – 2012 год, соглашение о сотрудничестве заключено до 2020 г.

Координаторы: проф. О.Н. Мартьянов (зам. директора ИК СО РАН, Россия), доктор Катрин Пинель (директор IRCELYON, Франция).

Руководители направлений:

1. «Энергия из биомассы» проф. В.А. Садыков (ИК СО РАН, Россия), проф. Анн-Сесиль Роже (Университет Страсбурга, Франция);

2. «Химические вещества из биомассы» проф. О.П. Таран (ИХХТ СО РАН, ИК СО РАН, Россия), доктор Сирил Амони (Бордо, Франция);

3. «Материалы из биомассы» проф. Б.Н. Кузнецов (ИХХТ СО РАН, Россия), доктор Ларо Дьякович (IRCELYON, Франция).

Тематика совместных работ ИХХТ СО РАН и IRCELYON: создание новых каталитических методов переработки лигноцеллюлозной биомассы в энергию, ценные химические вещества и функциональные полимеры.

В рамках сотрудничества выполняются работы по гранту конкурса проектов фундаментальных научных исследований международных научных объединений, проводимого совместно РФФИ и Национальным центром научных исследований Франции:

№ 18-53-16001 «Фундаментальные основы каталитической переработки древесной биомассы в среде суперкритических спиртов» (рук. Кузнецов Б.Н.).

№ 17-53-16027 «Растворение-гидролиз-дегидратация полисахаридов в присутствии твердых кислотных катализаторов в субкритической воде и водно-органических системах. Фундаментальные аспекты приготовления катализаторов и каталитических испытаний» (руководитель Таран О.П.).

В 2020 г. опубликовано 5 совместных статей в зарубежных и российских журналах.

2. В рамках сотрудничества с Монголией выполняются работы по гранту конкурса проектов фундаментальных научных исследований, проводимого совместно РФФИ и Министерством культуры, образования, науки и спорта

Монголии: Монг_т №19-53-44001\19 «Создание фундаментальных основ процесса сольвентной деполимеризации органического вещества углей с получением поликонденсированных ароматических углеводородов как сырья для производства углеродных материалов» 2019-2022 гг. Руководители проекта: д.х.н., проф. П.Н. Кузнецов (ИХХТ СО РАН), г.н.с. Б. Авид (ИХХТ МАН)

Проект направлен на решение фундаментальной научной задачи создания физико-химических основ процесса сольвентной деполимеризации органической массы углей с образованием поликонденсированных ароматических углеводородов, необходимых для получения новых углеродных материалов. Ведутся работы по установлению закономерностей влияния состава и структуры органического вещества природных углей на их реакционную способность по отношению к растворителям с различными сольватирующими свойствами в мягких условиях и созданию селективного процесса получения целевых продуктов – концентратов полиароматических углеводородов как сырья для производства углеродных материалов. В результате реализации проекта в 2020 году опубликованы 2 статьи, 1 – в печати.

СВЯЗИ С ОТРАСЛЕВОЙ И ВУЗОВСКОЙ НАУКОЙ

Договоры о сотрудничестве

1. ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» в рамках соглашения с ФИЦ КНЦ СО РАН от 04.02.2018 г.
2. Договор о научно-техническом сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и ФГОУ ВПО «Красноярский государственный аграрный университет» от 01.10.2007 г.
3. Договор о сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и Институтом цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета № 1015/09 от 15.04.2009 г.
4. Договор о сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и ФГОУ ВПО «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий» от 03.11.2010 г. (бессрочно)
5. Соглашение о сотрудничестве между ИХХТ СО РАН и СФУ № 2134/12 от 14.06.2012 г. (бессрочный)
6. Договор о сотрудничестве между ИХХТ СО РАН, ФБУ «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Красноярском крае, Республики Хакасия и Республике Тыва» и Муниципальным предприятием ЗАТО «Пассажирское автотранспортное предприятие», г. Железногорск, Красноярского края № 001 от 4 февраля 2019 г. (срок действия 2 года).
7. Соглашение о совместной научно-практической деятельности и информационном обмене между Институтом катализа им. Г.К. Борескова (ИК СО РАН, г. Новосибирск) и ФИЦ КНЦ СО РАН, от 16 мая 2019 г. (срок действия 10 лет)

Научно-образовательные центры

1. **НОЦ «Поверхностные явления в переработке сырья цветных, редких и благородных металлов и создании новых материалов на их основе»**

Руководитель: д.х.н., проф. Сайкова С.В.

НОЦ «Поверхностные явления» организован в Институте химии и химической технологии СО РАН в 2009 г. с участием Института цветных металлов и материаловедения и Института нефти и газа Сибирского федерального университета.

Направленность научных исследований НОЦ соответствует тематике работ, лаборатории гидрометаллургических процессов по приоритетному направлению ФНИ V.46. «Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами», а именно: по проекту V.46.1.1 «Физико-химические исследования поверхности и межфазных процессов, развитие научных основ высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологичных материалов», руководитель: д.х.н. В.И. Кузьмин.

В 2020 году выполнены в лаборатории гидрометаллургических процессов и защищены:

<u>в ИЦМиМ СФУ:</u>

– выпускные квалификационные работы бакалавров Григорьевой Е.В., Мельниковой П.А. – рук.: д.х.н., Сайкова С.В., к.х.н. Пантелеева М.В.

– курсовые работы студентов:

Макеева Д., Нетесова В. – рук: д.х.н. Сайкова С.В., к.х.н. Пантелеева М.В., к.х.н. Пикурова Е.В.

– выполнены в лаборатории университета и защищены курсовые работы студентов и магистрантов:

– Балачук А., Артюхов К., Энгельгардт Д., Куликов А., Маслюкова Е., Козак В., Карпов Д.В., Сайкова Д.И., Чистяков Д.И., Павликов А.Ю. – рук: д.х.н. Сайкова С.В.

<u>в ИНиГ СФУ:</u>

– выполнена в лаборатории гидрометаллургических процессов и защищена в ИНиГ СФУ магистерская работа Наумовой С.А.– рук.: д.х.н., Кузнецов П.Н

Студенты СФУ принимали участие в выполнении молодежных грантов РФФИ-ККФПНиНТД: проекты № 18-43-243014 р-мол-а, рук. Пикурова Е.В., № 18-43-243013 р- мол-а, рук. Петров А.И., № 18-33-00504 мол-а, рук. Евсевская Н.П.

Результаты некоторых совместных исследований молодых ученых лаборатории и студентов СФУ были опубликованы в СМИ – «Учёные создали наночастицы с

золотой оболочкой для диагностики и терапии онкозаболеваний // http://news.sfu-kras.ru/node/23962.

Совместные публикации:

1. Saykova D., Saikova S., Mikhlin Y., Panteleeva M., Ivantsov R., Belova E. Synthesis and characterization of core-shell magnetic nanoparticles $NiFe_2O_4$@Au // METALS. – Том 10, вып. №8. № ст. 1075- Publ.: AUG 2020. DOI: 10.3390/met10081075 Q1
2. Saikova S.V., Trovimova T.V., Pavlikov A.Yu., Karpov D.V., Chistyakov D.I., Mikhlin Yu.L. Synthesis of magnetic hybrid magnetite—gold nanoparticles // RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN. – Том 69, №7. – С.1284-1289. Publ.: July 2020. DOI: 10.1007/s11172-020-2899-z
3. Evsevskaya N., Pikurova E., Saikova S., Nemtsev I. Effect of the Deposition Conditions on the Anion Resin Exchange Precipitation of Indium(III) Hydroxide // ACS Omega. - Том 5, вып. 9. - С. 4542-4547. Publ.: MAR 2020. DOI: 10.1021/acsomega.9b03877 Q2
4. Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Пикурова Е.В, Сайкова Д.И. Разделение ионов кобальта (II) и железа (III) с использованием неселективного сульфокатионита КУ-2-8 // Химическая технология. – Том 21. - № 10. - С. 474- 480. Publ.: 2020. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-10-474-480
5. Трофимова Т.В., Сайкова С.В., Карпов Д.В., Чистяков Д.И., Павликов А.Ю. Оптимизация условий получения стабильных гидрозолей наночастиц магнетита // Журнал Сибирского федерального университета. – Химия. - 2020. - Том 13, вып. 1. – С. 99-108 DOI: 10.17516/1998-2836-0165

Премии и награды сотрудников НОЦ:

Сайкова Д.И. – премия Правительства Красноярского края для молодых учёных им. Киренского Л.В.

Сотрудники НОЦ принимают участие в экспертизе проектов:

– экспертиза Программы поддержки коммерчески ориентированных научно-технических проектов молодых исследователей "Умник" Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «образовательной олимпиады нового формата для студентов разных специальностей «Я — профессионал» - эксперты С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева;

– экспертиза научных работ участников Всероссийской Олимпиады школьников «Alхимия будущего»: отборочный и заключительный этап - эксперт С.В. Сайкова.

2. НОЦ «Химия биомассы»

Руководитель: д.х.н., проф. Кузнецов Б.Н.

НОЦ «Химия биомассы» организован в Институте химии и химической технологии СО РАН в 2012 г. с участием Института цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета.

Направленность научных исследований НОЦ соответствует тематике работ, лабораторий химии переработки органического сырья (зав. лаб. Кузнецов Б.Н.) и каталитических превращений возобновляемых ресурсов (зав. лаб. Таран О.П.) по приоритетному направлению ФНИ V.46. «Физико-химические основы рационального природопользования, охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии»

и высокоэффективных каталитических систем; создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами», а именно: по проекту V.46.1.3 «Комплексная переработка возобновляемого органического сырья, включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды», руководитель д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов и проекту V.46.4.2 «Фундаментальные основы процессов глубокой переработки альтернативного органического сырья (биомасса, торф, ископаемые угли) с получением биологически активных соединений и сорбентов для медицины и ветеринарии, гуминовых веществ и органоминеральных удобрений для сельского хозяйства», руководитель д.х.н. Чесноков Н.В.

В 2020 году выполнены в лабораториях химии природного органического сырья и каталитических превращений возобновляемых ресурсов курсовые и дипломные работы студентов ИЦМиМ СФУ: Гнидан Елена Васильевна, Жихарева Екатерина Андреевна, Мусс Екатерина Игоревна, Потылицын Андрей Сергеевич, Алексеева Ольга, Боровкова Валентина Сергеевна, Машкова Дарья Александровна, Неизвестных Анастасия Михайловна, Нурбоев Тимур Александрович, Петрова Анна Олеговна, Кулакова Елена Сергеевна, Коломейчук Маргарита, Грибачева Екатерина, Казакова Юлия, Шорохова Светлана Вячеславовна.

Совместные публикации:

1. Akman F., Kazachenko A.S., MalyarYu.N., VasilyevaN.Yu. **Synthesis and characterization of starch sulfates obtained by the sulfamic acid-urea complex** // JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE. – 2020. – V.1208. – art.N127899. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.127899.Publ.MAY 15 2020.
2. Kazachenko A.S., Malyar Y.N., Vasilyeva N.Y., Bondarenko G.N., Korolkova I.V., Antonov A.V., Karacharov A.A., Fetisova O.Y., Skvortsova G.P. **"Green" synthesis and characterization of galactomannan sulfates obtained using sulfamic acid** // BIOMASS CONVERSION AND BIOREFINERY DOI: 10.1007/s13399-020-00855-2.
3. Kuznetsov B.N., VasilyevaN.Yu., Kazachenko A.S.,, Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., MalyarYu.N., Skvortsova G.P., Lutoshkin M.A. **Optimization of the process of abies ethanol lignin sulfation by sulfamic acid – urea mixture in 1,4-dioxane medium** //WOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY. – 2020. – V. 54. – P.365-381. DOI: 10.1007/s00226-020-01157-6. Publ: MAR 2020.
4. Levdansky V.A., Vasilyeva N.Yu., Malyar Yu. N., Levdansky A.V., Kondrasenko A.A., Kazachenko A.S., Kuznetsov B.N. **Sulfation of ethanol lignin of abies wood by sulfamic acid in N,N-dimethylformamide medium** // BIOMASS CONVERSION AND BIOREFINERY. – 2020. DOI:10.1007/s13399-020-00706-0. Early Access: 03 April 2020.

5. Tarabanko N. Tarabanko V.E., Taran O.P. **Unidimensional Approximation of the Diffuse Electrical Layer in the Inner Volume of Solid Electrolyte Grainsin Absence of Background Ions** // CHEMPHYSCHEM. – 2020. – V. 21. – P. 1925 – 1933. DOI: 10.1002/cphc.202000455. Publ.: SEP 2 2020.
6. Chikunov A.S., Yashnik S.A., Taran O.P., Kurenkova A.Y., Parmon V.N. **Cu(II) Oxo/Hydroxides Stabilized by ZSM-5 Zeolite as an Efficient and Robust Catalyst for Chemical and Photochemical Water Oxidation with Ru(bpy)3 3+** // CATALYSIS TODAY. 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.07.009.

Сотрудники ИХХТ СО РАН ведут специальные курсы по дисциплинам у студентов 3-5 курсов СФУ: «Хроматографические методы анализа» Таран О.П., «Гетероциклические соединения» Чесноков Н.В., «Аналитическая химия нефти и нефтепродуктов» Скрипников А.М., «Высокомолекулярные соединения», «Химические основы биологических процессов» Маляр Ю.Н.

Сотрудники НОЦ принимают активное участие в организации проведения Школы молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 9 – 12 ноября 2020 г., Красноярск»

3. **НОЦ «Микросферические, наноструктурированные функциональные материалы в процессах добычи и переработки нефти и газа»**

Сибирский федеральный университет (СФУ): Институт нефти и газа, Институт фундаментальной подготовки, Красноярский региональный центр коллективного пользования СО РАН

Руководитель: Аншиц А.Г., д.х.н., профессор

НОЦ "Микросферические, наноструктурированные функциональные материалы в процессах добычи и переработки нефти и газа" создан в Институте химии и химической технологии СО РАН в 2010 году с участием Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН и Сибирского федерального университета.

Деятельность НОЦ направлена на развитие инновационной системы подготовки высококвалифицированных специалистов по химии и химической технологии функциональных материалов, добычи и переработки нефти и газа, владеющих современными знаниями и практическими навыками, и интеграционной деятельности ИХХТ СО РАН, КРЦКП СО РАН и СФУ.

Направленность исследований НОЦ соответствует тематике работ лаборатории каталитических превращений малых молекул ИХХТ СО РАН в рамках программы ФНИ государственных академий наук V. Химические науки и науки о материалах, приоритетное направление V. 45 Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов; программа ФНИ СО РАН V. 45.3 Научные основы синтеза функциональных наноматериалов с заданными химическими свойствами: анализ влияния структуры и химического состава на функциональные характеристики; проект НИР V.

45.3.3 Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами, руководитель д.х.н., проф. Аншиц А.Г.

Штат НОЦ (количество привлекаемых преподавателей академической организации - 19 и преподавателей СФУ - 18) - 37 чел.

Специальности: 02.00.03 – органическая химия, 02.00.04 – физическая химия, 05.17.07 – химическая технология топлив и энергоемких материалов, 05.17.01 – технология неорганических веществ, 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, 25.00.17 – разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений.

Специалитет (для студентов): 130503.65 - разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений, 240403.65 - химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов, 280201.65 – охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов, 280202.65 – инженерная защита окружающей среды.

Специализация (для магистрантов): Научные основы новых высокотехнологических, экологически безопасных процессов добычи и глубокой переработки нефти и газа, методов контроля качества нефтепродуктов

Количество специализирующихся студентов - 40

Тематики исследований НОЦ в 2020 г.:

- Исследование диффузионных свойств стеклокристаллических мембранных материалов на основе ценосфер в отношении бинарных смесей инертных газов He/Ne, He/N_2.
- Изучение влияния температурной обработки и парциального давления кислорода при синтезе активных фаз системы $CaO–Fe_2O_3$ на каталитические свойства в процессе окислительного превращения метана.
- Изучение факторов, влияющих на прочность композитных материалов на основе дисперсных фракций микросфер энергетических зол.

При выполнении работ НОЦ были задействованы приборы СФУ и Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

В исследованиях НОЦ принимали участие: зав. кафедрой топливообеспечения и горюче-смазочных материалов Института нефти и газа СФУ д.т.н., проф. Безбородов Ю.Н.; к.х.н., в.н.с. ИХХТ Шаронова О.М.; к.х.н., с.н.с. ИХХТ Фоменко Е.В.; к.х.н., с.н.с. ИХХТ Кирик Н.П.; к.х.н., доцент СФУ Ковалева М.А.; к.т.н., доцент СФУ Шрам В.Г.; с.н.с. ИХХТ Соловьев Л.А.; м.н.с. ИХХТ Роговенко Е.С.; к.х.н., вед. технолог ИХХТ Кирилец В.М.; вед. тех. ИХХТ Рабчевский Е.В.; а также студенты 3 курса группы НБ18-06Б кафедры топливообеспечения и горюче-смазочных материалов ИНиГ СФУ Мастеров Д.И., Суббочева А.В., Кейль В.А., Довгая К.Р.

Публикации:

1. Kukhtetskiy S.V., Fomenko E.V., Rogovenko E.S., Anshits A.G. **Ab initio parameterization and testing of He and Ne effective potentials in silica** // Journal of

Non-Crystalline Solids. – 2020. – V. 546. – 120282. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120282
2. Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Kushnerova O.A., Rogovenko E.S., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. **Composition of Individual Microspheres in a Finely Dispersed Fraction from Fly Ash after the Combustion of Powdered Ekibastuz Coal** // Solid Fuel Chemistry. – 2020. – V. 54. – No. 2. – P. 91–98. DOI: 10.3103/S0361521920020032
3. Sharonova O.M., Kirilets V.M., Solovyov L.A., Anshits A.G. **Influence of chemical additives on the properties of composite materials based on fine-dispersed high-calcium fly ash**// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V. 13. – No. 3. – P. 395–407. DOI: 10.17516/1998-2836-0192

Базовые кафедры

1. **Базовая кафедра «Композиционные материалы и физикохимия металлургических процессов»**

Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения

Руководитель: Рубайло А.И., д.х.н., профессор

Специальность, специализация – *физическая химия, физические методы исследования, материаловедение*

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 3

Количество преподавателей из СФУ: 8

Количество специализирующихся студентов – 15-20

2. **Базовая кафедра органической и аналитической химии**

Сибирский федеральный университет: Институт цветных металлов и материаловедения

Руководитель: Таран О.П., д.х.н., профессор РАН

Специальность: *химия*

Специализации: *аналитическая химия, органическая химия*

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 9 (г.н.с. Таран О.П., г.н.с. Кузнецов Б.Н., г.н.с. Чесноков Н.В., с.н.с. Маляр Ю.Н., с.н.с. Калякин С.Н., н.с. Казаченко А.С., н.с. Зимонин Д.В., м.н.с. Скрипников А.М., н.с. Васильвева Н.Ю.)

Количество преподавателей из СФУ: 12

Количество специализирующихся студентов: 40-45

3. **Отделение кафедры обогащения полезных ископаемых**

Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения

Руководитель: Брагин В.И., д.т.н., профессор

Специальность: *обогащение полезных ископаемых*

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 2

Количество преподавателей из СФУ: 10

Количество специализирующихся студентов: 4-5 в год

4. **Филиал кафедры химической технологии древесины**

ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

Руководитель: Кузнецов Б.Н., д.х.н., профессор

Специальность: *химическая технология и биотехнология*

Специализация: *химическая технология переработки древесины*

Количество преподавателей из ИХХТ СО РАН: 1

Количество преподавателей из СибГУ им. М.Ф. Решетнева: 2

Количество специализирующихся студентов: 4-6 в год

5. Отделение кафедры Металлургия цветных металлов Института цветных металлов и материаловедения ФГАОУ ВО «СФУ» при ИХХТ СО РАН

Руководители: д.х.н. В.И. Кузьмин, д.х.н., проф. Н.В. Белоусова

В рамках работы отделения кафедры проводились автоклавные исследования особенностей растворения металлического металлов платиновой группы в солянокислых растворах. Проведено исследование химической устойчивости титана в модельных солянокислых растворах аффинажного производства. Задействованы возможности межкафедральной лаборатории автоклавных технологий. Определены параметры (температура, время, влияние добавок окислителей) растворения родия и иридия.

В цикле совместных работ принимали участие

- с.н.с. ИХХТ Белоусов О.В.;
- с.н.с. ИХХТ Калякин С.Н.;
- доцент СФУ Рюмин А.И.;
- н.с. ИХХТ Борисов Р.В.;
- инженер СФУ Гризан Н.В.;
- аспирант ИХХТ Акименко А.А.;
- аспирант СФУ Магеррамов Р.Б;
- аспирант СФУ Сиротина Д.Ю.

Совместные публикации, доклады:

Статьи, опубликованные в рамках работы отделения кафедры	3
Учебно-методические пособия	1
Участие в работе конференции молодых	4
Тезисы докладов международных конференций	4

Совместные лаборатории

1. **Лаборатория микросферических функциональных материалов**

Сибирский федеральный университет Институт фундаментальной подготовки

Руководитель: Аншиц А.Г., д.х.н., профессор

Основной целью деятельности совместной Лаборатории является проведение научных исследований для решения фундаментальной проблемы формирования новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами.

Исследования направлены на достижение прорывных результатов для реализации приоритетных направлений Стратегии научно-технического развития Российской Федерации: а) переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта; б) переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии; выполняются в рамках приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в РФ: «6. Рациональное природопользование» и «8. Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика».

Тематика совместных работ в 2020 г.:

- Исследование взаимосвязи «состав – строение – маршруты образования» микросфер энергетических зол.

При выполнении работ были задействованы приборы СФУ: синхронный термоанализатор STA 449C Jupiter (NETZSCH, Германия); исследовательский оптический микроскоп «Axio Imager" D1M (Carl Zeiss, Германия); порошковый рентгеновский дифрактометр PANalytical X'Pert Pro MPD (Нидерланды).

В цикле совместных работ принимали участие:

- с.н.с., к.х.н. ИХХТ Фоменко Е.В.;
- с.н.с. ИХХТ Аншиц Н.Н.;
- с.н.с. ИХХТ Соловьев Л.А.;
- к.х.н., доцент СФУ Прокушкина М.П.;
- к.т.н., доцент СФУ Зыкова И.Д.;
- м.н.с. аспирант ИХХТ Роговенко Е.С.;
- вед. инженер ИХХТ Акимочкина Г.В.;
- студент СФУ НБ18-06Б Дубровин Д.Ф.

Совместные публикации:

1. Anshits N.N., Fedorchak M.A., Fomenko E.V., Mazurova E.V., Anshits A.G. **Composition, Structure, and Formation Routes of Blocklike Ferrospheres Separated from Coal and Lignite Fly Ashes** // Energy & Fuels. – 2020. – V. 34. – No. 3. – P. 3743–3754. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04034
2. Fomenko E.V., Yumashev V.V., Kukhtetskiy C.V., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. **Scanning Electron Microscopy–Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (SEM–EDS) Analysis of PM $_{1–2}$ Microspheres Located in Coal Char Particles with Different Morphologies//** Energy & Fuels. – 2020. – V. 34. – No. 7. – P. 8848–8856. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01345

Научная школа «Исследование гетерогенных систем и процессов в комплексной переработке полиметаллического сырья»

Научная школа «Исследование гетерогенных систем и процессов в комплексной переработке полиметаллического сырья» (НШ) сложилась в институте к концу 90-х годов. Работы коллектива под научным руководством Геннадия Леонидовича Пашкова, доктора технических наук, чл. кор. РАН, лауреата государственных премий, на тот момент - директора института, были поддержаны Советом по грантам Президента РФ в конкурсе государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (гранты НШ-5487.2006.3; НШ-2149.2008.3).

Коллектив НШ: сотрудники и аспиранты лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН, бакалавры и магистры СФУ.

Научные исследования выполняются по направлениям:

гидрометаллургические процессы – руководитель: Владимир Иванович Кузьмин, г.н.с., д.х.н.;

химия поверхности твердых тел – руководитель: Юрий Леонидович Михлин, в.н.с., д.х.н., проф.;

углехимия и углеродные материалы – руководитель: Петр Николаевич Кузнецов, в.н.с., д.х.н., проф.;

синтез и свойства функциональных материалов – руководитель: Светлана Васильевна Сайкова, в.н.с., д.х.н, проф.

Базовая школа РАН

ИХХТ СО РАН является куратором базовой школы РАН - МАОУ Лицей №7. Научное направление профильных классов - «Экологически чистая и ресурсосберегающая энергетика, эффективная глубокая переработка возобновляемого природного сырья с получением широкого спектра востребованных химических веществ». Занятия со школьниками проводят молодые сотрудники и аспиранты института к.х.н. Маляр Ю.Н., к.х.н. Кузьмин Д.В., к.х.н. Воробьев С.А., к.х.н. Зимонин Д.В., Мирошникова А.В. под научным руководством д.х.н., проф. РАН Таран О.П.

Популяризация научных знаний

Сотрудники института приняли участие в мероприятиях для школьников и студентов:

- просветительская акция «Открытая лабораторная» 8 февраля 2020 года;
- день знаний в Лицее №7. 01.09.2020 г. Организатор КНЦ СО РАН, ФИЦ СО РАН;
- конференция опорных школ РАН, 25 мая 2020 г. https://www.sbras.ru/ru/news/46004;
- школа-лаборатория «От школьника до ученого, первые шаги» ФИЦ КНЦ СО РАН, при поддержке Красноярского краевого фонда науки.

ИХХТ СО РАН в средствах массовой информации:

- Газета «Наука в Сибири» № 48, 2020 *Красноярские ученые нашли рецепт раствора с небывалой концентрацией наночастиц серебра.* Группа молодых ученых ИХХТ СО РАН во главе с научным сотрудником, к.х.н. Воробьевым С.А. впервые в мире создали раствор со сверхвысоким содержанием наночастиц серебра. Концентрация драгоценного металла в нем в 25 раз больше, чем в известных на сегодня смесях. Эта технология позволит создавать чернила для трехмерной печати, антимикробные средства и наножидкости, а также откроет путь к новым материалам и технологиям. Эти знания помогут разработать методики синтеза сверхконцентрированных гидрозолей наночастиц не только серебра, но и других соединений, например металлов и их оксидов. http://elib.ict.nsc.ru/jspui/bitstream/ICT/4750/1/nvs_48.pdf. Результаты исследования опубликованы в журнале ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – Publ.: 12 NOV 2020. – V.8, Is 46. – P. 17225–17233. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06006.
- Газета «Сибирский форум – интеллектуальный диалог» интервью со старшим научным сотрудником лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов Ю.Н. Маляром «Глубокая переработка в понимании науки» https://sibforum.sfu-kras.ru/node/1317
- Новости сайта СФУ: http://news.sfu-kras.ru/node/23962 *Учёные создали наночастицы с золотой оболочкой для диагностики и терапии онкозаболеваний.* Учёные во главе с д.х.н., профессором кафедры физической и неорганической химии СФУ, в.н.с. ИХХТ СО РАН Сайковой С.В. разработали метод производства гибридных наночастиц с магнитным ядром и золотой оболочкой, свойства которых позволяют использовать их для раннего выявления и лечения онкологических заболеваний. В будущем наночастицы также могут быть использованы в качестве векторов для адресной доставки лекарственных и диагностических средств. При помощи внешнего магнитного поля они могут быть легко направлены в определённые органы и ткани вместе с закреплёнными на их поверхности молекулами лекарственного препарата. В сочетании с низкой стоимостью это делает их перспективными для использования в биомедицинских приложениях для диагностики и лечения рака. Результаты опубликованы в журнале Metals. – Том 10, вып. №8., № ст. 1075 – Publ.: AUG 2020. DOI: 10.3390/met10081075.
- Новости сайта ФИЦ КНЦ СО РАН: https://ksc.krasn.ru/news/novyy_reagent *Новый реагент позволит полностью извлекать палладий из промышленных отходов*. В ИХХТ СО РАН в.н.с., к.х.н. Флейтлихом И.Ю. и с.н.с., к.х.н. Григорьевой Н.А. впервые в исследованиях был применен дисульфид дитиофосфиновой кислоты, который явился высокоэффективным и высокоселективным экстрагентом. Только на одной стадии экстракции происходит почти полное извлечение палладия, в то время как извлечение примесных металлов чрезвычайно низкое. Новый экстрагент для добычи палладия оказался крайне избирательным. С его помощью можно практически без потерь и лишних примесей извлекать палладий из отработанного ядерного топлива, старых электроприборов и промышленных отходов. Результаты работы опубликованы в журнале Chemistry Select. – V.5, Is.45. – P. 14324-14330. – DOI 10.1002/slct.202003660.

Сведения об исследователях, осуществляющих преподавательскую деятельность

Ф.И.О.	Степень, звание	Должность, ВУЗ
Аншиц А.Г.	д.х.н., проф.	заведующий кафедрой химии Политехнического Института СФУ, научный руководитель аспиранта ФИЦ КНЦ СО РАН
Белоусов О.В.	к.х.н.	доцент кафедры металлургии цветных металлов Института цветных металлов и материаловедения СФУ, научный руководитель аспиранта ФИЦ КНЦ СО РАН
Борисов Р.В.	к.х.н.	доцент кафедры обогащения полезных ископаемых Института цветных металлов и материаловедения СФУ
Брагин В.И.	д.т.н.	заведующий кафедрой обогащения полезных ископаемых Института цветных металлов и материаловедения СФУ
Бурдакова Е.А.	к.т.н.	доцент кафедры обогащения полезных ископаемых Института цветных металлов и материаловедения СФУ
Бурмакина Г.В.	д.х.н.	научный руководитель аспиранта ФИЦ КНЦ СО РАН
Васильева Н.Ю.	к.х.н.	доцент кафедры органической и аналитической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ
Зимонин Д.В.	к.х.н.	доцент кафедры аналитической и органической химии органической и аналитической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ, доцент кафедры химии Красноярского государственного аграрного университета
Казаченко А.С.	к.х.н.	доцент кафедры органической и аналитической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ, доцент кафедры химии Красноярского государственного аграрного университета
Калякин С.Н.	к.х.н.	доцент кафедры органической и аналитической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ, научный руководитель аспиранта ФИЦ КНЦ СО РАН
Корниенко Г.В.	к.х.н.	доцент кафедры химической технологии твёрдых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций Сибирского университета науки и технологий им. М.Ф. Решетнева
Кузнецов Б.Н.	д.х.н., проф.	профессор кафедры органической и аналитической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ, научный руководитель аспирантов ФИЦ КНЦ СО РАН
Кузнецов П.Н.	д.х.н., проф.	профессор Сибирского университета науки и технологий им. М.Ф. Решетнева
Кузнецова С.А.	д.х.н.	профессор кафедры органической и аналитической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ
Кузьмин В.И.	д.х.н.	руководитель отделения кафедры Металлургия цветных металлов Института цветных металлов и материаловедения СФУ в ИХХТ СО РАН
Маляр Ю.Н.	к.х.н.	доцент кафедры органической и аналитической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ; доцент кафедры химии Красноярского государственного аграрного университета
Михайлов А.Г.	д.т.н.	профессор кафедры открытые горные работы Института горного дела, геологии и геотехнологий СФУ
Михлин Ю.Л.	д.х.н., проф.	научный руководитель аспирантов ФИЦ КНЦ СО РАН
Мулагалеев Р.Ф.	к.х.н.	доцент кафедры композиционных материалов и физико-

		химии металлургических процессов Института цветных металлов и материаловедения СФУ
Обухова А.В.	к.х.н.	доцент Института нефти и газа СФУ
Рубайло А.И.	д.х.н., проф.	профессор кафедры органической и аналитической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ
Сайкова С.В.	д.х.н.	профессор кафедры физической и неорганической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ, научный руководитель аспиранта ФИЦ КНЦ СО РАН
Сафин В.А.	к.х.н.	доцент базовой кафедры химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Института нефти и газа СФУ
Скрипников А.М.	-	ассистент кафедры органической и аналитической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ
Тарабанько В.Е.	д.х.н., проф.	научный руководитель аспиранта ФИЦ КНЦ СО РАН
Таран О.П.	д.х.н., проф. РАН	заведующий кафедрой органической и аналитической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ, научный руководитель аспирантов ФИЦ КНЦ СО РАН
Усманова Н.Ф.	к.т.н.	доцент кафедры обогащения полезных ископаемых СФУ
Чесноков Н.В.	д.х.н.	профессор кафедры органической и аналитической химии Института цветных металлов и материаловедения СФУ, научный руководитель аспиранта ФИЦ КНЦ СО РАН
Шор Е.А.	к.х.н.	научный руководитель аспиранта ФИЦ КНЦ СО РАН

СВЯЗИ С НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИМИ ИНСТИТУТАМИ

Институт имеет научные контакты и выполняет совместные исследования со следующими институтами:

- Институт неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт катализа им. Г.К. Борескова (ФИЦ ИК СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт цитологии и генетики СО РАН (ФИЦ ИЦИГ СО РАН, г. Новосибирск)
- Институт нефтегазовой геологии СО РАН (ИНГГ СО РАН г. Новосибирск)
- Институтом геохимии им А.П.Виноградова (ИГХ СО РАН, г. Иркутск)
- Центр новых химических технологий ИК СО РАН (ЦНХТ, г. Омск)
- Федеральный исследовательский центр угля и углехимии (ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово)
- Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов (ТувИКОПР СО РАН, г. Кызыл)
- Институт химии нефти (ИХН СО РАН, г. Томск)
- Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН, г. Москва)

- Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС, г. Москва)
- Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН (ИПЛИТ - филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва)
- Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва)

СВЯЗИ С ПРОМЫШЛЕННЫМИ ПРЕДПРИЯТИЯМИ

Институт продолжает тесное взаимодействие с предприятиями профильных для Института отраслей промышленности, такими, как

- ОК «РУСАЛ», г. Красноярск
- ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», г. Красноярск, (хоздоговор)
- ФГУП «Горно-химический комбинат», г. Железногорск, (хоздоговор)
- ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод», г. Ачинск
- ОА «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», г. Екатеринбург (хоздоговор)
- АО «НПП «Радиосвязь» г. Красноярск

КОНФЕРЕНЦИИ, НАУЧНЫЕ СЕМИНАРЫ, ШКОЛЫ

Участие в подготовке и проведении Четвертой Школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы»

С 9 по 12 ноября 2020 года в Красноярске при активном участии молодых ученых ИХХТ СО РАН в режиме видеоконференции прошла 4 школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». Организаторами школы выступили: ФИЦ «Институт катализа СО РАН», Новосибирск, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, СФУ, Красноярск, Российский научный фонд, Москва, АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ», ИХХТ СО РАН.

Школа проводилась с целью обмена научными достижениями среди ведущих ученых, аспирантов, студентов и специалистов в области каталитических процессов глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы.

Тематика школы охватывала различные аспекты глубокой переработки сырья, включая:

- получение и подготовку сырья;
- исследование состава растительного сырья;
- разработку и исследование катализаторов;
- разработку и изучение новых каталитических процессов переработки сырья;
- применение физических воздействий для переработки сырья;
- использование физических методов для изучения катализаторов и процессов переработки сырья;
- разработку технологических основ глубокой переработки органического сырья.

С пленарными докладами выступили 10 приглашенных лекторов: академик РАН В.П. Анаников (Москва), д.х.н. О.В. Водянкина (Томск), к.х.н. О.Б. Бельская

(Омск), к.х.н. Н.В. Громов (Новосибирск), д.х.н. А.В. Иванов (Иркутск), чл.-корр. РАН А.Л. Максимов (Москва), д.б.н. И.Н. Павлов (Красноярск), к.х.н. Н.В. Тарабанько (Красноярск), д.х.н. О.П. Таран (Красноярск), д.х.н. В.А. Яковлев (Новосибирск).

С устными докладами выступили более 50 молодых ученых из разных городов России: Новосибирск (15 докладов), Красноярск (13), Москва (11), Томск (5), Тверь (5), Бийск (4), Новочеркасск (3), Уфа (2), Омск (1), Иркутск (1).

В проведении школы приняли активное участие молодые ученые ИХХТ СО РАН: Юрий Маляр, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов, председатель Совета молодых ученых; Александр Казаченко, к.х.н., научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья; Александр Левданский, к.х.н., научный сотрудник лаборатории химии природного органического сырья; Валентина Боровкова, инженер лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов.

С приглашенным докладом «О роли двойного электрического слоя в катализе твердыми электролитами» выступил Николай Тарабанько, к.х.н. старший научный сотрудник лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов.

Награждены за лучшие доклады:

Дипломом II степени Дмитрий Вигуль, аспирант, м.н.с. лаборатории физико-химических методов исследования материалов;

Дипломом III степени Владислав Ионин, аспирант, м.н.с. лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов.

Традиционная конференция-конкурс молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН по секции «Химия» проведена в режиме видеоконференции 28 мая 2020 года. На секции было представлено 13 докладов молодых ученых и аспирантов Института. Победителями признаны:

1 место - Борисов Роман Владимирович (к.х.н., н.с. лаборатории гидрометаллургических процессов)

2 место - Мирошникова Ангелина Викторовна (аспирант, м.н.с. лаборатории химии природного органического сырья) и Сычев Валентин Владимирович (аспирант, м.н.с. лаборатории каталитических превращений возобновляемых ресурсов)

3 место - Лутошкин Максим Александрович (аспирант, м.н.с. лаборатории химии природного органического сырья)

Победителями междисциплинарной конференции молодых ученых ФИЦ КНЦ СО РАН были признаны сотрудники ИХХТ СО РАН: Борисов Р.В. (1 место) с докладом «Обогащение гидроксидных осадков переработки бедных промпродуктов афинажного производства гидрометаллургическим способом»; Мирошникова А.В. (3-4 место) с докладом «Исследование влияния никель-содержащих катализаторов на термо-превращение этаноллигнина в среде сверхкритического этанола».

На научной сессии Объединенного ученого совета СО РАН, посвященной вкладу научных организаций Сибирского отделения РАН в развитие атомной промышленности РФ, которая прошла в режиме видеоконференции 11 ноября 2020 года Верещагина Татьяна Александровна, д.х.н., в.н.с. лаборатории каталитических превращений малых молекул сделала научный доклад на тему «Микросферы

энергетических зол в технологиях иммобилизации жидких радиоактивных отходов». На научной сессии ОУС СО РАН также были представлены доклады акад. В.И. Бухтиярова (ФИЦ ИК СО РАН), чл.корр. РАН А.П. Немудрого (ИХТТМ СО РАН), д.ф.-м.н. А.А. Яковлева (ТПУ) и др. Сессия была частью программы Общего собрания СО РАН, посвященного 75-летию отечественного атомного проекта. http://www.sbras.info/news/obshchee-sobranie-so-ran-posvyashcheno-yadernoi-tematike.

«Круглый стол» на тему «Законодательное обеспечение развития глубокой переработки угля и углехимии» проведен Комитетом Государственной Думы по энергетике. Руководитель научного направления ФИЦ КНЦ СО РАН д.х.н., проф. Борис Николаевич Кузнецов представил перспективные термокаталитические процессы глубокой переработки бурых углей Канско-Ачинского бассейна. Мероприятие прошло в режиме видеоконференции 26 октября 2020 года.

Международный завтрак женщин химиков (GWB)

12 февраля 2020 года сотрудницы института присоединились к глобальному событию «Международный завтрак женщин химиков» и организовали чаепитие. GWB – организован по инициативе ИЮПАК (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC). Общая цель GWB - создать постоянно действующую виртуальную сеть, в которой женщины, работающие в области химических и смежных наук, могут эффективно взаимодействовать друг с другом, чтобы поддержать свои профессиональные устремления и развивать лидерские навыки. Первое событие из этой серии состоялось в 2011 году, в год 100-летнего юбилея присуждения Нобелевской премии по химии М.Кюри.

В Институте работают **постоянно действующие научные семинары**:

- «Горно-обогатительный семинар», руководитель: д.т.н. А.Г. Михайлов;
- «Химико-металлургический семинар», руководитель: д.х.н. В.И. Кузьмин;
- «Химия природного органического сырья», руководитель: д.х.н. Б.Н. Кузнецов;
- «Физико-химия микро- и наноструктурированных материалов», руководитель: д.х.н., проф. А.Г. Аншиц;
- «Физическая химия, методы исследования и анализа», руководитель: д.х.н., проф. А.И. Рубайло.

На семинарах рассматривались материалы статей, подготовленных к опубликованию, заслушивались представляемые к защите кандидатские и докторские диссертации, обсуждались основные задания к плану НИР Института, отчеты по НИР, заслушивались результаты исследований ведущих сотрудников, отчеты аспирантов по выполнению индивидуальных планов.

ПРИБОРНЫЙ ПАРК

В институте работают приборы и оборудование:

- фотоэлектронный спектрометр UNI-SPECS (SPECS, Германия);
- хроматографический анализатор HCNS-0 EA 1112 (Flash, США);
- ИК Фурье-спектрометр Tensor 27 с микроскопом Hyperion-1000 (Bruker, Германия);

- спектрофотометрические анализаторы растворов СА-2/1 и СА-2/2 (ИОА СО РАН, г. Томск);

- AAS-спектрометр A Analist 400 (Perkin Elmer,США);

- атомно-абсорбционный спектрометр contrAA700 (Analytic Yena, Германия);

- прибор Сорбтомер 4.4М (ИК СО РАН, г. Новосибирск);

- анализатор частиц Анализетте-22 МикроТек (Fritsch, Германия);

- проточная каталитическая установка со встроенным хроматографическим анализатором Bl-CATflow 4.2(A) и дополнительным блоком подготовки потоков газовых смесей Bl-GASflow (ИК СО РАН, г. Новосибирск);

- плазмохимический стенд (ИТПМ СО РАН, г. Новосибирск);

- газовый хроматограф Varian-450 (Varian, США);

- жидкостной микроколоночный хроматограф Милихром А-02 (ЭкоНова, г. Новосибирск);

- газовый хроматограф 7890 A SeriesGC (Agilent, США);

- вибрационный вискозиметр «Реокинетика 2М» (ИХН СО РАН, Томск);

- высокотемпературный лабораторный реактор с перемешиванием (Autoclave Engineers, США);

- система для определения площади поверхности и измерения пористости твердых материалов ASAP 2020 (Micromeritics, США);

- аналитический комплекс на базе высокоэффективного жидкостного хроматографа Милихром А-02 (по программе «Импортозамещение»);

- мультидетекторная система гель-проникающей хроматографии Agilent 1260 Infinity MDS (Agilent, США).

В рамках Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН (КРЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН) сотрудники имеют доступ и выполняют исследования на следующих приборах и оборудовании:

- рентгеновский порошковый дифрактометр D8 ADVANCE с температурной приставкой (Bruker, Германия);

- ЯМР - спектрометр AVANCE 200 DPX с томографической приставкой ^{1}H MICRO (Bruker, Германия);

- Раман-спектрометр T64000 (Horiba Jobin Yvon , Франция);

- прибор синхронного термического анализа STA 449 «Jupiter» с газоанализатором QMS 403 CF (NETZSCH, Германия);

- система капиллярного электрофореза с MS-газоанализатором (Agilent, США);

- монокристальный рентгеновский дифрактометр Smart Apex II CCD System (Bruker, Германия);

- ЭПР Фурье-спектрометр Elexsys E580 (Bruker, Германия);

- ЯМР спектрометр AVANCE 600 (Bruker, Германия);

- хроматомасс-спектрометр с тройным квадруполем 7000A GS/MS (Agilent);

- настольный электронный микроскоп SEM TM-3000 (Hitachi, Япония);

- прибор лазерной вспышки LFA 427/3/G (NETZSCH, Германии);

- сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения S-5500 (Hitachi, Япония);

- просвечивающий электронный микроскоп HT7700 (Hitachi, Япония);

- электронный микроскоп Hitachi SU3500/Model3500 SEM (Hitachi, Япония);

- прибор STA 449 F1 «Jupiter» (NETZSCH, Германия);
- вакуумный ИК Фурье-спектрометр Vertex 80 (Bruker, Германия).
- спектрофотометр UV-Vis-NIR 3600 (Shimadzu, Япония);
- ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 (Shimadzu, Япония).

В рамках программы развития ФИЦ КНЦ СО РАН в 2018 году приобретены и введены в эксплуатацию:

- масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (Agilent, США);
- рентгеновский дифрактометр Miniflex 600 (Rigaku Corporation, Япония);
- система капиллярного электрофореза (Agilent, США).

В 2020 году приобретены и введены в эксплуатацию приборы и оборудование

по программе «Наука»:

- Потенциостат/гальваностат FRA BIOLOGIC VSP-300 с усилителем мощности и аппаратом вращающегося диска с кольцом
- Химический реактор автоклавного типа CHEMRE SYSTEM (3 литра)
- Планетарная микромельница Puverisette 7 premium line
- Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор
- Широкополосный ЯМР датчик «SmartProbe»

по проекту ФЦП ЦКП (2019, 2020 гг.)

- Элементный анализатор vario EL cub, 12
- Электрокинетический анализатор SurPASS 3 для измерения дзета-потенциала твёрдых образцов
- Комплекс высокоэффективной жидкостной хроматографии 1260 Infinity II
- Запасные части для фотоэлектронного спектрометра SPECS

ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ УЧЕНОГО СОВЕТА

Состав Ученого совета избран Общим собранием научных работников ИХХТ СО РАН, протокол № 1 от 18.09.2020, утвержден Ученым советом ФИЦ КНЦ СО РАН от 30.09.2020).

В 2020 г. проведено 13 заседаний Совета. На заседаниях совета рассматривались следующие вопросы:

- Научные доклады в связи с участием в конкурсе на замещение научных должностей с.н.с. и выше, всего в 2020 году представлено 14 докладов;
- Отчет директора о научно-организационной работе за предыдущий отчетный год;
- Выдвижение кандидатуры д.х.н., проф. РАН, врио директора ИХХТ СО РАН О.П. Таран для избрания на должность директора Института;
- Обсуждение проектов государственного задания на период 2021-2025 гг.;
- Введение в штатное расписание должностей руководителей научных направлений;
- Утверждение тем аспирантов 2020 года поступления;
- Рассмотрение и утверждение годовых заключительных отчетов по НИР государственного задания;
- Об изменении структуры Института и др.

ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Совет по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 003.075.05 создан на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук». Совет утвержден приказом Минобрнауки России от 30 января 2017 года № 47/нк, приказами Минобрнауки России № 92/нк от 26 января 2018 года, № 272/нк от 27 марта 2019 года и № 29/нк от 28 января 2021 года внесены изменения в состав совета.

Диссертационному совету разрешено принимать к защите диссертации по химическим наукам по специальностям: 02.00.04 – «физическая химия, 05.17.01 – «технология неорганических веществ», 05.17.07 – «химия и технология топлив и высокоэнергетических веществ».

За прошедший год проведено 7 заседаний диссертационного совета, защищена 1 диссертация на соискание ученой степени кандидата наук.

Краткий анализ диссертации, утвержденной советом в течение отчетного года:

Зимонин Д.В. Диссертация «Редокс-свойства би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения» представлена на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия». Работа выполнена в лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа ИХХТ СО РАН. Диссертационная работа Зимонина Д.В. является законченной научно - квалификационной работой. Автором решена актуальная задача – установлены маршруты редокс-превращений би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения и выявлена связь их с составом и строением, имеющая существенное значение для понимания реакционной способности и каталитической активности металлорганических соединений переходных металлов.

АСПИРАНТУРА

Обучение аспирантов осуществляется на основании лицензии на осуществление образовательной деятельности № 2361 от 30 августа 2016 года, выданной ФИЦ КНЦ СО РАН и свидетельства о государственной аккредитации образовательных программ № 2621 от 16 июня 2017 года.

В 2020 г. в аспирантуру ФИЦ КНЦ СО РАН на обучение по специальностям Института принято 5 человек на бюджетные места: 4 – по направлению подготовки 04.06.01 - химические науки, специальность 02.00.04 - физическая химия и 1 – по направлению подготовки 18.06.01 - химическая технология, специальность 05.17.01 - технология неорганических веществ. В сентябре 2020 года прошла государственная итоговая аттестация, дипломы об окончании аспирантуры получили 3 аспиранта по специальности 02.00.04 и 2 аспиранта по специальности 05.17.01.

На конец отчетного года в аспирантуре ФИЦ КНЦ СО РАН обучалось всего 17 человек по направлениям подготовки «химические науки» - 04.06.01 (12 аспирантов) и химическая технология» - 18.06.01 (5 аспирантов).

УЧАСТИЕ В СОВЕТАХ, ЭКСПЕРТНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

1. **Аншиц А.Г.** – эксперт РАН, эксперт Федерального реестра экспертов, эксперт ККФН. Член Ученых советов ФИЦ КНЦ СО РАН, ИХХТ СО РАН, член Президиума КНЦ СО РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
2. **Бурмакина Г.В.** – эксперт ККФН, член Ученого совета ИХХТ СО РАН, ученый секретарь диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
3. **Верещагин С.Н.** - эксперт РНФ
4. **Верещагина Т.А.** – эксперт РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
5. **Корниенко В.Л.** – член Научного совета РАН по физической химии, диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
6. **Кузнецов Б.Н.** – эксперт РАН, эксперт Федерального реестра экспертов, эксперт РНФ, эксперт ККФН , член ОУС по химическим наукам СО РАН, Президиума КНЦ СО РАН, Научного совета по химии ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья и научного совета по катализу ОХНМ РАН, член Ученых советов ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН, заместитель председателя диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН, член диссертационного совета Д 212.249.07 при СибГУ им. ак. М.Ф. Решетнева.
7. **Кузнецов П.Н.** – эксперт РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
8. **Кузнецова С.**А. – член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
9. **Кузьмин В.И**. – эксперт ККФН, член Научного совета РАН по научным основам химической технологии; член Президиума КНЦ СО РАН, Ученых советов ФИЦ КНЦ СО РАН и ИХХТ СО РАН; диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
10. **Левданский В.А.** – член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
11. **Михайлов А.Г. –** член Ученого совета ИХХТ СО РАН, член докторских диссертационных советов Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН и Д 212.099.23 при СФУ.
12. **Михлин Ю.Л.** – эксперт РАН, эксперт РНФ, эксперт Федерального реестра экспертов, член Ученого совета ИХХТ СО РАН; член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
13. **Наслузов В.А.** – эксперт ККФН.
14. **Новикова С.А.** – эксперт Федерального реестра экспертов.
15. **Петерсон И.**В. – председатель совета научной молодежи ФИЦ КНЦ СО РАН, эксперт ККФН.
16. **Рубайло А.И.** – эксперт РАН, эксперт Федерального реестра экспертов, член Приборной комиссии СО РАН, исполнительный директор КРЦКП СО РАН, член Президиума КНЦ СО РАН, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, член Ученого совета ИХХТ, член диссертационных советов Д 003.075.05 и Д 003.075.02 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
17. **Селютин Г.Е.** – эксперт ККФН; эксперт КРИТБИ.

18. **Тарабанько В.Е.** – эксперт РАН, эксперт Федерального реестра экспертов, эксперт ККФН, член Ученого совета ИХХТ СО РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
19. **Таран О.П. –** эксперт РАН, эксперт Федерального реестра экспертов, эксперт РНФ, эксперт ККФН, член Научного совета РАН по химии биомассы, член Президиума ФИЦ КНЦ СО РАН, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, член ОУС по химическим наукам СО РАН, председатель Ученого совета ИХХТ СО РАН, член диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН, член ученого совета ИЦМиМ СФУ, куратор базовой школы РАН - МАОУ Лицей №7.
20. **Чесноков Н.В.** – эксперт РАН, член Общественного экспертного совета Законодательного собрания Красноярского края, эксперт ККНФ, член Президиума КНЦ СО РАН, член ОУС по химическим наукам СО РАН, член Ученого совета ФИЦ КНЦ СО РАН, председатель диссертационного совета Д 003.075.05 при ФИЦ КНЦ СО РАН.
21. **Шор А.М.** – эксперт Федерального реестра экспертов.

ЧЛЕНСТВО В РЕДКОЛЛЕГИЯХ ЖУРНАЛОВ

Ф.И.О.	**Названия журналов**
Кузнецов Б.Н.	главный редактор Журнала СФУ серия Химия; член редакционного совета журнала Химия растительного сырья, Химия твердого топлива, Хвойные бореальной зоны, Сибирский лесной журнал
Кузнецов П.Н.	член редакционной коллегии Mongolian Journal of Chemistry (Монгольский журнал химии)
Михлин Ю.Л.	член редакционной коллегии Журнала СФУ серия Химия
Рубайло А.И.	член редакционной коллегии Журнала СФУ серия Химия
Сайкова С.В.	член редакционного совета журнала Вестник Пермского университета
Тарабанько В.Е.	член редакционной коллегии Журнала СФУ серия Химия, Химия растительного сырья
Таран О.П.	член редакционной коллегии Журнала СФУ серия Химия, Катализ в промышленности, Вестник Томского государственного университета. Химия.
Чесноков Н.В.	заместитель главного редактора Журнала СФУ серия Химия, член редакционной коллегии журналов Химия в интересах устойчивого развития, Сибирский лесной журнал

ПРЕМИИ И НАГРАДЫ

Фамилия, имя, отчество, ученое звание, степень	Должность	Наименование награды, премии, международной научной организации и общества, дата, номер документа
Таран О.П.	директор	Почетная грамота Сибирского федерального университета за добросовестный труд и высокий профессионализм Благодарность Президиума РАН за проведение цикла лекций в школах РАН
Гудкова Наталья Владимировна, к.х.н.	научный сотрудник	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 18.05.2020 № 126
Катцин Андрей Семенович	ведущий технолог	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 18.05.2020 № 126
Колесникова Светлана Михайловна	ведущий технолог	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 18.05.2020 № 126
Мищерин Борис Львович	рабочий	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 18.05.2020 № 126
Процыков Василий Николаевич	ведущий технолог	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 18.05.2020 № 126
Судакова Ирина Геннадьевна, к.т.н.	старший научный сотрудник	Почетное звание «Заслуженный ветеран Сибирского отделения РАН», Постановление Президиума СО РАН от 18.05.2020 № 126

ПАТЕНТНО-ЛИЦЕНЗИОННАЯ РАБОТА

Патентно-лицензионная работа осуществлялась Отделом патентной и изобретательской работы ФИЦ КНЦ СО РАН. В 2020 году сотрудники Института как авторы получили 4 патента на изобретение РФ. На конец отчетного года 47 патентов РФ на изобретения, заявителями которых являются сотрудники Института, имеют статус действующих.

ЕЖЕГОДНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

Проекты государственного задания

Проекты программы ФНИ государственных академий наук на 2013-2020 годы:

1. Проект V.44.1.7(0356-2019-0030) рег. № НИОКТР АААА-А17-117021310221-7 Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования новых соединений с заданными свойствами, включая комплексы и кластеры благородных металлов и мезопористые материалы, руководитель Рубайло А.И.

2. Проект V.45.3.3 (0356-2019-0034) рег. № НИОКТР АААА-А17-117021310222-4 Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами, руководитель Аншиц А.Г.

3. Проект V.46.1.1(0356-2019-0036) рег. № НИОКТР АААА-А17-117021310220-0 Физико-химические исследования поверхности и межфазных процессов, развитие научных основ высокоэффективных и экологически безопасных технологий переработки природного и техногенного сырья цветных, редких и благородных металлов и получения высокотехнологичных материалов, руководитель проекта Кузьмин В.И.

4. Проект V.46.4.2(0356-2019-0032) рег. № НИОКТР АААА-А17-117021310219-4 Фундаментальные основы процессов глубокой переработки альтернативного органического сырья (биомасса, торф, ископаемые угли) с получением биологически активных соединений и сорбентов для медицины и ветеринарии, гуминовых веществ и органоминеральных удобрений для сельского хозяйства, руководитель проекта Чесноков Н.В.

5. Проект V.46.4.3(0356-2019-0035) рег. № НИОКТР АААА-А17-117021310218-7 Комплексная переработка возобновляемого органического сырья, включая древесные отходы, с получением химических веществ, биотоплив и функциональных материалов, востребованных для космических приложений, а также в медицине, пищевой и химической промышленности, сельском хозяйстве, энергетике и охране окружающей среды, руководитель Кузнецов Б.Н.

6. Проект 00287-2019-0009 Изучение влияния строения растения на эффективность фотосинтеза, совместно с КрасНИИСХ, руководитель Таран О.П.

7. Проект 0356-2019-0040 Наноструктуры как регуляторы физиологических процессов, совместно с СКТБ «Наука», руководитель Чесноков Н.В.

Проекты дополнительного финансирования

Российский научный фонд:

1. Проект № 16-13-10326 от 16.05.2019, № НИОКТР АААА-А16-116051810087-2 Разработка новых методов получения ценных химических продуктов путем каталитической деполимеризации органосольвентных древесных лигнинов, руководитель Кузнецов Б.Н.

2. Проект № 18-73-00142 от 03.08.2018, № НИОКТР АААА-А18-118102390004-7 Изучение фундаментальных основ для получения и стабилизации

концентрированных гидрозолей металлов и других соединений с учетом эффектов, характерных для полимодальных (реальных) систем, руководитель Воробьев С.А.

3. Проект № 18-73-00150 от 07.08.2018, № НИОКТР АААА- А18-118102390032-0 Реакции Pd/Cu-катализируемого М-С сочетания в синтезе функционально-замещенных sigma-этинильных комплексов железа, перспективных прекурсоров гетерометаллических супрамолекулярных материалов, руководитель Верпекин В.В.

4. Проект № 18-17-00135 от 26.04.2018, № НИОКТР АААА- А18-118101990113-3 «Невидимые» низкоразмерные структуры на межфазных границах минерал – водная фаза в переработке минерального сырья и природных процессах, руководитель Михлин Ю.Л.

5. Проект № 20-63-47109 от 28.05.2020, № НИОКТР АААА- А20-120071090028-0 Комплексная (термическая и каталитическая) переработка отходов агропроизводства, руководитель Тарабанько В.Е.

Российский фонд фундаментальных исследований:

Инициативные научные проекты (а)

1. № 18-03-00526 (а) от 15.03.2019, рег. № НИОКТР АААА-А18-118011190021-1 Высокодефектные нестехиометрические структуры в приповерхностных слоях и наночастицах сульфидов металлов: спектроскопические и квантово-химические исследования, руководитель Михлин Ю.Л.

2. № 19-03-00448 (а) от 09.01.2019, рег. № НИОКТР АААА-А19-119011190021-0 Гидротермальный синтез каркасных алюмосиликатов на основе ценосфер как способ иммобилизации радионуклидов 137Cs и 90Sr в минералоподобной форме, руководитель Верещагина Т.А.

3. № 20-03-00636 (а) от 04.03.2020 рег. № НИОКТР: АААА-А20-120011590041-0 Фундаментальные основы дизайна наноструктурированных твердых катализаторов конверсии левулиновой кислоты в гамма-валеролактон и каталитических процессов на их основе, руководитель Таран О.П.

Региональные проекты (р_а, р_мол_а, р_мк)

4. № 18-43-240003 (р_а) от 18.11.2019, рег. № НИОКТР АААА-А18-118102290054-3 Разработка научных основ технологии переработки природного органического сырья в биодеградируемые композиционные материалы на основе альфа-ангеликалактона и целлюлозы, руководитель Тарабанько В.Е.

5. № 18-45-242001 (р_мк) от 18.11.2019, рег. № НИОКТР АААА-А18-118101890020-5 Теоретическое и экспериментальное обоснование восходящего капиллярного выщелачивания, руководитель Михайлов А.Г.

6. № 18-43-240010 (р_а) от 21.11.2019, рег. № НИОКТР АААА-А18-118101290019-5Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физико-химические свойства, каталитическая способность, руководитель Шор Е.А.

7. № 18-43-240002 (р_а) от 18.11.2019, рег. № НИОКТР АААА-А18-118101290006-5 Разработка облегченных высокопрочных проппантов на основе узких фракций микросфер энергетических зол, руководитель Фоменко Е.В.

8. № 18-43-243013 (р_мол_а) от 08.06.2019, рег. № НИОКТР АААА-А18-118070690032-9 Взаимодействие платины(II) и золота(III) с органическими дисульфидами, получение и исследование свойств сорбентов на их основе, руководитель Петров А.И.

9. № 18-43-243014 (р_мол_а) от 05.06.2019, рег. № НИОКТР АААА-А18-118061590019-9 Синтез магнитных наночастиц со структурой «ядро-золотая оболочка» для биомедицинских и каталитических приложений, 13.06.2018-31.12.2019, руководитель Пикурова Е.В.

10. № 18-43-243016 (р_мол_а) от 06.06.2019, рег. № НИОКТР АААА-А18-118061490068-8 Модификация древесных лигнинов с получением перспективных фармакологически активных и светочувствительных водорастворимых полимеров, руководитель Маляр Ю.Н.

11. № 19-43-240011(р_ а) от 13.11.2019, рег. № НИОКТР АААА-А19-119121190005-6 Фундаментальные научные основы экологически чистой интегрированной экстракционно-каталитической технологии переработки кородревесных отходов деревообрабатывающих производств Красноярского края в продукты с высокой добавленной стоимостью, руководитель Таран О.П.

12. № 20-43-242904 (р_мк) от 15.12.2020, рег. № НИОКТР АААА-А20-120122860002-0 Разработка экологически безопасных методов утилизации древесных отходов с получением буровых растворов, сорбентов и связующих материалов, руководитель Кузнецов Б.Н.

13. № 20-43-242904 (р_мк) от 15.12.2020, рег. № НИОКТР АААА-А20-120122390009-5 Сульфидно-гидроксидные минералы семейства валлериита как 2D материалы: особенности строения, свойств, механизм образования и процессы переработки, руководитель Михлин Ю.Л.

14. № 20-43-242906(р_мк) от 15.12.2020 № НИОКТР АААА- А20-120122390013-2 Разработка фундаментальных научных основ экологически чистой термокаталитической переработки кородревесных отходов пихты, зараженных корневыми и стволовыми патогенами, в продукты с высокой добавленной стоимостью, руководитель Маляр Ю.Н.

15. № 20-43-243003 (р_мол_а_Красноярск) от 15.12.2020, № НИОКТР АААА-А20-120122390012-5 Квантовохимическое моделирование механизмов образования и превращений, а также спектральных характеристик дисульфидных комплексов Pd(II), Pt(II), Pt(IV) и Au(III) в водных солянокислых растворах) руководитель Петров А.И.

16. № 20-43-243001(р_мол_а_Красноярск) от 15.12.2020, № НИОКТР АААА- А20-120122390011-8 Разработка фундаментальных основ модификации растительных и бактериальных полисахаридов как перспективных полифункциональных материалов, руководитель Казаченко А.С.

Российско-французские исследовательские проекты (НЦНИЛ_а)

17. № 18-53-16001 (НЦНИЛ_а) от 22.04.2019, рег. № НИОКТР АААА-А18-118042890009-6 Фундаментальные основы каталитической переработки древесной биомассы в среде суперкритических спиртов, руководитель Кузнецов Б.Н.

18. № 17-53-16027 Растворение-гидролиз-дегидратация полисахаридов в присутствии твердых кислотных катализаторов в субкритической воде и водно-органических системах. Фундаментальные аспекты приготовления катализаторов и каталитических испытаний, руководитель Таран О.П.

Российско-монгольские исследовательские проекты (монг_т)

19. № 19-53-44001 (монг_т) от 06.08.2019, рег. № НИОКТР АААА-А19-119101090005-9 Создание фундаментальных основ процесса сольвентной деполимеризации органического вещества углей с получением поликонденсированных ароматических углеводородов как сырья для производства углеродных материалов, руководитель Кузнецов П.Н.

Инициативные научные проекты, выполняемые молодыми учеными (Мой первый грант) (мол_а)

20. № 18-33-00504 (мол_а) от 02.08.2019, рег. № НИОКТР АААА-А18-118051490012-2 Исследование и обоснование нового подхода к синтезу порошковых и пленочных материалов на основе оксида индия (III), их характеризация и изучение свойств, руководитель Евсеевская Н.П.

21. № 18-33-00302 (мол_а) от 08.08.2019, рег. № НИОКТРАААА-А18-118032790007-4 Изучение влияния газовых нано- и микроразмерных структур на водо- и льдорепеллентные свойства поверхности, руководитель Карачаров А.А.

Научные проекты, выполняемые ведущими молодежными коллективами (Стабильность)

22. № 20-33-70256 от 18.11.2019, рег. № НИОКТР АААА-А19-119121190004-9 Создание фундаментальных основ выделения и модификации древесных гемицеллюлоз как перспективных биоактивных полимеров и матриц, руководитель Маляр Ю.Н.

Хозяйственные договоры:

1. Договор услуг № 18492/10501-19 от 01.07.2019, ОА «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов». Предварительная апробация процесса экстракционного разделения трехкомпонентого раствора Pt-Pd-Rh, руководитель Кузьмин В.И.

2. Договор о НИР № 24-20-839/15591/1077 от 29.10.2020 ФГУП "Горно-химический комбинат". Определение возможности применения «автоклавного» метода для переработки отработавшей экстракционной смеси РХЗ/ЗФТ и разработка исходных данных для проектирования опытно-промышленной установки для ее утилизации, руководитель Кузьмин В.И.

3. Договор № НИР/223-ЕП-2020/05 от 08.09.2020 СО РАН Химические исследования образцов почв и донных отложений, пострадавших от разлива нефтепродуктов при аварии на ТЭЦ-3 АО «Норильско-Таймырская энергетическая компания»

Сведения о кадровом составе

Численность работников на 01.01.2021, человек	200
в т.ч. научных работников	106
из них докторов наук	16
кандидатов наук	65
Среднесписочная численность, ед	188
Численность научных сотрудников в возрасте до 39 лет	35
аспирантов	17

Наукометрические показатели

Показатели	2020
Монографии, главы в книгах, учебники	5
Статьи в рецензируемых журналах	135
в т.ч. по проектам государственного задания	86
Из общего числа статей в зарубежных журналах (WoS или Scopus)	63
в российских (WoS или Scopus)	62
Публикации в материалах конференций	40
Патенты на изобретения РФ	4
Отчеты о НИР, зарегистрированные ЕГИСУ	14
Публикации в базе Web of Science за 2020 год	113
в журналах Q1 WoS	26
в журналах Q2 WoS	19
в журналах Q3 WoS	6
Публикации в базе Scopus за 2020 год	128
Комплексный балл публикационной активности (КБПР*)	459,9
в т.ч. по проектам государственного задания	292,43
Всего публикаций Института в базе WoS **	1 848
общее цитирование по базе WoS	13728
цитирование по базе WoS в указанном году	1352
h-index по базе WoS	51

*По методике от 25.08.2020

** поисковый запрос «AD=(inst* chem* SAME Krasnoyarsk) OR AD=(chem* inst* SAME Krasnoyarsk) OR AD=(chem* chem* SAME Krasnoyarsk) OR AD=(inst* SAME nat* SAME organ* SAME Krasnoyarsk)»

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 2020

Монографии, главы в книгах, учебники:

1. Mikhailov A., Vashlaev I., Sviridova M. **Upward Capillary Mass Transfer as a Process for Growing Concentration Zones** // Salt of the Earth. London, United Kingdom. 2020. ISBN 978-1-78984-634-8. ISBN 978-1-78984-634-8. by Intech Open DOI: 10.5772 / intechopen.90121.
2. Romanchenko A., Likhatski M. and Mikhlin Y. **X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Study of the Products Formed on Sulfide Minerals Upon the Interaction with Aqueous Platinum (IV) Chloride Complexes.** In: Mineralogy of Noble Metals and "Invisible" Speciations of These Elements in Natural Systems. Ed. G. Palyanova. MDPI. ISBN 978-3-03928-634-8, ISBN 978-3-03928-635-5.
3. Vorobyev S., Likhatski M., Romanchenko A., Maksimov N., Zharkov S., Krylov A. and Mikhlin Y. **Colloidal and Deposited Products of the Interaction of Tetrachloroauric Acid with Hydrogen Selenide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Solutions**. In: Mineralogy of Noble Metals and "Invisible" Speciations of These Elements in Natural Systems. Ed. G. Palyanova. MDPI. ISBN 978-3-03928-634-8, ISBN 978-3-03928-635-5.
4. Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Ясинский А.С. **Методы физико-химических исследований металлургических систем и процессов**: учебно-методическое пособие / Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2020. – 60 с. – http://lib3.sfu-kras.ru/ft/LIB2/ELIB/u669/i-830489.pdf.
5. Пармон В.Н., Яковлев В.А., Сорокина К.Н., Чесноков В.В., Булушев Д.А., Яшник С.А., Громов Н.В., Дубинин Ю.В., Федоров А.В., Самойлова Ю.В., Чичкань А.С., Анисимов О.А., Болотов В.А., Голубь Ф.С., Грибовский А.Г., Черноусов Ю.Д., Шамирзаев В.Т., Болтенков В.В., Таран О.П., Медведева Т.Б. **Новые физические и каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики**: монография / Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2020. — 394 с. уч.изд. л. 24. уч.изд.л.31,7. – формат 70x100/16. – ISBN 978-5-4437-1118-8. – 200экз.

Статьи в журналах, реферируемых в базах Web of Science (Scopus):

В зарубежных журналах:

1. Akman F., Issaoui N. & Kazachenko A.S. **Intermolecular hydrogen bond interactions in the thiourea/water complexes (Thio-(H2O)n) (n = 1, …, 5): X-ray, DFT, NBO, AIM, and RDG analyses** // JOURNAL OF MOLECULAR MODELING. – 2020. – V. 26.– N 161. DOI: 10.1007/s00894-020-04423-3. Publ.: MAY 29 2020.
2. Akman F., Kazachenko A.S., MalyarYu.N.,VasilyevaN.Yu. **Synthesis and characterization of starch sulfates obtained by the sulfamic acid-urea complex** // JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE. – 2020. – V.1208. – art.N127899. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.127899.Publ.MAY 15 2020.
3. Alekseeva O.A., Naberezhnov A.A., Stukova E.V., Novikova S.A., Sumnikov S.V., **The effect of matrix on the ferroelectric phase transition in the nanocomposites NaNO2+ SBA-15 and NaNO2+3D-SBA-15** // FERROELECTRICS. – 2020. – V.567., Is.1. – P.61-66. DOI: 10.1080/00150193.2020.1791587. Publ OCT 25 2020.
4. Almada C.C., Kazachenko A., Fongarland P., Perez D.D., Kuznetsov B.N. , Djakovitch L., **Oxidative depolymerization of lignins for producing aromatics: variation of botanical origin and extraction methods** // BIOMASS CONVERSION AND BIOREFINERY. Early Access DOI: 10.1007/s13399-020-00897-6.

5. Anshits N.N., Fedorchak M.A., Fomenko E.V., Mazurova E.V., Anshits A.G. **Composition, Structure, and Formation Routes of Blocklike Ferrospheres Separated from Coal and Lignite Fly Ashes** // ENERGY AND FUELS. – 2020. – V. 34. – No. 3. – P. 3743–3754. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b04034.Publ: MAR 19 2020.

6. Chikunov A.S., Yashnik S.A., Taran O.P., Kurenkova A.Y., Parmon V.N. **Cu(II) Oxo/Hydroxides Stabilized by ZSM-5 Zeolite as an Efficient and Robust Catalyst for Chemical and Photochemical Water Oxidation with Ru(bpy)3 3+** // CATALYSIS TODAY. 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.07.009.

7. Chudin O.S.,Verpekin V.V., Kondrasnko A.A., Burmakina G.V., Piryazev D.A., Vasiliev A.D., Pavlenko N.I., Zimonin D.V., Rubaylo A.I. **Chemistry of vinylidene complexes. XXV. Synthesis and reactions of binuclear μ-vinylidene Re Pt complexes containing phosphite ligands. Spectroscopic, structural and electrochemical study** // INORGANICA CHIMICA ACTA. – 2020. – V. 505. – P. 119463. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119463. Publ: MAY 24 2020.

8. Dudnikov V., Orlov Y., Solovyov L., Vereshchagin S., Gavrilkin S., Tsvetkov A., Velikanov D., Gorev M., Novikov S., Ovchinnikov S. **Effect of multiplicity fluctuation in cobalt ions on crystal structure, magnetic and electrical properties of $NdCoO_3$ and $SmCoO_3$** // MOLECULES. – 2020. – V. 25. – No. 6. – P. 1301. DOI: 10.3390/molecules25061301.

9. Dudnikov V.A., Fedorov A.S., OrlovYu.S., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Gavrilkin S. Yu., TsvetkovA. Yu., Goreva M.V., Novikov S.V., Ovchinnikov S.G. **Thermoelectric properties of the $SmCoO_3$ and $NdCoO_3$ cobalt oxides** // CERAMICS INTERNATIONAL. – 2020. – V. 46. – Is.11(A). – P. 17987-17991. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.04.113. Publ: AUG 1 2020.

10. Dudnikov V.A., Orlov Y.S., Bushinsky M.V., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Gavrilkin S.Y., Tsvetkov A.Y., Gorev M.V., Novikov S.V., Mantytskaya O.S., Ovchinnikov S.G. **Structural, magnetic, electronic, and dilatation properties of the ordered solid solutions Ln0.2Sr0.8CoO3-δ (Ln = Sm, Gd, Dy) with the same oxygen nonstoichiometry index δ** // JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. –2020. – V. 830. – P. 154629. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154629.Publ: JUL 25 2020.

11. Evsevskaya N., Pikurova E., Saikova S., Nemtsev I. **Effect of the Deposition Conditions on the Anion Resin Exchange Precipitation of Indium(III) Hydroxide** // ACS OMEGA. - 2020.– V.5, Is 9.– P. 4542– 4547. DOI: 10.1021/acsomega.9b03877. Publ.: MAR 2020.

12. Fomenko E.V., Yumashev V.V., Kukhtetskiy S.V., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. **Scanning Electron Microscopy-Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (SEM-EDS) Analysis of PM1-2 Microspheres Located in Coal Char Particles with Different Morphologies** //ENERGY & FUELS. – V.34, Is.7. – P. 8848-8856. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01345. Publ: JUL 16 2020.

13. Gromov N.V., Medvedeva T.B., Taran O.P., Timofeeva M.N., Said-Aizpuru O., Panchenko V.N., Gerasimov E.Y., Kozhevnikov I.V., Parmon V.N. **The Main Factors Affecting the Catalytic Properties of Ru/Cs-HPA Systems in One-Pot Hydrolysis-Hydrogenation of Cellulose to Sorbitol** // APPLIED CATALYSIS A-GENERAL. – 2020. – V.595.–P. 1873–3875. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117489.Publ.: APR 5 2020.

14. Gromov N.V., Taran O.P., Aymonier C., Parmon V.N**. Kinetic Modeling of the Multistep Hydrolysis-Dehydration of Cellulose to Platform Molecules over a Solid Carbon Acid Catalyst in Pure Water** // REACTION KINETICS, MECHANISMS AND CATALYSIS. 2020. V.130. P.669–684. DOI: 10.1007/s11144-020-01814-8. Publ.: 26 June 2020.

15. Igumenov A.Yu., Parshin A.S., Mikhlin Yu.L., Andryushchenko T.A., Kanzychakova V.O. **Factor analysis of inelastic electron scattering cross section spectra of Si, Fe and iron**

silicides $FeSi_2$, Fe_5Si_3 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering - V.822. - № 012026. Publ.: 2020. DOI:10.1088/1757-899X/822/1/012026

16. Inzhevatkin E.V., Osipova E.D., Shadrin K.V., Pakhomova V.G., Rupenko A.P., Maksimov N.G., Ladygina V.P., Yaroslavtsev R.N., Stolyar S.V. **Distribution of Ferrihydrite Nanoparticles in the Body and Possibility of Controlling Them in an Isolated Organ by a Permanent Magnetic Field** // BULLETIN OF EXPERIMENTAL BIOLOGY AND MEDICINE. – V.168., Is. 6. – P.789-792. DOI: 10.1007/s10517-020-04803-y.Publ: APR 2020.

17. Kazachenko A.S., Malyar Y.N., Vasilyeva N.Y., Bondarenko G.N., Korolkova I.V., Antonov A.V., Karacharov A.A., Fetisova O.Y., Skvortsova G.P. **"Green" synthesis and characterization of galactomannan sulfates obtained using sulfamic acid** // BIOMASS CONVERSION AND BIOREFINERY DOI: 10.1007/s13399-020-00855-2.

18. Kazachenko A. S., Vasilyeva N. Yu., Malyar Y. N., Kazachenko A.S. **Optimization of starch sulfation process with a deep eutectic solvent-mixture of sulfamic acid:urea** // Journal of Physics: Conference Series. - 2020. - V. 1679, Is 5. - P. 052082(1-6). Publ. 25 November 2020. DOI:10.1088/1742-6596/1679/5/052082.

19. Kazachenko A.S., Tomilin F.N., Pozdnyakova A.A., Vasileva N.Yu, A., Malyar Yu. N., Kuznetsova S.A., Avramov P.V. **Theoretical DFT interpretation of infrared spectra of biologically active arabinogalactansulphated derivatives** // CHEMICAL PAPERS. – 2020. – V. 74. – P. 4103-4113. DOI: 10.1007/s11696-020-01220-3. Publ.: 04 June 2020.

20. Knyazev Yu.V., Tarasov A.S., Platunov M.S., Trigub A.L., Bayukov O.A., Boronin A.I., Solovyov L.A., Rabchevskii E.V., Shishkina N.N., Anshits A.G. **Structural and electron transport properties of $CaFe_2O_4$ synthesized in air and in helium atmosphere** // JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. – 2020. – V. 820. – Art.N 153073. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153073. Publ: APR 15 2020.

21. Kolovskaya O.S., Zamay T.N., Zamay G.S., Babkin V.A., Medvedeva E.N., Neverova N.A., Kirichenko A.K., Zamay S.S., Lapin I.N.,Morozov E.V., Sokolov A.E., Narodov A.A., Fedorov D.G., Tomilin F.N., Zabluda V.N., Alekhina Y., Lukyanenko K.A., Glazyrin Y.E., Svetlichnyi V.A., Berezovski M.V., Kichkailo A.S. **Aptamer-Conjugated SuperparamagneticFerroarabinogalactan Nanoparticles for Targeted Magnetodynamic Therapy of Cancer** // CANCERS. – 2020.–V.12., Is.1.– Art. N 216. DOI: 10.3390/cancers12010216. Publ: JAN 2020.

22. Kukhtetskiy S.V., Fomenko E.V., Rogovenko E.S., AnshitsA.G. **Ab initio parameterization and testing of He and Ne effective potentials in silica** //JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS. – 2020. – V.546. – art.No120282. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120282. Publ.: OCT 15 2020.

23. Kuzmin V.I., Logutenko O.A. **Effect of unlimited self-association of a component of a chemical reaction on the equilibrium states of the copper dialkyldithiophosphate systems** // JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS. – 2020. – V. 299.–№ 112128. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112128. Publ:FEB 1 2020.

24. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Taran O.P., Yakovlev V.A., Lavrenov A.V., Djakovitch L. **Catalytic hydrogenolysis of native and organosolvlignins of aspen wood to liquid products in supercritical ethanol medium** // Catalysis Today. - 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.05.048

25. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Chesnokov N.V., Djakovitch L., Rataboul F. **Kinetic studies and optimization of heterogeneous catalytic oxidation processes for the green biorefinery of wood** // TOPICS IN CATALYSIS. – 2020. – V.63. – P. 229-242. DOI: 10.1007/s11244-020-01244-9. Publ:MAR 2020.

26. Kuznetsov B.N., VasilyevaN.Yu., Kazachenko A.S.,, Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., MalyarYu.N., Skvortsova G.P., Lutoshkin M.A. **Optimization of the process of abies ethanol lignin sulfation by sulfamic acid – urea mixture in 1,4-dioxane medium** //WOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY. – 2020. – V. 54. – P.365-381. DOI: 10.1007/s00226-020-01157-6. Publ: MAR 2020.

27. Kuznetsov B.N.. Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Yatsenkova O.V., Djakovitch L., Rataboulc F. **Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass** // CATALYSIS TODAY. – 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.05.044. In Press. online 20 May 2020.

28. Kuznetsov P.N., Kamenskii E.S., Kuznetsova L.I. **Solvolysis of Bituminous Coal in Coal - and Petroleum Derived Commercial Solvents** //ACS OMEGA. – 2020. – V.5, Is. 24. – P. 14384–14393 DOI: 10.1021/ACS OMEGA.0C00915. Publ.: JUN 23 2020.

29. Levdansky V.A., Vasilyeva N.Yu., Malyar Yu. N., Levdansky A.V., Kondrasenko A.A., Kazachenko A.S., Kuznetsov B.N. **Sulfation of ethanol lignin of abies wood by sulfamic acid in N,N-dimethylformamide medium** // BIOMASS CONVERSION AND BIOREFINERY. – 2020. DOI:10.1007/s13399-020-00706-0. Early Access: 03 April 2020.

30. Li Yong , Li Shikun , Bäumer Marcus , Ivanova-Shor Elena A. , Moskaleva Lyudmila V. **What Changes on the Inverse Catalyst? Insights from CO Oxidation on Au-Supported Ceria Nanoparticles Using Ab Initio Molecular Dynamics** // ACS CATALYSIS.– 2020. – V.10., Is. 5. – P. 3164 – 3174. DOI: 10.1021/acscatal.9b05175. Publ: MAR 6 2020.

31. Lutoshkin M.A., Malyar Y.N. **Determination of Acid-Base and Complexing Parameters of Chlorine-Substituted Trifluorobenzoylacetone in Water Medium** // JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA. - V.65. - Is. 7. - P.3696-3705 DOI: 10.1021/acs.jced.0c00304. Publ:JUL 9 2020.

32. Markevich I.A., Selyutin G.Ye. , Poluboyarov V.A., Drokin N.A., Selyutin A.G., Matzko M.A. **Influence of ultrasonic treatment on mechanical and electro-physical characteristics of UHMWPE/MWCNT composites** // Materials Today: Proceedings. - 2020. - V.25., P.3. - P. 532-535. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.746

33. Mikhailovskaya A.V., Myz S.A., Bulina N.V., Gerasimov K.B., Kuznetsova S.A., Shakhtshneider T.P. **Screening and characterization of cocrystal formation between betulin and terephthalic acid** // Materials Today: Proceedings. – 2020. – V 25. – P. 381-383. DOI 10.1016/j.matpr.2019.12.096.

34. Mikhlin Y. **X-ray photoelectron spectroscopy in mineral processing studies** //APPLIED SCIENCES-BASEL. – 2020. – V.10., Is 15. – ART№ 5138. DOI: 10.3390/app10155138.Publ.: 26 July 2020.

35. Mikhlin Y., Karacharov A., Vorobyev S., Romanchenko A., Likhatski M., Antsiferova S., Markosyan S. **Towards understanding the role of surface gas nanostructures: Effect of temperature difference pretreatment on wetting and flotation of sulfide minerals and Pb-Zn ore** // NANOMATERIALS. – 2020. – V.10.– art № 1362. DOI: 10.3390/nano10071362.

36. Mikhlin Y., Nasluzov V., Ivaneeva A., Vorobyev S., Likhatski M., Romanchenko A., Krylov A., Zharkov S., Motta Meira D. **Formation, evolution and characteristics of copper sulfide nanoparticles arising in the reactions of aqueous cuprous and sulfide ions** // MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS. – V.255. – ART№ 123600.DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123600. Publ.: 15 November 2020.

37. Mikova N.M., Levdanskiy V.A., Skwortsova G.P., Zhizhaev A.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. **Structure and properties of organic xerogels derived**

from tannins and ethanol lignins of the Siberian Fir // BIOMASS CONVERSION AND BIOREFINERY. DOI: 10.1007/s13399-019-00561-8. Early Access.

38. Mulagaleev R.F., Starkov A.K., Zaitseva Y. N., Kozhuhovskay G.A., Pavlenko N.I., Kirik S.D. **Synthesis, crystal structure and intermolecular contacts in trans-bis(ethylamine) dichloro platinum(II) and palladium(II) complexes** // JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE. – 2020. – V.1199, Art N UNSP 126983. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019. 126983. Publ: JAN 5 2020.

39. Myagkov V.G., Bykova L.E., Zhigalov V.S., Matsynin A.A., Velikanov D.A., Bondarenko G.N. **Solid-state synthesis rotatable magnetic anisotropy and characterization of Co1-xPtx phases in 50Pt/50fccCo(001) and 32Pt/68fccCo(001) thin films** // Journal of Alloys and Compounds. - 2020. – V.849. – art.N 157938. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157938.

40. Myagkov V.G., Ivanenko A.A., Bykova L.E., Zhigalov V.S., Volochaev M.N., Velikanov D.A., Matsynin A.A., Bondarenko G.N. **Solid-state synthesis, magnetic and structural properties of interfacial B2-FeRh(001) layers in Rh/Fe(001) films** // SCIENTIFIC REPORTS. – V.10,Is.1.– № 10807. DOI: 10.1038/s41598-020-67837-2. Publ:JUL 2 2020.

41. Orlov Yu.S., Dudnikov V.A, Vereshchagin S.N., Volochaeva M.N., Gavrilkin S.Yu., Tsvetkov A.Yu. **Order-disorder transition in the Dy0.2Sr0.8CoO3-delta rare-earth cobalt oxide solid solutions: Structural and thermoelectric properties**//JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY. – 2020. – V.40.,Is.15. – P. 5559-5565. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.066.Publ.:1 July 2020.

42. Peltek S.E., Bryanskaya A.V., Uvarova Y.E. Rozanov A.S.,. Ivanisenko T.V., Ivanisenko V.A., Lazareva E.V., Saik O.V., Efimov V.M., Zhmodik S.M., Taran O.P., Slynko N.M., Shekhovtsov S.V., Parmon V.N., Dobretsov N.L., Kolchanov N.A. **Young «oil site» of the Uzon Caldera as a habitat for unique microbial life** // BMC Microbiology. – 2020.- V.20. – Art.№ - 349. DOI: 10.1186/s12866-020-02012-1.

43. Roslyakov I.V., Kolesnik I.V., Levin E.E., Katorova N.S., Pestrikov P.P., KardashT.Yu., Solovyov L.A., Napolskii K.S. **Annealing induced structural and phase transitions in anodic aluminum oxide prepared in oxalic acid electrolyte** //SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY. – 2020. – V. 381. – 125159. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.125159. Publ: JAN 15 2020.

44. Saykova D., Saikova S., Mikhlin Y., Panteleeva M., Ivantsov R., Belova E. **Synthesis and characterization of core-shell magnetic nanoparticles NiFe2O4@A**u // METALS. – V.10, Is.8. – ART№ 1075. DOI:10.3390/met10081075. Publ.:10 August 2020.

45. Shor A., Ivanova-Shor E. , Chiorescu I., Krüger S., Rösch N. **Hydration Structure and Hydrolysis of U(IV) and Np(IV) ions. A Comparative Density Functional Study using a Modified Continuum Solvation Approach** // JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A. – 2020. – V.124, Is. 19. – P. 3805-3814. DOI 10.1021/acs.jpca.9b11862. Publ. MAY 14 2020.

46. Sursyakova V.V., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. **Determination of binding constants for strong complexation by affinity capillary electrophoresis: the example of complexes of ester betulin derivatives with (2-hydroxypropyl)-gamma-cyclodextrin** // ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY. – 2020. –V. 412. – Is.23. – P. 5615-5625. DOI: 10.1007/s00216-020-02777-4.

47. Sursyakova V.V., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. **Strong complexation of water-soluble betulin derivatives with (2-hydroxypropyl)-γ-cyclodextrin studied by affinity capillary electrophoresis** // ELECTROPHORESIS. –2020. – V.41, Is 1-2 (SI). - P.112-115. DOI: 10.1002/elps.201900347. Publ: JAN 2020.

48. Sviridenko N.N., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G. **Upgrading of heavy crude oil by thermal treatment in the presence of WC/Ni-Cr catalyst** // JOURNAL OF THE

TAIWAN INSTITUTE of CHEMICAL ENGINEERS. – 2020. – V. 112. – P. 97–105. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.06.018.

49. Tarabanko N. Tarabanko V.E., Taran O.P. **Unidimensional Approximation of the Diffuse Electrical Layer in the Inner Volume of Solid Electrolyte Grainsin Absence of Background Ions** // CHEMPHYSCHEM. – 2020. – V. 21. – P. 1925 – 1933. DOI: 10.1002/cphc.202000455. Publ.: SEP 2 2020.

50. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Vigul D.O., Tarabanko N., Chelbina Y.V., Smirnova M.A. **Influence of acid prehydrolysis on the process of wood oxidation into vanillin and pulp** // JOURNAL OF WOOD CHEMISTRY AND TECHNOLOG. - 2020. - V. 40., Is.6. - P.421-433. DOI: 10.1080/02773813.2020.1835984. Publ NOV 2 2020.

51. Tarasov I.A., Smolyarova T.E., Nemtsev I.V., Yakovlev I.A., Volochaev M.N., Solovyov L.A., Varnakov S.N., Ovchinnikov S.G. **Tailoring the preferable orientation relationship and shape of α-$FeSi_2$ nanocrystals on Si(001): the impact of gold and the Si/Fe flux ratio, and the origin of α/Si boundaries** // CrystEngComm. – 2020. – V. 22. – P. 3943-3955. DOI: 10.1039/D0CE00399A. Publ JUN 21 2020.

52. Tsyganova S.I., Mazurova E.V., Bondarenko G.N., Fitisova O.Yu., Skvortsova G.P. **Structural and current-voltage characteristics of carbon materials obtained during carbonization of fir and aspen barks //** BIOMASS & BIOENERGY. – 2020. – V. 142. – Art N 105759 DOI: 10.1016/j.biombioe.2020.105759.

53. Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Chernykh Y.Y., Solovyov L.A., Zhizhaev A.M., Vereshchagin S.N., Fomenko E.V. **Cenosphere-sourced hydrothermal synthesis of pollucite-analcime solid solutions as a low-temperature method to immobilize 137Cs in a mineral-like form** // JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS. – 2020. – V. 532. – P. 152073. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2020.152073. Publ: APR 15 2020.

54. Verpekin V.V., Ahremchik I.S., Vasilievz A.D., Burmakina G.V., Kondrasenko A.A., Nedelina T.S., Kreindlin A.Z. **Transition metal catalyzed Fe-C coupling reactions in synthesis of dicarbonyl(2-thienylethynyl)(eta(5)-cyclopentadienyl)iron complex: Spectroscopic, structure and electrochemical study** // TRANSITION METAL CHEMISTRY – 2020. –V. 45, Is. 8. – P. 589-594. Publ NOV 2020. DOI: 10.1007/s11243-020-00413-9.

55. Verpekin V.V., Semeikin O.V., Vasiliev A.D., Kondrasnko A.A., Belousov Y.A., Ustynyuk N.A. **Catalyzed M-C coupling reactions in the synthesis of σ-(pyridylethynyl)dicarbonylcyclopentadienyliron complexes**// RSC ADVANCES. – 2020. – V.10. – P.17014–17025. DOI: 10.1039/D0RA02333G. Publ.: MAY 4 2020.

56. Verpekin V.V., Shor A.M., Vasiliev A.D., Kondrasenko A.A., Chudin O.S., Ivanova-Shor E.A. **Manganese-gold-manganese complex with vinylidene and acetylide units** // DALTON TRANSACTIONS. –2020. –V.49, Is.48. – P. 17527-17531. DOI:10.1039/D0DT03530K. Publ. DEC 28 2020.

57. Wang Chu-Fan, Xing Fan, Xueming Dong, Hong-CunBai, Peter N. Kuznetsov, Peng Liang, Zhen-Xue Liu, Xian-Yong Wei **Insights into the structural characteristics of four thermal dissolution extracts of a subbituminous coal by using higher-energy collisional dissociation** // FUEL. – V. 282. – art № 118844. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118844.

58. Kazachenko A. S., Vasilyeva N. Yu. Malyar Y.N. **Environmentally friendly guar gum sulfation with a sulfamic acid-urea mixture** // Journal of Physics: Conference Series. - 2020. - V.1515.,N. 4. – P. 042018. DOI: 10.1088/1742-6596/1515/4/042018.

59. Kazachenko A. S., Vasilyeva N. Yu., Malyar Y. N., Slyusareva E. A. **Synthesis of sulfated starch-casein complex** // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. –2020. V. 862. N. 062013 P. 1-5. DOI: 10.1088/1757-899X/862/6/062013.

60. Kazachenko A.S., Vasilyeva N.Yu., Malyar Yu.N. **Numerical Optimization of the Galactomannan Sulfation Process with a Sulfamic Acid-Urea Complex** //Advances in Intelligent Systems and Computing. - 2020. - V.1295. - P. 567-574. DOI: 10.1007/978-3-030-63319-6_52.

61. Grigorieva N. A., Fleitlikh I.Y., Logutenko O.A. **Palladium Extraction from Nitrate Solutions with the Disulfide of Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic Acid** //CHEMISTRY SELECT. - 2020. -V.5, Is. 45. - P. 14229-14532. DOI:10.1002/slct.202003660. Publ. December 7, 2020.

62. Vorobyev S.A., Likhatski M.N., Romanchenko A.S. Fetisova O.Y., Kazachenko A.S., Volochaev M.N., Mikhlin Yu.L. **Fabrication of Extremely Concentrated Silver Hydrosols without Additional Stabilizers** // ACS SUSTAINABLE CHEM. ENG. – 2020. – V. 8, Is. 46. – P. 17225–17233. DOI 10.1021/acssuschemeng.0c06006. Publ. Nov 12, 2020.

63. Stolyarova S., Kotsun A., Shubin Y., Koroteev V., Plyusnin P., Mikhlin Y., Mel'gunov M., Okotrub A., Bulusheva L. Synthesis of porous nanostructured MoS2 materials in thermal shock conditions and their performance in lithium-ion batteries // ACS APPLIED ENERGY MATERIALS. - 2020. –V. 3, Is. 11. – P. 10802–10813. 2020 https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01837. Publ.: 22 OCT 2020.

В отечественных журналах:

64. Akimochkina G.V., Rogovenko E.S., Fomenko EV. **Crush and acid resistance of microsphere narrow fractions from fly ash as the basis of composite materials**//Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.2. – P. 189-200. DOI: 10.17516/1998-2836-0174.

65. Belash M.Yu., Veprikova E.V., Sobolev A.A., Romanov V.N., Kozulina N.S., Snitkova T.A., Vasilenko A.V., Mikhailets M.A., Lipshin A.G., Taran O.P. **Development of nitrogen-containing fertilizer based on pine bark and study of its effectiveness in wheat growing in the agricultural zone of the krasnoyarsk territory** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.4. – P. 578–592. DOI: 10.17516/1998-2836-0207.

66. Belash M.Yu.,Veprikova Ye.V., Bondarenko G.N., Korol'kova I.V.,Fetisova O.Yu., Chesnokov N.V. **Physico-chem-ical properties of a composite material based on calcium hydrophosphate and a substrate from aspen bark** //Khimiya Rastitel'no goSyr'ya. – 2020. – № 2. – P. 357–364. DOI:10.14258/jcprm.2020026543.

67. Belousov A.L., Patrusheva T.N., Karacharov A.A., Ivanenko A.A., Kirik S.D., Khol'kin, A.I. **Amorphous and Crystalline Nickel Oxide Films Obtained by the Extraction-Pyrolysis Method for Electrochromic Cells** // Theoretical foundations of chemical engineering. – T.54, №.4. - C. 699-705. DOI: 10.1134/S0040579520040041. Publ.: JUL 2020.

68. Belousov O. V., Ryumin A. I., Belousova N. V. , Borisov R. V. , Grizan N. V. , LobanovaO. N. **Leaching of Impurities from Poor Intermediate Products of Refining Production in Autoclave Conditions** // Russian Journal of Applied Chemistry. – V.93, №7. – P. 1018-1023. DOI: 10.1134/S1070427220070162. Publ.: JUL 2020.

69. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. **Synthesis of Pd, Pt, and Pd-Pt Nanoparticles on Carbon Nanotubes under Hydrothermal Autoclave Conditions** // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2020. – V. 65., Is. 10. – P. 1623-1629. DOI: 10.1134/S0036023620100034.

70. Borisov R.V., Bragin V.I., Usmanova N.F., Plotnikova A.A. **Occurrence and Mobility of Gold in Old Milltailing** // Journal of Mining Science. – 2020. – V. 56, Is. 1. – P. 126-135. DOI: 10.1134/S1062739120016564. Publ.: JAN 2020.

71. Bykova L.E., Myagkov V.G., Zhigalov V.S, Matsynin A.A., Velikanov D.A., Bondarenko G.N., Patrin G.S. **Magnetic and Structure Properties of CoPt-In2O3 Nanocomposite Films** // Journal of Siberian Federal University-Mathematics & Physics. – 2020. – V.13, Is.4. – P. 431–438. Publ. 06.07.2020. DOI: 10.17516/1997-1397-2020-13-4-431-438.

72. Chudin O.S., Verpekin V.V., Burmakina G.V., Zimonin D.V., Kondrasenko A.A., Rubaylo A.I. **PhenylvinylideneRePt complexes containing diphenylphosphine ligands at the platinum atom: synthesis, IR, NMR spectroscopic and electrochemical properties** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.3. – P. 385-394. DOI: 10.17516/1998-2836-0191.

73. Chudin O.S., Verpekin V.V., Kondrasenko A.A., Burmakina G.V., Zimonin D.V., Korolkova I.V., Rubaylo A.I. **The new μ-phenylvinylidene RePt complexes containing platinum-bound 1-(isocyanomethylsulfonyl)-4-methylbenzene**// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.4. – P. 489–498. DOI: 10.17516/1998-2836-0200.

74. Drebushchak T. N., Mikhailovskaya A.V., Drebushchak V.A., Mikhailenko M.A., Myz' S. A., Shakhtshneider T.P., Kuznetsova S.A. **Crystalline Forms Of Betulin: Polymorphism Or Pseudopolymorphism?** // Journal of Structural Chemistry. – 2020. –V. 61 № 8. – P. 1328-1334. DOI: 10.26902/JSC_id60695.

75. Drozd N.N., Kuznetsova S.A., Malyar Yu.N., Vasilyeva N.Yu., Kuznetsov B.N. **Study of the Blood Compatibility of Sulfated Organosolv Lignins Derived from Abiessibirica and Larixsibirica Wood Pulp** // BULLETIN OF EXPERIMENTAL BIOLOGY AND MEDICINE. – 2020. – V.169., №6. – P.815-820. DOI: 10.1007/s10517-020-04987-3.

76. Fetisova O. Yu., Mikova N. M., Taran O. P. **Evaluation of the Validity of Model-Fitting and Model-Free Methods for Kinetic Analysis of Nonisothermal Pyrolysis of Siberian Fir Bark** // Kinetics and Catalysis. – 2020. – V.61, № 6. – P. 804–811. DOI: 10.1134/S0023158420050043.

77. Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Kushnerova O.A., Rogovenko E.S., Zhizhaev A.M., Anshits A.G. **Composition of Individual Microspheres in a Finely Dispersed Fraction from Fly Ash after the Combustion of Powdered Ekibastuz Coal** // Solid Fuel Chemistry. – 2020. – V. 54. , No. 2. – P. 91-98. DOI: 10.3103/S0361521920020032. Publ: MAR 2020.

78. Grigorieva N.A., FleitlikhI.Yu., Kondrasenko A.A., Pavlenko N.I. **Study of the Stability of Cyanex 301 and its Salts in the Presence of Oxidizing Agents** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.2. – P.201-210. DOI: 10.17516/1998-2836-0175.

79. Grigorieva N.A., Kulmuchamedov G.K., Fleitlikh I.Yu**. Germanium extraction from sulfuric acid solutions in the presence of thiocyanate ion** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.4. – P. 542-552. DOI: 10.17516/1998-2836-0204.

80. Gromov N.V., Yakovleva I.S., Isupova L.A., Parmon V.N., Taran O.P. **Solid acid catalysts based on niobium and zirconium oxides for hydrolysis-dehydration of cellulose into glucose and 5-hydroxymethylfurfural. Impact of preparation technique on catalytic properties** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.2. – P. 283-296. DOI: 10.17516/1998-2836-0182.

81. Gromov N.V., Zhdanok A.A., Medvedeva T.B., Lukoyanov I.A., Poluboyarov V.A., Taran O.P., Parmon V.N., Timofeeva M.N., **Self-Propagating High-Temperature Synthesis of**

Composite Materials Based on Tungsten Carbides: Effect of Phase Composition on the Yield of Ethylene and Propylene Glycols in the One-Pot Hydrolysis-Hydrogenolysis of Cellulose // Catalysis in industry. – 2020. – V.12, Is 4. – P. 343-352. DOI: 10.1134/S2070050420040030.

82. Kalyakin S.N., Mulagaleeva M.A., Kuzmina A.A. **The extraction of the nitrates of the rare earth metals by mixtures of binary and neutral extractants** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.3. – P. 363-371. DOI: 10.17516/1998-2836-0189.

83. Karacharov A.A., Likhatski M.N. A **Study of Influence of Surface Nanosized Gaseous Structures on the Water Freezing Rate and Wettability of Metallic and Oxide Substrates** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry.– 2020. – V.13, Is.2. – P. 211-220 DOI: 10.17516/1998-2836-0176.

84. Kaygorodov K.L., Smirnova M.A., Tarabanko V.E. **Synthesis of divanillin in the presence of water extract and juice of horseradish root**// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.4. – P. 525–533. DOI: 10.17516/1998-2836-0195.

85. Kazachenko A.S., Vasilyeva N.Yu., Sudakova I.G., Levdansky V.A., Lutoshkin M.A., Kuznetsov B.N. **Numerical optimization of the abies ethanol lignin sulfation process with sulfamic acid in 1,4-dioxane medium in the presence of urea** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.2. – P.232-246. DOI: 10.17516/1998-2836-0178.

86. Kenova T.A., Kornienko G.V., Kornienko V.L. **Electrocatalytic Oxidation of Aromatic Ecopollutants on Composite Anodic Materials** // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020.– V. 56., No. 4 – P. 337–348. DOI: 10.1134/S1023193520040047.

87. Kolyagin, G.A., Kornienko, V.L. **The effect of polytetrafluoroethylene content in porous carbon materials on their structural and electrochemical characteristics by the example of oxygen reduction to hydrogen peroxide** // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – V. 56, No. 6. – P. 485–491. DOI: 10.1134/S 1023193520060105.

88. Kondrasenko A.A., Peterson I.V., Rubaylo A.I. **Synthesis of 4-(1-adamantyl)-1-naphthol and 4-(1-adamantyl)-1-methoxynaphthalene** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. –V.13, Is.3. – P. 324-329. DOI: 10.17516/1998-2836-0185.

89. Kornienko V.L., Kolyagin G.A., Kornienko G.V., Kenova T.A**. The prospects of the in situ and ex situ use of aqueous solutions of hydrogen peroxide electrogenerated from oxygen** // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020. – V. 56. – No. 5. – P. 405–417. DOI: 10.1134/S1023193520050067.

90. Kornienko V.L., Kolyagin G.A., KornienkoG.V., Parfenov V.A. **Comparative study of the efficiency of new technical carbons CH210 and C40 in electrosynthesis of H2O2 from O2 in gas-diffusion electrodes on their basis** // Russian Journal of Electrochemistry. – 2020.– V. 56., No. 9.– P. 781–784. 10.1134/S1023193520090086.

91. Kuz'min D.V., Kuz'min V.I., Gudkova N.V., Leskiv M.N. **Extraction of Iron(III) with Tributyl Phosphate from Bromide Solutions** // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2020. – V.93, Is.2. – P. 238–243 DOI: 10.1134/S1070427220020123 Publ.: FEB 2020.

92. Kuzmin V.I., Kuzmina A.A., GudkovaN.V.**Evaluation of the Possibility of Obtaining Potassium Bromide via Extraction from Naturally Occurring Calcium Chloride Brines by a Mixture of Tributyl Phosphate and Molecular Iodine //** Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2020. – V.54. – P.781–785 DOI:10.1134/S0040579519050130. Publ.:29 September 2020.

93. Kuzmin V.I., Kuzmina A.A., Kalyakin S.N., Mulagaleeva M.A. **Extraction of scandium halides with mixtures of tributylphosphate and molecular iodine** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.3. – P. 418-429. DOI: 10.17516/1998-2836-0194.

94. Kuznetsov P.N., Perminov N.V., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Kolesnikova S.M., Kamenskii E.S., PavlenkoN.I.**Thermal Dissolution of Different-Ranked Coals in Tetralin and the Anthracene Fraction of Coking Tar** // Solid Fuel Chemistry. – 2020. – V. 54, V.2. – P.61–68. DOI: 10.3103/S036152192002007X. Publ.: MAR 2020.

95. Kuznetsova S. A., Moroz A. A., Skvortsova G.P., Schislenko S.A., Shakhtshneider T.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. **Synthesis and Properties of Enterosorbent from the Birch Inner Bark with Supported Betulin** // Chemistry for Sustainable Development. – 2020. – V. 28. – P. 33-39. DOI: 10.15372/KhUR2020200.

96. Kuznetsova S.A., Skvortsova G.P., Moroz A.A., Schislenko S.A., Korolkova I.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. **Enterosorbents from abies bark and their therapeutic and preventive properties in experimental escherichiosis of animals** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.1. – P. 122-132. DOI: 10.17516/1998-2836-0158.

97. Laletina S.S., Shor A.M., Nasluzov V.A., Ivanova-Shor E.A., Rubaylo A.I. **Spectroscopic characteristics ofthe methanol decomposition intermediates on a platinum nanocluster //** Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.2. – P.273-282.DOI: 10.17516/1998-2836-0181.

98. Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Levdansky A.V., Kuznetsov B.N**. Synthesis of betulinbrombenzoate, dicinnate, and disuccinate in melts of the corresponding acids** // CHEMISTRY OF NATURAL COMPOUNDS.– 2020.– V. 56. – N.5. – P. 951-952. DOI 10.1007/s10600-020-03197-7.Publ.: 12 September 2020.

99. Malyar Yu.N., Vasil'yeva N.Yu., Kazachenko A.S., Skvortsova G.P., Korol'kova I.V., Kuznetsova S.A. **Sulfation of abies ethanol lignin with complexes of sulfur trioxide with 1,4-dioxane and pyridine** // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. – 2020. – №. 3. – P. 5–15. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020036931.

100. Markevich I.A., Selyutin G.E., Drokin N.A., Selyutin A.G. **Electrical and Mechanical Properties of the High-Permittivity Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene-Based Composite Modified by Carbon Nanotubes** // Technical Physics. - V. 65. - P.1106–1113. July 2020. DOI: 10.1134/S1063784220070129

101. Mikova N.M., Ivanov I.P., Levdanskiy V.A., Kuznetsov B.N. **Synthesis and study of properties of organic and carbon xerogels from abies bark tannins** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, №2. – P. 175–188. DOI: 10.17516/1998-2836-0173.

102. Mikova N.M., Zhizhaev A.M., Ivanov I.P., Lutoshkin M.A., Kuznetsov B.N. **Study of the structure and properties of carbon gels from abies lignin and tannins** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, №1. – P. 109–121. DOI: 10.17516/1998-2836-0160.

103. Miroshnikova A.V., Baryshnikov S.V., MalyarYu.N., Yakovlev V.A., Taran O.P., Djakovitch L., Kuznetsov B.N. **Depolymerization of pine ethanol lignin in the medium of supercritical ethanol in the presence of catalysts NiCu/SiO_2 and NiCuMo/SiO_2** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.2. – P.247-259. DOI: 10.17516/1998-2836-0179.

104. Mongush G.R., Chuldum K.K., Garyntseva N.V., Kuznetsov B.N. **The influence of retention of volatile substances in pyrolysis zone of Kaa-Khemsky and Mezhegeisky coal deposits on component composition of coal tar** // Journal of Siberian Federal

University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.4. – P. 606–619. DOI: 10.17516/1998-2836-0209.

105. Myz S.A., Mikhailenko M.A., Mikhailovskaya A.V., Politov A.A., Kuznetsova S.A., **Shakhtshneider T.P. Mechanochemical synthesis of cocrystals of betulin with adipic acid**// Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.4. – P. 511–524. DOI: 10.17516/1998-2836-0202.

106. Naumova S.A., Obukhova A.V., Kuznetsova L.I. **Study of Structural and Catalytic Properties of Pt/WOx/ZrO_2, Modified by Lanthanum Cations** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.1. – P. 133-141. DOI: 10.17516/1998-2836-0161.

107. Onufrienok V.V., Chzhan A.V., Bondarenko G.V., Yurkin G. Yu. **Transition of Metastable Pyrrhotites to a Stable Phase State** // Inorganic Materials. – 2020. – V. 56, N.9. – P.898–902. DOI: 10.1134/S0020168520090137. Publ.SEP 2020.

108. Saikova S.V., Trofimova T.V., Pavlikov A.Y., Karpov D.V., Chistyakov D.I., Mikhlin Y.L. **Synthesis of magnetic hybrid magnetite-gold nanoparticles** // Russian Chemical Bulletin. – 2020.–V. 69, Is.7. – P.1284-1289. DOI: 10.1007/s11172-020-2899-z. Publ: JUL 2020.

109. Sharonova O.M., Kirilets V.M., Solovyov L.A., Anshits A.G. **Influence of chemical additives on the properties of composite materials based on fine-dispersed high-calcium fly ash** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.3. – P. 395-407. DOI: 10.17516/1998-2836-0192.

110. Shor A.M., Laletina S.S., Rubaylo A.I., Ivanova-Shor E.A. **Metal–metal and metal–ligand bonding in trinuclear vinylidene renium-iron-platinum complex studied by topological analysis of electron density** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.4. – P. 553–564. DOI: 10.17516/1998-2836-0205.

111. Slyusarenko N. V., Vasilyeva N. Yu., Kazachenko A. S., Gerasimova M. A., Romanchenko A. S., Slyusareva E. A. **Synthesis and Properties of Interpolymer Complexes Based on Chitosan and Sulfated Arabinogalactan** // Polymer Science. Series B. – V.62, Is.3. – P. 272-278. Pub Date : 2020-06-26. DOI: 10.1134/s1560090420020050.

112. Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Chudina A.I., Kuznetsov B.N. **Experimental and Mathematical Optimization of the Peroxide Delignification of Larch Wood in the Presence of MnSO(4)Catalyst //** Catalysis in industry**.** – 2020. – T. 12. , Is3. – P. 265-272. DOI 10.1134/S2070050420030125.

113. Sursyakova V.V., Levdansky V.A., Rubaylo A.I. **Determining stability constants of complexes between ester betulin derivatives and β-cyclodextrin by affinity capillary electrophoresis** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.4. – P. 534–541. DOI: 10.17516/1998-2836-0203.

114. Tambasov I.A., Voronin A.S., Evsevskaya N.P., Kuznetsov Yu.M., Luk'yanenko A.V., Tambasova E.V., Gornakov M.O., Dorokhin M.V., Loginov Yu .Yu. **Experimental Study of the Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotube-Based Thin Films** // PHYSICS OF THE SOLID STATE. – 2020. – V.62, Is.6. – P. 1090-1094. DOI: 10.1134/S1063783420060311. Publ.: JUN 2020.

115. Taran O.P., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V., Beregovtsova N.G., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Sychev V.V., Kuznetsov B.N. **Reductive Fractionation of Larch Wood in Supercritical Ethanol in the Presence of a Bifunctional Ru/C Catalyst and Hydrogen Donors** // Catalysis in industry. – 2020. – V.12, Is 4. – C. 330-342. DOI: 10.1134/S2070050420040091.

116. Tsyganova S.I., Romanchenko A.S., Fetisova O.Y., Bondarenko G.N., Skvortsova G.P., Korol'kova I.V., Taran O.P. **Preparation and Structural and Electrochemical Characteristics of a Carbon-Containing Material Based on Aspen Bark Modified with Zinc and Iron Chlorides** // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2020. –V. 93, N 5. – P. 672-678. DOI: 10.1134/S1070427220050079.

117. Vasilyeva N.Yu., Levdansky A.V., Kazachenko A.S., Maximov N.G., Skvortsova G.P., Lutoshkin M.A., Korol'kova I.V., Kuznetsov B.N. **Synthesis and study of copper-containing polymers based on sulfated ethanol lignin of abies wood** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, №1. – P. 142-152. DOI: 10.17516/1998-2836-0170.

118. Vasilyeva N.Yu.,Kazachenko A.S., MalyarYu.N., Kuznetsov B.N. **Sulfation of betulin with chlorosulfonic acid in pyridine** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.3. – P. 447-459. DOI: 10.17516/1998-2836-0197.

119. Veprikova E.V.,Ivanov I.P. **Structure and sorption properties of activated carbon based on pine bark carbonizats** // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. – 2020. – №. 4. – P. 289–296. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020047378.

120. Veprikova E.V., Ionin V.A., BelashM.Yu., Skripnikov A.M., Levdanskii A.V., Taran O.P. **Influence different methods of mechanical activation on yield extractive substances from pine bark** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.3. - P. 430-446.DOI: 10.17516/1998-2836-0196.

121. Veprikova Ye.V., Ivanov I.P., Korol'kova I.V., Chesnokov N.V. **Preparation and properties of organo-mineral fertilizer with prolonged action, based on the abies bark** // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. – 2020. – №. 2. – P. 373–380. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020026652.

122. Verpekin V.V., Kondrasenko A.A. **Pd/Cu-catalyzed coupling of cyclopentadienylirondicarbonyl iodide and methyl propiolate in synthesis of Cp(CO)2Fe-C≡C-COOMe** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.2. – P.297-303. DOI: 10.17516/1998-2836- 0183.

123. Vorobyev S.A., Likhatski M.N., Romanchenko A.S., Ivanenko T.Y., Masharova D.A., Volochaev M.N., Mikhlin Yu.L. **The influence of the reaction conditions on the size of silver nanoparticles in carey lea's concentrated sols** // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2020. – V.13, Is.3. – P. 372-384. DOI: 10.17516/1998-2836-0190.

124. Yatsenkova O.V., Skripnikov A.M., Karacharov A.A., Mazurova E.B., Vorob'yev S.A., Kuznetsov B.N. **The new method of obtaining microfibrillated cellulose from pruce wood** // Khimiya rastitel'nogo syr'ya – 2020. – No1. – P. 303–314. DOI: 10.14258/jcprm.2020016105.

125. Zamay T. N., Starkov A.K.,Kolovskaya O.S.,Kiclhkailo A.S., Inzhevatkin E.V., Zamay G.S., Titova N.M., Zamay S.S., Patc Y.S. **Reduction of the Cisplatin Toxicity by Its Conjugation with Arabinogalactan** // Biologicheskie membrany. – 2020. – V.37. – Is. 1. – P. 69-75. DOI: 10.31857/S0233475520010090. Publ: JAN-FEB 2020.

Статьи в отечественных журналах, реферируемых в РИНЦ (ВАК)

126. Анциферова С.А., Маркосян С.М., Суворова О.Н. **Эффективная композиция реагентов-собирателей при флотационном обогащении сульфидной золотосодержащей руды** // Химическая технология. – Т. 21, №7. – С. 325 – 335. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-7-325-335.

127. Громов Н.В., Медведева Т.Б., Таран О.П., Тимофеева М.Н., Пармон В.Н. **Гидролиз целлюлозы в присутствии катализаторов на основе цезиевых солей**

гетерополикислот // Катализ в промышленности. – 2020. – Т.20., №3. – С.234–242. DOI: 10.18412/1816-0387-2020-3-234-242.

128. Кузьмин В.И., Кузьмина А.А. **Получение твердых экстрагентов (ТВЭКС) на основе смесей трибутилфосфата и молекулярного йода и исследование извлечения скандия из хлоридных растворов** // Химическая технология. - № 10. - С. 459-466. Publ.: 2020 10.31044/1684-5811-2020-21-10-459-465.

129. Микова Н.М., Иванов И.П., Фетисова О.Ю., Кузнецов Б.Н. **Изучение термохимических превращений луба коры березы, строения и свойств полученных пористых углеродных материалов** // ЖПХ. – 2020. – Т. 93., № 9. – С. 1301-1310. DOI: 10.31857/S0044461820090066.

130. Рудковский А.В., Еремина А.О., Маляр Ю.Н., Таран О.П., Чесноков Н.В. Влияние температуры органосольвентной варки на выход этаноллигнина из древесины пихты и его свойства // Вестник Томского Государственного Университета. Химия. 2019. № 15. С. 45-58. DOI: 10.17223/24135542/15/5

131. Сайкова С.В., Пантелеева М.В., Пикурова Е.В, Сайкова Д.И. **Разделение ионов кобальта (II) и железа (III) с использованием неселективного сульфокатионита КУ-2-8** // Химическая технология. - № 10. - С. 474-480. Publ.: 2020 DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-10-474-480.

132. Сайкова С.В., Пикурова Е.В, Пантелеева М.В., Королькова И.В. **Влияние состава пигмента на основе кобальтовой шпинели на его оптические свойства** // Химическая технология. – 2020. – №9. – С. 403-408. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-9-403-408.

133. Kuznetsov P.N, Budeebazar Avid, Fan Xing, Perminov N.V., Kuznetsova L.I., Korolkova I.V. **Thermal dissolution of bituminous coal in heavy coal semicoking tar and in binary blends with the anthracene oil** // JOURNAL OF SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY. ENG. & TECHNOL. – 2020. – V.13.,Is.8. – P. 1018–1027. DOI: 10.17516/1999-494X-0282.

134. Харитонова М.Ю., Мацко Н.А. **Экспресс-прогноз продолжительности стадий разработки месторождения** // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2020. – №4. – С.82-85. DOI 10.20403/2078-0575-2020-4-82-85.

135. Морозов Е.В., Больбасов Е.Н., Горенинский С.И., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. **МРТ исследование процессов замерзания воды и таяния льда в полимерных композиционных мембранах** // Полимерные материалы и технологии. – 2020. – Т.6. – №4. – С. 23-32 2020. DOI: 10.32864/polymmattech-2020-6-4-23-32.

Доклады и тезисы докладов в сборниках конференций

1. Matsulev A.N., Simonov K.V., Zotin A.G. **Analysis and Interpretation of GRACE and GRACE-FO Mission Data** // CEUR Workshop Proceedings, 2020, CEUR-WS.org. Vol-2727, paper 11. P. 83-91.
2. Miroshnikova A.V., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V., Malyar Yu.N., Yakovlev V.A., Taran O.P., Kuznetsov B.N. **Aspen wood ethanol lignin depolymerization in supercritical ethanol in the presence of ni-containing catalysts** // VI International scientific school-conference for young scientists «Catalysis: from science to industry». October 6-10 2020. Tomsk. P.57.
3. Акименко А.А. **Исследование коррозионной устойчивости титана и тантала в солянокислых растворах аффинажного производства** // Сборник трудов конференции молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». Институт химии и

химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН. 2020. С.4-7.

4. Акимочкина Г.В., Роговенко Е.С., Фоменко Е.В. **Узкие фракции микросфер летучих зол как основа облегченных высокопрочных композиционных материалов** // Сборник материалов V Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (г. Кемерово 26-27 ноября 2020 г.). – С. 12.1–12.5.

5. Белаш М.Ю. **Свойства азот-, калий- и фосфор-содержащих биокомпозитных удобрений на основе коры сосны //** Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIII)17 июня 2020, г. Красноярск. Тезисы докладов, С.24.

6. Борисов Р.В. **Обогащение гидроксидных осадков переработки бедных промпродуктов аффинажного производства гидрометаллургическим способом** // Сборник трудов конференции молодых ученых КНЦ СО РАН, секция «Химия». 2020. С.12-15.

7. Брагин В.И., Усманова Н.Ф., Умышева А.С., Бурдакова Е.А., Климова В.Д., Чумбурел М.С. **Повышение технологических показателей в цикле коллективной флотации при обогащении медно-никелевых руд** // Материалы Международной конференции “Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья” (Плаксинские чтения – 2020), 21-26 сентября 2020 — Апатиты : ФИЦ КНЦ РАН. – С.140 – 142.

8. Веприкова Е.В., Ионин В.А., Белаш М.Ю., Скрипников А.М., Левданский А.В., Таран О.П. **Экстракционная обработка механически активированных образцов коры сосны** // Сб. тезисов докладов 4 школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 9 – 12 ноября 2020 г. Красноярск, С.24.

9. Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Тарабанько Н.В., Смирнова М.А., **Влияние предгидролиза гемицеллюлоз на окислительную переработку древесины сосны (pínus sylvéstris) в ванилин и целлюлозу** // VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии». Сборник тезисов. Новосибирск, 2020. С. 148-149.

10. Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Тарабанько Н.В., Смирнова М.А., Челбина Ю.В. **Влияние кислотного предгидролиза на процесс окисления древесины сосны (pínus sylvéstris) в ванилин и целлюлозу //** Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIII)17 июня 2020, г. Красноярск. Тезисы докладов, С. 26.

11. Вигуль Д.О., Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В. **Преодоление диффузионных ограничений в процессе окисления льняной костры в ванилин //** Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Четвёртая школа молодых учёных, 9-12ноября 2020 г., г. Красноярск. Тезисы докладов, С. 18.

12. Евсевская Н. П., Пикурова Е. В. **Новый подход к синтезу пленок оксида индия (III)** // Сб. тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 9-13 сентября 2020 г., г. Санкт-Петербург, С. 184.

13. Зимонин Д.В. **Влияние природы атомов платины или палладия и их лигандного окружения на редокс-свойства трехъядерных фенилвинилиденовых ReFeM [M=Pt,Pd] кластеров //** Конференция молодых ученых КНЦ СО РАН, Секция «Химия». Красноярск, 28 мая 2020. С.20-23.

14. Иванова-Шор Е.А., Верпекин В.В., Чудин О.С., Зимонин Д.В., Лалетина С.С., Шор А.М. **Исследование структуры трёхъядерных кластеров с остовами MAuM (M = Mn, Re) спектрокопическими, электрохимическими и квантово-химическими методами** // 3-я Всероссийская конференция "методы исследования состава и структуры функциональных материалов". Новосибирск, 1-4 сентября 2020. С. 345.

15. Казаченко А.С., Мирошникова А.В., Тарабанько В.Е., Сычев В.В., Маляр Ю.Н., Скрипников А.М., Таран О.П., Барышников С.В. **Восстановительное каталитическое фракционирование костры льна в среде этанола с Ru-содержащими катализаторами //** Сб. тезисов докладов 4 школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 9 – 12 ноября 2020 г. Красноярск, С.25.

16. Кайгородов К.Л., Тарабанько В.Е., Ворончихин В.Д., Смирнова М.А. **Новые биодеградируемые композиционные материалы на основе ангеликалактона и целлюлозы** // В сборнике: Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием. Под редакцией Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. 2020. С. 235-236.

17. Киршнева Е.А. **Синтез феррит-гранатов гадолиния и иттербия с применением анионообменного осаждения //** Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIII): тезисы докладов (Красноярск, 17 июня 2020 г.) – Красноярск: ИФ СО РАН, 2020. С.29.

18. Кузнецов Б.Н. **Процессы комплексной переработки (биорефайнери) возобновляемой древесной биомассы в ценные химические продукты** // Сб. тезисов докладов VI всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком сигма: исследования, инновации, технологии». 18-20 мая 2020 г. Омск. С. 16-17.

19. Кузнецов П.Н., Сафин В.А., Исмагилов З.Р., Авид Б., Пурэвсурэн Б., Бурюкин Ф.А. **Анализ корреляционных связей между реакционной способностью углей ряда метаморфизма в процессе терморастворения и их свойствами** // Сборник тезисов докладов Международного Российско-Казахстанского Симпозиума «Углехимия и экология Кузбасса», Кемерово. 12-13 окт. 2020.- С.17.- Грант РФФИ.

20. Кузнецов П.Н., Сафин В.А., Кузнецова Л.И., Авид Б., Пурэвсурэн Б., Исмагилов З.Р. **Термическое растворение углей ряда метаморфизма в антраценовой фракции смолы коксования: анализ корреляционных связей с химико-технологическими свойствами углей** // Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса», Кемерово. 12-13 октября 2020 г Устный доклад ON LINE – статья в ХИУР.

21. Кутихина Е.А. **Сорбционные свойства микросферических Zr-содержащих сорбентов в отношении катионов Cs^+ и Sr^{2+}** // Сборник тезисов V Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: Химические науки», 20–23 мая 2020 г., г. Уфа, Россия.

22. Кутихина Е.А., Верещагина Т.А., Аншиц А.Г. **Гидротермальная переработка щелочных радиоактивных отходов с использованием ценосфер летучих зол от сжигания угля** // Сборник трудов международной конференции ENERGY-21: Sustainable Development & Smart Management / Энергетика XXI века: Устойчивое развитие и интеллектуальное управление. Иркутск, 7-11 сентября 2020.

23. Лалетина **С.С.,** Шор А.М., Наслузов В.А., Иванова-Шор Е.А. **Исследование димеров Au-Au, Au-Re и Au-Mn на наночастицах оксида церия методом функционала плотности** // 3-я Всероссийская конференция "методы исследования состава и структуры функциональных материалов". Новосибирск, 1-4 сент. 2020. С. 359-360.

24. Левданский А.В., Кондрасенко А.А. **Изучение сульфатированного этаноллигнина лиственницы методом 2D ЯМР** // Сб. тезисов докладов 4 школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 9 – 12 ноября 2020 г. Красноярск, С.28

25. Лутошкин М.А. **Изучение взаимодействия редкоземельных металлов с перфторированными дикетонами** // Сб. тезисов докладов 4 школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 9 – 12 ноября 2020 г. Красноярск, С. 30.

26. Лутошкин М.А. **Изучение взаимодействия редкоземельных металлов с флавоноидами** // Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIII)17 июня 2020, г. Красноярск. Тезисы докладов, С.30.

27. Лутошкин М.А., Кузнецов Б.Н. **Изучение этаноллигнинов методом 31P-ЯМР спектроскопии** // Сб. трудов конференции VIII Всероссийская конференция с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья». 5–9 октября 2020 г.Барнаул. С. 57.

28. Мирошникова А.В. **Исследование влияния Ni-содержащих катализаторов на термические превращения этаноллигнина в среде сверхкритического этанола** // Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIII)17 июня 2020, г. Красноярск. Тезисы докладов, С.31.

29. Мирошникова А.В., Барышников С.В., Казаченко А.С., Маляр Ю.Н., Яковлев В.А., Скрипников А.М., Фетисова О.Ю., Таран О.П., Кузнецов Б.Н. **Гидрирование древесины и этаноллигнина пихты водородом в среде сверхкритического этанола в присутствии Ni-содержащего катализатора $NiCuMo/SiO_2$ //** Сб. тезисов докладов 4 школы молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы». 9 – 12 ноября 2020 г. Красноярск, С.32.

30. Мирошникова А.В., Шарыпов В.И., Барышников С.В., Маляр Ю.Н., Яковлев В.А., Таран О.П., Кузнецов Б.Н. **Деполимеризация этаноллигнина древесины сосны в среде сверхкритического этанола в присутствии катализаторов $NiCu/SiO_2$ и $NiCuMo/SiO_2$** // Сб. тезисов докладов VI всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком сигма: исследования, инновации, технологии». 18-20 мая 2020 г. Омск. С. 91-92.

31. Михлин Ю.Л. **Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) как метод изучения поверхности и реакций сульфидов металлов**// Методы исследования состава и структуры функциональных материалов (МИССФМ-3). III Всероссийская конференция (1-4 сентября, 2020 г., Новосибирск) [Электронный ресурс]: Сборник тезисов докладов / Институт катализа СО РАН; под ред.: Зубавичуса Я.В., Цыбули С.В. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2020. URL: http: //catalysis.ru/resources/institute/ Publishing/Report/2020/abstracts-missfm-2020.pdf - С.23-24 Ключевой доклад.

32. Морозов Е.В., Бузник В.М. **Исследование и неразрушающий контроль полимерных материалов с помощью магнитно-резонансной томографии** // Сборник докладов восьмой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры — 2020» (Москва, 9-13 ноября 2020), 2020, С.220.

33. Неделина Т.С. **Редокс-свойства моноядерных комплексов родия (I) и их связь с природой лигандов //** Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIII)17 июня 2020, г. Красноярск. Тезисы докладов, С.32.

34. Пикурова Е.В., Евсевская Н.П. **Синтез порошков оксида индия-олова с использованием анионообменного осаждения** // Сб. тез. докл. XXVI

Международной научно-практической конференции Advances in Science and Technology, 31 января 2020 г., г. Москва, С. 28.

35. Роговенко Е.С. **Исследование He- и H_2-проницаемости стеклокристаллических мембранных материалов на основе алюмосиликатных ценосфер** // Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ–XXIII): тезисы докладов (Красноярск, 17 июня 2020 г.). – С. 34. – Красноярск: ИФ СО РАН, 2020 г. – 92 с.

36. Роговенко Е.С., Акимочкина Г.В., Фоменко Е.В. **Проницаемость ценосфер с сетчатой структурой стеклокристаллической оболочки в отношении гелия и водорода (англ.)** // Сборник материалов XXII Международной научной конференции "Прикладные и фундаментальные исследования" (26 декабря, 2020 г., Сент-Луис, Миссури, США).

37. Сычев В.В. **Каталитическое гидрирование левулиновой кислоты до гамма-валеролактона на Ru/C катализаторах //** Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIII)17 июня 2020, г. Красноярск. Тезисы докладов, С.33.

38. Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Вигуль Д.О., Челбина Ю.В. **Пути повышения эффективности получения ванилина из растительного сырья.** // В сборнике: Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья. Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием. Под редакцией Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. Барнаул, 05-09 октября 2020 г. С. 24-25.

39. Усманова Н.Ф., Брагин В.И., Самородский П.Н., Борисов Р.В. **Минеральные преобразования в лежалых золотосодержащих хвостах** // Материалы Международной конференции “Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья” (Плаксинские чтения – 2020). С.81-83.

40. Черемискина Е.В. **Получение методом химического осаждения металлических покрытий 3d металлов (Fe, Co, Ni) с помощью арабиногалактана //** Междисциплинарная конференция молодых учёных ФИЦ КНЦ СО РАН (КМУ-XXIII)17 июня 2020, г. Красноярск. Тезисы докладов, С.35.

П а т е н т ы

1. **Патент РФ 2728120** МПК C01G 55/00, C22B 11/00, C22B 03/26 (2006.01). Способ извлечения палладия из солянокислых растворов / Григорьева Н.А., Флейтлих И.Ю. заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU). - № 2020107437/05; заявл. 28.07.2020; опубл. 28.07.2020. Бюл. № 22.
2. **Патент РФ 2729783** МПК C01F 11/00, C01G 49/00, B01J 23/02, B01J 23/745(2006.01). Способ получения материала, проявляющего газочувствительные и каталитичкские свойства на основе CaF_2O_4/ Аншиц А.Г., Кирик Н.П., Князев Ю.В.; Рабчевский Е.В., Шишкина Н.Н., Платунов М.С., Тарасов А.С., Баюков О.А., Соловьев Л.А. заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU). - № 2020107443/…, заявл. 18.02.2020; опубл. 12.08.2020. Бюл. № 23.
3. **Патент РФ 2729621** МПК 7C07J 53/00 (2011.01). Способ получения 3-ацетата-28-фталата/ Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н.; заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU). - № 2020110500/04, заявл. 11.03.2020; опубл. 11.08.2020. Бюл. № 23.
4. **Патент РФ 2740753** МПК C08L 1/02, C08L 67/04. Композиционный биодеградируемый материал на основе целлюлозы и полиангеликалактона / Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Смирнова М.А., Тарабанько Н.В., Маляр Ю.Н., Вигуль Д.О. заявитель и патентообладатель ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН (RU). - № 2020120586/04, заявл. 15.06.2020.

Ответственный за выпуск – Ю.Н.Зайцева
Технический редактор – М.Ю. Селина
Тираж 25 экз.
Отпечатано в типографии ИФ СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, 50, строение 38.