



**НАУЧНЫЙ
ФОРУМ**
nauchforum.ru

ISSN 2541-8386



№8(63)

**НАУЧНЫЙ ФОРУМ:
МЕДИЦИНА, БИОЛОГИЯ
И ХИМИЯ**

МОСКВА, 2023



НАУЧНЫЙ ФОРУМ: МЕДИЦИНА, БИОЛОГИЯ И ХИМИЯ

*Сборник статей по материалам LXIII международной
научно-практической конференции*

№ 8 (63)
Декабрь 2023 г.

Издается с ноября 2016 года

Москва
2023

УДК 54/57+61+63

ББК 24/28+4+5

Н34

Председатель редколлегии:

Лебедева Надежда Анатольевна – доктор философии в области культурологии, профессор философии Международной кадровой академии, член Евразийской Академии Телевидения и Радио.

Редакционная коллегия:

Арестова Инесса Юрьевна – канд. биол. наук, доц. кафедры биоэкологии и химии факультета естественнонаучного образования ФГБОУ ВО «Чувашский государственный педагогический университет им. И.Я. Яковлева», Россия, г. Чебоксары;

Карбекова Джамия Усенгазиевна – д-р биол. наук, гл. науч. сотр. Биолого-почвенного института Национальной Академии Наук Кыргызской Республики, Кыргызская Республика, г. Бишкек;

Сафонов Максим Анатольевич – д-р биол. наук, доц., зав. кафедрой общей биологии, экологии и методики обучения биологии ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный педагогический университет», Россия, г. Оренбург.

Н34 Научный форум: Медицина, биология и химия: сб. ст. по материалам LXIII междунар. науч.-практ. конф. – № 8 (63). – М.: Изд. «МЦНО», 2023. – 30 с.

ISSN 2541-8386

Статьи, принятые к публикации, размещаются на сайте научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU.

ISSN 2541-8386

ББК 24/28+4+5

© «МЦНО», 2023

Оглавление

Химия	4
Раздел 1. Химия	4
1.1. Медицинская химия	4
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ АНТИСЕПТИЧЕСКИХ МАТРИЦ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕТОК БАКТЕРИЙ	4
Ланцова Елизавета Александровна Саверина Евгения Александровна	
1.2. Неорганическая химия	9
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И РЯДА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ И ПАРАМИ ВОДЫ	9
Вораксо Иван Андреевич Растунова Ирина Леонидовна Чеботов Александр Юрьевич Марьянн Диана Араиковна Белова Вера Васильевна	
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ ЭРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ В РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ И ПАРАМИ ВОДЫ	17
Вораксо Иван Андреевич Растунова Ирина Леонидовна Чеботов Александр Юрьевич Шимко Виталий Георгиевич Белова Вера Васильевна	
1.3. Радиохимия	24
ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНОИДОВ И ЛАНТАНОИДОВ N-ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ-N'-N-ОКТИЛМОЧЕВИНОЙ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	24
Сафиулина Алфия Минеровна Бояринцев Александр Валентинович Горюнов Евгений Иосифович Горюнова Ирина Борисовна	

ХИМИЯ

РАЗДЕЛ 1.

ХИМИЯ

1.1. МЕДИЦИНСКАЯ ХИМИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ АНТИСЕПТИЧЕСКИХ МАТРИЦ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕТОК БАКТЕРИЙ

Ланцова Елизавета Александровна

*аспирант,
Тульский государственный университет,
РФ, г. Тула*

Саверина Евгения Александровна

*канд. хим. наук,
Тульский государственный университет,
РФ, г. Тула,
Институт органической химии РАН,
РФ, г. Москва*

DETERMINATION OF SORPTION PROPERTIES OF ORGANOSILICON ANTISEPTIC MATRIX SYNTHESIZED WITH USING BACTERIAL CELLS

Elizaveta Lantsova

*Postgraduate student,
Tula State University,
Russia, Tula*

Evgeniya Saverina

*Candidate of Chemical Sciences,
Tula State University,
Russian Federation, Tula,
Institute of Organic Chemistry RAS,
Russia, Moscow*

Аннотация. В статье рассматриваются гибридные антисептические кремнийсодержащие материалы с постепенным высвобождением октенидина дигидрохлорида. Матрицы сформированы на основе метилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана, 85 об.% к 15 об.%. Наиболее перспективным является антибактериальный материал на основе *Ogataea polymorpha* ВКМ Y-2559 с температурой отжига 600 °С.

Abstract. The article discusses a hybrid antiseptic organosilicate material that is effective against a wide range of microorganisms. The matrices are formed on the basis of methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane, 85 to 15 vol.%. The most promising antibacterial material is based on *Ogataea polymorpha* ВКМ Y-2559 with an firing temperature of 600 °С.

Ключевые слова: антибактериальный материал; золь-гель; октенидиндигидрохлорид; порообразующий агент; антисептик.

Keywords: antibacterial material; sol-gel; octenidine dihydrochloride; pore-forming agent; antiseptic.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ, РФФ № 23-23-00410, <https://rscf.ru/project/23-23-00410>.

В настоящее время одной из глобальных проблем является образование устойчивых к антибиотикам биопленок [1, с.2]. Биопленка представляет собой сообщество микроорганизмов, покрытых полимерным матриксом из полисахаридов, нуклеиновых кислот и белков. Биопленки представляют собой серьезную проблему, поскольку бактерии в них защищены от противомикробных препаратов и иммунных реакций организма-хозяина благодаря возможности изменения метаболических процессов, а также замедленной диффузии в слое матрикса [2, с.3]. Биопленки оказывают значительное влияние на такие сферы жизни, как на медицину и здоровье людей, пищевую промышленность, сельское хозяйство, системы городского водоснабжения и очистки сточных вод, нефтяную отрасль, а также морские грузоперевозки [3, с.2].

Существуют различные виды стратегий борьбы с биопленками, одной из распространенных является предотвращение их формирования на поверхностях. Для этого используются традиционные жидкие формы антисептиков, а также гибридные материалы. Использование жидких форм связано с риском повышения резистентности микроорганизмов вследствие большого расхода антисептика и попадания его в

окружающую среду, а также потери эффективности антимикробного агента. Для предотвращения негативных последствий происходит синтез гибридных антисептических композитов, препятствующих биообращению [4, с.23]. В качестве антимикробных агентов широко используются четвертичные аммониевые соединения, поскольку они способны проявлять антибактериальные, фунгицидные и антибиопленочные свойства. Для создания загрузочной матрицы может быть применен метод золь-гель синтеза. Золь-гель технология отличается простотой синтеза, экономичностью и экологичностью, возможностью получения инертных нетоксичных матриц с развитой пористой поверхностью [5, с.3]. Для получения загрузочных материалов с определенными размерами пор используют вещества-темплаты. К ним могут относиться поверхностно-активные вещества [6, с.1]. Кроме того, возможно применение клеток микроорганизмов, поскольку применение одного и того же штамма позволяет добиться структуры с воспроизводящейся морфологией.

В работе определена возможность использования клеток дрожжей *Ogataea polymorpha* ВКМ У-2559 как порообразующих шаблонов для синтеза гибридного антисептического кремнийсодержащего материала. В качестве антисептического вещества был использован октенидин дигидрохлорид, который является четвертичным аммониевым соединением.

Для формирования золь-гель матриц применены метилтриэтоксисилан и тетраэтоксисилан в объемном соотношении 85 об.% к 15 об.%, поскольку ранее было подтверждено, что клетки дрожжей полностью инкапсулированы в такую матрицу [7, с.5]. Также были синтезированы матрицы без применения клеток. Матрицы были отожжены в муфельной печи при 200 °С и 600 °С для удаления дрожжей из структуры. С помощью УФ-спектроскопии определены сорбционные и десорбционные свойства полученных материалов (рис. 1, рис.2).

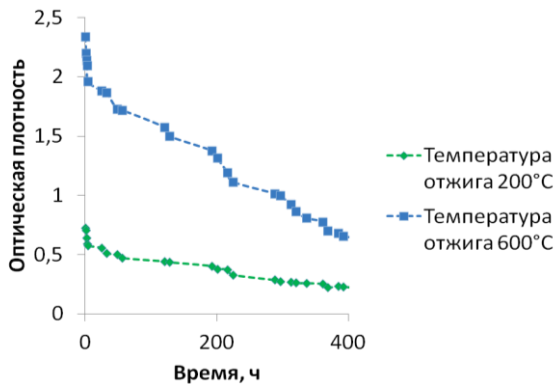


Рисунок 1. Высвобождение октенидина дигидрохлорида из матриц, синтезированных с использованием клеток дрожжей

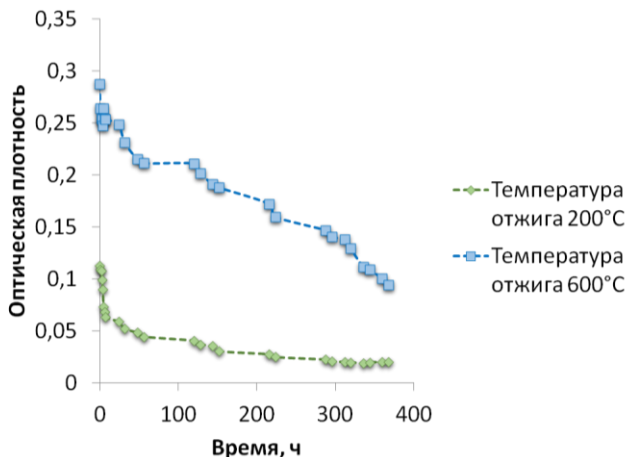


Рисунок 2. Высвобождение октенидина дигидрохлорида из матриц, синтезированных без использования клеток

Матрицы с температурой отжига 600 °С характеризуются большей загрузкой октенидина (табл.1) и большим процентом высвобождения. При сравнении матриц, полученных с использованием клеток дрожжей и без клеток, наиболее перспективной является матрица с клетками и температурой отжига 600 °С.

Таблица 1.

Определение сорбционных и десорбционных свойств

	Золь-гель матрица при использовании в качестве шаблонов	
	<i>Og. polymorpha</i>	—
Матрица с температурой отжига 200°С		
Высвобождение ОКТ, %	12,00	12,90
Кол-во адсорбируемого материала, мг/мг матрицы	0,11	0,33
Матрица с температурой отжига 600°С		
Высвобождение ОКТ, %	13,80	12,54
Кол-во адсорбируемого материала, мг/мг матрицы	0,57	0,43

Таким образом, матрица на основе клеток дрожжей *Ogataea polymorpha* ВКМ У-2559, отожженная при температуре 600 °С, с

загруженным октенидином дигидрохлоридом может быть использована в качестве антибактериального материала.

Список литературы:

1. Larsson D.G.J., Flach C.-F. Antibiotic resistance in the environment // *Nat. Rev. Microbiol.* 2022. Vol. 20, № 5. P. 257–269.
2. Mi G. et al. Reducing Bacterial Infections and Biofilm Formation Using Nanoparticles and Nanostructured Antibacterial Surfaces // *Adv. Healthc. Mater.* John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Vol. 7, № 13. P. 1800103.
3. Cámara M. et al. Economic significance of biofilms: a multidisciplinary and cross-sectoral challenge // *npj Biofilms Microbiomes.* Nature Publishing Group UK London, 2022. Vol. 8, № 1. P. 42.
4. Nikfarjam N. et al. Antimicrobial Ionic Liquid-Based Materials for Biomedical Applications // *Adv. Funct. Mater.* John Wiley & Sons, Ltd, 2021. Vol. 31, № 42. P. 2104148.
5. Son M.J., Lee S.-W. Antibacterial toxicity of mesoporous silica nanoparticles with functional decoration of specific organic moieties // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2021. Vol. 630. P. 127612.
6. Vu K.B. et al. Polystyrene nanoparticles prepared by nanoprecipitation: A recyclable template for fabricating hollow silica // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. Vol. 97. P. 307–315.
7. Kamanina O.A. et al. “3-in-1” Hybrid Biocatalysts: Association of Yeast Cells Immobilized in a Sol–Gel Matrix for Determining Sewage Pollution // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* American Chemical Society, 2023. Vol. 15, № 40. P. 47779–47789.

1.2. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И РЯДА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ И ПАРАМИ ВОДЫ

Вораксо Иван Андреевич

аспирант,
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
РФ, г. Москва

Растунова Ирина Леонидовна

д-р техн. наук, доцент,
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
РФ, г. Москва

Чеботов Александр Юрьевич

ассистент,
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
РФ, г. Москва

Марянян Диана Араиковна

студент,
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
РФ, г. Москва

Белова Вера Васильевна

д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
РФ, г. Москва

**CATALYTIC ACTIVITY OF OXIDES OF YTTRIUM
AND A NUMBER OF RARE EARTH METALS
IN THE REACTION OF ISOTOPE EXCHANGE BETWEEN
CARBON DIOXIDE AND WATER VAPOR**

Ivan Vorakso

*PhD student,
D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia,
Russia, Moscow*

Irina Rastunova

*Doctor of Technical Science, assistant professor,
D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia,
Russia, Moscow*

Alexander Chebotov

*Assistant,
D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia,
Russia, Moscow*

Diana Maryanyan

*Student,
D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia,
Russia, Moscow*

Vera Belova

*Doctor of Chemical Science,
Leading Researcher,
Kurnakov Institute of General
and Inorganic Chemistry,
Russia, Moscow*

Аннотация. В статье представлены результаты определения каталитической активности синтезированных катализаторов на основе оксидов иттрия, тербия, диспрозия и гольмия, нанесённых на носитель – гамма оксид алюминия. Также приведены результаты исследования

поверхности полученных катализаторов методами рентгенофлуорисцентного анализа, сканирующей электронной микроскопии и анализа удельной поверхности и пористости методом низкотемпературной адсорбции азота.

Abstract. The article presents the results of determining the catalytic activity of synthesized catalysts based on oxides of yttrium, terbium, dysprosium and holmium deposited on a carrier – gamma aluminium oxide. The results of studying the surface of the obtained catalysts using X-ray fluorescence analysis, scanning electron microscopy, and analysis of specific surface area and porosity using low-temperature nitrogen adsorption are also presented.

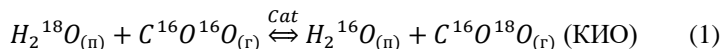
Ключевые слова: изотопы; химический изотопный обмен; система вода – углекислый газ; гетерогенный катализ.

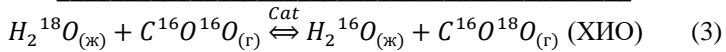
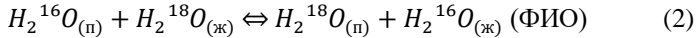
Keywords: isotopes; chemical isotope exchange; water – carbon dioxide system; heterogenous catalysis.

Введение

Основным промышленным методом разделения изотопов кислорода является ректификация воды под вакуумом. Данный метод имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с другими методами: неограниченность сырья и простота технологического оборудования. Однако, с точки зрения термодинамики, наиболее перспективным методом разделения изотопов кислорода является химический изотопный обмен (ХИО) между углекислым газом и водой. Данная система характеризуется практически на порядок большим значением коэффициента обогащения по сравнению с вакуумной ректификацией воды ($\epsilon=0,0465 \div 0,0292$ при $T=278 \div 373$ К для ХИО против $\epsilon=0,0078 \div 0,0058$ при $T=323 \div 353$ К для ректификации). Такое различие позволяет значительно сократить перерабатываемые сырьевые потоки, что снижает металлоёмкость оборудования [1].

Реакция изотопного обмена между углекислым газом (3) и водой требует активации катализатором. В случае использования гетерогенных катализаторов процесс идёт в 2 стадии: каталитический изотопный обмен (КИО) между углекислым газом и парами воды (1) на активных центрах катализатора и фазовый изотопный обмен (ФИО) между жидкой водой и её парами (2).





При использовании гетерогенного катализатора важно не допускать блокировки его активных центров жидкой водой, для чего можно использовать гидрофобные катализаторы [2] или проводить процесс в контактном устройстве, в котором катализатор пространственно отделён от потока жидкой воды, такое как, например, контактное устройство мембранного типа (КУМТ) [3]. В настоящее время для проведения реакций с участием углекислого газа часто используют катализаторы на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) [4], поэтому в данной работе представлено исследование активности катализаторов на основе оксидов иттрия, тербия, диспрозия и гольмия в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды.

Методы

Синтез катализаторов осуществлялся методом пропитки носителя водным раствором нитратов металлов с последующим термическим разложением соли на поверхности носителя в атмосфере воздуха. В качестве носителя использовали пористый γ - Al_2O_3 (производитель – Hong Kong Chemical Corporation) – сферические гранулы диаметром 3-5 мм. Данный тип носителя хорошо себя зарекомендовал в катализе. В результате термического разложения нитратов металлов на поверхности носителя остаётся оксид соответствующего элемента, а образовавшиеся молекулярный кислород и диоксид азота улетучиваются.

Структура поверхности синтезированных образцов катализаторов была изучена методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и анализа удельной поверхности и пористости методом низкотемпературной адсорбции азота (ASAP) в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. СЭМ-изображения поверхности образца Tb_4O_7/Al_2O_3 представлены на рисунке 1, Dy_2O_3/Al_2O_3 – на рисунке 2, Ho_2O_3/Al_2O_3 – на рисунке 3, а Y_2O_3/Al_2O_3 – на рисунке 4. По снимкам поверхности видно, что оксиды лантаноидов образовали на поверхности оксида алюминия в целом похожие друг на друга и на чистый оксид алюминия [5] структуры, тогда как оксид иттрия образовал вытянутые кристаллы.

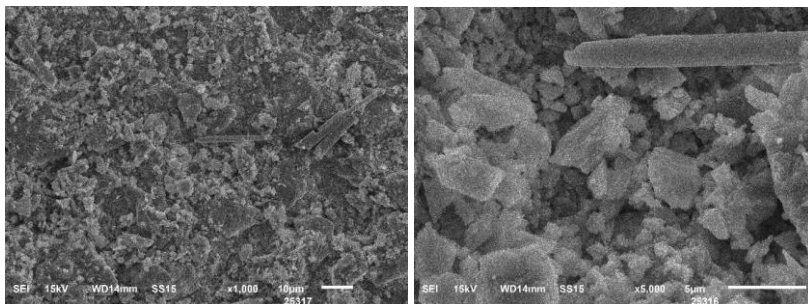


Рисунок 1. СЭМ-изображение поверхности Tb₄O₇/Al₂O₃

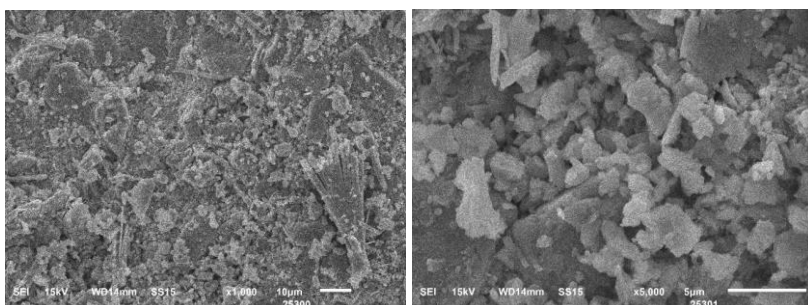


Рисунок 2. СЭМ-изображение поверхности Dy₂O₃/Al₂O₃

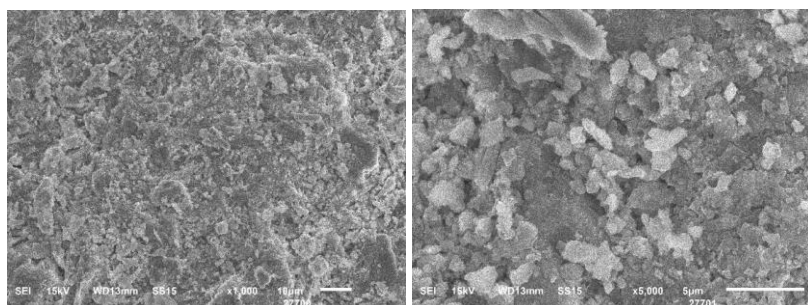


Рисунок 3. СЭМ-изображение поверхности Ho₂O₃/Al₂O₃

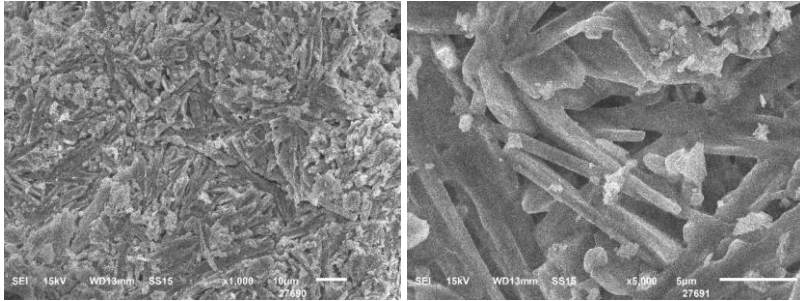


Рисунок 4. СЭМ-изображение поверхности Y_2O_3/Al_2O_3

Результаты определения химического состава поверхности, а также ее площади и пористости представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики поверхности образцов катализаторов

Характеристика	Катализатор			
	Tb ₄ O ₇ / Al ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃
Соотношение оксид металла : оксид алюминия, мол. % : мол. %	12,3 : 87,7	25,6 : 74,4	15,3 : 84,7	93,6 : 6,4
Удельная поверхность, м ² /г	142	138	136	138
Общий объём пор, см ³ /г	0,19	0,17	0,18	0,24
Средний диаметр пор, нм	6,5	6,5	6,8	7,7

Из данных таблицы видно, что оксиды тербия, диспрозия и гольмия гораздо хуже закрепились на поверхности носителя по сравнению с оксидом иттрия, хотя концентрации растворов прекурсоров были одинаковыми.

Результаты

Исследования каталитической активности образцов проводили в динамическом режиме, пропуская реакционную смесь углекислого газа и паров воды через реактор, в который помещался исследуемый катализатор. В экспериментах использовали углекислый газ природного изотопного состава и воду с изотопной меткой ¹⁸O. Изотопный анализ реагентов и продуктов реакции проводили масс-спектрометрическим методом. Обработку экспериментальных данных проводили по уравнению кинетики первого порядка [5], т.к. практически все реакции изотопного обмена описываются этим уравнением:

$$k = \frac{-\ln(1-F)}{\tau}, \quad (1)$$

где k – наблюдаемая константа скорости, с^{-1} ; F – степень обмена; τ – время контакта реакционной смеси с катализатором.

Степень обмена рассчитывали, как:

$$F = \frac{x-x_H}{x^*-x_H}, \quad (2)$$

где x^* – концентрация ^{18}O в углекислом газе, равновесная концентрации ^{18}O в парах воды, выходящих из каталитического реактора; x – концентрация ^{18}O в углекислом газе, выходящем из каталитического реактора; x_H – концентрация ^{18}O в углекислом газе, входящем в каталитический реактор.

Далее рассчитывали скорость суммарного изотопного обмена (моль/($\text{м}^3 \cdot \text{с}$)):

$$R_{\text{ИО}} = k \cdot \frac{n \cdot m \cdot n_A \cdot n_B}{n \cdot n_A + m \cdot n_B}, \quad (3)$$

где n , m – числа обменивающихся атомов в углекислом газе и воде, соответственно; n_A , n_B – концентрация углекислого газа и водяного пара в реакционной смеси (моль/ м^3).

Эксперименты проводились при температуре 348 К, давлении 0,1 МПа и мольном отношении потоков углекислого газа и паров воды $\lambda=8,2$. В реактор помещалась навеска катализатора объёмом 3 см^3 . За один эксперимент проводилось 5 отборов проб. Результаты определения активности исследованных в данной работе катализаторов представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Каталитическая активность оксидов эрбия и лютетия, нанесённых на оксид алюминия, в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды

Образец	Температура в реакторе, T_{p-p} , К	Степень обмена F	Наблюдаемая константа скорости k , с^{-1}	Скорость изотопного обмена $R_{\text{ИО}}$, моль/($\text{м}^3 \cdot \text{с}$)
Tb ₄ O ₇ /Al ₂ O ₃	348	0,069	0,280±0,026	1,72±0,16
Dy ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃		0,052	0,210±0,024	1,29±0,15
Ho ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃		0,062	0,251±0,020	1,54±0,12
Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃		0,199	0,870±0,051	5,33±0,31

Оксиды тербия, диспрозия и гольмия, нанесённые на оксид алюминия, практически не катализируют исследуемую реакцию. Однако образец Y_2O_3/Al_2O_3 показывает значительно более высокие значения каталитической активности. Вероятно, это связано с тем, что оксид иттрия лучше закрепился на поверхности носителя (см. табл. 1). Близкие к полученным в данной работе значения каталитической были получены ранее для образцов на основе оксидов лантана и церия [5]. Абсолютные значения наблюдаемой константы скорости не велики, однако оксид иттрия можно рассматривать в будущем для синтеза высокоэффективных катализаторов изотопного обмена между углекислым газом и парами воды сложного состава.

Благодарность: Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030».

Список литературы:

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. // М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
2. Вораксо И.А., Гладихина М.М., Марянян Д.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Гидрофобный катализатор химического изотопного обмена между углекислым газом и парами воды // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. XXXVI. №9 (258). С.77-79.
3. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2 375 107. Рос. Федерация. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.
4. Barrault J., Alouche A. Isotopic Exchange Measurements of the Rate of Interconversion of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide over Nickel supported on Rare Earth Oxides // Applied Catalysis. 1990. Vol. 58. P. 255-267.
5. Вораксо И.А., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Варганиян М.А., Марянян Д.А., Шимко В.Г. Каталитическая активность оксидов лантаноидов нанесённых γ - Al_2O_3 , в реакции изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды // Химическая промышленность сегодня. 2023. №6. С. 59-66.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ ЭРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ В РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ И ПАРАМИ ВОДЫ

Вораксо Иван Андреевич

аспирант,
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
РФ, г. Москва

Растунова Ирина Леонидовна

д-р техн. наук, доцент,
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
РФ, г. Москва

Чеботов Александр Юрьевич

ассистент,
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
РФ, г. Москва

Шимко Виталий Георгиевич

студент,
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
РФ, г. Москва

Белова Вера Васильевна

д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
РФ, г. Москва

**CATALYTIC ACTIVITY OF OXIDES OF ERBIUM
AND LUTETIUM IN THE REACTION OF ISOTOPE
EXCHANGE BETWEEN CARBON DIOXIDE
AND WATER VAPOR**

Ivan Vorakso

*PhD student,
D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia,
Russia, Moscow*

Irina Rastunova

*Doctor of Technical Science, assistant professor,
D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia,
Russia, Moscow*

Alexander Chebotov

*Assistant,
D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia,
Russia, Moscow*

Vitaliy Shimko

*Student,
D. Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia,
Russia, Moscow*

Vera Belova

*Doctor of Chemical Science,
Leading Researcher,
Kurnakov Institute of General
and Inorganic Chemistry,
Russia, Moscow*

Аннотация. В статье представлены результаты определения каталитической активности синтезированных катализаторов на основе оксидов эрбия и лутетия, нанесённых на носитель – гамма оксид алюминия. Также приведены результаты исследования поверхности полученных

катализаторов методами рентгенофлуоресцентного анализа, сканирующей электронной микроскопии и анализа удельной поверхности и пористости методом низкотемпературной адсорбции азота.

Abstract. The article presents the results of determining the catalytic activity of synthesized catalysts based on oxides of erbium and lutetium deposited on a carrier – gamma aluminium oxide. The results of studying the surface of the obtained catalysts using X-ray fluorescence analysis, scanning electron microscopy, and analysis of specific surface area and porosity using low-temperature nitrogen adsorption are also presented.

Ключевые слова: изотопы; химический изотопный обмен; система вода – углекислый газ; гетерогенный катализ.

Keywords: isotopes; chemical isotope exchange; water – carbon dioxide system; heterogenous catalysis.

Введение

В природе химический элемент кислород встречается в виде смеси трёх стабильных изотопов: с массовыми числами 16 (99,759 ат. %), 17 (0,037 ат. %) и 18 (0,204 ат. %) [1]. В последние годы широкое применение получил самый тяжёлый из них – ^{18}O . Его применяют для синтеза радиофармпрепаратов на основе β^+ -активного изотопа фтора-18 [2,3]. Также кислород-18 используется в качестве изотопной метки во многих областях науки: геологии, биологии, химии и т.д. [1, 4].

Ввиду широкого применения продукции с изменённым по кислороду изотопным составом, задача разделения изотопов кислорода является актуальной. С термодинамической точки зрения перспективной системой для разделения изотопов кислорода является химический изотопный обмен (ХИО) между углекислым газом и водой. Данная система характеризуется практически на порядок большими значениями коэффициента обогащения по сравнению с ректификацией воды под вакуумом [5].

Поиск эффективного гетерогенного катализатора для реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды может обеспечить создание более экономичных установок разделения изотопов кислорода. В настоящее время для реакций с участием углекислого газа широко распространены катализаторы на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), и в прошлых работах были исследованы катализаторы на основе оксидов лантана, церия, празеодима, европия и гадолиния [6]. В данной работе представлено исследование катализаторов на основе оксидов эрбия и лутетия, которое продолжает ряд исследований оксидов РЗЭ.

Методы

Синтез катализаторов осуществлялся методом пропитки носителя водным раствором нитрата эрбия или лутеция с последующим термическим разложением соли на поверхности носителя в атмосфере воздуха. В качестве носителя использовали гранулированный γ - Al_2O_3 производства Hong Kong Chemical Corporation – сферические гранулы диаметром 3-5 мм. Данный тип носителя хорошо себя зарекомендовал в катализе. В результате термического разложения нитратов РЗЭ на поверхности носителя наносится оксид соответствующего металла, а образовавшиеся молекулярный кислород и диоксид азота улетучиваются.

Структура поверхности синтезированных образцов катализаторов была изучена методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и анализа удельной поверхности и пористости методом низкотемпературной адсорбции азота (ASAP) в центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. СЭМ-изображения поверхности образца $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ представлены на рисунке 1, а $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ – на рисунке 2.

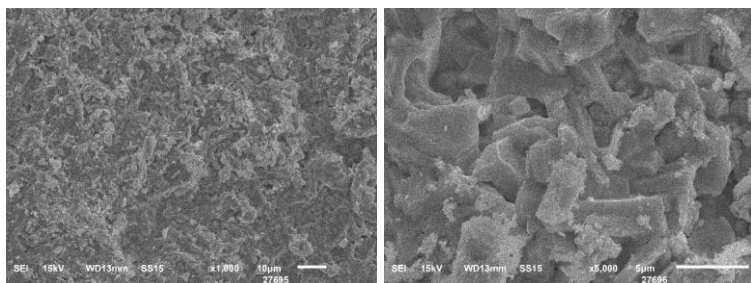


Рисунок 1. СЭМ-изображение поверхности $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

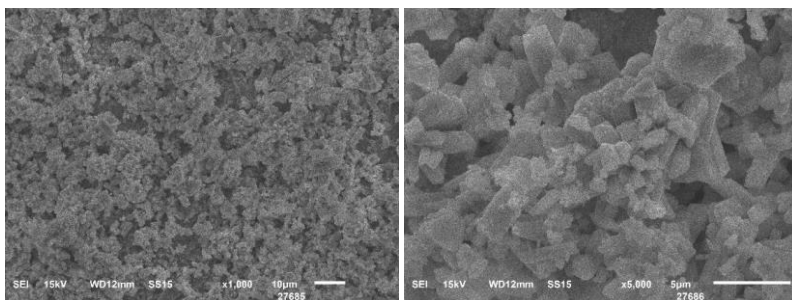


Рисунок 2. СЭМ-изображение поверхности $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

По СЭМ-изображениям виден принципиально разный характер покрытия оксидами РЗЭ поверхности оксида алюминия. Результаты определения химического состава поверхности, а также ее площади и пористости представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики поверхности образцов катализаторов

Характеристика	Катализатор	
	Er ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
Соотношение оксид РЗЭ : оксид алюминия, мол. % : мол. %	61,7 : 38,3	79,3 : 20,7
Удельная поверхность, м ² /г	126	124
Общий объём пор, см ³ /г	0,21	0,22
Средний диаметр пор, нм	7,3	7,3

Несмотря на то, что оксид лютеция лучше закрепился на поверхности носителя (методика приготовления была идентичной) геометрическая структура поверхности обоих образцов оказалась одинаковой.

Результаты

Исследования каталитической активности образцов проводили в динамическом режиме, пропуская реакционную смесь углекислого газа и паров воды через реактор, в который помещался исследуемый катализатор. В экспериментах использовали углекислый газ природного изотопного состава и воду с изотопной меткой ¹⁸O. Изотопный анализ реагентов и продуктов реакции проводили масс-спектрометрическим методом. Обработку экспериментальных данных проводили по уравнению кинетики первого порядка [5], т.к. практически все реакции изотопного обмена описываются этим уравнением:

$$k = \frac{-\ln(1-F)}{\tau}, \quad (1)$$

где k – наблюдаемая константа скорости, с⁻¹; F – степень обмена; τ – время контакта реакционной смеси с катализатором.

Степень обмена рассчитывали, как:

$$F = \frac{x-x_H}{x^*-x_H}, \quad (2)$$

где x^* – концентрация ¹⁸O в углекислом газе, равновесная концентрации ¹⁸O в парах воды, выходящих из каталитического реактора; x –

концентрация ^{18}O в углекислом газе, выходящем из каталитического реактора; x_{H} – концентрация ^{18}O в углекислом газе, входящем в каталитический реактор.

Далее рассчитывали скорость суммарного изотопного обмена (моль/($\text{M}^3 \cdot \text{c}$)):

$$R_{\text{ИО}} = k \cdot \frac{n \cdot m \cdot n_A \cdot n_B}{n \cdot n_A + m \cdot n_B}, \quad (3)$$

где n , m – числа обменивающихся атомов в углекислом газе и воде, соответственно; n_A , n_B – концентрация углекислого газа и водяного пара в реакционной смеси (моль/ M^3).

Эксперименты проводились при температуре 348 К, давлении 0,1 МПа и мольном отношении потоков углекислого газа и паров воды $\lambda=8,2$. В реактор помещалась навеска катализатора объёмом 3 cm^3 . За один эксперимент проводилось 5 отборов проб. Результаты определения активности исследованных в данной работе катализаторов представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Каталитическая активность оксидов эрбия и лютеция, нанесённых на оксид алюминия, в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды

Образец	Температура в реакторе, $T_{\text{p-p}}$, К	Степень обмена F	Наблюдаемая константа скорости k , c^{-1}	Скорость изотопного обмена $R_{\text{ио}}$, моль/($\text{M}^3 \cdot \text{c}$)
$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	348	0,179	$0,771 \pm 0,063$	$4,72 \pm 0,38$
$\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$		0,140	$0,597 \pm 0,040$	$3,66 \pm 0,25$

Оксид эрбия, нанесённый на оксид алюминия, проявляет немного большую каталитическую активность по сравнению с образцом $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Близкие к полученным в данной работе значения каталитической были получены ранее для образцов на основе оксидов лантана и церия [6]. Абсолютные значения наблюдаемой константы скорости не велики, однако оксиды эрбия и лютеция можно рассматривать в будущем для синтеза высокоэффективных катализаторов изотопного обмена между углекислым газом и парами воды сложного состава.

Благодарность: Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет 2030».

Список литературы:

1. Изотопы: свойства, получение, применение. Под ред. В.Ю. Баранова. // М.: ИздАТ, 2000, 704 с.
2. Stokke Caroline, Nørgaard Jakob Nordberg, Feiring Phillips Hilde, Sherwani Alexander, Nuruddin Syed, Connelly James, Schjesvold Fredrik, Revheim Mona-Elisabeth. Comparison of [¹⁸F]Fluciclovine and [¹⁸F]FDG PET/CT in newly diagnosed multiple myeloma patients // *Molecular Imaging And Biology*. 2022. Vol. 24. No. 5. P. 842-851.
3. Тулин П.Е., Долгушин М.Б., Оджарова А.А., Меньков М.А., Медведева Б.М., Ширяев С.В., Патютко Ю.И., Долгушин Б.И. КТ-перфузия и ПЭТ с ¹⁸F-ФГД и ¹⁸F-ФХ в комплексной диагностике гепатоцеллюлярного рака // *Лучевая Диагностика и Терапия*. 2015. № 3(6). С. 59-69.
4. Li X., Cournoyer J.J., Lin C., O'Connor P.B. Use of ¹⁸O labels to monitor deamidation during protein and peptide sample processing // *Journal Of The American Society For Mass Spectrometry*. 2008. Vol. 19. No. 6. P. 855-864. DOI: 10.1016/j.jasms.2008.02.011
5. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. // М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
6. Вораксо И.А., Растунова И.Л., Чеботов А.Ю., Вартанян М.А., Марьян Д.А., Шимко В.Г. Каталитическая активность оксидов лантаноидов нанесённых γ -Al₂O₃, в реакции изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды // *Химическая промышленность сегодня*. 2023. №6. С. 59-66.

1.3. РАДИОХИМИЯ

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНОИДОВ И ЛАНТАНОИДОВ N-ДИФЕНИЛФОСФОРИЛ-N'-Н-ОКТИЛМОЧЕВИНОЙ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Сафиулина Алфия Минеровна

канд. хим. наук, доцент,
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, РХТУ им. Д.И. Менделеева,
РФ, г. Москва

Бояринцев Александр Валентинович

канд. хим. наук, доцент,
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева – РХТУ им. Д.И. Менделеева,
РФ, г. Москва

Горюнов Евгений Иосифович

старший научный сотрудник,
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН – ИНЭОС РАН
им. А.Н. Несмеянова,
РФ, г. Москва

Горюнова Ирина Борисовна

старший научный сотрудник,
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН – ИНЭОС РАН
им. А.Н. Несмеянова,
РФ, г. Москва

EXTRACTION OF ACTINIDES AND LANTHANIDES N-DIPHENYLPHOSPHORYL-N'-N-OCTYLUREA FROM MULTICOMPONENT NITRIC ACID SOLUTIONS

Alfiya Safiulina

*Candidate of chemical sciences,
associate Professor in Mendeleev University
of Chemical Technology of Russia – MUCTR,
Russia, Moscow*

Aleksandr Boyarintsev

*Candidate of chemical sciences,
associate Professor in Mendeleev
University of Chemical Technology
of Russia – MUCTR,
Russia, Moscow*

Evgenii Goryunov

*Senior researcher
of Nesmeyanov Institute of Organoelement
Compounds of RAS – INEOS RAS,
Russia, Moscow*

Goryunova Irina Borisovna

*Senior researcher
of Nesmeyanov Institute of Organoelement
Compounds of RAS – INEOS RAS,
Russia, Moscow*

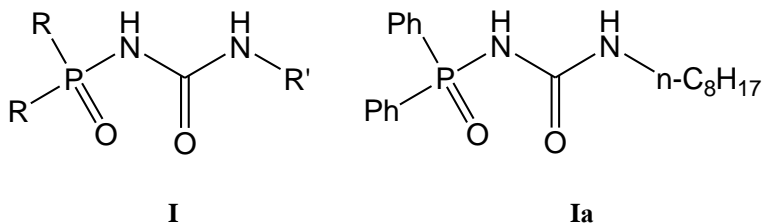
Аннотация. Продемонстрирована возможность использования N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевины для эффективного экстракционного разделения актиноидов и лантаноидов из растворов переработки ОЯТ. Предложена принципиальная технологическая схема.

Abstract. The possibility of using N-diphenylphosphoryl-N'-n-octylurea for the effective extraction separation of actinides and lanthanides from SNF reprocessing solutions has been demonstrated. A basic technological scheme is proposed.

Ключевые слова: экстракция; нейтральные фосфорорганические соединения; фосфорилмочевины; актиноиды; лантаноиды.

Keywords: extraction; neutral organophosphorus compounds; phosphorylureas; actinides; lanthanides.

Проведение многолетних систематических исследований в области экстракции актиноидов и лантаноидов дает основание полагать, что наиболее эффективными и избирательными экстрагентами являются фосфорорганические соединения (ФОС) [1]. Ранее было установлено, что N-(диорганилфосфорил)мочевины $R_2P(O)NHC(O)NHR'$ (**I**), преимущественно N-дифенилфосфорилмочевины (**Ia**, $R = Ph$), обладают высокой экстракционной способностью к *f*-элементам из азотнокислых растворов в широком диапазоне концентраций [2-4]. На экстракционную способность фосфорилмочевин оказывает влияние также и природа заместителей у терминального атома азота. Были исследованы N-(дифенилфосфорил)-N'-*n*-алкил(C_6-C_{10})мочевины $Ph_2P(O)NHC(O)NHC_nH_{2n+1}$ ($n = 6-10$) и показано, что наибольшей экстракционной способностью к *f*-элементам обладает N'-*n*-октильное производное (**Ia**) [2].



Для подтверждения эффективности экстракции *f*-элементов фосфорилмочевинами из многокомпонентных растворов была исследована возможность извлечения $^{154,155}\text{Eu(III)}$ 0,1 М раствором N-дифенилфосфорил-N'-*n*-октилмочевины в хлороформе в присутствии солей ряда металлов из 3 М HNO_3 с использованием радиометрического метода анализа. Установлено, что концентрации, при которых эти металлы не мешают извлечению $^{154,155}\text{Eu}^{3+}$ в органическую фазу, составляют для железа(III) до 0,04 М, для алюминия, никеля(II), хрома(III) до 0,1 М, для кальция и магния до 1 М. При этом в присутствии вышеуказанных элементов степень извлечения европия(III) составляет 98%. Далее исследовали экстракцию U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III) и Eu(III) 0,05 М раствором N-дифенилфосфорил-N'-*n*-октилмочевины в хлороформе из модельного азотнокислого раствора (2,5 М) в присутствии примесных элементов с использованием метода ИСП-МС при анализе фаз (рисунок 1).



Рисунок 1. Экстракция U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III) и Eu(III) 0,05 М раствором N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевины в хлороформе из модельного азотнокислого раствора (2,5 М) в присутствии примесных элементов

При использовании N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевины солеобразующие элементы извлекаются незначительно, в то время как U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III) и Eu(III) в присутствии этих элементов экстрагируются практически полностью, что подтверждает высокую эффективность фосфорилмочевины N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевины.

Реэкстракция. Важным этапом схемы выделения радиоактивных элементов является их реэкстракция. Показано, что в случае N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевины полная реэкстракция U(VI), Th(IV), Am(III) и Eu(III) достигается в одну стадию действием 10 % раствором гидрокарбоната аммония или 0,2 % раствором оксипропиленбисфосфоновой кислоты при отношении объемов фаз 1:1 за 3 мин.

Наряду с вышеописанным способом, реэкстракция U(VI), Th(IV) и Eu(III), может быть осуществлена растворами HNO₃ до ≤ 1 М (рисунок 2). Для полного извлечения металлов, экстрагированных в органическую фазу, если отсутствует задача их разделения, достаточно проконтактировать нагруженную органическую фазу с 0,1 М раствором азотной кислоты. В случае реализации процесса фракционирования в многостадийном динамическом режиме при реэкстракции оптимальным является применение 0,5 М раствора азотной кислоты. В этом случае удастся извлечь примерно 26 % U(VI) и 71 % Eu(III), а также около 67 % Th(IV), что подтверждает возможность фракционирования f-элементов на стадии реэкстракции.

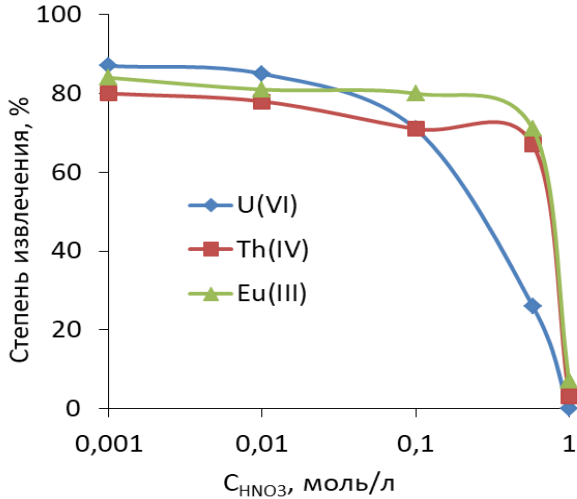


Рисунок 2. Резэкстракция U(VI), Th(IV) и Eu(III) из нагруженной органической фазы после экстракции лигандом 10 растворами азотной кислоты разной концентрации. Условия экстракции – $C_{орг}(10)=0,05$ М в $CHCl_3$, $C_{вод}(HNO_3) = 2,5$ М, $C_{исх}(M) = 1$ мМ

На основании проведенных исследований предложена схема экстракционного группового фракционирования элементов. Схема включает три этапа: экстракция, промывка, резэкстракция, с выделением фракции солеобразующих элементов на стадии экстракции, продукта трехвалентных лантаноидов на стадии промывки и при резэкстракции получаем продукт, содержащий актиноиды (рисунок 3).

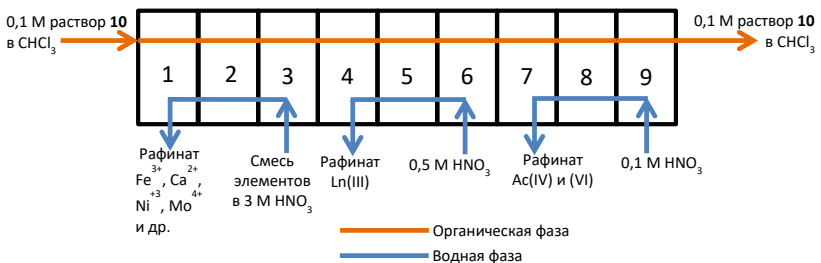


Рисунок 3. Схема экстракционного группового фракционирования элементов

Список литературы:

1. Розен А.М., Крупнов Б.В. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения. // Успехи химии. 1996. Т.65. №11. С.1052-1079.
2. Тананаев И.Г., Летушов А.А., Сафиулина А.М., Горюнова И.Б., Баулина Т.В., Моргалюк В.П., Горюнов Е.И., Грибов Л.А., Нифантьев Э.Е., Мясоедов Б.Ф. Стратегия поиска новых высокоэффективных фосфорорганических экстрагентов для концентрирования радионуклидов. // Доклады академии наук. 2008. Т. 422. №. 6. С. 762-766.
3. Горюнов Е.И., Шипов А.Э., Горюнова И.Б., Генкина Г.К., Петровский П.В., Борисова А.О., Сафиулина А.М., Тананаев И.Г., Нифантьев Э.Е., Мясоедов Б.Ф. N-дифенилфосфорилмочевины на основе эфиров природных α -аминокислот: «one-pot» – синтез и экстракционные свойства. // Доклады академии наук. 2011. Т. 438. №. 4. С. 480-484.
4. Safiulina A.M., Goryunov E.I., Letyushov A.A., Goryunova I.B., Smirnova S.A., Ginzburg A.G., Tananaev I.G., Nifant'ev E.E., Myasoedov B.F. Effect of anomalous aryl strengthening in the series of N-phosphorylureas. // Mendeleev Communications. 2009. Т. 19. P. 263-265.

**НАУЧНЫЙ ФОРУМ:
МЕДИЦИНА, БИОЛОГИЯ И ХИМИЯ**

*Сборник статей по материалам LXIII международной
научно-практической конференции*

№ 8 (63)
Декабрь 2023 г.

В авторской редакции

Подписано в печать 21.12.23. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,875. Тираж 550 экз.

Издательство «МЦНО»
123098, г. Москва, ул. Маршала Василевского, дом 5, корпус 1, к. 74
E-mail: med@nauchforum.ru

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного
оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 1

16+



НАУЧНЫЙ
ФОРУМ
nauchforum.ru