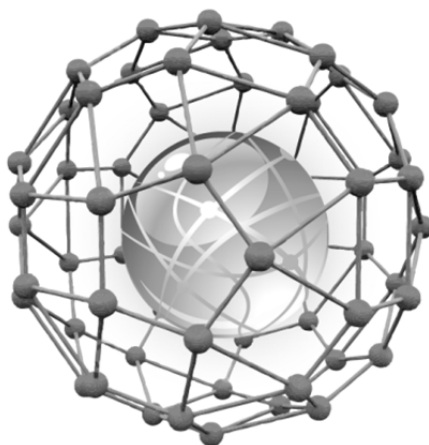


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.

Том 1



Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015

Исследование выполнено в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (проект 1491)

Список литературы

1. Серова В.Н. Полимерные оптические материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 384 с.
2. Еремина Н.С. Люминесцентные свойства композиции люминофор АWB-3 – полиметакрилат для светодиодов белого свечения / Н. С. Еремина, Г. М. Мокроусов // Изв. Вузов. Физика. 2014. Т. 57, №7/2. С. 43–45.
3. Varney C. R. On the optical properties of undoped and rare-earth-doped yttrium aluminium garnet single crystals / C.R. Varney , D.T. Mackay, S.M. Reda, F.A. Selim // Journal of Physics D: Applied physics Phys. 2012. Vol. 45. P. 1–6.
4. Dorenbos P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds // Journal of Luminescence. 2000. Vol. 91. P. 155–176.

References

1. Serova V.N. Polimernye opticheskie materialy. SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii, 2011. 384 s.
2. Eremina N.S. Lyuminescentnye svoystva kompozicii lyuminofor AWB-3 - polimetakrilat dlya svetodiodov belogo svecheniya / N. S. Eremina, G. M. Mokrousov // Izv. Vuzov. Fizika. 2014. T. 57, №7/2. S. 43–45.
3. Varney C. R. On the optical properties of undoped and rare-earth-doped yttrium aluminium garnet single crystals / C.R. Varney , D.T. Mackay, S.M. Reda, F.A. Selim // Journal of Physics D: Applied physics Phys. 2012. Vol. 45. P. 1–6.
4. Dorenbos P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds // Journal of Luminescence. 2000. Vol. 91. P. 155–176.

УДК 546.05

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИАПАТИТА И ЕГО БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Жук Илья Вячеславович, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36,
E-mail: zhukiv1993@mail.ru

Рассказова Людмила Алексеевна, аспирант кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: ly_2207@mail.ru

Коротченко Наталья Михайловна, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: korotch@mail.ru

Гидроксиапатит (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ проявляет свойства уникальной биологической совместимости, а также активно стимулирует образование новой костной ткани и является одним из важнейших компонентов биоматериалов, применяющихся в качестве костных заменителей в восстановительной медицине. ГА вследствие его высокой биосовместимости и остеокондуктивности, легко поглощает белки, аминокислоты и другие вещества, которые в свою очередь способствуют адсорбции и колонизации бактерий. Для предотвращения бактериального роста на поверхности ГА в его структуру вводят ионы Ag^+ , обладающие бактерицидными свойствами. Поэтому, целью работы является исследование влияния ионов серебра на физико-химические свойства ГА и его биологическую активность. Проведено сравнение свойств серебромодифицированного ГА (AgГА), полученного жидкофазным методом в условиях СВЧ-воздействия, со свойствами немодифицированного синтетического ГА и ГА, модифицированного другими ионами (Mn^{2+} , Mg^{2+} , SiO_4^{4-}). Химическим методом по данным трилонометрического титрования ионов кальция в насыщенных при 20 °С растворах определена растворимость ($\text{C}_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^3$, моль/л) полученных порошков серебро-, магний-(MgГА), марганец-(MnГА), кремниймодифицированного гидроксиапатита (SiГА). Для исследования биологической активности полученных образцов AgГА , MgГА , MnГА , SiГА проведена серия опытов по формированию кальций-фосфатного слоя на поверхности этих образцов из SBF-раствора при $T = 37$ °С в течение 28 дней. Электронные спектры образцов, снятые по окончании каждых 7 суток эксперимента, свидетельствуют о

формировании кальций-фосфатного (КФ) слоя на образцах, кинетика которого представлена в виде зависимости кумулятивной концентрации ионов кальция и магния от времени; наибольшая скорость формирования КФ слоя характерна для AgГА.

Ключевые слова: гидроксиапатит, катионы серебра, серебромодифицированный, СВЧ-синтез, кальций-фосфаты, биоактивность.

EFFECT OF SILVER IONS ON THE PHYSICOCEMICAL PROPERTIES OF HIDROXYAPATITE AND ITS BIOLOGICAL ACTIVITY

Ilya V. Zhuk, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: zhukiv1993@mail.ru

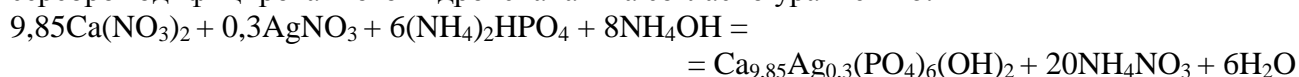
Lydmila A. Rasskazova, postgraduate student of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: ly_2207@mail.ru

Natalya M. Korotchenko, Ph.D., Associate Professor of Department of Inorganic Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: korotch@mail.ru

Hydroxyapatite (HA) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ exhibits unique properties of biocompatibility and actively stimulates the formation of new bone. It is one of the most important compound of biomaterials which is increasingly being used as bone substitute in regenerative medicine. HA due to its high biocompatibility and osteoconductivity, easily absorbs proteins, amino acids and other substances, which in their turn contribute to adsorption and bacteria colonization. To prevent bacterial growth on the surface, Ag^+ ions, possessing bactericidal properties, are injected into the structure of HA. Therefore, the aim of this work is to study the effect of silver ions on the physicochemical properties of HA and its biological activity. The properties of the silver modified HA (AgHA) obtained by the liquid phase method in the microwave exposure were compared with the properties of the synthetic unmodified HA and HA modified by other ions (Mn^{2+} , Mg^{2+} , SiO_4^{4-}). By means of chemical method according to trilonometric titration of calcium ions in saturated solutions solubility ($C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^3 \text{ mol/l}$) of powders silver-, magnesium-(MgHA), manganese-(MnHA) silicate modified hydroxyapatite (SiHA), obtained by the use of microwave synthesis, is determined. For investigation of biological activity of the obtained samples AgHA, MgHA, MnHA, SiHA a series of experiments on the formation of the calcium phosphate layer on the surface of these samples of SBF-solution was carried out for 28 days. Electronic spectra of samples, taken at the end of every 7 days of the experiment, indicate the formation of calcium phosphate (CP) layer on the samples, the kinetics of which is shown as a dependence of cumulative concentrations of calcium and magnesium ions on time; the highest rate of formation of the CP layer is typical of AgHA.

Keywords: hydroxyapatite, silver cations, silver modified, microwave synthesis, calcium phosphate, bioactivity.

В работе проведён жидкофазный синтез под воздействием СВЧ-излучения серебромодифицированного гидроксиапатита согласно уравнению:



Применение микроволновой (СВЧ) обработки, как способа воздействия на физико-химические процессы в растворе, в последнее время становится все более распространенным.

Нами установлено [1], что применение микроволнового излучения в ходе синтеза гидроксиапатита значительно ускоряет процесс, а также является менее затратным с экономической точки зрения.

Во время синтеза растворы исходных реагентов в стехиометрических соотношениях быстро смешивали и сразу подвергали воздействию микроволнового излучения с определённой мощностью в течение нескольких минут. Выпавший из раствора осадок отстаивали в течение 2 суток, отфильтровывали и сушили в печи при температуре 90 °С в течение 15 часов [2].

Химическим методом по данным трилометрического определения ионов кальция в присутствии эриохрома черного Т в качестве индикатора в насыщенных водных растворах определены значения растворимости ($C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^3$, моль/л) полученных СВЧ-синтезом как непрокаленных порошков ГА, AgГА, MgГА, SiГА, MnГА, так и прокаленных при 450 °С.

Растворимость непрокаленного AgГА по сравнению с остальными образцами является самой низкой (табл.). При прокаливании образцов их растворимость уменьшается, в то время как у AgГА она увеличивается.

Для исследования биологической активности полученных прокаленных образцов модифицированного гидроксиапатита (AgГА, MgГА, SiГА, MnГА) проведена серия опытов по формированию кальций-фосфатного слоя из SBF-раствора в течение 28 дней при $T = 37^\circ \text{C}$ [3]. Из кинетических кривых (рис. 1) видно, что на поверхности AgГА адсорбция ионов кальция и магния идет быстрее, о чем свидетельствует высокая кумулятивная суммарная (ионов кальция и магния) концентрация адсорбированных на поверхности образцов ионов и высокая скорость процесса, оцененная по наклону кривой. Кинетические кривые для SiГА, MnГА, MgГА практически совпадают вследствие того, что природа ионов Mn^{2+} , Mg^{2+} , SiO_4^{4-} не влияет на формирование кальций-фосфатного слоя.

Значения растворимости в воде порошков ГА, AgГА, MgГА, SiГА, MnГА при $T = 25^\circ \text{C}$, $\text{pH} 7$, $I = 0.1$

Образец	$C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 10^3$, моль/л	
	Непрокаленный	Прокаленный при $T = 450^\circ \text{C}$
ГА	$1,59 \pm 0,03$	$1,35 \pm 0,12$
SiГА ($x = 0,33$)	$2,71 \pm 0,11$	$1,45 \pm 0,05$
AgГА ($x = 0,3$)	$1,26 \pm 0,08$	$1,67 \pm 0,03$
MnГА ($x = 0,12$)	$1,53 \pm 0,03$	$1,28 \pm 0,05$
MgГА ($x = 0,25$)	$2,04 \pm 0,07$	$1,02 \pm 0,09$

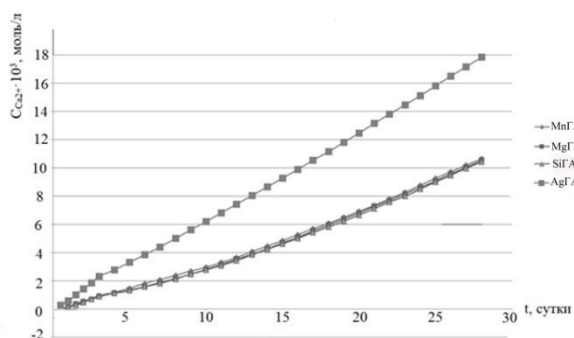


Рис. 1. Кумулятивные кривые накопления ионов кальция и магния на поверхности образцов ГА, AgГА, MgГА, SiГА, MnГА

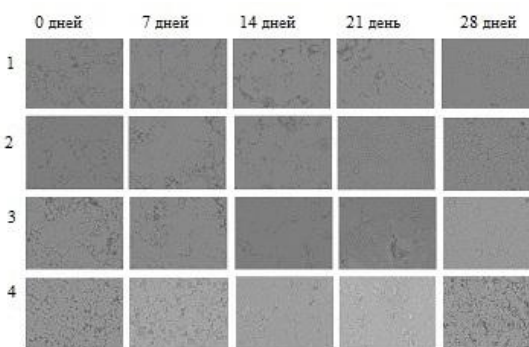


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности образцов. Увеличение 3000.

Динамика роста кальций-фосфатного слоя:
1 – SiГА, 2 – MnГА, 3 – MgГА, 4 – AgГА

Из полученных СЭМ-изображений (рис. 2) видно, что формирование кальций-фосфатного слоя происходит на всех образцах модифицированного ГА уже через 7 суток выдерживания их в SBF-растворе.

Выводы:

1) методом жидкофазного осаждения с использованием микроволнового излучения с последующим прокаливанием получен серебримодифицированный гидроксиапатит (AgГА); для него определена растворимость в воде при 20°C и оценена его биологическая активность. Проведен сравнительный анализ результатов исследований для AgГА с образцами ГА, модифицированного другими ионами.

2) установлено, что на поверхности AgГА адсорбция ионов кальция и магния идет быстрее, что говорит о более высокой активности AgГА по сравнению с другими образцами при формировании кальций-фосфатного слоя на их поверхности.

3) формирование кальций-фосфатного слоя на поверхности AgГА происходит уже через 7 суток выдерживания в SBF-растворе.

Список литературы

1. Пат. 2507151 Российская Федерация, C01 B25/32, H05 B6/64, C01 B33/00 способ получения кремниймодифицированного гидроксипатита с использованием СВЧ-излучения / Коротченко Н.М., Рассказова Л.А.; заявитель и патентообладатель НИ ТГУ – опубл. 20.02.14, Бюл. № 20 (II ч.). 2 с.
2. Баринов С.М., Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М.Баринов, В.С. Комлев М.: Наука, 2005. 204 с.
3. Kokubo T., How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? / T. Kokubo, H. Takadama // Biomaterials. 2006. Vol. 27, Is. 15. P. 2097-2915.
- 4.

References

1. Pat. 2507151 Rossiiskaya Federatsiya, C01 B25/32, H05 B6/64, C01 B33/00 sposob polucheniya kremniimodifichirovannogo gidroksiyapatita s ispol'zovaniem SVCH-izlucheniya/ Korotchenko N.M., Rasskazova L.A.; zayavitel' i patentoobladatel' NI TGU – opubl. 20.02.14, Byl. № 20 (II ch.). 2 s.
2. Barinov S.M., Biokeramika na osnove fosfatov kal'chiya / S.M. Barinov, V.S. Komlev M.: Nauka, 2005. 204 s.
3. Kokubo T., How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? / T. Kokubo, H. Takadama // Biomaterials. 2006. Vol. 27, Is. 15. P. 2097-2915.

УДК 665.656.2;622.361.16

Pt-КАТАЛИЗАТОРЫ НА ПИЛЛАРИРОВАННОМ АЛЮМИНИЕМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В ЖЕЛЕЗНОЙ ФОРМЕ В ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ n - ГЕКСАНА

Закарина Нэлли Аскарровна, д-р хим. наук, профессор зав. лабораторией катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Лаборатория катализаторов нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

Волкова Лидия Диодоровна, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Лаборатория катализаторов нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
E-mail: volkova_ld@rambler.ru

Айтуганова Шолпан Жумакановна, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории катализаторов нефтепереработки, Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Лаборатория катализаторов нефтепереработки, 050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
E-mail: sh.aitugan@mail.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью снижения расхода благородных металлов в составе бифункциональных катализаторов изомеризации n-алканов с использованием в качестве носителя пилларированного алюминием монтмориллонита в железной форме.

Цель работы: заключалась в определении активности низкопроцентных платиновых катализаторов, нанесенных на пилларированный алюминием монтмориллонит в железной форме в изомеризации n-гексана и отыскание корреляций активности с физико-химическими характеристиками катализаторов.

Методы исследования: БЭТ, ТПД аммиака, хроматография.

Результаты: приготовлены 0,05; 0,1 и 0,35 % Pt-катализаторы на носителе – пилларированном алюминием монтмориллоните в железной форме. Определены кислотные и текстурные характеристики контактов. Показаны высокая активность и селективность низкопроцентных Pt-катализаторов нанесенных на столбчатый монтмориллонит, и образование значительных количеств 2,2-диметилбутана.

Ключевые слова: изомеризация, n-гексан, катализатор, пилларированные алюминием монтмориллониты, 2,2-диметилбутан.