

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202300065 (13) A1

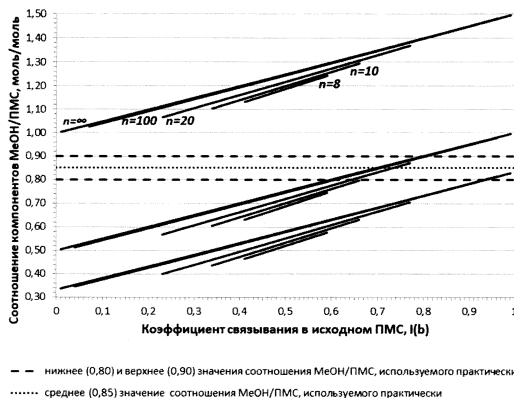
## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.06.18(22) Дата подачи заявки  
2023.11.02(51) Int. Cl. C01B 33/155 (2006.01)  
C08G 77/04 (2006.01)  
C08G 77/06 (2006.01)  
C08G 77/16 (2006.01)  
B01J 20/26 (2006.01)

## (54) ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНА ПОЛИГИДРАТ, ОБЛАДАЮЩИЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СВОЙСТВАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КАПСУЛЫ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И СОДЕРЖАЩИЙ ЕГО СОРБЕНТ

(71) Заявитель:  
БИОЛАЙН ФАРМАСЬЮТИКАЛС  
АГ (СН)(72) Изобретатель:  
Мартыненко Александр Михайлович  
(CZ), Кадничанский Эмиль  
Геннадьевич, Бадаев Сергей  
Валентинович (RU)(74) Представитель:  
Курапов Г.П., Чалушкина Е.А. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения сорбента, обладающего селективными свойствами, и в частности - к способу получения полиметилсилоксана полигидрата (гидрогеля метилкремниевой кислоты), используемого в химии, медицине, ветеринарии. Согласно способу проводят поликонденсацию кислотой раствора метасила, который получают смешиванием при температурах выше 90°C в соотношении 0,84-1,00 моль, а в лучшем варианте реализации изобретения - в диапазоне 0,84-0,90 моль щелочи на 1 моль полиметилсилоксана, содержащегося в метилсилантриоле, с добавлением электролита в количестве 0,025-0,1 моль на 1 моль щелочи. Полученный полиметилсилоксана полигидрат обладает супрамолекулярными свойствами молекулярной капсулы.



A1

202300065

202300065

A1

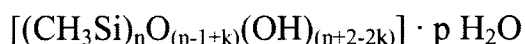
## ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНА ПОЛИГИДРАТ, ОБЛАДАЮЩИЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СВОЙСТВАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КАПСУЛЫ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И СОДЕРЖАЩИЙ ЕГО СОРБЕНТ

Изобретение относится к способу получения сорбента, обладающего супрамолекулярными свойствами молекулярной капсулы, и в частности – к способу получения полиметилсилоксана полигидрата (гидрогеля метилкремниевой кислоты), используемого в химии, медицине, ветеринарии.

### Уровень техники

Известно получение полиметилсилоксана полигидрата (далее ПМСПГ) из раствора метилсилантриола (Methylsilanetriol, CAS 2445-53-6, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/61844>) в щелочи (гидроксид калия или натрия).

В свою очередь, метилсилантриол является продуктом гидролиза метилтрихлорсилана (Methyltrichlorosilane, CAS 75-79-6, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6399>) и представляет собой гранулированное вещество полимерной природы с содержанием воды 40-60% и с химической брутто-формулой:



где  $n$  - количество звеньев

$k$  - коэффициент ветвления, определяющий степень сшивки или ветвления

$$0 \leq k \leq \frac{n+2-(n \bmod 2)}{2}$$

где  $\bmod$  - математическая функция, возвращающая остаток от деления одного числа на другое

$p$  - внешняя, т.е. несвязанная химически, вода

$n : (n/2 - k + 1 + p) = 1 : (2,5 \div 5,6)$ .

Как видно по брутто-формуле метилсилантриола, он относится к классу полиметилсилоксанов, и далее по тексту вместо термина “метилсилантриол (в пересчете на сухое вещество)” будет употребляться более точный термин “полиметилсилоксан” (ПМС) или “полиметилсилоксан, который содержится в метилсилантриоле”.

Свойства и способы получения полиметилсилоксанов описаны в различной литературе. Так, подробные сведения о синтезе и свойствах кремнийорганических соединений, включая полиметилсилоксаны, содержатся в источнике информации R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications, Springer Science & Business Media, 2013, 768 p. Широкий обзор принципов и механизмов образования материалов по золь-гель методу, способы

синтеза, характеристики и свойства приведены в источнике информации Sakka S. Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Kluwer Academic Publishers, 2005, 1986 p.

Сведения о природе силоксановой связи и ее влиянии на физические свойства соединений, а также рассмотрение процессов поликонденсации силанолов и силоксанолов содержатся в источнике информации Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь, Новосибирск, Наука, 1976, 413 с.

Кроме упоминания в литературе способов получения полиметилсилоксанов, авторы ряда патентов открывают и описывают некоторые особые свойства полиметилсилоксанов в форме полигидрата. Так, в патенте RU 2761627 C1, 01.12.2020 содержится информация о способе получения ПМСПГ из метилсиликоната натрия и соляной кислоты. Характеристики используемых реактивов: для раствора метилсиликоната натрия - плотность 1,2–1,3 г/см<sup>3</sup>; для раствора соляной кислоты – концентрация 12,0–14,0 %. Авторы измельчали образованный гель и потом проводили его отмывку до нейтральной кислотности. Как результат, в формуле изобретения делается акцент на высокую адсорбционную активность продукта.

В патенте RU 2111979 C1, 11.03.1994 содержится информация о способе получения гидрогеля метилкремниевой кислоты из метилсиликоната натрия или калия и сильной кислоты (соляной или серной согласно формуле изобретения). Авторами для растворов метилсиликоната натрия и калия приведены характеристики количественного содержания (1,75-2,30 моль/л).

Получение высокодисперсного и гидрофобного порошка гидрогеля метилкремниевой кислоты путем смешивания метилсиликоната натрия с уксусной кислотой описана в авторском свидетельстве SU 137113, 19.08.1960. Авторы называют продукт термином “кремнезем”, но химическая формула конечного соединения подобна ПМСПГ. Характеристики раствора метилсиликоната натрия: концентрация 12,5 %.

Указанные технические решения допускают также содержание различных полезных химических и/или биологических добавок, однако рассмотренные технические решения направлены в первую очередь на получение продукта с высокими адсорбционными свойствами, а вносимые добавки не оказывают существенного влияния на улучшение сорбционных свойств получаемого продукта.

Новые возможности использования свойств гидрогеля метилкремниевой кислоты раскрыты в патенте UA 115857 C2, 30.08.2017, где описан способ получения гидрогеля метилкремниевой кислоты, который обладает супрамолекулярными свойствами. Поликонденсация растворов метилсиликоната проводилась с использованием газообразных кислых агентов. Конечное свойство продукта было открыто впервые, однако способ

получения сложен в реализации, требует особого оборудования, и работы проводятся при повышенных давлениях.

В качестве прототипа рассматриваемого технического решения выбрано изобретение по патенту RU 2293744 С1, 22.12.2005. В данном патенте приведено обоснование химической формулы конечного продукта полиметилсилоксана полигидрата, но в нем не рассматриваются вопросы, касающиеся состава исходного щелочного раствора диоксиметилкремниевокислого натрия, указывается наличие лишь одного вещества в составе этого раствора, приводится узкий диапазон содержания воды только лишь для гелевидной формы вещества. Кроме того, в патенте не рассматривается возможность придания продукту супрамолекулярных свойств.

Следует отметить, что все приведенные выше технические решения не уделяют должного внимания проблеме качественного состава метилсиликоната натрия или оригинального раствора метасила, что приводит к образованию низкомолекулярных фракций в процессе поликонденсации, которые влияют на свойства получаемого продукта, снижая его чистоту, т.е. его качество, затрудняют протекание реакций замещения и уменьшают выход получаемого продукта.

### **Сущность изобретения**

Техническими задачами, решаемыми предлагаемым изобретением, является получение полиметилсилоксана полигидрата обладающего супрамолекулярными свойствами молекулярной капсулы, а также увеличение выхода и повышение чистоты получаемого продукта.

Решение указанных задач обеспечивается тем, что в заявленном способе получения полиметилсилоксана полигидрата, обладающего супрамолекулярными свойствами молекулярной капсулы, подвергают поликонденсации кислотой раствор метасила, который получают смешиванием при температурах выше 90 °С в соотношении 0,84–0,9 моль щелочи на 1 моль полиметилсилоксана, содержащегося в метилсилантриоле, и добавлением электролита в количестве 0,025–0,1 моль на каждый моль щелочи.

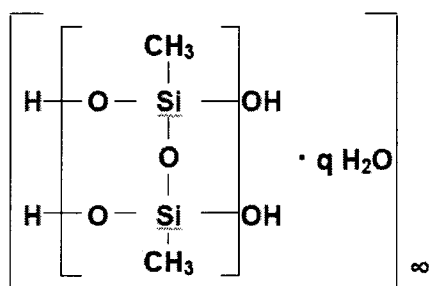
В качестве электролита используют лития, или натрия, или калия, или аммония хлорид, или бромид, или йодид, или нитрат, или нитрит, или карбонат, или сульфат, или сульфит, или ацетат, или оксалат, или сукцинат, или формиат, или цитрат, или смеси перечисленных солей.

Электролит способствует развитию супрамолекулярных свойств у вещества, а также изменению диапазона n.

Авторы выделяют важность добавления электролитов (хлоридов, сульфатов или карбонатов натрия или калия) к раствору метилсилантриола в щелочи. Это приводит к образованию полиметилсилоксана полигидрата (ПМСПГ) с супрамолекулярными свойствами молекулярной капсулы, что представляет новые направления в области свойств материалов. Именно добавление электролитов оказывает влияние на возникновение супрамолекулярных характеристик и свойств ПМСПГ.

В качестве щелочи используют натрия или калия гидроксид.

Полиметилсилоксана полигидрат, обладающий супрамолекулярными свойствами, имеет структурную химическую формулу:



Полученный ПМСПГ обладает сорбционной способностью, что делает его полезным сорбентом. Структура ПМСПГ описывается как димер переменного состава с полигидратной оболочкой.

Изменение химической формулы полиметилсилоксана полигидрата и его свойств произошло за счет изменения диапазона  $n$ .

#### Краткое описание графических материалов

Фиг. 1 - Области образования  $m$ -меров ( $1 \leq m \leq 3$ ) при растворении метилсилантриола в щелочи,

где: нижний набор линий для ( $8 \leq n \leq \infty$ ) - 3-меры  
 средний - димеры  
 верхний - мономеры.

#### Подробное описание осуществления изобретения

Авторы настоящего изобретения произвели детализацию химической формулы полиметилсилоксана полигидрата за счет подтверждения состава раствора метасила, содержащего набор димерных производных силоксанолатов; расширили диапазон содержания воды для гелевидной формы вещества; определили диапазоны содержания воды для пастоподобной и суспензионной форм вещества. За счет добавления растворов электролитов к раствору метасила, авторы настоящего изобретения получили конечное соединение с уникальными супрамолекулярными свойствами молекулярной капсулы.

Для оценки полноты ветвления полимеров наряду с коэффициентом степени сшивки или ветвления ( $k$ ) удобно использовать нормированный коэффициент связывания ( $I(b)$  - index binding), значения которого находятся в диапазоне от 0 (0 %) до 1 (100 %), что соответствует линейной структуре полимера при  $I(b) = 0$  и полностью сконденсированной структуре при  $I(b) = 1$ .

Взаимосвязь коэффициентов  $I(b)$ ,  $k$  и  $k(\max)$  определяется соотношениями:

$$I_b = \frac{k}{k(\max)}; \quad k(\max) = \frac{n + 2 - (n \bmod 2)}{2}$$

В процессе получения раствора полиметилсилоксана в щелочи (условное обозначение щелочи - MeOH) взаимодействия описываются следующими стадиями:

стадия 1 - расшивка ветвлений молекулы путем разрыва внутримолекулярных силоксановых связей под воздействием щелочи:

стадия 2 - разрыв силоксановых связей больших молекул с образованием молекул меньшего размера:

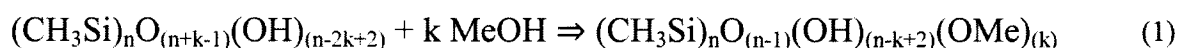
стадия 3 - замещение гидроксогрупп катионом щелочного металла с образованием OMe-групп.

Рассмотрим детально каждую стадию.

Следует отметить, что в приведенных ниже уравнениях реакций в химических формулах соединений не указана вода, так как в этих реакциях она химически не взаимодействует.

#### Стадия 1

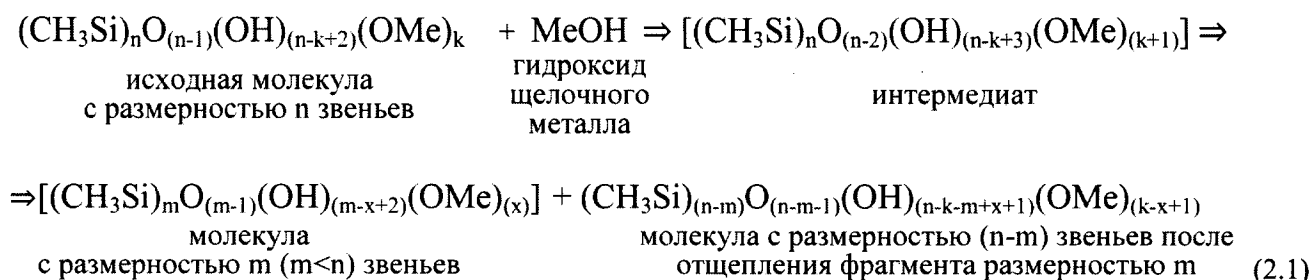
Уравнение химической реакции на стадии:



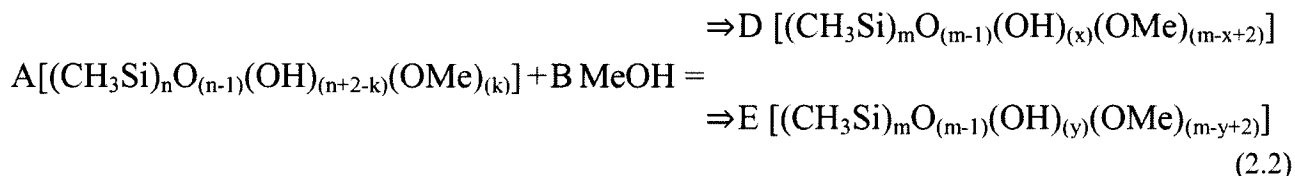
Затраты щелочи на данной стадии пропорциональны степени ветвления исходной молекулы полиметилсилоксана.

#### Стадия 2

Уравнение химической реакции, с образованием интермедиата и последующим отрывом от основной молекулы размером  $n$  фрагмента с размером  $m$  имеет вид:



Образование из молекулы размерностью  $n$  меньших молекул с размерностью  $m$  ( $m$ -меров) протекает по реакции:



где

$$A = m * (x - y)$$

$$B = (n - m) * (x - y)$$

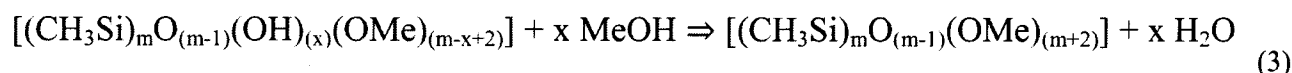
$$D = m * (n - k + 1) + n * (1 - y)$$

$$E = m * (k - n - 1) + n * (x - 1)$$

### Стадия 3

При условии эквивалентного или избыточного количества щелочи возможно протекание реакции замещения для линейных фрагментов малой размерности.

Химическое уравнение реакции:

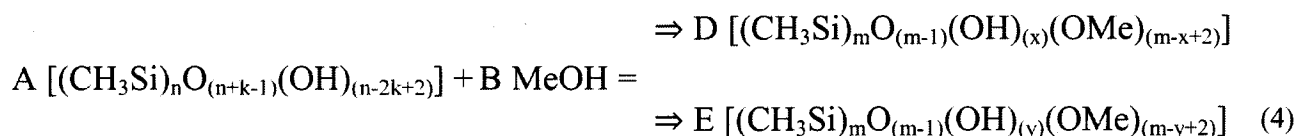


Все три стадии осуществимы и могут протекать в процессе взаимодействия со щелочью полиметилсилоксана, содержащегося в метилсилантриоле.

Задачами предлагаемого изобретения являются: теоретическая оценка процесса получения продуктов взаимодействия метилсилантриола со щелочью, практическое подтверждение данной теоретической оценки и усовершенствование методов оптимизации и управления процессом получения раствора метилсилантриола в щелочи, а также последующей стадии получения полиметилсилоксана полигидрата (ПМСПГ).

Путем объединения стадий 1 и 2 (химические уравнения реакций (1) и (2.1)) представилась возможность рассмотреть модели получения фрагментов с меньшей размерностью, а также провести их количественную и качественную оценку. С этой целью были выведены уравнения реакций и рассчитаны стехиометрические коэффициенты уравнения. Для возможности проведения расчетов был выбран метод составления уравнений полуреакций с образованием двух фрагментов одинаковой размерности ( $m$ -меров). Общее уравнение реакции выводилось на основании комбинирования уравнений полуреакций с учетом условий возможности образования продуктов реакций. Исходной предпосылкой является, что в процессе взаимодействия полиметилсилоксана со щелочью образуются фрагменты размерностью  $m$ , причем рассматривались варианты возможности образования продуктов реакции с размерностью от мономеров ( $m = 1$ ) до 3-меров ( $m = 3$ ).

Химическое уравнение реакции стадий 1 и 2 имеет вид:



где  $A = m(x - y)$

$$B = m(x - y) * \left(\frac{n}{m} + k - 1\right)$$

$$D = m(n - k + 1) + n(1 - y)$$

$$E = m(k - n - 1) + n(x - 1)$$

общий диапазон для  $k$ :  $0 \leq k \leq \frac{n+2-(n \bmod 2)}{2}$

для возможности образования продуктов ( $D \geq 0$ ;  $E \geq 0$ ) диапазон значений  $k$ :

$$\left(n \left(1 - \frac{x-1}{m}\right) + 1\right) \leq k \leq \left(n \left(1 - \frac{y-1}{m}\right) + 1\right)$$

где  $1 \leq m \leq 3$

$$1 \leq x \leq (m + 2)$$

$$0 \leq y \leq (x - 1)$$

Установлено, что для получения меньших фрагментов с размерностью  $m$ , расход щелочи зависит от размера этих фрагментов (значения  $m$ ) и составляет соотношение  $\left(\frac{k-1}{n} + \frac{1}{m}\right)$  моль щелочи на каждый 1 моль полиметилсилоксана.

Для оценки соотношения щелочи и ПМС в производственных технологических процессах получения запатентованного продукта полиметилсилоксана полигидрата (патент RU № 2293744 С1, 22.12.2005) были изучены производственные материальные балансы стадий получения метасила. Выяснилось, что практическое соотношение щелочи и ПМС на стадиях получения раствора метасила составляет значения  $0,85 \pm 0,05$  моль щелочи на каждый 1 моль ПМС. Так как применяемое авторами соотношение компонентов меньше 1, то утверждение, что раствор полиметилсилоксана в щелочи представляет собой известный продукт метилсиликонат натрия (Sodium methylsiliconate, CAS 4493-34-9 <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23704354>) или известный продукт метилсиликонат калия (Potassium methylsilanetriolate, CAS 18089-65-1 <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23689131> или CAS 65351-55-5 <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6455118>) является ошибочным.

Таким образом, вещество, получаемое авторами в процессе растворения в щелочи полиметилсиликоната, содержащегося в метилсилантриоле, является оригинальным. Авторы предлагают использовать название для данного вещества "раствор метасила".

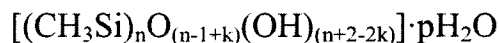


Моделирование составов продуктов реакции с использованием схем реакции (4), а также дальнейшее получение и исследование образцов веществ, которые описываются данными моделями, привело к результатам, неизвестным из имеющегося уровня техники.

Прямых методов определения структуры метилсилантриола не существует, поскольку вещество содержит в составе гидроксогруппы, которые при малейших воздействиях (изменение кислотности, температуры или иных химических и/или физических факторов) способствуют перегруппировке несконденсированных гидроксогрупп, а значит – изменению структуры и состава. Кроме того, вещество содержит воду, связанную физически, которая представляет отдельную фазу.

Так как метилсилантриол является продуктом гидролиза метилтрихлорсилана, то вещество является пространственно сшитым полимером переменного состава и содержит набор молекул различной длины (разные значения  $n$ ) с различными значениями коэффициента ветвления  $k$  (М.Г. Воронков, Ю.Н. Муринов и др. Влияние условий гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана на сорбционные свойства образующихся кремнийполимеров, Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2000, т. 42, № 7, сс.1175-1182). По приведенным авторами статьи данным был произведен расчет коэффициента связывания в структурах продуктов, полученных с использованием различных схем ведения процесса. Значения коэффициента связывания  $I(b)$  получаемых веществ лежит в диапазоне 0,4–1 со средним значением 0,76. Средние значения коэффициентов связывания  $I(b)$  находятся в диапазоне 0,62–0,88.

Следует также учесть, что метилсилантриол не состоит из линейных молекул, потому что хлороводород, образующийся как побочный продукт при гидролизе метилтрихлорсилана, не дает возможности образоваться полностью линейной форме молекул с химической формулой  $[(CH_3Si)_nO_{(n-1)}OH_{(n+2)}] \cdot nH_2O$  (В.М. Копылов, Л.М. Хананашвили, О.В. Школьник, А.Г. Иванов Гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов (обзор), Высокомолекулярные соединения, Серия А, 1995, т. 37, № 3, сс. 394-416). В связи с этим значения коэффициента ветвления  $k$  или коэффициента связывания  $I(b)$  всегда больше нуля. Для структур с коэффициентом ветвления  $k = k(\max)$  или  $I(b) = 1$  характеристикой является гидрофобность, поскольку такая структура не содержит гидрофильных групп. При добавлении метилсилантриола к воде и последующем вакуумировании раствора, с целью удаления воздуха, происходит полное осаждение метилсилантриола на дно сосуда. Этот факт свидетельствует об отсутствии в составе метилсилантриола структур с коэффициентом ветвления  $k = k(\max)$  или  $I(b) = 1$ . Таким образом, метилсилантриол представляет собой пространственно сшитую молекулу общей формулы:



где  $n$  - количество звеньев  
 $k$  - коэффициент ветвления, где  $2 \leq k \leq (0,5n - 0,5(n \bmod 2))$   
 $p$  - внешняя, т.е. не связанная химически, вода  
 $n : (n/2 - k + 1 + p) = 1 : (2,5 \div 5,6)$ .

Для оценки состава  $m$ -меров раствора ПМС в щелочи авторы осуществляли расчет продуктов реакции согласно уравнению реакции (4). Границы областей образования  $m$ -меров рассчитывались, исходя из зависимости соотношения компонентов щелочь : ПМС от коэффициента связывания в исходном полиметилсилоксане I(b). При проведении расчетов учитывалось следующее:

- полиметилсилоксан метилсилантриола не содержит в составе полностью линейных ( $k = 0$ ) или циклических ( $k = 1$ ), или полностью связанных ( $k < k(\text{max}) - 1$ ) структур (условие вида  $2 \leq k \leq (0,5n - 0,5(n \bmod 2))$ );
- минимальное количество звеньев ( $n$ ) в полиметилсилоксане метилсилантриола, с учетом условий, указанных выше, составляет 8;
- максимальное количество звеньев ( $n$ ) в метилсилантриоле стремится к бесконечности ( $n \rightarrow \infty$ );
- с целью исключения безразмерности в функции соотношения компонентов, в качестве аргумента функции использовался нормированный коэффициент связывания I(b).

Функция зависимости соотношения компонентов (моль/моль) от индекса связывания имеет вид:

$$[\text{MeOH}/\text{ПМС}] = \frac{k(\text{max})}{n} \cdot I(b) + \frac{1}{m} - \frac{1}{n}$$

где  $[\text{MeOH}/\text{ПМС}]$  - мольное соотношение компонентов при растворении ПМС в щелочи

$n$  - количество звеньев в полиметилсилоксане, содержащемся в метилсилантриоле

$k(\text{max})$  - максимально возможное ветвление внутри молекулы ПМС с количеством звеньев  $n$  ( $k(\text{max}) = \frac{n+2-(n \bmod 2)}{2}$ )

I(b) - коэффициент связывания ( $I(b) = \frac{k}{k(\text{max})}$ )

$m$  - размерность  $m$ -мера, получаемого в результате реакции ( $1 \leq m \leq 3$ ).

Области образования  $m$ -меров, а также сопоставление с соотношениями компонентов, применяемыми на практике при получении ПМСПГ, представлена на Фиг. 1.

На Фиг.1 наборами линий представлены области образования  $m$ -меров в процессе проведения растворения полиметилсилоксана метилсилантриола в щелочи (для мономеров - верхний набор линий, для димеров - средний набор линий и для 3-меров - нижний набор линий при  $8 \leq n \leq \infty$ ). Образованные наборы линий (для разных

значений  $n$  в ПМС) с угловым коэффициентом  $(0,5 + 1/n)$  ограничивают минимальные значения соотношения компонентов для получения заданного  $m$ -мера. Так, для образования мономеров ( $m = 1$ , верхний набор) из ПМС с коэффициентом связывания  $0,1 \leq I(b) \leq 0,41$  необходимо, чтобы соотношение компонентов щелочь : ПМС было более  $1,20 : 1$ , а для образования мономеров из ПМС с коэффициентом связывания  $0,42 \leq I(b) \leq 0,77$  соотношение компонентов щелочь : ПМС должно быть более  $1,39 : 1$ . Представленные на Фиг.1 графики дают четкое представление о том, что при соотношении компонентов щелочь : ПМС на уровне  $0,8 : 1$  (рассчитанные соотношения компонентов для производства ПМСПГ согласно патенту RU 2293744 C1) продуктами реакции являются димеры, получаемые из ПМС с коэффициентом связывания  $0 \leq I(b) \leq (0,60-0,66)$ , а также 3-меры с коэффициентом связывания  $(0,60-0,73) \leq I(b) \leq 0,94$ . При соотношении компонентов щелочь : ПМС на уровне  $(0,83-0,9) : 1$  продуктами реакции являются исключительно димеры, получаемые из ПМС с коэффициентом связывания  $0-0,83$ . Полученные данные согласуются с приведенными в источнике информации Воронков М.Г., Муринов Ю.Н. и др. Влияние условий гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана на сорбционные свойства образующихся кремнийполимеров, Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2000, т. 42, № 7, сс. 1175-1182, а также подтверждают упомянутый ранее вывод о том, что раствор полиметилсилоксана в щелочи не является известным продуктом метилсиликонат натрия или метилсиликонат калия с химическими формулами  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_x(\text{ONa})_{(3-x)}$  или  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_x(\text{OK})_{(3-x)}$ , где  $0 \leq x \leq 2$ .

При использовании ПМС, состоящего из структур со значениями коэффициента ветвления  $0 \leq k \leq k(\text{max})$  каждой из структур ПМС в метилсилантриоле необходимое количество щелочи составляет от 0,9 (при  $k = 0$ ) до 1,5 (при  $k = k(\text{max})$ ) моль на каждый моль ПМС для возможности образования мономеров ( $m = 1$ ). При использовании щелочи в мольном соотношении к ПМС в диапазоне от 0,45 (при  $k = 0$ ) до 1,0 (при  $k = k(\text{max})$ ) продуктами реакции являются димеры ( $m = 2$ ). Для образования 3-меров ( $m = 3$ ) соотношение должно составлять 0,28–0,83. Так как диапазоны соотношений для образования димеров и 3-меров перекрываются, то для получения строго набора димеров следует использовать мольное соотношение щелочи к ПМС в диапазоне 0,84–1,0. С учетом того, что на практике ПМС, содержащийся в метилсилантриоле, не состоит из структур всего диапазона коэффициента ветвления  $k$ , а также с учетом максимального практического мольного соотношения щелочи к ПМС составляющего значение 0,9, для получения димеров рекомендованным диапазоном мольного соотношения щелочь : ПМС будет 0,84–0,9. Таким образом авторы пришли к выводу, что варьирование

мольным соотношением щелочь : ПМС согласно приведенным данным представляет возможность ведения направленного синтеза *m*-меров с получением прогнозных продуктов реакции.

В связи с вышеизложенным становится очевидным, что в процессе практического производства раствора метилсилантриола в щелочи не происходит образования продуктов, которые описываются стадией 3 (реакции замещения по уравнению (3) с образованием OMe-групп).

Неожиданным оказался факт, что в составе итогового раствора метилсилантриола в щелочи содержатся все возможные димерные структуры. Ожидалось, что состав состоит преимущественно из молекул, содержащих две OMe-группы для димеров. Фактические составы растворов метилсилантриола в щелочи приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Состав раствора метилсилантриола в щелочи при различном мольном соотношении [MeOH]/[ПМС]

Молекула	Молекулярная масса молекулы	Содержание в растворе при мольном соотношении MeOH/ПМС (моль/моль), масс.%			
		0,8	0,85	0,9	1,0
[(CH <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O(OH) <sub>4</sub> (ONa) <sub>0</sub> ] [(CH <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O(OH) <sub>4</sub> (OK) <sub>0</sub> ]	170,27 170,27	30,00-34,00	30,00-33,00	30,00-32,00	16,67
[(CH <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O(OH) <sub>3</sub> (ONa) <sub>1</sub> ] [(CH <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O(OH) <sub>3</sub> (OK) <sub>1</sub> ]	192,25 208,36	30,00-34,00	30,00-33,00	30,00-32,00	16,67
[(CH <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O(OH) <sub>2</sub> (ONa) <sub>2</sub> ] [(CH <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O(OH) <sub>2</sub> (OK) <sub>2</sub> ]	214,23 246,45	10,67-13,33	11,33-13,33	12,00-13,33	33,33
[(CH <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O(OH) <sub>1</sub> (ONa) <sub>3</sub> ] [(CH <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O(OH) <sub>1</sub> (OK) <sub>3</sub> ]	236,22 284,54	10,67-13,33	11,33-13,33	12,00-13,33	16,67
[(CH <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O(OH) <sub>0</sub> (ONa) <sub>4</sub> ] [(CH <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> O(OH) <sub>0</sub> (OK) <sub>4</sub> ]	258,20 322,63	10,67-13,33	11,33-13,33	12,00-13,33	16,67

В силу того, что получаемые на практике смеси имеют неоднородный состав, возникает дополнительная проблема - получение однородной смеси с целью дальнейшего исследования, стандартизации и возможности сопоставления с практическими смесями. Для решения этой задачи были использованы теоретические расчеты. Так, для вещества со значением  $k = (n/2 + 1)$  ( $l(b) = 1$ ) в процессе осуществления стадий 1 и 2 представляется возможность получить однородную смесь димеров при соотношении метилсилантриол : щелочь как 1 : 1 или однородную смесь мономеров при соотношении метилсилантриол : щелочь как 1 : 1,5. Состав смеси димеров приведен в Таблице 1

(соотношение  $\text{MeOH/ПМС} = 1,0$ ). Получить вещество со значением  $k = (n/2 + 1)$  ( $I(b) = 1$ ) не представляет проблем, так как такой структурой обладает обезвоженный метилсилантриол. Обезвоживание метилсилантриола можно проводить любым доступным методом: атмосферная или вакуумная термическая или криогенная сушка, десикация и пр. Авторы производили обезвоживание метилсилантриола с использованием вакуумной сушки (температура 70-80 °С, давление 0,03–0,05 МПа).

При прохождении процесса гелеобразования ПМСПГ раствором кислоты из раствора метилсилантриола в щелочи в системе происходит несколько параллельных процессов:

- разрастание структур за счет межмолекулярных сшивок с образованием в качестве продукта реакции солей вида  $\text{MeA}$  ( $\text{Me}$  - щелочной металл, катион  $\text{A}$  - анион);
- поликонденсация структур за счет внутримолекулярных сшивок, происходящая в основном за счет  $\text{OH}$ -групп;
- реакции замещения  $\text{OH}$ -групп на группы  $\text{OMe}$  или  $\text{A}$  за счет протекания обратимых реакций замещения при взаимодействии с продуктами реакции межмолекулярных сшивок.

Процесс поликонденсации, сопровождающийся межмолекулярными сшивками, протекает с различной скоростью и по мере увеличения вязкости системы замедляется. В сравнении с остальными описанными процессами, поликонденсация, сопровождающаяся межмолекулярными сшивками, обладает наибольшей скоростью. В данном процессе участвуют  $\text{OMe}$  группы.

Процесс поликонденсации структур внутри молекул протекает с меньшей скоростью, носит обратимый характер и зависит от кислотности в системе, вязкости, температуры и размера молекулы. В данном процессе участвуют в основном  $\text{OH}$ -группы, вследствие чего они являются низкорекреакционными в сравнении с  $\text{OMe}$ -группами предыдущего процесса.

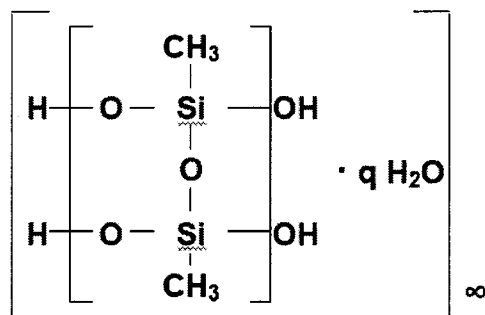
Протекание реакций замещения является наиболее медленным процессом и зависит от концентрации образованных солей, а также вязкости. За счет протекания первого процесса (поликонденсация, сопровождающаяся межмолекулярными сшивками) в качестве продуктов реакции образуются катионы  $\text{Me}(+)$ , которые способны вступать в реакции замещения с ионами  $\text{H}(+)$  несконденсированных  $\text{OH}$ -групп и образовывать  $\text{OMe}$ -группы.

В точке гелеобразования реакционная смесь разделяется на две части: нерастворимый гель и растворимый золь. Нерастворимость геля объясняется тем, что он представляет собой единую пространственную сетку, отдельные цепи которой прочно

связаны между собой химически. В точке гелеобразования среднечисловая молекулярная масса невелика, среднемассовая молекулярная масса стремится к бесконечности (Вдовина С.В., Бондырева Е.Ю. Поликонденсация: методические указания для самостоятельной работы, Нижнекамск, Нижнекамский химико-технологический институт, филиал ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2014, 28 с.).

После достижения точки гелеобразования количество золя начинает быстро убывать вследствие его перехода в гель. Вязкая реакционная масса сначала превращается в эластичный материал, а потом в твердый неплавкий и нерастворимый продукт. Наряду с межмолекулярными процессами может идти реакция между функциональными группами одной сетчатой структуры.

Все вышеизложенные доводы дают основание утверждать, что ПМСПГ, получаемый из раствора метилсилантриола в щелочи при мольном соотношении MeOH/ПМС 0,84–0,9, представляет собой димер переменного состава в качестве элементарного звена с полигидратной оболочкой и среднемассовой молекулярной массой, стремящейся к бесконечности. Структурно такой полиметилсилоксана полигидрат представляется химической формулой:



в которой диапазон q 60–92 характерен для продукта в виде геля;  
 диапазон q 89–134 характерен для продукта в виде пасты;  
 диапазон q 133–241 характерен для продукта в виде суспензии.

Авторы смоделировали процесс поликонденсации, сопровождающийся межмолекулярными сшивками. С этой целью проводилась генерация случайных полуреакций между исходными m-мерами, оценка возможности образования (m+m)-меров, составление балансов промежуточных и итоговых фаз взаимодействия и расчет очередной фазы процесса.

Полученные результаты указывают на образование в каждой фазе ведения процесса m-меров, содержащих полный набор низкорекреационных OH-групп (например, (CH<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>, (CH<sub>3</sub>Si)<sub>8</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>10</sub> и т.п.), а также уменьшением количества m-меров со смешанными низкорекреационными OH-группами и реакционными OMe-группами

(например,  $(\text{CH}_3\text{Si})_4\text{O}_3(\text{OH})_x(\text{OMe})_{6-x}$ , где  $1 \leq x \leq 5$ ,  $(\text{CH}_3\text{Si})_8\text{O}_7(\text{OH})_x(\text{OMe})_{10-x}$ , где  $1 \leq x \leq 9$  и т.п.) или полным набором реакционных ОМе-групп (например,  $(\text{CH}_3\text{Si})_4\text{O}_3(\text{OMe})_6$ ,  $(\text{CH}_3\text{Si})_8\text{O}_7(\text{OMe})_{10}$  и т.п.). Данные подтверждены присутствием на ИК спектрах низкомолекулярных фрагментов.

Присутствующие низкорекционные *m*-меры способны к внутримолекулярной конденсации при достижении определенных размеров, как упомянуто выше. Накопление низкомолекулярных (4-меры, 8-меры и т.п.) фрагментов не приводит к нормальному течению процесса гелеобразования и фактически засоряет мелкой фракцией основной продукт, приводит к уменьшению практического выхода целевого продукта (ПМСПГ) и препятствует протеканию реакции замещения ОН-групп на группы ОМе (процесс замещения, описанный выше).

Авторам удалось устранить описанные проблемы, увеличить выход целевого продукта и уменьшить образование низкомолекулярной фракции в процессе гелеобразования ПМСПГ. Заявленный результат достигается тем, что на этапе образования димеров при ведении процесса растворения метилсилантриола в щелочи к смеси дополнительно добавляют электролит в количестве 0,025–0,1 моль на каждый моль используемой щелочи. В качестве электролита выступает соль или смесь солей щелочного металла или аммония. Неожиданным оказался результат, что осажденный раствором кислоты гель полиметилсилоксана полигидрата обладает супрамолекулярными свойствами.

Супрамолекулярные свойства веществ относятся к свойствам и поведению сложных структур, образованных из молекул путем внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Наряду с сильными и направленными химическими связями слабые межмолекулярные взаимодействия, такие как водородные связи, гидрофобные взаимодействия, ионно-дипольные взаимодействия и взаимодействия Ван-дер-Ваальса, проявляются на более длинных расстояниях и не ограничиваются определенными направлениями.

Супрамолекулярные свойства включают следующие характеристики:

- самоорганизация – способность молекул формировать упорядоченные структуры без внешнего воздействия;
- распознавание и связывание – возможность молекул взаимодействовать и связываться с другими молекулами через специфические взаимодействия, например, хозяин-гость взаимодействия;
- супрамолекулярная химия – использование слабых межмолекулярных взаимодействий для контролируемого синтеза и манипуляции сложных структур;

- свойства материалов – возможность супрамолекулярных систем обладать уникальными физическими и химическими свойствами, такими как вязкость, оптические и электронные свойства, способность к самозаживлению и изменению своей структуры под воздействием внешних стимулов.

Возможность управлять строением супрамолекулярной системы при внешнем воздействии (например, свет, силовые поля и т.п. изменения свойств окружающей среды) открывает возможность управления структурой получаемых супрамолекулярных веществ (кристаллов или полимеров) и их свойствами.

Свойство вещества заключать молекулы другого вещества в собственной полости или нескольких полостях за счет поликонденсации концевых групп полостей может быть названо "гостевое включение через внутримолекулярную или межмолекулярную поликонденсацию". Это свойство основано на способности вещества формировать полимерные цепи путем реакции поликонденсации между концевыми группами внутри молекулы или между молекулами.

Такое свойство может быть ключевым для создания супрамолекулярных материалов, которые могут эффективно связывать и включать гостевые молекулы внутри своей структуры. Это может быть полезно в области хранения и доставки лекарственных препаратов, катализа, сенсорики и других приложений, где контролируемая инкапсуляция и высвобождение гостевых молекул играют важную роль.

Известный класс веществ с супрамолекулярными свойствами – молекулярные капсулы (Donald J.Cram, Jane M.Cram Container Molecules and Their Guests, University of California, Los Angeles, USA, 1994). Вещества представляют собой молекулярные контейнеры (капсулы), которые образуются путем самосборки молекул вещества. Они могут быть органическими или неорганическими в своей природе и обладают полостями, способными заключать молекулы гостевого вещества. Одна из основных особенностей молекулярных капсул – это их способность закрываться или "закупориваться". Это происходит в том числе и благодаря реакциям поликонденсации или полимеризации, которые могут происходить с концевыми группами вещества, образующего оболочку молекулярной капсулы. Поликонденсация позволяет связать концевые группы молекул оболочки, что приводит к ее закрытию и образованию стабильной структуры.

Закрытая полость молекулярной капсулы обеспечивает защиту и удерживание молекул гостевого вещества внутри. Это может быть полезным для:

- контролируемой доставки лекарственных препаратов;



- инкапсуляции вредных или токсических, или целевых веществ с последующей эвакуацией “закрытой” молекулярной капсулы и возможным дальнейшим использованием веществ после “открытия” молекулярной капсулы;
- катализа химических реакций;
- создания уникальных реакционных сред тонких химических синтезов.

Молекулярные капсулы являются активной областью исследований в области нанотехнологий и супрамолекулярной химии. Они имеют потенциал для использования в различных областях, включая медицину, химическую промышленность, энергетику и материаловедение.

Супрамолекулярные свойства ПМСПГ, полученного по предлагаемому способу, определялись, исходя из предположения, что в случае наличия этих свойств у ПМСПГ:

- вещество-гость (вещество-маркер) не может быть каким-либо способом определено качественно в отдельной фазе (например, растворителе вещества-гость) вследствие того, что оно инкапсулировано (заперто) в молекулярной капсуле ПМСПГ в результате воздействия на молекулы ПМСПГ факторами, провоцирующими запираение молекулярной капсулы;
- вещество-гость (вещество-маркер) может быть каким-либо способом определено количественно в отдельной фазе (например, растворителе вещества-гость) вследствие того, что оно не инкапсулировано в молекулярной капсуле ПМСПГ в результате воздействия на молекулы ПМСПГ факторами, провоцирующими отпираение молекулярной капсулы.

Свойство отпираения молекулярной капсулы характерно лишь после факта запираения вещества-гостя в этой молекулярной капсуле.

Если ПМСПГ не проявляет последовательных свойств запираения и отпираения вещества-гостя, следовательно, данный ПМСПГ не обладает супрамолекулярными свойствами, а также не формирует молекулярную капсулу.

#### **Описание осуществления изобретения**

##### **Определение супрамолекулярных свойств полиметилсилоксана полигидрата (ПМСПГ)**

1. Навеску ПМСПГ с известной удельной сорбционной способностью к веществам-маркерам при рН в диапазоне 1,0–10,0 количественно переносили в колонку и уплотняли с использованием плунжера. Колонка представляет собой стеклянную или пластиковую трубку диаметром от 40 мм, высотой от 200 мм, имеющую фильтр, сужение диаметра до 3–5 мм и двухходовой вентиль на одном краю.

2. В колонку приливали раствор 0,0001–0,0005 М натрия гидроксида или калия гидроксида до достижения рН раствора на выходе из колонки в диапазоне 8,5–10,0. В видоизмененном варианте определения прилив щелочных растворов не осуществлялся.
3. Поверх слоя ПМСПГ в колонку заливали рассчитанный по определению удельной сорбционной способности ПМСПГ объем раствора вещества-маркера. В качестве веществ-маркеров использовали метилоранж или бычий сывороточный альбумин (БСА), однако упомянутыми веществами перечень веществ-маркеров не исчерпывается.
4. После выдерживания смеси в течение 1,5–2 часов, необходимых для прохождения сорбции полиметилсилоксан полигидратом вещества-маркера, в колонку добавляли рассчитанный объем 0,0001–0,0005 М раствора кислоты (соляной или серной, или лимонной) до достижения рН на выходе из колонки в диапазоне 5,5–7,0. Избыточный объем раствора сливали через нижний патрубок колонки и контролировали в нем рН потенциометрически и содержание веществ-маркеров спектрофотометрически. В видоизмененном варианте определения прилив кислых растворов не осуществлялся.
5. В колонку заливали воду очищенную суммарной массой в 5–10 раз большей, чем масса навески ПМСПГ.
6. После выдерживания в колонке воды, очищенной в течение 1,5–24 часов, осуществляли ее слив через нижний патрубок колонки.
7. Слитый из колонки раствор подвергали исследованию на рН и содержание веществ-маркеров с применением спектрофотометрии в УФ и видимой областях. Спектрофотометрию в УФ диапазоне относительно воды очищенной проводили с целью качественной оценки содержания в исследуемом растворе любого типа растворенного вещества. Применение спектрофотометрии в видимой области относительно калибровочных растворов веществ-маркеров осуществляли в случае подтверждения присутствия растворимых веществ по результатам УФ-спектрофотометрии. В случае использования БСА раствор дополнительно обрабатывали биуретовым реактивом и потом производили спектрофотометрирование полученного комплекса. По результатам расчета количеств веществ-маркеров в исследуемом растворе составляли баланс и осуществляли расчет остаточного количества веществ-маркеров в массе ПМСПГ.
8. В колонку заливали рассчитанный объем 0,0001–0,0005 М раствора кислоты (соляной или серной, или лимонной не обязательно той же, что использовалась на этапе 4) для достижения рН в диапазоне 1,0–2,0. Смесь выдерживали в колонке в течение 0,5–6 часов, после чего добавляли воду очищенную суммарной массой в 5–10 раз большей, чем масса навески ПМСПГ, но такой же массы как и на этапе 5.

9. После выдерживания в колонке воды очищенной в течение 1,5–24 часов, осуществляли ее слив через нижний патрубок колонки.

10. Слитый из колонки раствор подвергали исследованию на pH и содержание веществ-маркеров с применением спектрофотометрии в УФ и видимой областях. По результатам расчета количеств веществ-маркеров в исследуемом растворе составляли баланс, осуществляли расчет остаточного количества веществ-маркеров в массе ПМСПГ и делали расчеты супрамолекулярных характеристик ПМСПГ как отношения массы вещества-маркера, обнаруженного в растворе на этапе 9, к начальной массе вещества-маркера, загруженного на этапе 3.

Полученные супрамолекулярные характеристики сравнивали с данными для образцов ПМСПГ, полученных обычным способом и подготовленных к определению по вышеописанной методике.

**Пример 1. Способ получения полиметилсилоксана полигидрата, обладающего супрамолекулярными свойствами молекулярной капсулы**

210 г метилсилантриола, содержащего 94,5 г ПМС, смешали с 49,8 г гидроксида натрия (содержание основного вещества 98,5 %).

Итоговое соотношение MeOH/ПМС (моль/моль) составило 0,87.

После разогревания смеси к ней добавили 1,79 г (0,025 моль на 1 моль щелочи) натрия хлорида и 280 г воды.

Суммарная масса загрузки составила 541,59 г.

Смесь выдержали при 90 °С в течение 2 часов.

Характеристики раствора метилсилантриола в щелочи: щелочность 3,1 моль/л; содержание 310,1 г/л; плотность раствора 1,17 кг/л.

Гелеобразование производили путем смешивания раствора в щелочи метилсилантриола с 3–3,5 М раствором серной кислоты в объемном соотношении 3–3,3 : 1.

После созревания геля его измельчали и отмывали вначале 0,01–0,015 % раствором кислоты серной до достижения кислотности раствора 2,5–4,0.

Дальнейшую отмывку производили водой, очищенной до значений pH промывных вод 5,5–7,0 и отсутствия анионов электролита и сульфатов.

**Результаты определения супрамолекулярных свойств ПМСПГ и параметры некоторых этапов способа определения супрамолекулярных свойств по Примеру 1**

1. Навеска ПМСПГ 20,53 г.

Сухой остаток 10,03 %.

Сорбционная способность по метилоранжу 2,28 мг/г; по бычьему сывороточному альбумину 1,2 мг/г.

3. Расчетная нагрузка на навеску ПМСПГ: метилоранжа 46,8084 мг, бычьего сывороточного альбумина 24,636 мг.
4. Масса вымытого метилоранжа 0,4208 г (0,9 %).  
Масса вымытого бычьего сывороточного альбумина 0,223 г (0,91 %).
5. Масса залитой воды 102,65 г.
6. Экспозиция раствора 9 часов.
7. Масса вымытого метилоранжа 1,3294 г (2,84 %).  
Масса вымытого бычьего сывороточного альбумина 0,3856 г (1,57 %).
10. Масса вымытого метилоранжа 36,2083 г (77,35 %).  
Масса вымытого бычьего сывороточного альбумина 19,6049 г (79,58 %).  
Масса оставшегося в комплексе с ПМСПГ метилоранжа 8,8499 г (18,91 %).  
Масса оставшегося в комплексе с ПМСПГ бычьего сывороточного альбумина 4,4225 г (17,95 %).

Как видно из приведенных в Примере 1 данных, способность удержания ПМСПГ составляет 77 % для метилоранжа и 79 % для бычьего сывороточного альбумина. Причем функция кислоты на этапе 4 методики испытания супрамолекулярных характеристик заключается в “запирании” веществ (метилоранжа или бычьего сывороточного альбумина) в объеме ПМСПГ. Факт “запирания” также подтверждается присутствием в промывных растворах следов “запертых” веществ даже после выдержки комплекса в 5-кратном количестве воды (этапы 5-7). Порция раствора кислоты, добавленная к комплексу на этапе 8, играет роль ключа и “отпирает” вещества из комплекса, которые свободно вымываются водой и определяются в растворе (этапы 9-10). Описанное свойство полученного ПМСПГ характеризует продукт с позиций наличия супрамолекулярных свойств, которые отсутствуют в ПМСПГ, полученного обычным способом (Примеры 2-3).

**Пример 2. Получение полиметилсилоксана полигидрата обычным способом и проверка супрамолекулярных свойств (вариант с применением гидроксида натрия)**

210 г метилсилантриола, содержащего 94,5 г ПМС смешали с 51,5 г гидроксида натрия (содержание основного вещества 98,5 %).

Итоговое соотношение MeOH/ПМС (моль/моль) составило 0,9.

После разогревания смеси к ней добавили 290 г воды.

Суммарная масса загрузки составила 551,5 г.

Смесь выдержали при 90 °С в течение 2 часов.

Характеристики раствора метилсилантриола в щелочи: щелочность 3,2 моль/л; содержание 286 г/л; плотность раствора 1,19 кг/л.

Гелеобразование, отмывку и контроль отмывки производили по тем же параметрам и критериям как и в Примере 1.

**Результаты определения супрамолекулярных свойств ПМСПГ и параметры некоторых этапов способа определения супрамолекулярных свойств по Примеру 2**

1. Навеска ПМСПГ 21,39 г.

Сухой остаток 8,84 %.

Сорбционная способность по метилоранжу 1,12 мг/г; по бычьему сывороточному альбумину 0,77 мг/г.

3. Расчетная нагрузка на навеску ПМСПГ: метилоранжа 23,957 мг, бычьего сывороточного альбумина 16,47 мг.

4. Масса вымытого метилоранжа 0,5057 г (2,11 %).

Масса вымытого бычьего сывороточного альбумина 0,2754 г (1,67 %).

5. Масса залитой воды 171,12 г.

6. Экспозиция раствора 4 часа.

7. Масса вымытого метилоранжа 17,3233 г (72,31 %).

Масса вымытого бычьего сывороточного альбумина 13,456 г (81,7 %).

10. Масса вымытого метилоранжа 5,0956 г (21,27 %).

Масса вымытого бычьего сывороточного альбумина 2,426 г (14,73 %).

Масса оставшегося в комплексе с ПМСПГ метилоранжа 1,0324 г (4,31 %).

Масса оставшегося в комплексе с ПМСПГ бычьего сывороточного альбумина 0,3126 г (1,90 %).

**Пример 3. Получение полиметилсилоксана полигидрата обычным способом и проверка супрамолекулярных свойств (вариант с применением гидроксида калия)**

200 г метилсилантриола, содержащего 90 г ПМС смешали с 66,9 г гидроксида калия (содержание основного вещества 99,0 %).

Итоговое соотношение MeOH/ПМС (моль/моль) составило 0,88.

После разогревания смеси к ней добавили 270 г воды.

Суммарная масса загрузки составила 536,9 г.

Смесь выдержали при 90 °С в течение 2 часов.

Характеристики раствора метилсилантриола в щелочи: щелочность 3,1 моль/л; содержание 323 г/л; плотность раствора 1,176 кг/л.

Гелеобразование, отмывку и контроль отмывки производили по тем же параметрам и критериям как и в Примере 1.

**Результаты определения супрамолекулярных свойств ПМСПГ и параметры некоторых этапов способа определения супрамолекулярных свойств по Примеру 3**

1. Навеска ПМСПГ 19,94 г.

Сухой остаток 10,13 %.

Сорбционная способность по метилоранжу 1,38 мг/г, по бычьему сывороточному альбумину 0,91 мг/г.

3. Расчетная нагрузка на навеску ПМСПГ: метилоранжа 27,5172 мг, бычьего сывороточного альбумина 18,1454 мг.

4. Масса вымытого метилоранжа 0,8916 г (3,24 %).

Масса вымытого бычьего сывороточного альбумина 0,3846 г (2,12 %).

5. Масса залитой воды 159,52 г.

6. Экспозиция раствора 17 часов.

7. Масса вымытого метилоранжа 21,7881 г (79,18 %).

Масса вымытого бычьего сывороточного альбумина 14,3221 г (78,93 %).

10. Масса вымытого метилоранжа 3,9267 г (14,27 %).

Масса вымытого бычьего сывороточного альбумина 2,8434 г (15,67 %).

Масса оставшегося в комплексе с ПМСПГ метилоранжа 0,9108 г (3,31 %).

Масса оставшегося в комплексе с ПМСПГ бычьего сывороточного альбумина 0,5953 г (3,28 %).

Очевидно по приведенным Примерам 2 и 3, что основная масса веществ вымывается при первичном закислении раствора (этап 7). Возможная нагрузка веществ-маркеров на ПМСПГ гораздо ниже, чем в продукте по предлагаемому изобретению. Таким образом можно сделать вывод, что заявляемый способ получения полиметилсилоксана полигидрата дает возможность получения продукта с новыми свойствами, полученными в результате осуществления способа получения продукта согласно предложенной и описанной последовательности этапов.

**Примеры 4-50. Способы получения структур с применением смеси хлоридов или сульфатов или карбонатов натрия или калия с раствором метилсилантриола в щелочи**

Принимая во внимание низкую стоимость хлоридов, сульфатов и карбонатов натрия или калия, авторы провели серию экспериментов по изучению супрамолекулярных характеристик у полиметилсилоксана полигидрата с разным количеством добавляемого электролита на этапе получения раствора метилсилантриола в щелочи.

Гелеобразование, отмывку и контроль отмывки производили по тем же параметрам и критериям как и в Примере 1.

Структуры согласно Примерам 4-50 получены по способу, приведенному в Примере 1.

Основные параметры и супрамолекулярные характеристики с использованием данных электролитов приведены в Таблице 2

Данные параметров супрамолекулярных характеристик на этапе определения количеств вымытых веществ-маркеров не коррелируют линейно с количеством добавленного электролита на этапе получения раствора метилсилантриола в щелочи. По мнению авторов данная зависимость является многопараметрической. По приведенным данным видно, что ПМСПГ обладает способностью к “условному запираению” от 74% до 85% веществ-маркеров, и при условии понижения кислотности системы ПМСПГ способен высвобождать эти вещества, что представляет ценность при использовании данного свойства продукта в медицине, ветеринарии и различных отраслях промышленности.

**Примеры 51-96. Способы получения структур 51-96 с применением смеси различных электролитов с раствором метилсилантриола в щелочи**

Структуры согласно Примерам 51-96 получены по способу, приведенному в Примере 1.

Основные параметры и супрамолекулярные характеристики с использованием данных электролитов приведены в Таблице 2.

Значения сорбционной способности для образцов, полученных по заявленному способу и описанных в Примерах, приведены в Таблице 2.

Низкомолекулярные электролиты в растворах, образующихся в пространствах сетки гидрогеля, приводят к подавлению диссоциации групп полимерной сетки (ОН(-), ОМе(-) и Ме(+)), увеличивают плотность двойного электрического слоя, вследствие чего диффузия растворителя (водно-щелочной раствор метилсилантриола) в массе геля уменьшается. Это способствует протеканию реакции поликонденсации во вновь созданном пространстве без чрезмерного запутывания трехмерного клубка, уменьшает изоляцию ионов Ме(+), которые образуются в результате поликонденсации, что делает возможным протекание реакций замещения ОН-групп на ОМе-группы (Воробьева Е.В., Крутько Н. П. Полимерные комплексы в водных и солевых средах. Национальная Академия Наук Беларуси, Институт общей и неорганической химии, Минск, Беларуская Навука, 2010, 175 с.).

Авторы акцентируют внимание на том, что в предлагаемом изобретении разработан новый метод получения раствора метилсилантриола в щелочи, который является уникальным. Раствор содержит димерные молекулы и отличается от известных метилсиликатов калия или натрия своими свойствами и характеристиками.

Таблица 2

## Основные параметры и супрамолекулярные характеристики образцов ПМСПГ, полученных в соответствии с Примерами

Пример	Параметры веществ							Супрамолекулярные характеристики ПМСПГ			
	Раствор метилсилантриола в щелочи		Электролит		ПМСПГ						
	Тип щелочи	Соотношение MeOH/ПМС, моль/моль	Тип	Количество, моль на 1 моль щелочи	Сухой остаток, %	Сорбционная способность, мг/г		Не вымывается из ПМСПГ, %		Вымытый, %	
						по МО	по БСА	МО	БСА	МО	БСА
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	NaOH	0,871	Раствор натрия хлорида	0,025	10,03	2,28	1,2	18,9	17,95	77,35	79,57
2	NaOH	0,901	Без добавления электролита	-	8,84	1,12	0,77	4,31	1,90	21,27	14,73
3	KOH	0,880	Без добавления электролита	-	10,13	1,38	0,91	3,31	3,28	14,27	15,67
4	NaOH	0,899	Раствор натрия хлорида	0,05	8,93	1,96	1,43	16,03	15,84	80,18	80,17
5	NaOH	0,867	Раствор натрия хлорида	0,075	9,62	2,21	1,5	17,45	14,93	79,1	81,19
6	NaOH	0,853	Раствор натрия хлорида	0,1	10,14	2,32	1,35	16,69	20,38	79,57	75,88
7	NaOH	0,861	Раствор натрия сульфата	0,025	10,74	2,42	1,67	13,88	13,45	82,6	83,07
8	NaOH	0,875	Раствор натрия сульфата	0,05	9,85	1,88	1,34	19,53	15,87	77,06	79,77
9	NaOH	0,846	Раствор натрия сульфата	0,075	9,58	1,92	1,35	21,04	18,72	75,43	77,57
10	NaOH	0,863	Раствор натрия сульфата	0,1	9,27	2,13	1,47	19,09	15,59	77,95	80,05
11	NaOH	0,866	Раствор натрия карбоната	0,025	10,9	2,28	1,33	19,05	15,26	78,95	81,79
12	NaOH	0,897	Раствор натрия карбоната	0,05	8,72	2,13	1,21	14,28	13,89	81,95	82,27



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
13	NaOH	0,89	Раствор натрия карбоната	0,075	8,82	2,22	1,78	13,03	18,46	82,93	78,11
14	NaOH	0,859	Раствор натрия карбоната	0,1	8,85	2,25	1,42	13,26	11,9	82,72	84,63
15	KOH	0,892	Раствор натрия хлорида	0,025	10,36	2,31	1,4	21,98	17,81	74,22	77,93
16	KOH	0,855	Раствор натрия хлорида	0,05	9,69	1,93	1,54	12,9	12,37	83,95	85,00
17	KOH	0,899	Раствор натрия хлорида	0,075	9,56	1,88	1,53	14	14,41	83,88	82,39
18	KOH	0,891	Раствор натрия хлорида	0,1	10,84	1,87	1,76	16,93	19,64	80,64	77,74
19	KOH	0,896	Раствор натрия сульфата	0,025	10,27	2,1	1,56	20,92	20,45	76,22	75,31
20	KOH	0,862	Раствор натрия сульфата	0,05	10,45	2,25	1,35	13,06	21,55	83,11	75,89
21	KOH	0,885	Раствор натрия сульфата	0,075	9,04	2	1,7	16,77	21,24	80,34	76,36
22	KOH	0,889	Раствор натрия сульфата	0,1	9,43	2,24	1,55	18,2	14,88	79,42	80,68
23	KOH	0,877	Раствор натрия карбоната	0,025	10,43	2,49	1,79	21,67	14,96	74,89	81,63
24	KOH	0,871	Раствор натрия карбоната	0,05	9,88	2,31	1,31	16,09	14,12	79,76	83,11
25	KOH	0,874	Раствор натрия карбоната	0,075	8,83	2,32	1,39	15,72	18,31	81,11	78,65
26	KOH	0,851	Раствор натрия карбоната	0,1	9,13	2	1,69	20,88	18,2	76,19	78,79
27	NaOH	0,86	Раствор калия хлорида	0,025	9,42	2,01	1,8	19,96	12,47	76,43	85,17
28	NaOH	0,84	Раствор калия хлорида	0,05	9,1	2,43	1,45	21,89	12,51	75,73	83,79
29	NaOH	0,867	Раствор калия хлорида	0,075	9,84	2,11	1,78	16,28	16,9	79,42	79,93
30	NaOH	0,851	Раствор калия хлорида	0,1	9,16	2,15	1,47	14,74	16,24	82,26	80,63
31	NaOH	0,857	Раствор калия сульфата	0,025	8,68	2,46	1,3	21,01	16,66	75,25	79,16
32	NaOH	0,882	Раствор калия сульфата	0,05	10,61	2,46	1,41	20,44	22,37	77,47	74,98
33	NaOH	0,866	Раствор калия сульфата	0,075	9,73	1,93	1,3	17,93	14,74	79,57	81,47

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
34	NaOH	0,862	Раствор калия сульфата	0,1	10,75	1,83	1,67	13,01	13,15	82,97	83,55
35	NaOH	0,859	Раствор калия карбоната	0,025	8,73	2,34	1,79	18,87	18,36	77,21	78,37
36	NaOH	0,839	Раствор калия карбоната	0,05	8,92	2,22	1,58	21,33	18,43	75,93	77,49
37	NaOH	0,889	Раствор калия карбоната	0,075	9,68	2,03	1,6	15,84	16,81	81,86	78,70
38	NaOH	0,873	Раствор калия карбоната	0,1	10,61	2	1,63	16,11	15,84	81,12	81,37
39	KOH	0,841	Раствор калия хлорида	0,025	8,93	1,98	1,66	19,99	21,69	77	74,29
40	KOH	0,866	Раствор калия хлорида	0,05	9,37	2,06	1,49	13,99	17,57	82,79	78,96
41	KOH	0,882	Раствор калия хлорида	0,075	9,2	2,19	1,42	18,08	19,83	79,02	76,50
42	KOH	0,872	Раствор калия хлорида	0,1	10,1	2,41	1,6	15,24	13,23	82,66	84,02
43	KOH	0,855	Раствор калия сульфата	0,025	8,8	1,99	1,64	11,89	17,07	85,74	78,99
44	KOH	0,872	Раствор калия сульфата	0,05	9,8	2,03	1,8	16,76	15,74	80,33	81,28
45	KOH	0,874	Раствор калия сульфата	0,075	10,95	2,45	1,22	19,9	17,19	75,76	79,22
46	KOH	0,85	Раствор калия сульфата	0,1	9,03	2,37	1,35	11,96	22,2	85,4	75,53
47	KOH	0,842	Раствор калия карбоната	0,025	9,09	1,89	1,49	21,65	18,66	74,44	78,05
48	KOH	0,894	Раствор калия карбоната	0,05	10,71	2,19	1,42	22,29	17,87	75,33	78,94
49	KOH	0,871	Раствор калия карбоната	0,075	9,7	2,48	1,63	20,44	19,63	75,58	75,92
50	KOH	0,878	Раствор калия карбоната	0,1	9,56	2,29	1,63	12,05	14,43	83,99	82,83
51	NaOH	0,890	Раствор лития хлорида	0,035	10,19	1,93	1,55	14,75	11,59	81,6	84,80
52	NaOH	0,883	Раствор аммония хлорида	0,03	10,89	1,83	1,78	19,29	15,42	77,99	80,91
53	KOH	0,871	Раствор лития бромида	0,085	10,35	2,42	1,6	13,76	16,04	82,58	80,59
54	KOH	0,884	Раствор натрия бромида	0,03	8,78	2,16	1,66	13,08	19,28	83,87	77,40

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
55	КОН	0,880	Раствор калия бромида	0,025	9,95	1,98	1,6	17,16	17,73	80,9	79,14
56	NaOH	0,847	Раствор аммония бромида	0,07	10,15	2,2	1,69	18,54	18,89	78,98	77,40
57	NaOH	0,898	Раствор лития йодида	0,09	10,7	2,2	1,39	21,06	14,27	76,18	81,59
58	КОН	0,870	Раствор натрия йодида	0,095	10,48	2,21	1,67	13,23	20,92	83,57	76,33
59	NaOH	0,848	Раствор калия йодида	0,08	9,9	2,07	1,42	15,9	13,83	80,92	82,52
60	NaOH	0,889	Раствор аммония йодида	0,1	9,31	1,83	1,35	11,81	13,14	84,6	84,69
61	NaOH	0,893	Раствор лития нитрита	0,1	10,59	2,22	1,4	16,76	15,88	80,01	80,00
62	КОН	0,845	Раствор натрия нитрита	0,035	8,84	2,33	1,69	12,77	17,4	83,97	79,09
63	NaOH	0,877	Раствор калия нитрита	0,045	9,55	2,38	1,38	19,38	20,18	76,74	75,31
64	КОН	0,895	Раствор аммония нитрита	0,07	10,94	1,82	1,2	15,93	21,33	80,93	76,18
65	NaOH	0,896	Раствор лития нитрата	0,06	9,26	1,89	1,29	16,46	16,49	80,37	80,07
66	NaOH	0,854	Раствор натрия нитрата	0,095	10,45	2,24	1,58	22,28	13,12	75,51	84,53
67	NaOH	0,850	Раствор калия нитрата	0,085	9,99	2,26	1,75	21,27	12,44	75,05	83,65
68	КОН	0,860	Раствор аммония нитрата	0,06	9,05	1,92	1,29	14,93	15,9	81,64	81,71
69	КОН	0,862	Раствор лития карбоната	0,1	10,78	2,19	1,28	19,93	18,63	77,44	77,71
70	NaOH	0,851	Раствор аммония карбоната	0,08	9,7	2,28	1,2	13,61	13,42	83,98	84,32
71	КОН	0,843	Раствор лития сульфата	0,095	10,24	2,2	1,33	13,11	14,68	84,44	82,07
72	NaOH	0,880	Раствор аммония сульфата	0,075	9,83	2,22	1,42	21,13	13,05	76,07	83,42
73	КОН	0,851	Раствор лития сульфита	0,03	9,9	2,22	1,77	15,41	11,85	81,27	85,52
74	КОН	0,884	Раствор натрия сульфита	0,04	10,36	2,12	1,39	17,44	14,21	78,22	82,03
75	NaOH	0,891	Раствор калия сульфита	0,025	10,09	2,19	1,31	13,48	16,26	82,84	79,72

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
76	NaOH	0,868	Раствор аммония сульфита	0,06	9,94	2,14	1,35	13,86	16,11	83,9	80,94
77	KOH	0,877	Раствор лития ацетата	0,065	9,54	2,29	1,47	11,88	21,91	84,62	74,89
78	NaOH	0,851	Раствор натрия ацетата	0,03	0,1	2,48	1,54	18,86	21,4	77,59	75,56
79	NaOH	0,860	Раствор калия ацетата	0,055	9,43	1,93	1,45	18,86	18,53	77,16	78,32
80	KOH	0,865	Раствор аммония ацетата	0,095	9,77	2,4	1,23	14,5	21,59	81,53	75,13
81	NaOH	0,845	Раствор лития цитрата	0,09	8,91	2,45	1,39	13,77	14,65	82,94	81,03
82	NaOH	0,884	Раствор натрия цитрата	0,035	9,03	2,29	1,39	13,91	20,25	82,76	77,33
83	KOH	0,841	Раствор калия цитрата	0,08	9,12	2,48	1,74	20,55	13,68	76,43	84,18
84	KOH	0,884	Раствор аммония цитрата	0,03	9,32	2,13	1,51	13,89	16,05	82,42	80,27
85	NaOH	0,896	Раствор лития сукцината	0,09	10,12	1,95	1,61	19,32	14,85	76,58	81,96
86	NaOH	0,893	Раствор натрия сукцината	0,055	10,89	1,87	1,72	18,79	20,11	78,15	76,96
87	KOH	0,857	Раствор калия сукцината	0,1	10,43	1,85	1,67	22,05	16,58	75,04	80,64
88	NaOH	0,843	Раствор аммония сукцината	0,03	9,17	1,91	1,55	12,71	21,1	83,36	74,84
89	KOH	0,859	Раствор лития оксалата	0,045	8,73	1,96	1,66	17,07	13,5	80,47	83,36
90	NaOH	0,845	Раствор натрия оксалата	0,095	10,5	1,82	1,56	14,36	21,35	82,38	76,44
91	NaOH	0,852	Раствор калия оксалата	0,025	10,96	2,22	1,49	13,21	14,92	83,18	82,04
92	NaOH	0,896	Раствор аммония оксалата	0,045	10,68	2,23	1,3	14,23	13,65	82,66	83,16
93	KOH	0,888	Раствор лития формиата	0,07	8,89	2,43	1,53	14,92	21,28	81,88	74,78
94	KOH	0,879	Раствор натрия формиата	0,085	10,55	2,32	1,42	12,73	19,82	83,09	77,00
95	KOH	0,875	Раствор калия формиата	0,09	9,71	2,26	1,6	22,04	12,33	75,15	83,78
96	KOH	0,883	Раствор аммония формиата	0,07	9,93	2,22	1,73	18,16	13,94	78,39	82,23

### **Общие выводы**

Экспериментально доказано, что раствор метилсилантриола в щелочи, полученный авторами изобретения, не описан в литературе и не принадлежит к веществам типа метилсиликонат калия или метилсиликонат натрия.

При мольном соотношении MeOH/ПМС в диапазоне 0,84–0,9 в процессе растворения метилсилантриола в щелочи получается исключительно димерный набор молекул.

Из обезвоженного метилсилантриола можно получить набор димеров стандартного состава.

Установлено, что в процессе поликонденсации происходит образование низкомолекулярных фракций, которые “засоряют” итоговый продукт. Также установлено, что по этой причине возможность протекания реакций замещения затруднена.

Добавление электролита к раствору метилсилантриола в щелочи способствует получению ПМСПГ, обладающего супрамолекулярными свойствами молекулярной капсулы.

В процессе получения ПМСПГ по описанной схеме одним из его характерных свойств является сорбционная способность, что позиционирует вещество и как сорбент, содержащий полиметилсилоксана полигидрат.

Структурная формула ПМСПГ представляется как димер переменного состава, в качестве элементарного звена, с полигидратной оболочкой и среднемассовой молекулярной массой, стремящейся к бесконечности.

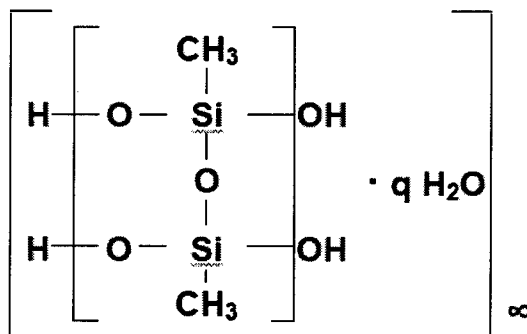
## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения полиметилсилоксана полигидрата, обладающего супрамолекулярными свойствами молекулярной капсулы, в котором подвергают поликонденсации кислотой раствор метасила, который получают смешиванием при температурах выше 90 °С в соотношении 0,84–0,9 моль щелочи на 1 моль полиметилсилоксана, содержащегося в метилсилантриоле, и добавлением электролита в количестве 0,025–0,1 моль на каждый моль щелочи.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве электролита используют лития, или натрия, или калия, или аммония хлорид, или бромид, или йодид, или нитрат, или нитрит, или карбонат, или сульфат, или сульфит, или ацетат, или оксалат, или сукцинат, или формиат, или цитрат или смеси перечисленных солей.

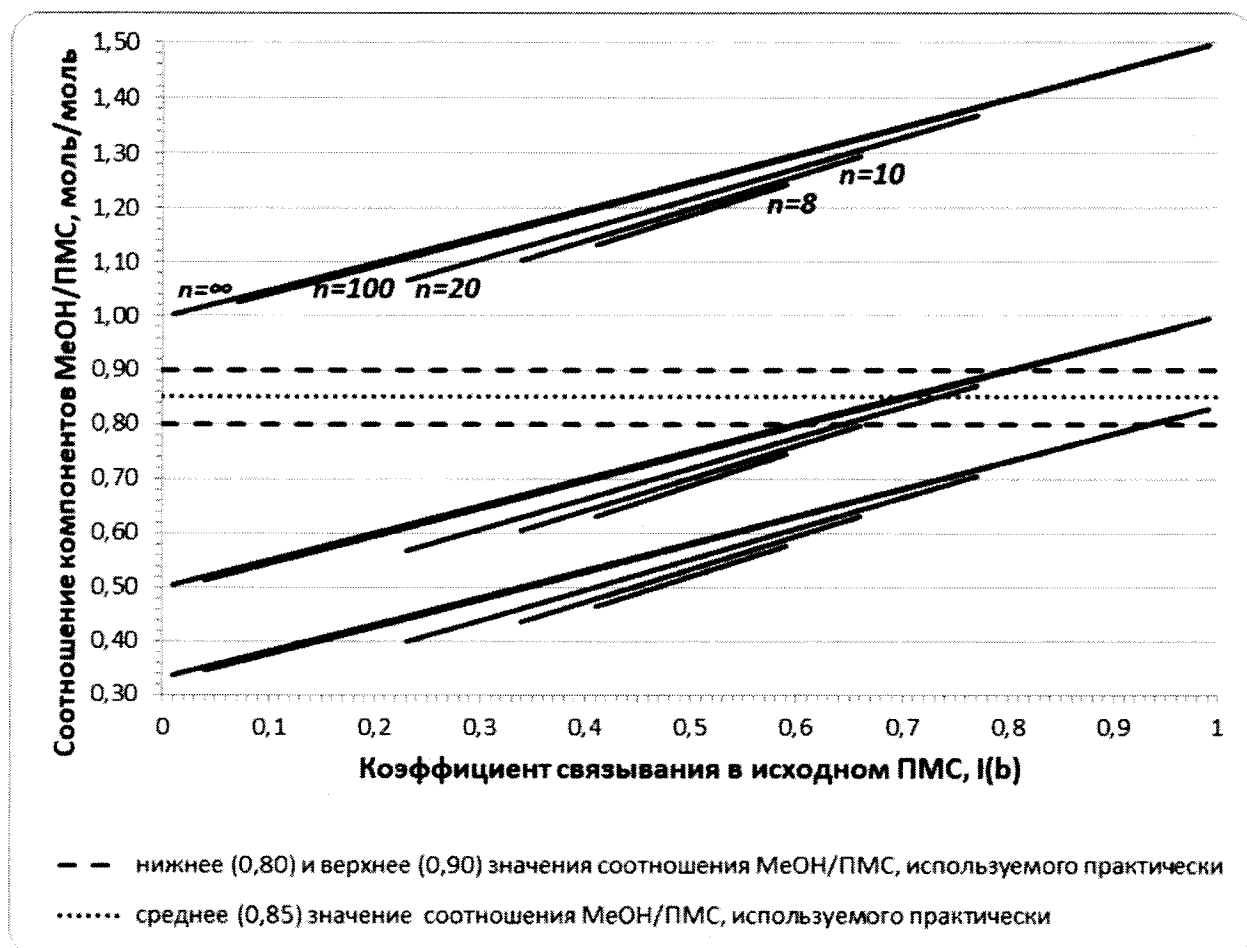
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве щелочи используют натрия или калия гидроксид.

4. Полиметилсилоксана полигидрат, обладающий супрамолекулярными свойствами, полученный способом по п. 1, с химической формулой:



в которой диапазон q от 60 до 92 характерен для продукта в виде геля,  
 диапазон q от 89 до 134 характерен для продукта в виде пасты,  
 диапазон q от 133 до 241 характерен для продукта в виде суспензии.

5. Сорбент, содержащий полиметилсилоксана полигидрат по п. 4.



ФИГ. 1

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**

(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

**202300065**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:  
См. дополнительный лист

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

C01B 33/155, C08G 77/04, 77/06, 77/16, B01J 20/26

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)  
Espacenet, EAPATIS, PATENTSCOPE, Google, Reaxys, Yandex

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X	WO 2009022931 A1 (OBŠHCHESTVO S OGRANIČENNOJ OTVETSTVENNOSTJU "ESFARM") 2009-02-19 Примеры 1-3, Фиг. 2, с. 16 Табл. 4, с. 17 Табл. 5, формула п. 1	4-5
A	описание, формула п. 2	1-3
Y	EA 041207 B1 (ООО БИОЛАЙН ПРОДАКТС) 2022-09-27 с. 9 Табл.3, с.10, Фиг. 2, формула п. 10	4-5
A	описание, формула пп. 1-9	1-3
Y	WO 2008036056 A9 (ZAKRYTE AKTSIONERNE TOVARYSTVO "EKOLOGOOHORONNA FIRMA "KREOMA-FARM" et al) 2008-03-27 с. 10 Табл. 1, Примеры 25-31	4-5
A	с.4 строки 7-24, формула п. 1	1-3

 последующие документы указаны в продолжении графы

\* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

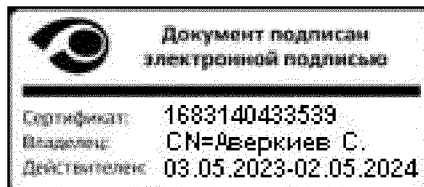
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&amp;» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: 01 февраля 2024 (01.02.2024)

Уполномоченное лицо:  
Начальник Управления экспертизы

С.Е. Аверкиев



**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**  
**(дополнительный лист)**

Номер евразийской заявки:

**202300065**

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (продолжение графы А)

МПК:

*C01B 33/155* (2006.01)  
*C08G 77/04* (2006.01)  
*C08G 77/06* (2006.01)  
*C08G 77/16* (2006.01)  
*B01J 20/26* (2006.01)

СПК:

**C01B 33/155**  
**C08G 77/04**  
**C08G 77/06**  
**C08G 77/16**  
**B01J 20/26**